

**SCUOLA DI SCIENZE**

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**PVC e sostenibilità: finte pelli per interni auto  
contenenti plastificanti derivanti da fonti  
rinnovabili**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Martina Salsi

**RELATORE**

**Prof.ssa** Tiziana Benelli

**CORRELATORE**

**Dott.** Daniele Montanari

(Vulcaflex S.p.A.)

## **Riassunto**

La produzione di finte pelli in PVC richiede l'utilizzo di un elevato numero di additivi, per ognuno dei quali occorre valutare diversi parametri: quantità da utilizzare, efficienza prestazionale in rapporto al costo e, non di minore importanza, il grado di tossicità. Gli ftalati, plastificanti derivanti da fonte fossile attualmente utilizzati nella produzione di pellami artificiali, presentano dei problemi legati alla loro tossicità. In questo contesto, il lavoro di tesi svolto presso Vulcaflex S.p.A., azienda leader mondiale nella produzione di finte pelli in PVC, è stato incentrato sullo studio di nove plastificanti diversi derivanti da fonti rinnovabili, con lo scopo di selezionare dei potenziali sostituti ai plastificanti industrialmente utilizzati. Per ogni plastificante investigato sono state studiate le proprietà del plastisol e delle foglie di PVC plastificato. Una volta individuati dei validi sostituti agli ftalati sono stati preparati e testati dei prototipi di laboratorio di finta pelle.

## **Abstract**

The production of PVC artificial leathers requires the use of a large number of additives, for each of which different parameters must be evaluated: quantity to be used, performance efficiency in relation to cost and, not least, the degree of toxicity. Phthalates, plasticisers deriving from fossil sources currently used in the production of artificial leathers, present safety problems. This project, carried out at Vulcaflex S.p.A., a world leader in the production of PVC artificial leathers, was focused on the study of nine different plasticizers deriving from renewable sources, with the aim of selecting potential substitutes for industrially used plasticizers. For each investigated plasticizer, the properties of plastisol and plasticized PVC samples were studied. Once valid substitutes for phthalates were identified, artificial leather laboratory prototypes were prepared and tested.



## Indice

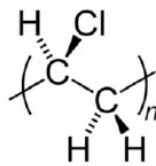
Capitolo 1: INTRODUZIONE .....	1
1.1    IL PVC.....	1
1.1.1 Polimerizzazione radicalica del cloruro di vinile .....	2
1.1.2 Tecnologie di polimerizzazione .....	4
1.1.3 Il fattore “K” .....	7
1.2    LE FINTE PELLI IN PVC .....	8
1.3    PREPARAZIONE DEL PLASTISOL .....	10
1.3.1    Plastificazione .....	10
1.3.2    Gli stabilizzanti .....	14
1.3.3    Altri additivi .....	19
1.3.3.1 Agenti espandenti .....	19
1.3.3.2 Ritardanti di fiamma.....	21
1.4    PROCESSO DI SPALMATURA E GELIFICAZIONE IN FORNO .....	23
1.5    IL REACH E LE PROBLEMATICHE LEGATE AL PVC PLASTIFICATO .....	26
Capitolo 2: SCOPO .....	28
Capitolo 3: RISULTATI E DISCUSSIONE .....	33
3.1 PREPARAZIONE DEI PLASTISOL .....	33
3.2 TEST SUI PLASTISOL.....	35
3.2.1 Viscosità.....	35
3.2.2 Gelificazione .....	38
3.3 TEST SULLE FOGLIE.....	40
3.3.1 Resistenza a freddo.....	41
3.3.2 Migrazione .....	43
3.3.3 Fogging.....	46
3.3.4 Stretch & set.....	48
3.3.5 Invecchiamento termico in stufa .....	50
3.3.6 Stabilità termica.....	53

3.3.7 Valutazione complessiva dei plastificanti .....	56
3.4 ARTICOLO COMPLETO: FINTA PELLE IN PVC .....	63
3.4.1 Resistenza a freddo.....	67
3.4.2 Odore.....	69
3.4.3 Invecchiamento in stufa .....	70
3.4.4 Prove di flessione .....	71
3.4.5 Prove di adesione .....	72
3.4.6 Resistenza all'abrasione .....	74
3.4.7 Invecchiamento fotodegradativo .....	76
3.4.8 Fogging.....	78
3.4.9 Resistenza alla fiamma.....	79
3.4.10 Resistenza allo sfregamento .....	80
3.4.11 Valutazione complessiva degli articoli completi .....	81
3.4.12 Valutazione economica e percentuale da fonte rinnovabile.....	83
Capitolo 4: COCLUSIONI.....	85
Capitolo 5: MATERIALI E METODI.....	86
Capitolo 6: BIBLIOGRAFIA.....	97

## Capitolo 1: INTRODUZIONE

### 1.1 IL PVC

Il polivinilcloruro (PVC) è un polimero termoplastico prodotto dalla polimerizzazione del cloruro di vinile monomero (CVM). È il terzo materiale plastico più utilizzato al mondo e deriva da due risorse naturali: sale e petrolio. L'elettrolisi del cloruro di sodio produce cloro in aggiunta a soda caustica e idrogeno. L'etilene invece deriva dal gas naturale o dalla nafta durante la raffinazione del petrolio. Combinando insieme cloro ed etilene si ottiene il CVM [1]. L'unità ripetente fondamentale costituente il PVC è riportata in **Figura 1.1**.



*Figura 1.1 – Struttura del PVC.*

Il polivinilcloruro è caratterizzato da una struttura prevalentemente amorfa e da un grado di cristallinità intorno al 5-10% [2], questo significa che le sue macromolecole sono disposte prettamente in maniera casuale nello spazio. Per quanto riguarda la temperatura di transizione vetrosa essa si manifesta intorno agli 85°C, mentre il punto di fusione per il PVC sintetizzato per via radicalica è intorno ai 102-230°C [3] a causa della piccola dimensione dei cristalli e alle imperfezioni presenti nella struttura ordinata. Nonostante la parte cristallina sia poca, la sua presenza è molto importante per le performance del prodotto poiché i cristalli fungono da crosslinking fisici che rinforzano il materiale e ottimizzano le proprietà viscoelastiche. La temperatura di polimerizzazione ha un effetto primario sulla cristallinità del PVC e in genere una diminuzione della temperatura porta a un aumento della cristallinità. La cristallinità influenza anche altre proprietà come la densità, la fusione, l'elongazione, la resistenza alla trazione, la deidroclorurazione durante l'esposizione agli UV e anche l'invecchiamento fisico. Quest'ultimo fenomeno è influenzato non solo dal grado complessivo di cristallizzazione ma comprende l'intera struttura del materiale [2]. Secondo alcuni studi [4] sembra che la qualità dei cristalli influenzi la struttura della fase amorfa la quale è responsabile dei fenomeni di invecchiamento.

Un altro aspetto importante del PVC riguarda la polarità della molecola dovuta al cloro, grazie alla quale questo materiale è compatibile con un elevato numero di additivi; mediante

L'additivazione è possibile modulare le proprietà finali del materiale. Gli additivi possono essere classificati in essenziali e opzionali: i primi devono essere obbligatoriamente aggiunti a tutti i polimeri in tutte le loro applicazioni, al fine di garantire l'integrità della struttura molecolare. L'aggiunta di additivi opzionali mira invece ad impartire proprietà speciali al materiale finale. Il PVC puro presenta un comportamento di tipo fragile e per questo è essenziale l'aggiunta di vari componenti per la produzione di manufatti in polivinilcloruro.

### ***1.1.1 Polimerizzazione radicalica del cloruro di vinile***

Il PVC viene prodotto attraverso la polimerizzazione radicalica perché, a differenza del cloruro di vinile che presenta una bassa reattività, il suo radicale è altamente reattivo.

La polimerizzazione radicalica è un metodo di polimerizzazione a catena, questo significa che avviene per addizioni successive e in particolare il polimero si forma per successiva addizione di un radicale libero. La polimerizzazione avviene secondo le seguenti fasi:

1. Attivazione
2. Propagazione
3. Terminazione
4. Trasferimenti col monomero

#### *Fase di attivazione*

L'attivazione è costituita da due step, com'è indicato nelle successive reazioni (**Reazione 1.1 e 1.2**):



Per prima cosa l'iniziatore produce radicali liberi che poi reagiscono con il monomero nel secondo step, portando alla formazione del centro attivo della catena in crescita. Gli iniziatori sono numerosi, si riportano di seguito alcune delle classi principali:

- 1) Iniziatori termici: la rottura omolitica del legame covalente e la conseguente formazione di due radicali avviene ad opera del calore. Fanno parte di questa classe i perossidi organici, gli idroperossidi e gli azocomposti. Un esempio di iniziatore termico è riportato in **Figura 1.2**.

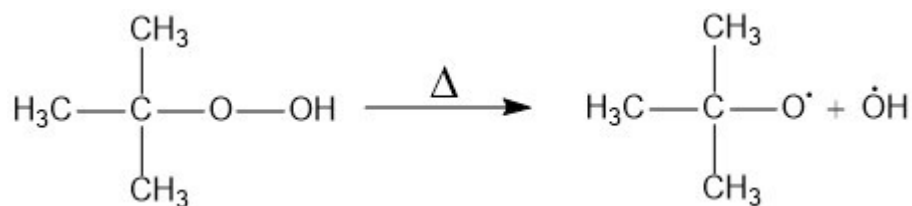


Figura 1.2 - Iniziatore termico *t*-butil idroperossido

- 2) Iniziatori fotochimici: la generazione dei due radicali avviene grazie alle radiazioni UV che rompono il legame in maniera omolitica. Fanno parte degli iniziatori fotochimici i chetoni aromatici/alifatici come benzoino ed eteri del benzoino.
- 3) Iniziatori Redox: i perossidi inorganici e organici possono subire reazioni di riduzione con conseguente formazione di due radicali.

#### *Fase di propagazione*

La reazione di propagazione è molto veloce e può essere schematicamente scritta come segue (**Reazione 1.3**):



In questa fase l'aggiunta di monomero aumenta il peso molecolare del radicale in crescita, che continua a reagire secondo lo stesso schema. Per quanto riguarda il concatenamento, in questo tipo di polimerizzazioni si possono avere concatenamenti sia testa-coda sia testa-testa; in genere i primi sono prevalenti.

#### *Fase di terminazione*

La terminazione può avvenire per disproporzionamento e per accoppiamento, com'è mostrato nelle reazioni seguenti (**Reazione 1.4 e 1.5**):

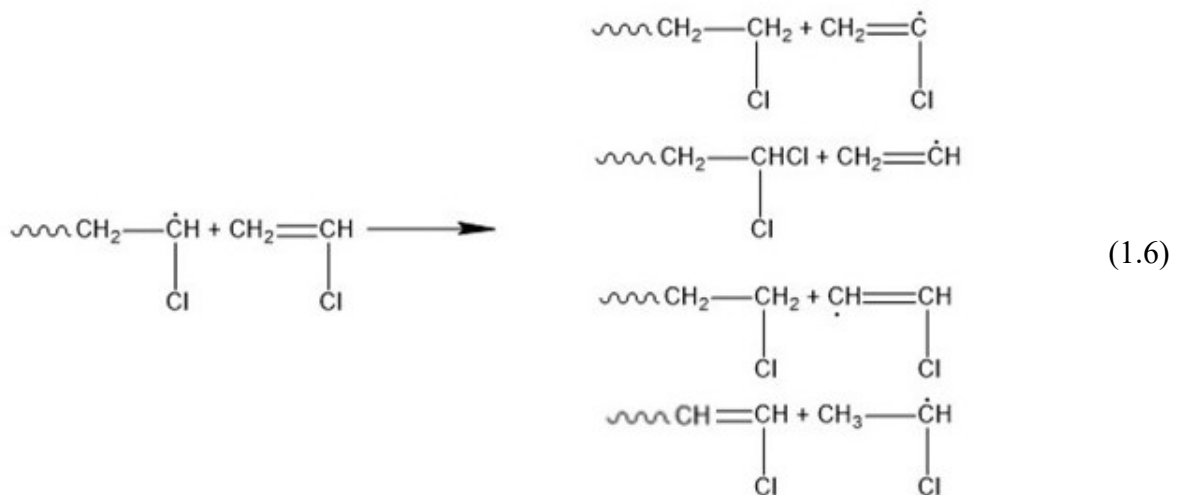


Una peculiarità della polimerizzazione del PVC è che il polimero non è solubile nel suo monomero, per cui quando si forma, precipita. La tendenza alla terminazione è elevata, ma il numero di radicali liberi è molto più basso di quello delle molecole di monomero.



### Trasferimenti di catena con il monomero

Un radicale crescente può reagire con un monomero, portando alla formazione di un polimero, che cresce ulteriormente, e di un monomero radicale. Queste reazioni, definite trasferimenti di catena, possono avvenire secondo lo schema riportato di seguito (**Reazione 1.6**).



### 1.1.2 Tecnologie di polimerizzazione

Industrialmente la polimerizzazione del PVC può essere effettuata in quattro modi differenti: in massa, in emulsione, in soluzione e in sospensione. La polimerizzazione in sospensione è il processo più diffuso, contribuisce infatti all'80% della produzione mondiale di PVC. È seguita dalla produzione in emulsione di PVC in pasta (12% nel mondo) e dalla polimerizzazione in massa, la quale contribuisce solo all'8% della produzione mondiale. La polimerizzazione in soluzione non è un metodo utilizzato su scala commerciale [2].

#### Polimerizzazione in massa

È il processo più semplice e si ottiene aggiungendo gli iniziatori direttamente in un reattore contenente il CVM puro e sotto pressione. Non richiede la preparazione di soluzioni ed è un processo molto efficiente. Nonostante ciò, è un metodo poco utilizzato a causa dell'elevata esotermicità della reazione di polimerizzazione, la quale può portare a surriscaldamenti locali e quindi a delle difficoltà nello scambio termico che, se non è efficiente, potrebbe alterare l'aspetto e le proprietà meccaniche del materiale.

### Polimerizzazione in emulsione

La polimerizzazione in emulsione è il principale processo di produzione di PVC in pasta e in emulsione. Quando si miscelano i polimeri in pasta con i plastificanti, si producono delle sospensioni stabili definite *plastisol*. Per controllare le proprietà reologiche del polimero, essenziali durante le successive fasi di trasformazione del materiale in un prodotto finito, è necessario un controllo rigoroso della dimensione delle particelle durante la fase di polimerizzazione.

La polimerizzazione in emulsione è un processo che può essere eseguito sia in maniera discontinua sia in maniera continua. Nel primo caso la reazione viene effettuata all'interno di una autoclave con sistema di agitazione; se il processo è in continuo si utilizza un reattore CSTR (*Continuos flow Stirred Tank Reactor*).

Nella polimerizzazione in emulsione il monomero è disperso in acqua in micelle di dimensioni di  $10^{-5}$  mm, sottoforma di emulsione stabile grazie alla presenza di un tensioattivo, molecola che presenta una parte lipofila e una idrofila come, ad esempio, il sodio lauril solfato (**Figura 1.3**).

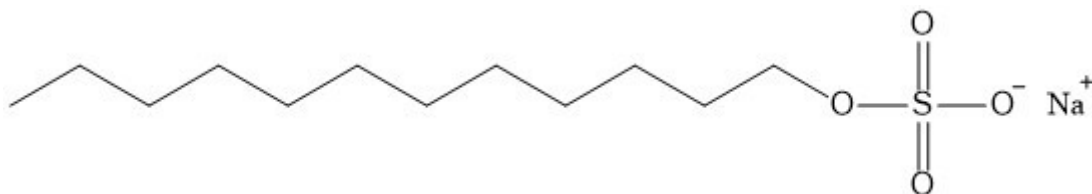


Figura 1.3 - Struttura molecolare del sodio lauril solfato.

Il tensioattivo, ponendosi all'interfaccia tra soluzione acquosa e soluzione organica, determina una diminuzione della tensione superficiale delle gocce di monomero (**Figura 1.4**). Le micelle che si formano fungono da microreattori all'interno dei quali avviene la polimerizzazione del monomero. L'iniziatore necessario a far partire la fase di attivazione è un sistema redox solubile nella fase acquosa.

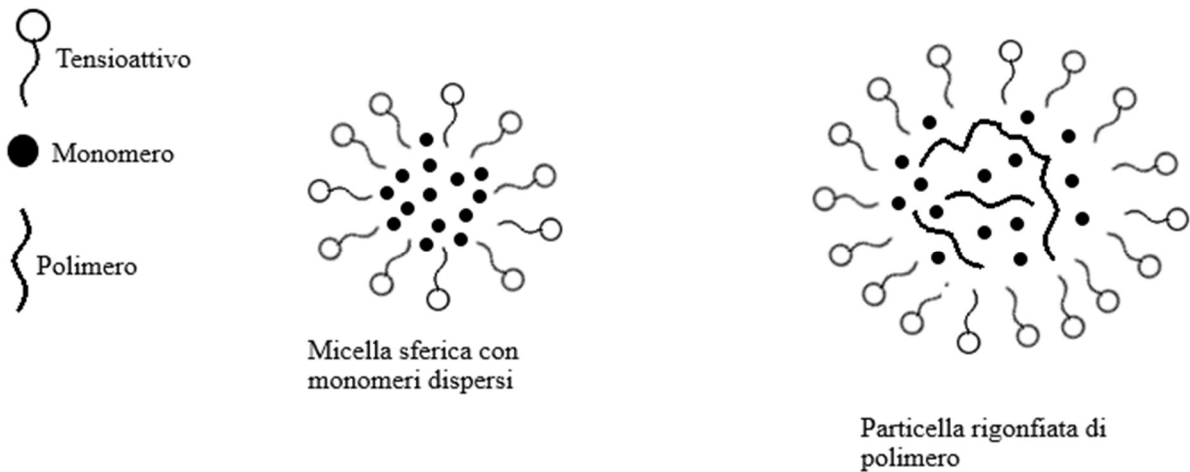


Figura 1.4 - Immagine rappresentativa della struttura delle micelle sferiche.

Le operazioni unitarie del processo includono:

- Carico, pre-miscelazione e omogeneizzazione
- Carico e polimerizzazione
- Strippaggio
- Spray drying
- Separazione, macinazione, selezione e imballaggio

La reazione comincia in fase acquosa approfittando del fatto che il CVM è leggermente solubile in acqua. La polimerizzazione continua nella fase del monomero perché il polimero non è solubile nel suo monomero e neanche nell'acqua, ma il monomero è molto solubile nel polimero. La terminazione avviene per trasferimento con impurezze, inibitori o controllori del peso molecolare. Il prodotto finale che si ottiene è un lattice stabile costituito dalle particelle di polimero che vengono recuperate attraverso spray drying. L'ottenimento di un polimero completamente puro è difficile in quanto l'emulsionante rimane presente nel prodotto finale.

#### *Polimerizzazione in soluzione*

In questo processo il monomero viene disperso in un solvente organico in cui il polimero è insolubile, in modo da poterlo recuperare senza difficoltà. Nonostante attraverso questa polimerizzazione sia possibile ottenere polimeri con elevata purezza, il metodo non viene applicato su larga scala perché l'ottenimento del polimero richiede l'evaporazione e il recupero del solvente, processo costoso e non sicuro.

### *Polimerizzazione in sospensione*

Nella polimerizzazione in sospensione il monomero è sospeso nella fase acquosa in gocce delle dimensioni di 0.01-2 mm, sotto agitazione per evitarne il collasso e in presenza di iniziatori termici, solubili nel monomero ma non in acqua, e di disperdenti che servono a evitare la coalescenza delle gocce. Ogni goccia si comporta infatti come un micro-reattore, polimerizzando separatamente dalle altre. Le perle di polimero restano sospese nella soluzione finché si agita, poi precipitano. Il polimero viene recuperato per centrifugazione mentre il monomero residuo viene eliminato attraverso lo stripping.

I quattro metodi si differiscono nel peso molecolare e nella viscosità dei plastisol, fluidi viscosi ottenuti dalla miscelazione del PVC con i plastificanti, dando luogo a polimeri con proprietà reologiche e impieghi differenti.

#### ***1.1.3 Il fattore “K”***

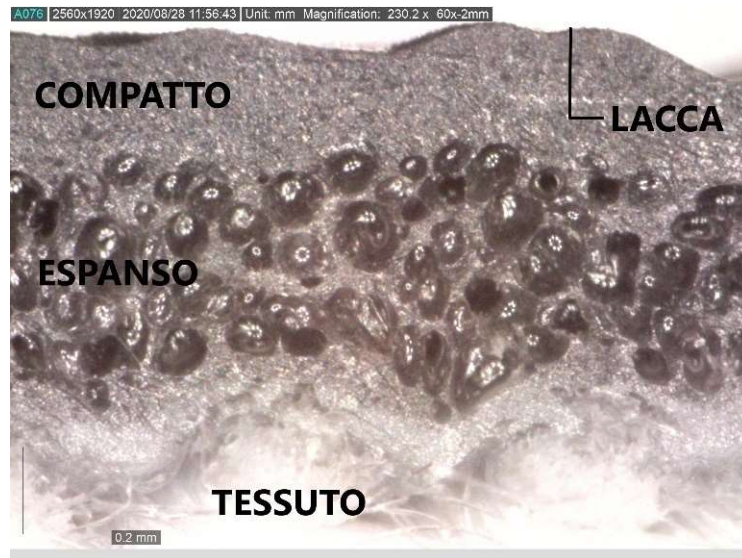
Il peso molecolare è una delle proprietà più importanti del polivinilcloruro: esso determina quasi tutte le caratteristiche di processabilità e applicazione. Una indicazione del peso molecolare può essere ottenuta dalla viscosità relativa di una soluzione diluita del polimero (in genere in cicloesano), comparata con il solvente puro: il risultato viene definito fattore “K”; più alto sarà questo valore e maggiore sarà il peso molecolare del polimero. Bassi valori del parametro “K” corrispondono invece a una minore lunghezza delle catene macromolecolari e a una più marcata variazione della viscosità della miscela nel tempo [5].

Il fattore “K” è quindi un parametro importante che ci dà una misura indiretta della lunghezza media delle catene macromolecolari ed è utile a discriminare le diverse tipologie di polveri di PVC; infatti, polveri caratterizzate da diversi valori del fattore “K” vengono utilizzate per applicazioni differenti perché al variare di questa proprietà le caratteristiche fisiche del materiale cambiano molto [6]. Valori di K inferiori danno una viscosità del fuso minore a una determinata temperatura e, in generale, a una migliore lavorabilità. Mentre valori di K più elevati sono generalmente associati a proprietà meccaniche migliori nel prodotto finito. La scelta del valore K per un determinato manufatto deriva da un compromesso basato sulle esigenze di processabilità e sulle proprietà del prodotto.

Nelle composizioni flessibili di PVC, per ottimizzare le proprietà del prodotto, in genere si utilizzano resine con valori del fattore “K” relativamente elevati, tipicamente compresi tra 65 e 72 [7].

## 1.2 LE FINTE PELLI IN PVC

Le finte pelli, oltre ad essere utilizzate nel campo della moda, sono ampiamente utilizzate nel settore automobilistico come rivestimenti per interni (sedili, pannelli porta, coperture per leva del cambio, cruscotti...). Il PVC rappresenta la componente principale nella produzione di finte pelli. Queste sono dei sistemi compositi (**Figura 1.5**) costituiti da vari strati di PVC compatto o espanso, supportati o meno su tessuti (cotone, poliesteri o poliammidi); questa struttura multistrato serve a garantire buone caratteristiche meccaniche al prodotto.



*Figura 1.5 - Fotografia al microscopio di una sezione di pelle stampata.*

Lo strato compatto, oltre ad avere un ruolo estetico, conferisce alla finta pelle buone caratteristiche meccaniche di resistenza all'abrasione e agli urti. Lo strato espanso, caratterizzato da uno spessore maggiore rispetto a quello compatto, serve a conferire un comportamento elastico e un tatto morbido al prodotto finale. I due strati di PVC, compatto ed espanso, non presentano problemi di adesione poiché, durante la gelificazione dello strato espanso, una parte dello strato compatto rifonde assicurandone l'adesione. Lo spessore delle pelli viene rigorosamente controllato in tutto il processo di formatura, per ottenere le caratteristiche richieste nel prodotto finito.

L'ultimo strato è costituito dalla lacca che ha lo scopo di migliorare la resistenza meccanica, le proprietà chimico-fisiche, l'aspetto estetico, il tatto e la resistenza all'invecchiamento. La lacca viene applicata tramite un processo di stampa, con uno spessore compreso tra 1 e 30  $\mu\text{m}$  a seconda dell'applicazione. Esistono diverse tipologie di lacche, in genere si utilizzano quelle a base poliuretanica e poliacrilica. Infine, in base all'applicazione finale del manufatto, la

finta pelle può essere cucita su un tessuto oppure ancorata ad esso attraverso un adesivo. Il substrato tessile è essenziale per le proprietà finali del prodotto e per essere in grado di influenzarle e modificarle a piacimento è necessario considerare non solo tutti i componenti coinvolti nel rivestimento ma anche le materie prime fibrose, il tipo e la struttura del filato usato.

La produzione delle finte pelli si articola nelle seguenti fasi:

- Preparazione del *plastisol*
- Processo di formatura
- *Gelificazione* in forno
- Laccatura
- Goffratura

### 1.3 PREPARAZIONE DEL PLASTISOL

Il *plastisol* è una sospensione stabile di particelle fini (circa 1  $\mu\text{m}$  di diametro) di PVC (ottenuto attraverso la polimerizzazione in emulsione) in un plastificante, che è un fluido viscoso. Le componenti di base che costituiscono un plastisol sono tre: tipo di PVC utilizzato, plastificante/i, stabilizzante/i. Oltre a questi, in base alle caratteristiche finali richieste per il prodotto finito, possono essere aggiunti anche altri additivi non essenziali come pigmenti, cariche, antimuffa, agenti antifiama e altri; anche la scelta del tipo di PVC è di primaria importanza in una formulazione.

Prima di essere formato in foglie, il plastisol viene sottoposto ad alcuni trattamenti: come prima cosa si miscelano manualmente tutti i componenti, in modo che la polvere di PVC venga completamente bagnata dal plastificante. Successivamente si fa passare il plastisol in una raffinatrice a tre rulli, con lo scopo di omogeneizzare la miscela e disgregare eventuali grumi. Infine, si degasa sotto vuoto la miscela per rimuovere eventuali bolle d'aria presenti che possono rimanere incorporate nel plastisol e portare a dei difetti nel prodotto formato.

#### 1.3.1 *Plastificazione*

Il termine plastificazione di solito si riferisce a un cambiamento delle proprietà termiche e meccaniche di un determinato polimero che comporta l'abbassamento della sua rigidità a temperatura ambiente, l'aumento dell'allungamento a rottura a temperatura ambiente e l'aumento della tenacità (resistenza all'urto) alla temperatura più bassa di utilizzo. La plastificazione è talvolta causata dall'uso di un comonomero flessibile e in questo caso viene indicata come *plastificazione interna*; mentre la più usuale *plastificazione esterna* deriva dall'utilizzo di un *plastificante* come additivo [8]. I plastificanti sono quindi molecole che vengono aggiunte allo scopo di aumentare la flessibilità e quindi la lavorabilità di quei determinati polimeri che altrimenti sarebbero rigidi, come il PVC. Il grado di plastificazione o flessibilità dipende dal tipo e dalla quantità di plastificante presente, tuttavia per essere efficace il plastificante dev'essere completamente compatibile con il polimero, in modo da poter essere miscelato e completamente incorporato nella matrice polimerica fino a ottenere un sistema omogeneo. Questo è molto importante per evitare i fenomeni di migrazione, cioè la tendenza dei plastificanti a migrare dalle materie plastiche in cui sono contenuti, in altri materiali o altre materie plastiche quando sono poste a stretto contatto [9]; questo succede perché, se il plastificante non viene trattenuto nel prodotto finale, si avrà una perdita delle proprietà del materiale e il prodotto sarà reso inutilizzabile [10]. Ciò nonostante, l'azione del

plastificante in un polimero non è stata ancora completamente compresa ma sono state formulate varie teorie per riuscire a spiegare il processo.

#### - *TEORIA DELLA LUBRIFICAZIONE*

Secondo questa teoria, sviluppata da Kilpatrick e altri [8], la funzione del plastificante è quella di ridurre la frizione intermolecolare tra le molecole di polimero. Quando il sistema viene riscaldato, il plastificante diffonde nel PVC agendo come un lubrificante molecolare e prevenendo la formazione di un network rigido [11]. Infatti, il plastificante inserendosi tra le varie catene polimeriche dà loro la possibilità di muoversi più liberamente le une sulle altre (**Figura 1.6**). Come conseguenza si ha l'abbassamento della temperatura di transizione vetrosa con aumento della flessibilità.

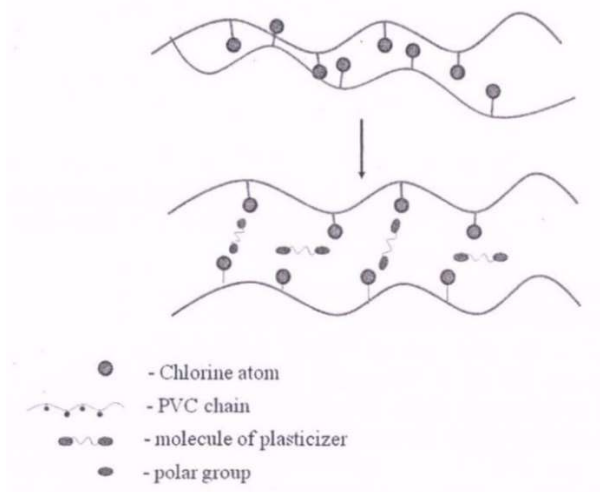


Figura 1.6 - Risposta dei polimeri plastificati basata sulla teoria della lubrificazione [8].

#### - *TEORIA DEI GEL*

Questa teoria è stata sviluppata da Aiken e altri [12] ed estende la teoria della lubrificazione. In questo caso si parte dalla concezione che le catene polimeriche siano ordinate nello spazio secondo una struttura tridimensionale a nido d'ape o gel, supportata da domini cristallini o da deboli interazioni di legame lungo le catene (forze di Van der Waals). La presenza di questo network tra le macromolecole polimeriche dona una certa rigidità al materiale. La funzione del plastificante è quella di agire sul network limitando l'attrazione tra le catene del polimero, separandole e permettendo ad esse di muoversi più liberamente nello spazio. Di conseguenza la rigidità viene ridotta e il polimero diviene più flessibile (**Figura 1.7**).



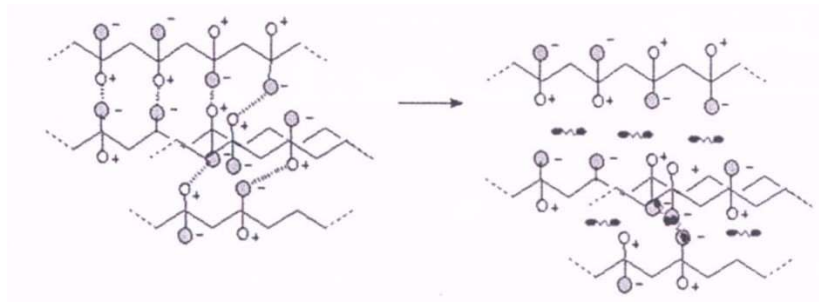


Figura 1.7 - Risposta del polimero plastificato basata sulla teoria dei gel [8].

- *TEORIA DEL VOLUME LIBERO*

La teoria del volume libero estende le idee precedenti. Per volume libero si intende la misura dello spazio disponibile all'interno di una matrice polimerica e questo spazio aumenta con la temperatura una volta superata la temperatura di transizione vetrosa, permettendo una maggiore libertà di movimento delle macromolecole polimeriche. Allo stato vetroso il materiale si presenta rigido e duro in quanto le catene polimeriche sono impaccate (la struttura interna presenta poco volume libero) per cui non possono muoversi facilmente. Se alla formulazione vengono aggiunte piccole molecole di plastificante oppure vengono aggiunte catene laterali alla catena polimerica principale e successivamente si riscalda il polimero sopra la temperatura di transizione vetrosa, si ha un aumento sia dell'energia termica sia delle vibrazioni molecolari con conseguente aumento del volume libero e quindi della flessibilità.

- *TEORIA CINETICA O MECCANICISTICA*

Questa teoria prende in considerazione due diversi tipi di interazione, quella polimero-plastificante e quella plastificante-plastificante, e parte dal presupposto che le molecole di plastificante possano sia associarsi tra di loro con deboli interazioni, sia interagire con le funzionalità presenti lungo le catene polimeriche (in maniera non permanente). Di conseguenza si crea uno scambio di molecole in continua evoluzione in quanto appena una molecola di plastificante si stacca da un sito viene subito sostituita da un'altra. Se il plastificante è presente in basse quantità allora le interazioni polimero-plastificante diventano predominanti. Contrariamente se si hanno alte quantità di plastificante sono le interazioni plastificante-plastificante a diventare prevalenti.

Ad oggi i plastificanti industrialmente utilizzati sono numerosissimi e la loro individuazione e messa a punto è continuo oggetto di ricerca nell'industria. Queste molecole per poter essere impiegate devono soddisfare molti requisiti; infatti, oltre alla migrazione che com'è già stato detto precedentemente deve essere evitata, devono presentare una bassa volatilità (intesa come perdita di composti volatili che porterebbero a un graduale impoverimento di plastificante dal manufatto con conseguente perdita di proprietà meccaniche), non devono essere infiammabili, devono essere stabili nei confronti di luce e calore, devono avere una bassa tossicità, devono essere chimicamente inerti nei confronti del polimero, inodori, incolore e non causare una interazione negativa con gli altri componenti essenziali costituenti la formulazione [13]. Altra caratteristica importante è l'efficienza del plastificante riferita alla sua capacità effettiva di ammorbidire l'articolo in PVC.

Per quanto riguarda la scelta sui plastificanti da impiegare, che influisce notevolmente sulle specifiche di processo e sulle prestazioni del prodotto finito dato che vengono aggiunti in grande quantità (dal 10% fino e oltre al 40%), questa ricade su vari fattori tra cui la polvere di PVC che si utilizza, il tipo di applicazione del manufatto finale e soprattutto il costo del plastificante.

La principale classe di plastificanti utilizzata in passato ma in buona parte anche al giorno d'oggi è quella degli *ftalati*, in quanto possiedono buone proprietà di plastificazione e bassi costi. Tuttavia, come verrà descritto in seguito, sono inseriti nell'allegato XVII del regolamento REACH per cui il loro uso è soggetto a restrizioni a causa del loro impatto sulla salute umana e sull'ambiente.

Oltre alla classe degli *ftalati*, che deriva da fonte non rinnovabile, si ha anche la classe dei *non ftalati* che a loro volta possono essere suddivisi in plastificanti derivanti da petrolio e quelli derivanti da fonti rinnovabili.

La classe dei non *ftalati* derivanti da petrolio è ampiamente utilizzata a livello industriale e viene impiegata in quei casi previsti dal regolamento REACH in cui è necessario sostituire gli *ftalati*. L'unico svantaggio di questi plastificanti è che derivano da fonte fossile, per questo motivo gli studi si stanno convogliando verso delle alternative più sostenibili, derivanti quindi da fonti rinnovabili. Questo lavoro di tesi si è concentrato sullo studio di plastificanti non *ftalati* derivanti da fonti rinnovabili, che hanno il vantaggio della sostenibilità perché la fonte da cui provengono è facilmente rigenerabile. L'unico ostacolo di questa classe di plastificanti riguarda la competitività delle materie prime in quanto vengono utilizzati anche dei prodotti

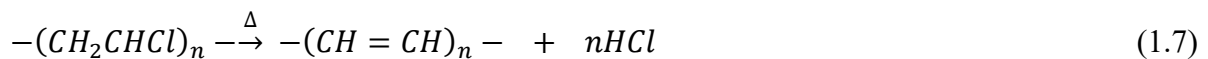
di colture di I generazione e questo significa che gli stessi prodotti sono destinati anche ad un uso alimentare.

### ***1.3.2 Gli stabilizzanti***

Il PVC è termicamente instabile e degrada rapidamente alle normali temperature di processo, per questo motivo non può essere lavorato senza l'aggiunta di stabilizzanti. Oltre alla degradazione termica può essere lentamente degradato anche dalla luce nella banda di frequenza ultravioletta ed è necessario proteggere il manufatto anche da questo tipo di degradazione, soprattutto se si intende utilizzarlo all'esterno [14]. Gli stabilizzanti per PVC sono quindi degli additivi necessari in tutte le formulazioni e utilizzati per inibire e prevenire questi effetti che porterebbero a un deterioramento delle proprietà del polimero.

#### *Degradazione termica*

La degradazione termica del PVC causa una deidroclorurazione (**Reazione 1.7**) che porta alla formazione di una sequenza di polieni coniugati, questi impartiscono un colore indesiderato al polimero quando il numero di doppi legami è sufficientemente ampio. Inoltre, i doppi legami sono facilmente ossidabili dall'aria, sottostanno a reazioni di fototrasformazione, sono coinvolti nei crosslinking e quando la resina viene riscaldata ad alte temperature fungono da fonte per numerosi composti aromatici [15].



L'instabilità termica del polimero è data da numerosi fattori:

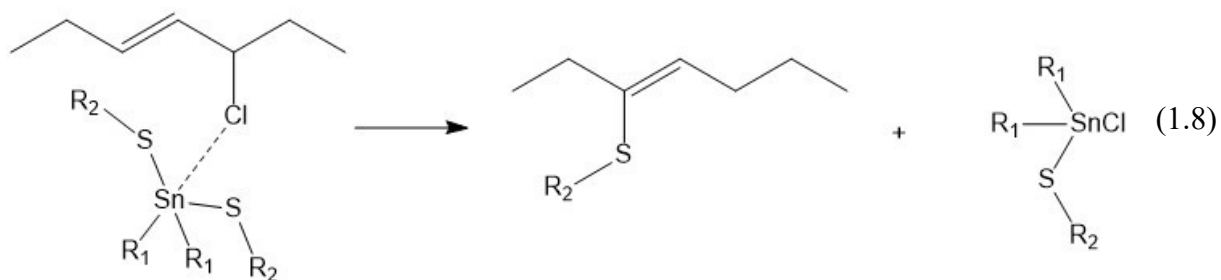
- Difetti strutturali quali ramificazioni, cloro terziario, insaturazioni, gruppi contenenti ossigeno, strutture testa-testa e la morfologia del polimero;
- Residui di polimerizzazione che comprendono residui di iniziatore, agente di trasferimento e di additivi di polimerizzazione;
- Derivati metallici come cloruri metallici, rame e suoi ossidi;
- Acido cloridrico;
- Impurità;
- Temperatura;
- Atmosfera circostante;
- Additivi per PVC;

Come conseguenza della degradazione termica del PVC si ha lo sviluppo di composti volatili (acido cloridrico, idrocarburi aromatici, idrocarburi alifatici e composti clorurati sia aromatici che alifatici), la perdita di peso che aumenta con la temperatura di polimerizzazione, la formazione di carbonio derivante dalla pirolisi del PVC e dal suo incenerimento e infine si hanno dei cambiamenti nelle proprietà ottiche tra cui il colore che può essere misurato come *indice di ingiallimento*.

In generale il meccanismo della stabilizzazione consiste nella sostituzione del cloro con altri gruppi i quali sono più resistenti alla rimozione da parte del calore. Attualmente esistono varie tipologie di stabilizzanti che vengono addizionati al PVC con l'obiettivo di inibire la degradazione termica; la scelta dello stabilizzante incide molto sul costo finale e ricade sui requisiti tecnici del prodotto che si vuole ottenere, sulle normative vigenti e soprattutto sul costo. In genere in unione allo stabilizzante principale vengono utilizzati anche dei co-stabilizzanti di natura organica come polioli, esteri epossidici e fostati che, grazie a un effetto sinergico, ne aumentano le prestazioni. Si riportano di seguito le principali classi di stabilizzanti industrialmente utilizzati.

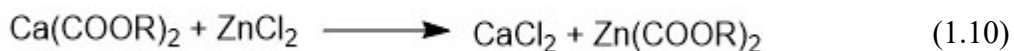
- *Composti organometallici*

I composti organometallici conferiscono una buona resistenza termica ed un efficace controllo del calore; la loro temperatura di decomposizione è molto superiore alle temperature in cui viene processato il PVC. In particolare, tra i composti organometallici più efficienti ci sono quelli a base di stagno (stannani) contenenti zolfo. Il meccanismo d'azione di questi composti prevede un coordinamento del cloro della catena polimerica da parte dello stagno e la formazione di un legame covalente tra la catena polimerica e uno degli atomi di zolfo presenti nello stabilizzante (**Reazione 1.8**).



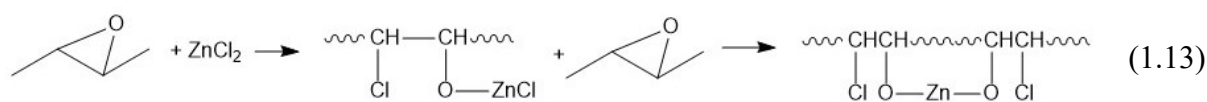
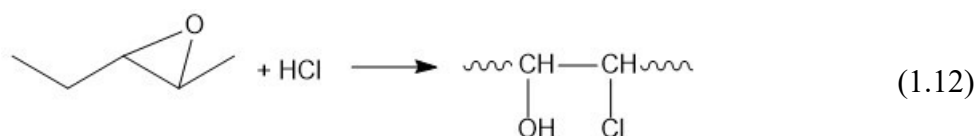
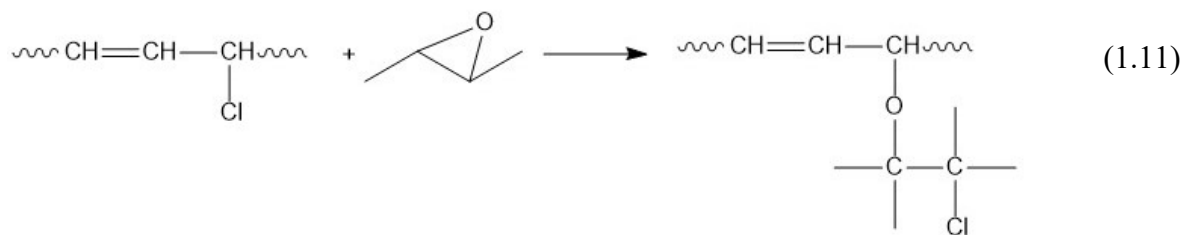
- *Sali organici: miscela sali di calcio/zinco (zinco stearato e calcio stearato) e miscela sali di bario/zinco (bario stearato e zinco stearato)*

Questa miscela agisce sostituendo un atomo di cloro sulla catena polimerica con un gruppo estereo. Quando il gruppo stearato si lega alla catena polimerica, il doppio legame già presente in catena rimane isolato e di conseguenza il sistema diviene stabile (**Reazione 1.9**). La limitazione di questo tipo di stabilizzante è che lo zinco è tossico, per questo motivo deve essere presente in piccole quantità. La funzione del calcio stearato è quella di riformare lo zinco stearato attraverso una reazione di scambio (**Reazione 1.10**). Calcio e zinco per avere un effetto sinergico efficiente devono essere utilizzati in quantità equimolari. Il meccanismo di azione è mostrato di seguito e come si può notare si ha il “blocco” della degradazione. Il meccanismo d’azione della miscela di sali di bario e zinco è analogo a quello appena visto.



- *Composti epossidati*

I composti epossidati comprendono tutti i composti che contengono almeno un ossigeno ossirano e sono reattivi nei confronti degli atomi di cloro labili (**Reazione 1.11**) e dell’acido cloridrico libero (**Reazione 1.12**); inoltre, sono anche in grado di complessare lo zinco cloruro (**Reazione 1.13**). Tuttavia, questa classe di stabilizzanti necessita di altri composti in grado di attivare i gruppi epossidici e per questo motivo vengono utilizzati come co-stabilizzanti (ad esempio possono essere insieme ai sali organici). Il più utilizzato è l’olio di soia epossidato (denominato anche ESBO). L’ESBO, essendo un olio, oltre a stabilizzare funge anche da plastificante ed è stato usato nelle formulazioni testate in questo lavoro di tesi.



### Degradazione UV

Il PVC in forma pura contiene solo legami C-C, C-H e C-Cl, per questo motivo non può essere degradato dalla luce del sole in quanto questi legami non assorbono la radiazione ultravioletta. Per questa ragione il PVC è noto per essere uno dei polimeri più stabili nelle applicazioni outdoor. Tuttavia, è risaputo che questo polimero si degrada con l'esposizione alla luce solare e le particolari ragioni che portano a questo tipo di degradazione derivano dal fatto che i materiali in PVC vengono processati prima di essere esposti alle radiazioni e le severe condizioni di lavorazione determinano l'entità del danno del materiale. In particolare, uno degli aspetti della fase di trasformazione è la deidroclorurazione, essa contribuisce alla formazione di legami doppi singoli e coniugati; inoltre, la presenza di ossigeno durante l'elaborazione, che può andare ad ossidare i doppi legami creando dei radicali, conduce ad un maggior danneggiamento del materiale.

Il polimero lavorato contiene quindi delle sequenze insature che assorbono la luce portando alla formazione di radicali (**Reazione 1.14**), questi possono reagire con l'ossigeno molecolare presente e formare dei radicali perossidi (**Figura 1.8**). Vengono formati anche gli idroperossidi che si accumulano a una concentrazione stazionaria bassa. Il legame O-O viene quindi omolizzato, portando allo sviluppo di macroradicali (**Figura 1.9**) [2].

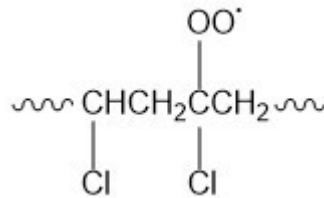
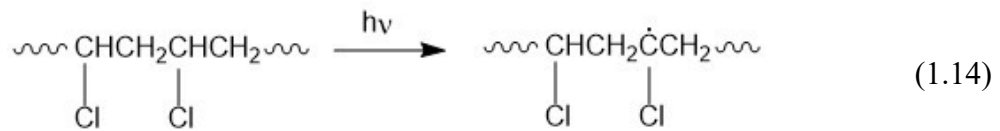


Figura 1.8 - Radicale perossido.

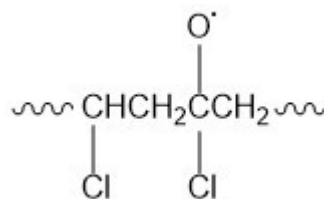


Figura 1.9 - Macroradicale.

Successivamente avvengono ulteriori conversioni dei macroradicali con formazione di una grande varietà di radicali differenti che possono portare a tre processi diversi:

- Deidrociorurazione
- Scissione di catena
- Crosslinking (reticolazione)

I risultati tipici della fotodegradazione sono: cambiamenti nel peso molecolare, ingiallimento, perdita di proprietà meccaniche e formazione di gel. In genere per inibire questi effetti negativi e proteggere il PVC dai raggi UV si possono aggiungere alla formulazione degli assorbitori di UV inorganici come carbon black e diossido di titanio: quest'ultimo agisce come un filler inerte e quindi non migliora il flusso di fusione; inoltre, opacizza il materiale e dona una forte pigmentazione bianca. In alternativa si possono utilizzare in piccole quantità degli stabilizzatori UV commerciali di tipo organico che influiscono in parte molto limitata sulla processabilità. I principali assorbitori di UV organici sono: benzofenoni, benzotriazoli e le ossanilidi (**Figura 1.10**).

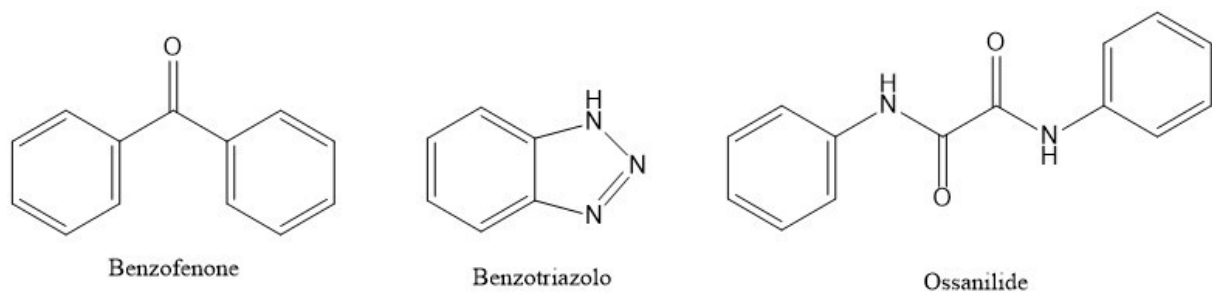


Figura 1.10 - Principali assorbitori UV organici.

### 1.3.3 Altri additivi

#### 1.3.3.1 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti vengono utilizzati nella fabbricazione di espansi in quanto producono delle microbolle nella massa del polimero fuso durante la trasformazione del materiale. Gli espansi sono materiali plastici aventi una densità inferiore rispetto ai materiali non espansi e caratterizzati da una struttura porosa; questo comporta una diminuzione del peso del materiale correlato a un abbassamento del costo.

Gli agenti espandenti per poter essere utilizzati in campo industriale devono avere una temperatura di decomposizione compatibile con la temperatura di processo e devono essere inerti e facilmente incorporati nel polimero. Per questi motivi la scelta dell'agente espandente viene eseguita in base al tipo di processo utilizzato e al genere di PVC impiegato.

I vari agenti espandenti utilizzati nella produzione di polimeri espansi possono essere classificati in base al modo in cui viene liberato il gas espandente e possono essere divisi in agenti espandenti *chimici* e agenti espandenti *fisici*. Durante il processo di formatura ad elevata temperatura, gli agenti espandenti *chimici*, che possono essere organici e inorganici, sottostanno a delle reazioni chimiche (principalmente di decomposizione) con formazione di gas. Gli agenti espandenti *fisici* non subiscono una trasformazione chimica ma il gas viene liberato attraverso un processo fisico: tipicamente si tratta di una vaporizzazione di un liquido basso bollente o di un rilascio di pressione da parte di un gas compresso.

L'*azodicarbonammide* (**Figura 1.11**) è un agente espandente di tipo chimico ed è quello più impiegato nella produzione di PVC. Questo composto presenta un'eccellente stabilità durante lo stoccaggio, a differenza di molti altri agenti espandenti. Inoltre, è uno dei più economici sul mercato ed è autoestinguente se posto in contatto con una fiamma libera.



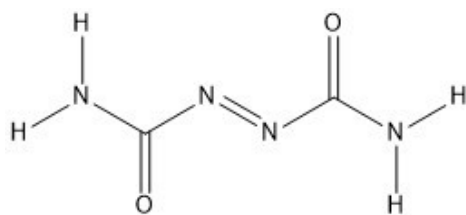


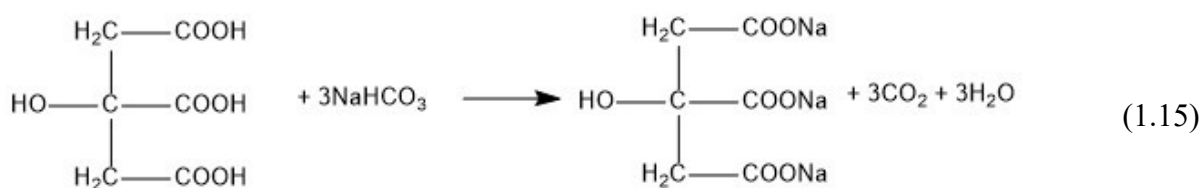
Figura 1.11 - Struttura chimica dell'azodicarbonamide.

Questa molecola sottostà a una reazione di degradazione che è esotermica e irreversibile, durante la quale vengono prodotti azoto, monossido di carbonio e, in minor quantità, acido isocianurico e ammoniaca, lasciando un residuo solido formato da urazolo, acido isocianico e sali d'ammonio. La temperatura di decomposizione dell'azodicarbonamide, che normalmente è sopra i 200°C, può essere diminuita attraverso l'aggiunta di un attivatore.

Il REACH regola l'utilizzo di azodicarbonamide in quanto presenta dei pericoli per la salute umana e per l'ambiente, per questo si stanno studiando nuovi sistemi aventi lo stesso effetto espandente e la stessa economicità, ma con un minore impatto ambientale e sulla salute.

Un altro agente espandente di tipo chimico è la *miscela sodio bicarbonato/acido citrico*, questa, a differenza dell'azodicarbonamide, presenta un minore impatto ambientale e sulla salute umana ed è stata impiegata per la produzione dei campioni testati in questo elaborato di tesi. Si tratta di un agente espandente inorganico contenente carbonati e bicarbonati, prodotti chimici di base facilmente reperibili. Tuttavia, è difficile ottenere espansi di alta qualità perché la distribuzione granulometrica di questo sale potrebbe non essere uniforme. Di conseguenza quando vengono utilizzati i carbonati come agenti espandenti, il materiale espanso risultante può essere grossolano e avere una struttura irregolare.

In questo caso non si ha una reazione di degradazione, ma l'acido citrico reagisce col sodio bicarbonato portando alla formazione di diossido di carbonio e acqua (**Reazione 1.15**).



Le *microsfere espandibili* (**Figura 1.12**) sono un esempio di agente espandente di tipo fisico. Si tratta di microsfere aventi un guscio costituito da un polimero termoplastico e contenenti

un gas con un elevato coefficiente di espansione volumetrico. L'espansione di queste particelle è dovuta all'azione sinergica di temperatura e pressione; infatti, grazie al calore si ha il rammollimento del guscio esterno mentre la pressione del gas all'interno delle particelle, che aumenta con la temperatura, provoca un incremento del volume e una diminuzione dello spessore del guscio. Una volta terminata la sollecitazione, le microsfele ritornano al loro volume iniziale in quanto sono facilmente comprimibili; grazie a questa proprietà possono subire diversi cicli di compressione senza danneggiarsi.

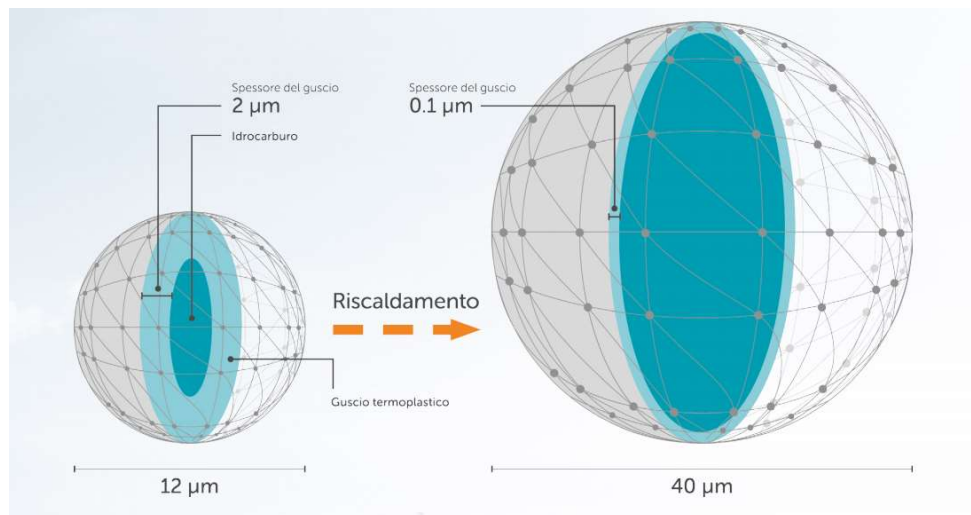


Figura 1.12 - Microsfere espandibili [16].

Gli agenti espandenti sono relativamente sicuri durante l'uso ma hanno creato numerosi problemi ambientali a causa del loro potenziale di deplezione dell'ozono e soprattutto del loro potenziale di riscaldamento globale.

### 1.3.3.2 Ritardanti di fiamma

Le formulazioni di PVC, a causa del contenuto di cloro nella catena polimerica, presentano una bassa infiammabilità. Durante lo stadio di pirolisi i radicali liberi che si formano vengono stabilizzati dai radicali cloro generati durante la decomposizione del PVC. Tuttavia, l'aggiunta di plastificante nelle formulazioni di PVC richiede l'uso di additivi ritardanti di fiamma. Questi additivi hanno il compito di interrompere il ciclo autoalimentato di combustione e possono agire nella fase condensata, in quella gas oppure attraverso una reazione endotermica. I ritardanti di fiamma possono svolgere il loro ruolo solo quando il calore totale coinvolto nel ciclo di combustione è limitato come nelle fasi iniziali di un incendio: se si ha il "flashover" (l'incendio divampa) allora la combustione non può essere

più interrotta ma solo limitata. Gli additivi ritardanti di fiamma di maggior rilievo sono: triossido di antimonio, zinco borato, zinco idrossistannato e idrossido d'alluminio: è necessario un corretto equilibrio nel loro utilizzo per ottenere tutte le specifiche per l'uso finale del prodotto.

Il *triossido di antimonio* è ampiamente utilizzato nella produzione di PVC plastificato, offrendo eccellenti prestazioni antincendio. Questo ritardante di fiamma opera in fase gas interrompendo la reazione di combustione. Il suo meccanismo d'azione si basa sull'interazione tra le varie specie radicaliche che si formano dalla reazione tra ossigeno e frammenti di polimero. Tuttavia, il triossido di antimonio è un sospetto cancerogeno e presenta delle problematiche ambientali, pertanto sono in corso degli studi per sostituirlo o ridurre l'utilizzo.

Lo *zinco borato* e lo *zinco idrossistannato* agiscono rilasciando acqua con reazione endotermica e generando una strato vetroso protettivo sulla superficie del materiale, che riduce gli scambi di calore e di massa tra comburente (ossigeno) e combustibile. Grazie alla presenza del boro, i composti a base di zinco possono rilasciare acido borico, questo provoca la carbonizzazione del materiale riducendo l'emissione di gas infiammabili.

Gli *idrossidi di alluminio* possono agire nella fase condensata e in quella gassosa, la loro azione dipende dalla disidratazione che essi danno per effetto del riscaldamento. Nella fase condensata la temperatura del polimero viene abbassata per effetto della reazione endotermica di disidratazione, per il calore latente di vaporizzazione dell'acqua prodotta (perché alle temperature in cui avviene la disidratazione passa nella fase gas) e per l'aumento della capacità termica dovuto all'accumulo di ossido d'alluminio sulla superficie del materiale in fase di combustione. L'abbassamento della temperatura del polimero porta alla diminuzione della velocità di degradazione termica e quindi anche alla diminuzione della velocità di alimentazione della fiamma con prodotti combustibili. Gli idrossidi di alluminio sono considerati gli additivi ritardanti di fiamma a più basso impatto ambientale dato che il loro meccanismo d'azione prevede la formazione di acqua in fase gas. Tuttavia, la loro efficienza è molto bassa e in genere bisogna utilizzarli in concentrazioni molto superiori rispetto al triossido d'antimonio.

## 1.4 PROCESSO DI SPALMATURA E GELIFICAZIONE IN FORNO

La tecnologia di fabbricazione utilizzata per ottenere i campioni testati in questo lavoro è la *spalmatura su carta*. Si tratta di una tecnica molto diffusa per l'ottenimento di finte pelli ed è uno dei due metodi utilizzati all'interno di Vulcaflex per la trasformazione del PVC. La spalmatura su carta può essere eseguita sia in maniera diretta sia tramite trasferimento; quest'ultimo è il metodo più utilizzato e prevede un supporto intermedio sul quale viene spalmato il plastisol attraverso l'utilizzo di una lama definita racla (**Figura 1.13**). La racla è posta trasversalmente sulla linea di produzione e distribuisce il plastisol in maniera uniforme; grazie alla gestione della pressione data alla racla si va a determinare lo spessore dello strato spalmato. Sotto al supporto, come controparte della racla, si trova un cilindro.

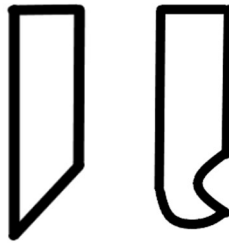


Figura 1.13 - Racla a "V" e a "scarpetta".

Il processo per trasferimento si sviluppa in linea: dopo la prima fase di spalmatura della carta questa viene fatta passare all'interno del forno dove avviene la gelificazione del plastisol (**Figura 1.14**).

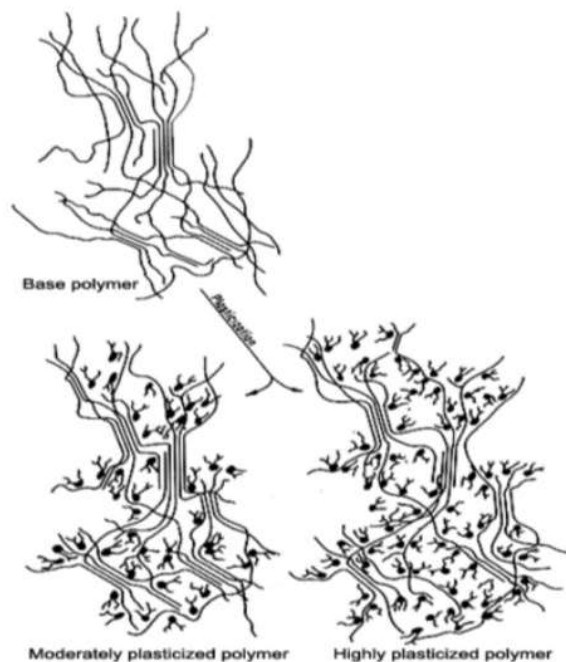


Figura 1.14 - Processo di gelificazione/plasticizzazione [17].

Il processo di gelificazione è complesso; si sviluppa progressivamente a seguito dell'azione di riscaldamento ad alta temperatura e comporta la distruzione della struttura gerarchica iniziale delle particelle e la formazione di un fuso più o meno omogeneo. In questa fase di fusione il plastificante inizia a diffondere all'interno dei granuli di PVC fino alla sua completa dissoluzione tra le catene polimeriche. La gelificazione del materiale all'interno del forno è determinata dalla temperatura, dal tempo di permanenza e dalla ventilazione. Quest'ultima ha il solo scopo di uniformare la temperatura all'interno del forno, in modo tale da non avere gradienti di temperatura che potrebbero portare a dei difetti nel materiale come, ad esempio, zone espanse in maniera non uniforme.

All'uscita del forno si ha una batteria di raffreddamento necessaria a raffreddare il semilavorato che, di conseguenza, si solidifica.

La successione di queste tre fasi precedenti (spalmatura, gelificazione, raffreddamento) è ripetuta più volte lungo la linea di spalmatura per poter applicare sulla carta più strati sovrapposti di plastisol con caratteristiche differenti come, ad esempio, lo strato compatto seguito da quello espanso. Ogni strato differisce dagli altri per la tipologia di polvere di PVC additivata utilizzata, per questo motivo tempo di permanenza e temperatura devono essere valutati per ogni singolo strato che costituisce il prodotto finito.

L'ultima fase è costituita dalla zona di accoppiamento e da quella di distacco. Nella zona di accoppiamento si ha l'alimentazione del tessuto di supporto e l'unione di esso alla carta sulla quale è applicata la miscela. Dopo la gelificazione in forno della miscela sul tessuto di supporto, si ha l'ultimo passaggio di separazione del supporto (carta) dal manufatto finito. Lo strato di materiale aderente alla carta di supporto costituisce la parte superiore del prodotto finito, per questo motivo la carta gioca un ruolo fondamentale durante la produzione. Per facilitare il distacco del manufatto dalla carta di supporto, essa è rivestita da un release, in genere a base siliconica o cromo stearica. Una schematizzazione dell'intero processo di spalmatura è riportata in **Figura 1.15**.

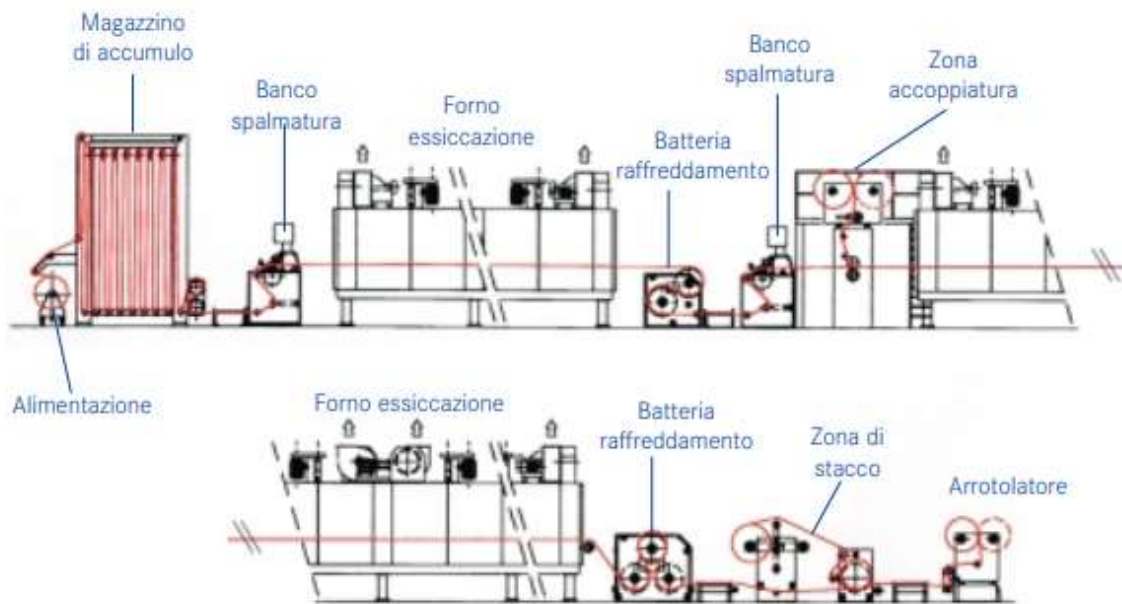


Figura 1.15 - Schematizzazione della linea di spalmatura [18].

## 1.5 IL REACH E LE PROBLEMATICHE LEGATE AL PVC PLASTIFICATO

Come è già stato accennato precedentemente, il regolamento REACH (dall'acronimo **R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation of **C**hemicals) concerne la registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche, e prevede la registrazione di tutte le sostanze prodotte o importate nell'Unione Europea in quantità maggiori di una tonnellata per anno. Questo regolamento è entrato in vigore il 1° giugno 2007 ed è costituito da 141 articoli e 17 allegati tecnici. L'ECHA (*Agenzia europea per le sostanze chimiche*), istituita dal REACH, assicura la gestione degli aspetti tecnici, scientifici e amministrativi del regolamento, fornisce informazioni al pubblico e alle imprese e sviluppa e adotta strumenti informatici di supporto e documenti tecnici di orientamento. Le sostanze considerate pericolose per l'ambiente e la salute umana, vengono registrate nella "*Candidate List*" e definite sostanze *SVHC* (**S**ubstances of **V**ery **H**igh **C**oncern): queste sostanze vengono poi sottoposte a ulteriori verifiche per stabilire se la loro applicazione può essere non autorizzata o autorizzata; in quest'ultimo caso vengono inserite nella lista definita "*Authorization List*". In aggiunta al REACH c'è anche il continuo interesse per l'ambiente in termini di riduzione dell'utilizzo delle risorse non rinnovabili e di gestione dello smaltimento dei rifiuti. A tal proposito è stata introdotta la direttiva 2000/53/EC o Direttiva *End-of-Life Vehicle (ELV)*: pubblicata dal parlamento dell'Unione Europea nel 2000 e adottata dai membri dell'UE nel 2003. Questa direttiva stabilisce degli obiettivi per il recupero dei materiali costituenti il veicolo che giungono a fine vita. Infatti, secondo questa normativa, ogni veicolo prodotto dopo gennaio 2015 deve poter essere recuperato o riutilizzato almeno per il 95% in peso.

Per quanto riguarda la produzione delle finte pelli in PVC ci sono vari aspetti da considerare che presentano dei problemi correlati alla sicurezza: l'utilizzo di ftalati, di azodicarbonammide e del triossido di antimonio.

Gli ftalati, i plastificanti più utilizzati nella produzione di PVC flessibile, possono essere suddivisi in due classi in base alla lunghezza della catena principale della molecola: a basso peso molecolare (*LMW, Low Molecular Weight*) e ad alto peso molecolare (*HMW, High Molecular Weight*). L'ECHA, in seguito a dei test effettuati per verificare gli effetti degli ftalati sulla salute umana, ha messo al bando 4 ftalati a basso peso molecolare: il benzil-butilftalato (BBP), il di-iso-butilftalato (DIBP) e il di-2-etilesilftalato (DEHP) (**Figura 1.16**). L'applicazione di questi plastificanti, inseriti nell'allegato XVII del REACH, è quindi soggetta a restrizioni a meno di richieste di autorizzazioni per usi speciali: la loro aggiunta alla formulazione di PVC non deve eccedere la concentrazione di 0,1% in peso nei giocattoli

destinati all'infanzia. Tuttavia, il loro impiego è consentito senza difficoltà in altre tipologie di manufatti, come le finte pelli in PVC.

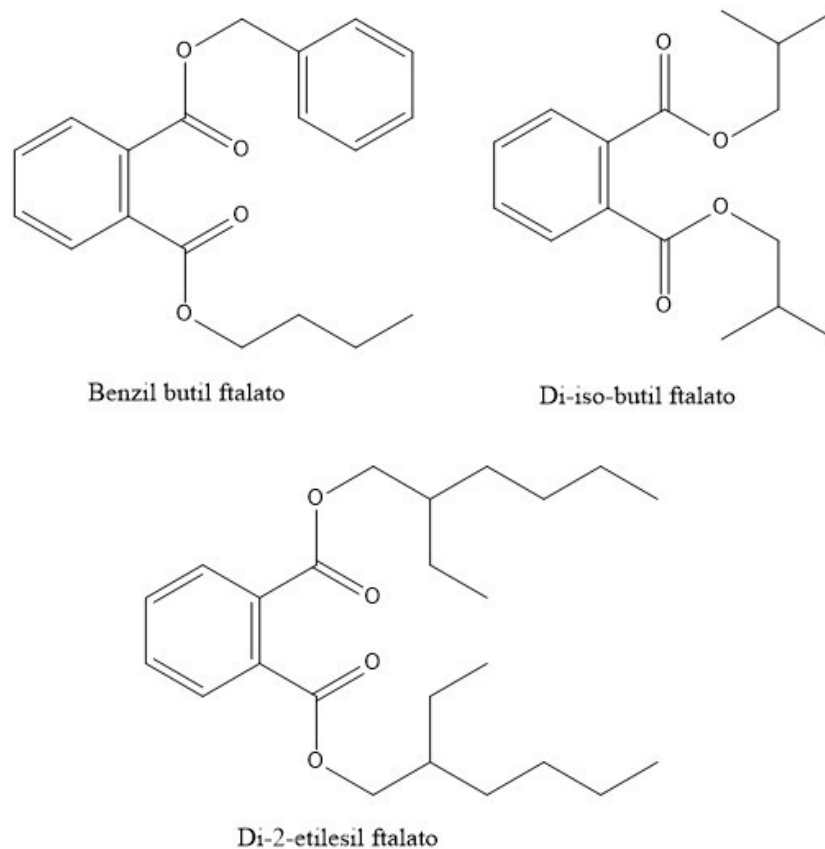


Figura 1.16 - Molecole dei plastificanti inseriti nell'allegato XVII del REACH.

L'azodicarbonammide, agente espandente ampiamente utilizzato nella produzione di finte pelli, come è già stato accennato precedentemente presenta dei pericoli per l'ambiente e per la salute umana; infatti, è classificata come sostanza SVHC (Substances of Very High Concern) ed è attualmente inserita nella lista "Candidate List" in attesa di ulteriori valutazioni.

Il triossido di antimonio, che fa parte degli agenti ritardanti di fiamma più usati per il PVC, attualmente non è soggetto a restrizioni da parte del RECH, ma è stato inserito nella "Candidate List" in quanto è un sospetto cancerogeno e presenta delle problematiche ambientali: l'antimonio puro e alcuni dei suoi composti hanno effetti negativi sulla salute umana, particolarmente per chi li produce o lavora. Per quanto riguarda le problematiche ambientali, l'antimonio è considerato un inquinante PBT, questo significa che è persistente, bioaccumulabile e tossico: può accumularsi negli ecosistemi fino a giungere negli alimenti che normalmente consumiamo.



## Capitolo 2: SCOPO

Il PVC è una delle materie plastiche più diffuse e utilizzate al mondo in migliaia di applicazioni, dall'edilizia all'imballaggio farmaceutico, dai presidi medico-chirurgici alla moda e al design. Oggigiorno, la produzione industriale del PVC è un processo sicuro, ma l'impiego di alcuni additivi nella realizzazione di manufatti in PVC plastificato, come i plastificanti, suscita preoccupazioni in merito alla sicurezza per la salute umana e per l'ambiente. Le finte pelli in PVC utilizzate nel settore automobilistico devono le loro caratteristiche di flessibilità e morbidezza proprio ai plastificanti utilizzati nella loro produzione. I plastificanti, ed in particolare gli ftalati, sono tra le sostanze chimiche più studiate da un punto di vista ambientale e tossicologico; a seguito di questi studi, queste sostanze sono soggette ad una strettissima regolamentazione che ne assicura l'utilizzo in tutta sicurezza. Tuttavia, le normative vigenti impongono l'utilizzo di additivi sempre più sicuri, e l'aumento della componente riciclabile o derivata da fonti rinnovabili per la produzione dei materiali presenti nelle autovetture [19]. Tutti questi fattori rappresentano un forte incentivo alla ricerca di nuovi additivi da utilizzare nella produzione di PVC plastificato; infatti, negli ultimi anni, grazie ai miglioramenti tecnici e scientifici, all'innovazione industriale, nonché alle mutate condizioni di mercato, stanno iniziando a diventare disponibili degli additivi plastificanti di origine non fossile che offrono un'alternativa ecosostenibile ai plastificanti tradizionali come gli ftalati a basso peso molecolare.

È in questo contesto che si inserisce il tirocinio svolto presso l'azienda Vulcaflex S.p.A., uno dei maggiori fornitori a livello mondiale di pellami artificiali destinati principalmente alla realizzazione di interni per il settore automobilistico (sedili, pannelli porta, ecc.). Vulcaflex S.p.A., cercando di concretizzare gli obiettivi di innovazione e sostenibilità dei propri clienti, si impegna da anni a soddisfare le esigenze del presente senza compromettere le generazioni future, dirigendo l'attenzione sulle persone, sul pianeta e sui prodotti. Sicurezza, benessere, diversità, istruzione e formazione sono i cardini principali sui quali si basa l'attenzione dell'azienda verso i propri dipendenti e verso le parti interessate. La responsabilità verso l'ambiente viene consolidata attraverso l'utilizzo di processi più innovativi con ridotte emissioni, minor consumo di energia e inquinamento acustico, insieme al riciclo interno di sarti e finiture. Infine, la sostenibilità del prodotto in Vulcaflex S.p.A. viene intesa come:

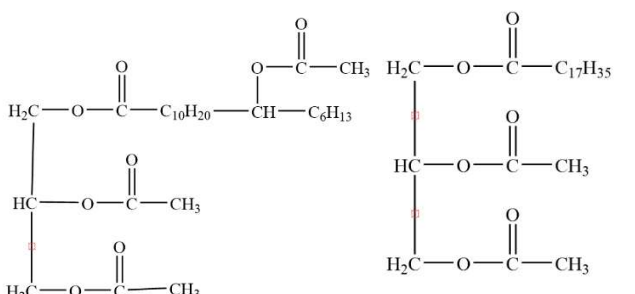
- Aumento della quantità di materie prime riciclate e la promozione nel mercato dell'utilizzo di PVC riciclato

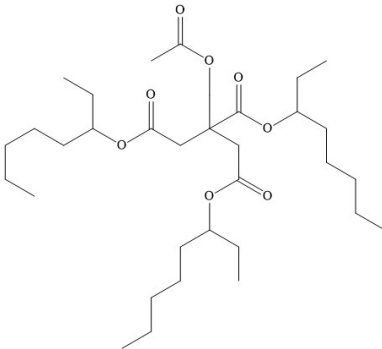
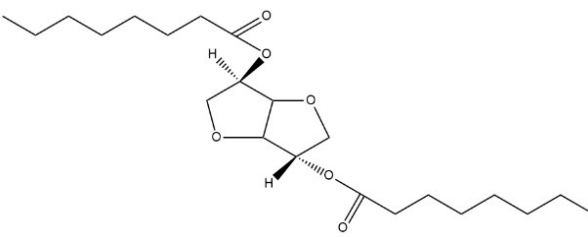
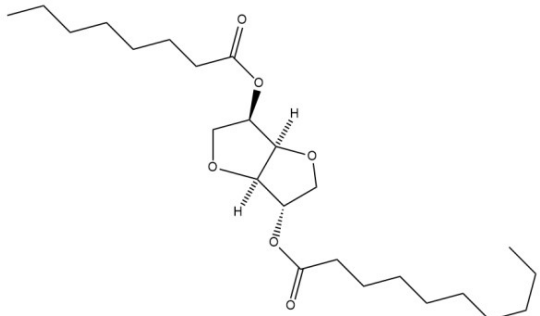
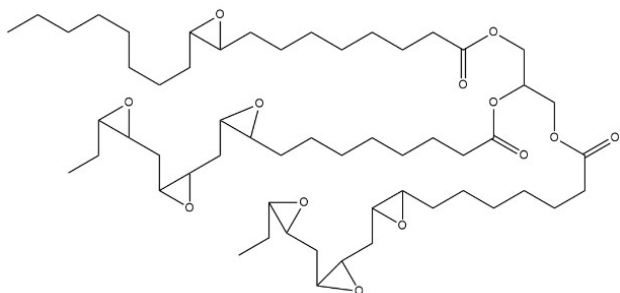
- Aumento della quantità di additivi sostenibili e di materie prime sostenibili/rinnovabili nelle formulazioni; riduzione delle emissioni durante l'intero ciclo di produzione, dalle materie prime al prodotto finale
- Passaggio a un'economia circolare con emissioni e rifiuti ridotti
- Costruzione di una coscienza sostenibile all'interno dell'azienda e verso tutte le parti interessate

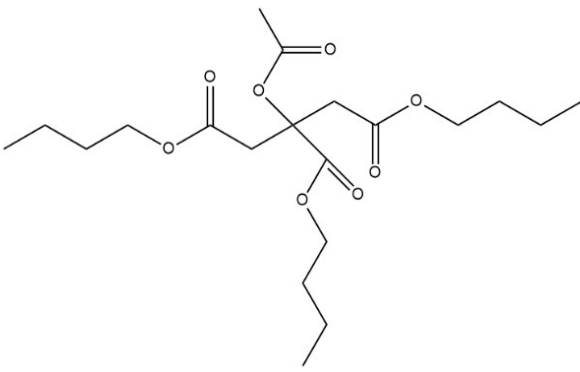
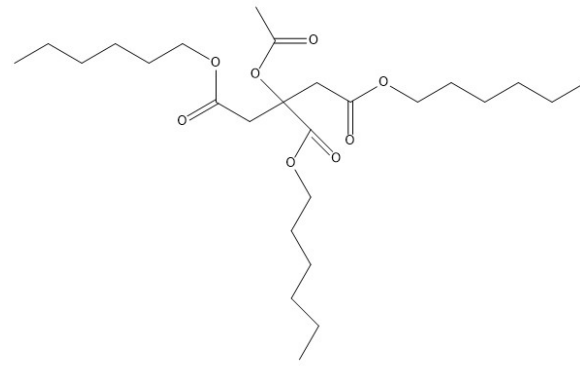
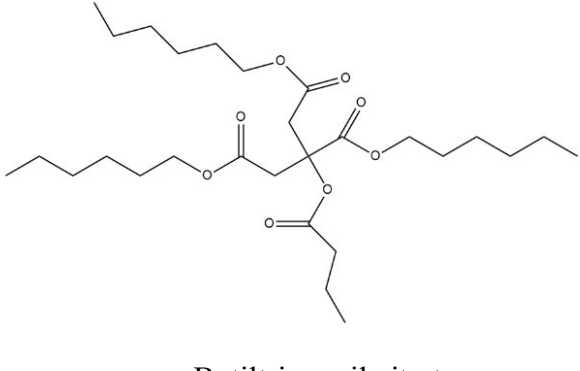
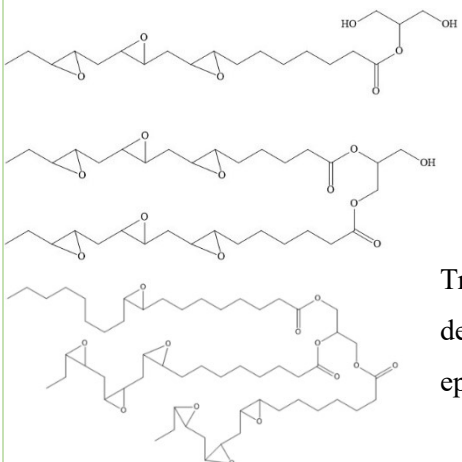
L'attività svolta nel presente elaborato si concentra sull'aumento della quantità di additivi sostenibili utilizzati nelle formulazioni ed è articolata in due fasi distinte: come prima cosa è stato effettuato uno studio su diversi plastificanti derivanti da fonti rinnovabili, con lo scopo di valutarne le proprietà e le prestazioni in mescola, e identificare quelli che potrebbero essere dei validi sostituti agli additivi plastificanti industrialmente utilizzati. Una volta individuati i potenziali sostituti, che devono mostrare proprietà analoghe o superiori ai plastificanti commerciali, è stata effettuata una verifica su un articolo completo (finta pelle) prodotto in laboratorio.

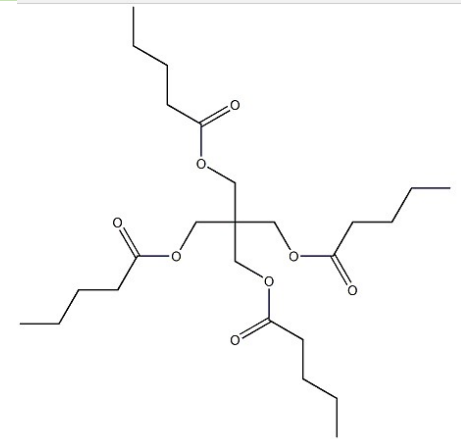
I plastificanti investigati sono riportati in **Tabella 2.1**. Per ognuno di essi sono stati preparati dei plastisol (utilizzando lo stesso tipo di PVC e lo stesso grado di plastificazione) e realizzate delle foglie di PVC plastificato da sottoporre ai test. Tutte le formulazioni sono state confrontate con un plastisol e relative foglie di PVC preparati allo stesso modo, ma contenenti il diundecil ftalato (DUP, **Figura 2.1**) che è appartenente alla famiglia degli ftalati ed è uno fra i plastificanti commerciali più industrialmente utilizzati.

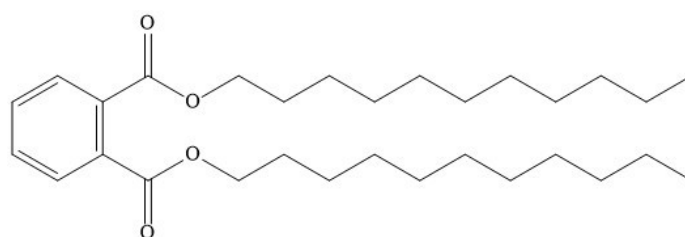
Tabella 2.1 – Elenco dei plastificanti investigati.

N°	Formula molecolare di componenti principali	Origine e % bio
1	 <p>The image shows two chemical structures. On the left is the structure of monoacetate of glycerol, consisting of a glycerol backbone with three acetyl groups (-COCH3) attached to the oxygen atoms. On the right is the structure of monooleate of glycerol, consisting of a glycerol backbone with one oleoyl group (-CO-C17H35) and two acetyl groups (-COCH3) attached to the oxygen atoms.</p> <p>Monoestere del glicerolo</p> <p>di Monostearato glicerolo</p>	<p>È una miscela di vari composti: il principale componente (85%) è il monoestere del glicerolo completamente acetilato su acido 12-idrossistearico. Il monostearato di glicerolo completamente acetilato rappresenta circa il 10% della composizione del prodotto. Viene ottenuta per idrogenazione completa dell'olio di ricino, con glicerina e acido acetico; 80% bio-based.</p>

2	 <p>Tris(2-etilesil) 2-(acetilossi) propano-1,2,3-tricarbossilato</p>	25% bio-based.
3	 <p>(3R,3aR,6S,6aR)-esaidrofuro[3,2-b]furan-3,6-dil diottanoato</p>  <p>(3S,3aR,6R,6aR)-6-(ottanossi)esaidrofuro[3,2-b]furan-3-il decanoato</p>	È una miscela di diesteri ottenuti dall'esterificazione dell'isosorbide con acidi grassi vegetali; 100% bio-based.
4	 <p>Olio di soia epossidato</p>	97% bio-based.

5	 <p style="text-align: center;">Tributil O-acetilcitrate</p>	Deriva dall'amido; 34% bio-based.
6	 <p style="text-align: center;">Triesil O-acetilcitrate</p>	Deriva dall'amido; 28% bio-based.
7	 <p style="text-align: center;">n-Butyltri-n-esil citrate</p>	Deriva dall'amido; 27% bio-based.
8	 <p style="text-align: center;">Mono- Di- Tri-gliceridi dell'olio di soia epossidato</p>	Miscela di vari componenti: mono-, di- e tri-gliceridi epossidati di olio di soia. Il prodotto è identificato come esteri dell'olio di soia epossidato; 98% bio-based.

<p><b>9</b></p>	 <p>2,2-bis[[1-(1-oxopentyl)oxy]methyl]propane-1,3-diyl divalerate</p>	<p>Non ci sono ulteriori informazioni.</p>
-----------------	---	--



*Figura 2.1 – Struttura del DUP (diundecil ftalato)*

## Capitolo 3: RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.1 PREPARAZIONE DEI PLASTISOL

Le quantità necessarie dei componenti che costituiscono la formulazione di un plastisol vengono espresse in phr (*Parts per Hundred of Resin*): partendo dalla resina, che costituisce il 100%, si vanno a dosare tutti gli altri componenti in rapporto ad essa (di solito si parte da 100g di resina o multipli).

Per ogni plastificante investigato sono state preparate due formulazioni differenti di plastisol, mantenendo però invariati grado di plastificazione, tipo di PVC e stabilizzanti utilizzati, in modo da rendere più evidenti le varie differenze tra i plastificanti. Nella prima formulazione è presente soltanto il plastificante in esame; mentre nella seconda formulazione quest'ultimo è aggiunto in taglio al 50% con il plastificante diundecil ftalato (definito anche DUP). Per eseguire un confronto è stato preparato anche un plastisol di riferimento utilizzando la prima formulazione e impiegando come plastificante il DUP che fa da riferimento in termini di prestazioni da raggiungere. Le formulazioni utilizzate per la preparazione dei plastisol sono riportate nella **Tabella 3.1**.

*Tabella 3.1 – Formulazioni utilizzate per la preparazione dei plastisol.*

Prima formulazione		Seconda formulazione	
Componente	Quantità [phr]	Componente	Quantità [phr]
PVC	100	PVC	100
Plastificante	75	Plastificante DUP	37.5
Stabilizzante	5	Plastificante "Bio"	37.5
		Stabilizzante	5

Una volta uniti i vari componenti, la miscela è stata raffinata (per ottenere un plastisol omogeneo e privo di grumi) e degasata (procedimento attraverso il quale si va a rimuovere aria e umidità presenti nel plastisol, che potrebbero portare all'origine di difetti sul materiale durante la gelificazione in forno) prima di essere sottoposta a successive analisi. I plastisol così ottenuti sono stati testati per valutarne le proprietà reologiche e i tempi di gelificazione, parametri importanti durante il processo di spalmatura; infine, dopo aver gelificato i plastisol in foglie di PVC aventi un peso per superficie di circa 700g/m<sup>2</sup>, si sono effettuati i test sulle

foglie. Per definire i campioni preparati utilizzando la seconda formulazione viene aggiunta la dicitura “B” di fianco al numero che indica il plastificante utilizzato.

## 3.2 TEST SUI PLASTISOL

### 3.2.1 Viscosità

Le proprietà reologiche di una pasta sono molto importanti al fine di ottimizzare la fase di lavorazione. Applicazioni diverse spesso richiedono caratteristiche di viscosità molto differenti. La maggior parte delle paste in PVC mostrano un comportamento non-Newtoniano, in quanto la loro viscosità apparente varia in base allo sforzo di taglio alla quale viene misurata. Possono essere osservate le seguenti caratteristiche:

- *Pseudoplastico*: la viscosità apparente diminuisce con l'aumentare dello sforzo di taglio;
- *Dilatante*: la viscosità apparente aumenta con l'aumentare dello sforzo di taglio;
- *Tissotropico*: a sforzo di taglio costante, la viscosità apparente diminuisce con il passare del tempo;
- *Reopettico*: a sforzo di taglio costante, la viscosità apparente aumenta con il passare del tempo.

Bisogna tenere presente che la viscosità di una pasta è influenzata da un gran numero di variabili, in particolare dalla distribuzione dimensionale delle particelle del polimero. Nel nostro caso, però, questo fattore può essere trascurato in quanto tutti i plastisol sono stati ottenuti utilizzando lo stesso PVC (stessa struttura e porosità delle particelle). Ciò che varia nelle varie formulazioni è solo il plastificante che può influenzare la viscosità in base alla sua capacità di interagire e separare le catene delle macromolecole di PVC.

Un metodo semplice per effettuare misure di viscosità a bassi sforzi di taglio è attraverso il viscosimetro Brookfield che è costituito da un motore multivelocità che aziona un mandrino rotante, il quale è sospeso nel materiale in esame. Il valore della viscosità apparente è ottenuto misurando lo sforzo che si oppone alla rotazione a velocità costante del mandrino. La viscosità di tutti i plastisol ottenuti è stata misurata con velocità del mandrino di 5, 10, 20, 50 e 100 rpm (**Figura 3.1 e 3.2**).

Dal grafico riportato in **Figura 3.1** è possibile affermare che tutte le formulazioni 1 contenenti solo plastificanti "bio", ad esclusione del n°8, hanno un comportamento di tipo Newtoniano. Il plastisol in cui è presente il plastificante n°8, invece, presenta un comportamento pseudoplastico. Ciò può essere spiegato dal fatto che si tratta di una miscela di mono-, di- e tri- gliceridi dell'olio di soia epossidati; questi, essendo dei polioli, sono costituiti da macromolecole che possono formare degli aggregati i quali, durante lo sforzo a cui è



sottoposto il fluido, vengono parzialmente o totalmente disgregati, rendendo più facile il moto relativo e diminuendo la viscosità del fluido.

L'andamento pseudoplastico del plastisol contenente il plastificante n°4 è trascurabile.

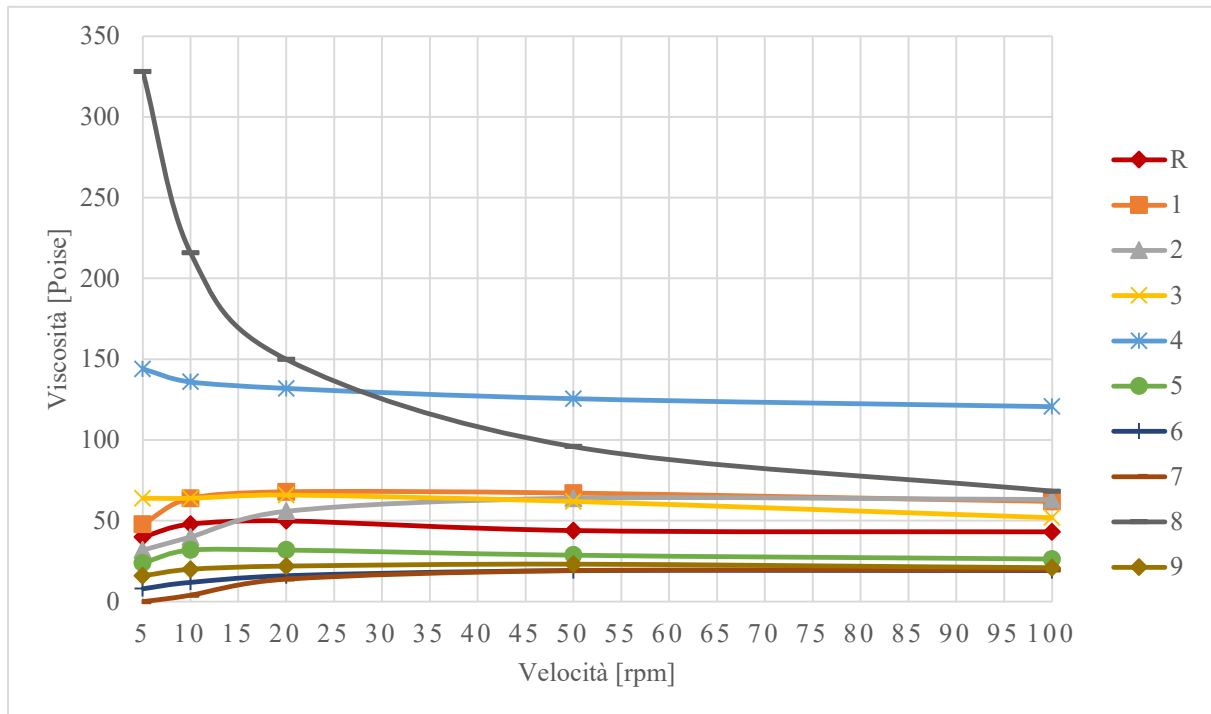


Figura 3.1 - Viscosità dei plastisol con formulazione 1 al variare della velocità di rotazione; il riferimento è indicato in rosso e le misure sono state effettuate a temperatura ambiente.

In **Figura 3.2** sono riportati gli andamenti dei plastisol con formulazione 2, in cui il plastificante “bio” è tagliato al 50% con DUP. Questi plastisol mostrano degli andamenti analoghi a quelli già visti per le corrispondenti formulazioni 1 ad eccezione del plastisol contenente il plastificante n°4 che presenta un comportamento pseudoplastico; questo andamento potrebbe derivare dall’interazione tra la struttura ramificata di questo plastificante e quella lineare del DUP. In generale la viscosità di un plastisol è data dalla capacità del PVC di assorbire il plastificante; in questo processo incide molto la compatibilità tra PVC e plastificante, in particolare fattori che risultano importanti sono la presenza di una struttura chimica simile o di gruppi funzionali che possono interagire tra di loro. Poi possono intervenire anche fattori come ingombro sterico e quindi ramificazioni: più la struttura chimica del plastificante è lineare (basso ingombro sterico) e maggiore sarà la sua capacità di penetrare all’interno del polimero, rendendo il plastisol meno viscoso. Questo effetto è visibile nei plastisol contenenti i plastificanti n°4 e 8, in presenza o meno di DUP, che presentano una viscosità superiore rispetto agli altri e al riferimento in quanto sono caratterizzati da una struttura chimica più complessa e ramificata.

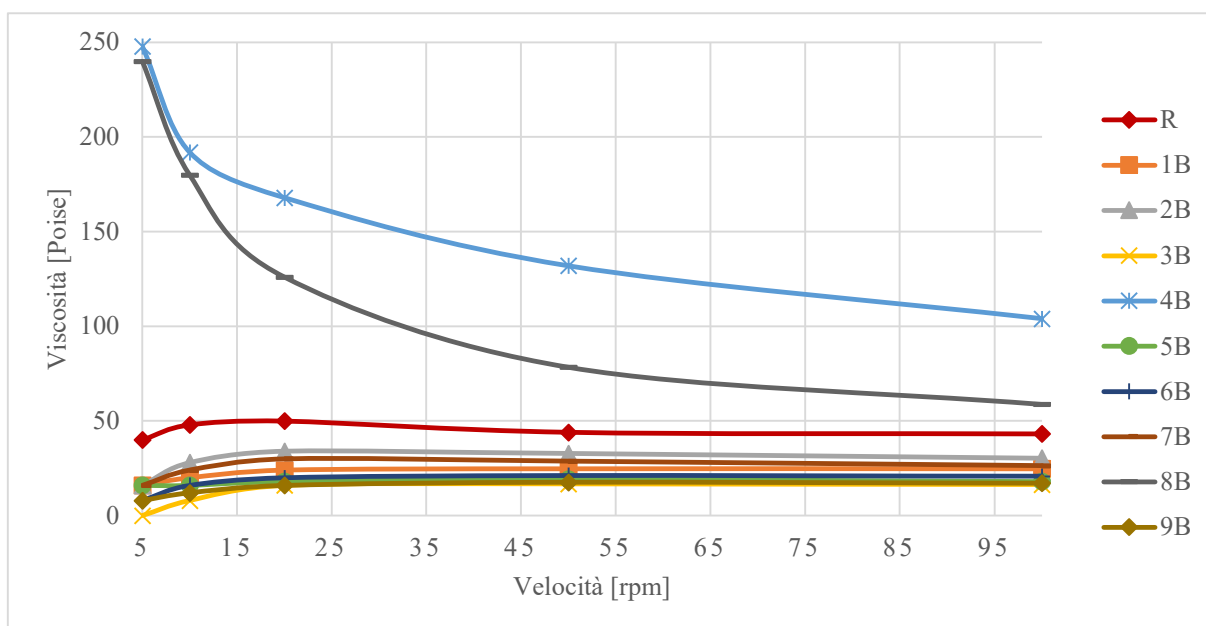


Figura 3.2 - Viscosità dei plastisol con formulazione 2 al variare della velocità di rotazione; il riferimento è indicato in rosso; tutte le misure sono state eseguite a temperatura ambiente.

Altro fattore da considerare è che la viscosità apparente potrebbe variare nel tempo, in seguito all'assorbimento del plastificante da parte del polimero. A tale scopo è stata misurata la viscosità dei vari plastisol a tempi differenti (da 0 a 7 giorni), mantenendo la velocità di rotazione costante ed effettuando le misure a temperatura ambiente.

Come mostrato in **Figura 3.3** e **Figura 3.4**, tutti i plastisol mostrano un aumento della viscosità nel tempo, con variazioni maggiori registrate per i plastisol contenenti i plastificanti n°4 e n°8. Questo sarà un fattore da tenere presente durante le fasi di preparazione del plastisol e successiva gelificazione delle foglie.

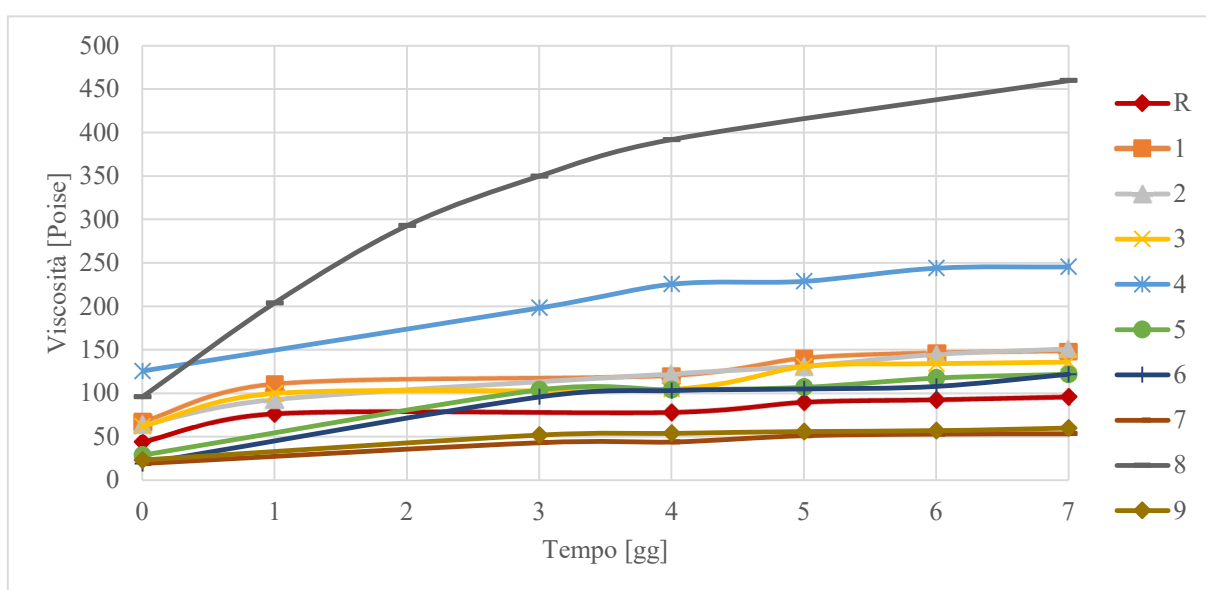


Figura 3.3 - Viscosità del plastisol con formulazione 1 al variare del tempo a 50 rpm; il riferimento è indicato in rosso e le misure sono state effettuate a temperatura ambiente.

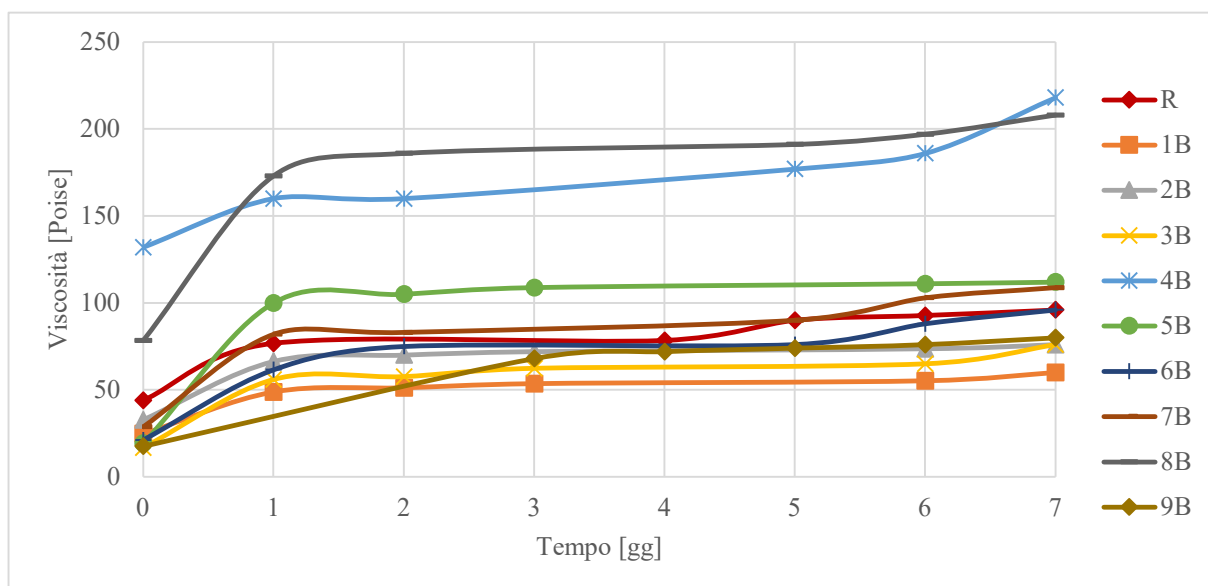


Figura 3.4 - Viscosità del plastisol con formulazione 2 al variare del tempo a 50 rpm; il riferimento è indicato in rosso e le misure sono state effettuate a temperatura ambiente.

### 3.2.2 Gelificazione

Una volta preparato il plastisol, questo viene riscaldato tipicamente a 180-200°C (in base alla formulazione del plastisol) per alcuni minuti. Durante questa fase si ha un aumento di viscosità del plastisol nel tempo dovuto all'assorbimento fisico del plastificante nel PVC (gelificazione). In seguito al raffreddamento si ottiene una massa gelatinosa omogenea solitamente sottoforma di film.

Lo studio del processo di gelificazione serve a capire come agire in fase di produzione, infatti plastisol differenti possono presentare tempi di gelificazione diversi. Per questo motivo è stato determinato il tempo di gelificazioni di tutti i plastisol in esame e per farlo sono stati usati come strumenti il viscosimetro Brookfield, un bagno termostato a 120°C e una cilindro di metallo utilizzato come contenitore da inserire nel bagno. Come prima cosa si è riempito il cilindro metallico con il plastisol, poi si è inserito il cilindro metallico nel bagno termostato e attraverso il viscosimetro si è misurata la variazione della viscosità nel tempo (partendo dal tempo zero si è misurata la viscosità ogni 20s fino a 30min). Per questa analisi il mandrino è stato fatto ruotare a una velocità costante di 10rpm.

Come si può notare dai grafici ottenuti (**Figura 3.5 e 3.6**), gli andamenti sono circa gli stessi per le formulazioni con i plastificanti da soli (formulazione 1) e in presenza di DUP (formulazione 2). In particolare, si può notare che i plastisol contenenti il plastificante n°2 (2 e 2B) non arrivano a gelificazione completa entro i 30 minuti; quelli contenenti rispettivamente i plastificanti n°8 (8 e 8B) e 5 (5 e 5B) gelificano in tempi molto brevi (entro i 400 secondi). L'unico plastificante che permette di ottenere dei risultati che si avvicinano a

quelli del riferimento (DUP), è il n°7, in particolare in formulazione 1. Tutti gli altri plastisol mostrano degli andamenti intermedi e simili tra loro. In generale, i plastisol contenenti i plastificanti in esame presentano dei tempi di gelificazione inferiori al riferimento (DUP): questo potrebbe derivare dal fatto che la struttura molecolare che li costituisce è più ramificata rispetto a quella lineare del DUP.

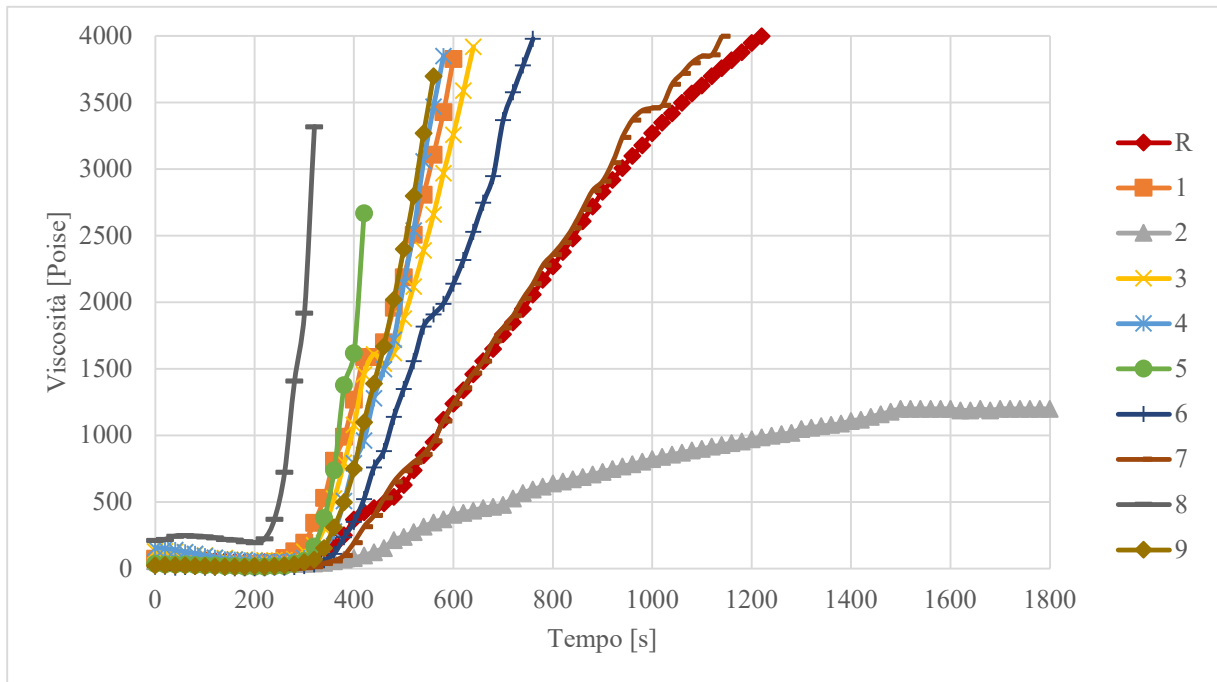


Figura 3.5 – Misura del tempo di gelificazione dei plastisol con formulazione 1 a 120°C; il riferimento è segnato in rosso.

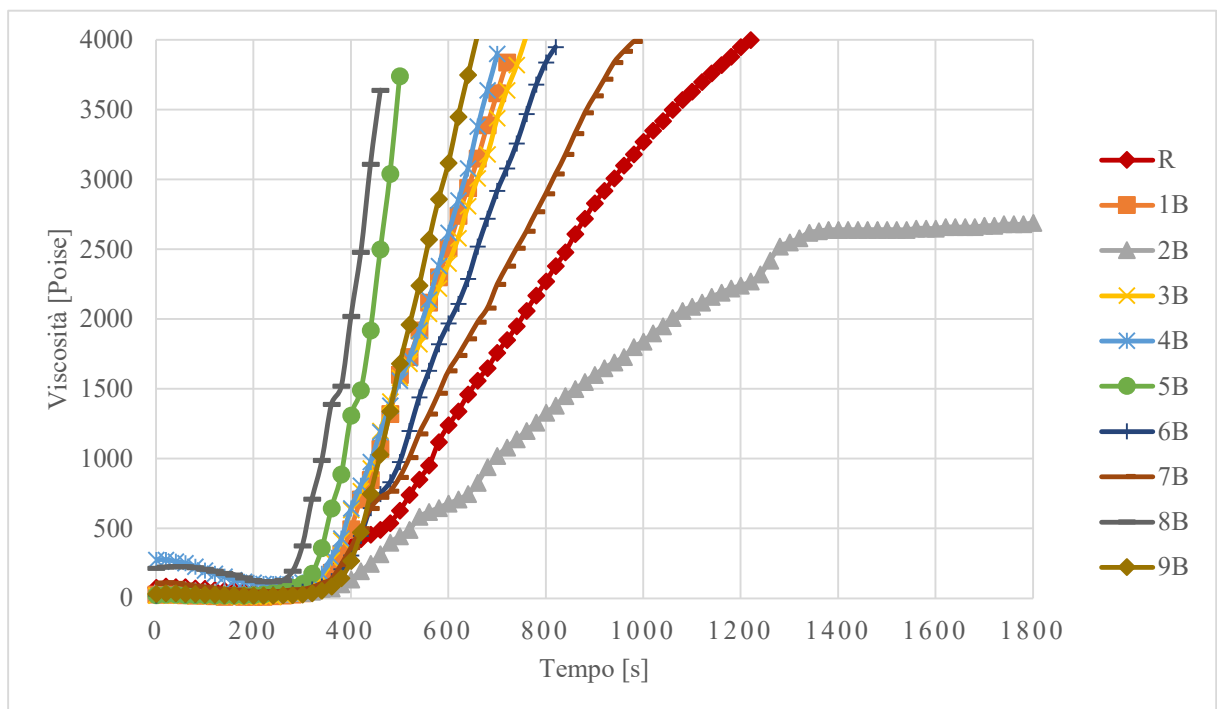


Figura 3.6 - Misura del tempo di gelificazione dei plastisol con formulazione 2 a 120°C; il riferimento è segnato in rosso.

### 3.3 TEST SULLE FOGLIE

Una volta effettuati tutti i test sui vari plastisol, questi sono stati utilizzati per la produzione di foglie di materiale solido attraverso il processo di spalmatura: il plastisol è stato spalmato utilizzando la racla su di un opportuno supporto (carta) e posto in forno Mathis a 200°C per 1 minuto, con l'obiettivo di ottenere delle foglie in PVC aventi un peso per superficie pari a 700 g/m<sup>2</sup>. Sulle foglie così formate sono stati eseguiti i seguenti test:





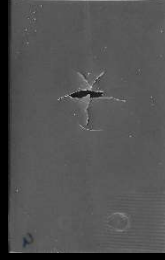
- Resistenza a freddo
- Migrazione
- Fogging
- Stretch & set
- Stabilità termica
- Invecchiamento termico in stufa

Tutti i modelli di plastificazione del PVC [8] suggeriscono l'esistenza di una qualche forma di interazione chimica tra plastificante e PVC. La polarità e la flessibilità delle molecole plastificanti determinano la loro interazione col polimero, nel quale ogni unità ripetente contiene un legame cloro-carbonio polarizzato. Solitamente i plastificanti che presentano gruppi aromatici o alifatici polari sono facilmente introdotti nella matrice polimerica e sono caratterizzati da una buona capacità di produrre gelificazione. D'altra parte, la parte alifatica del plastificante può schermare i siti polari, riducendo così l'entità delle interazioni intermolecolari tra due catene polimeriche vicine. Inoltre, man mano che la catena alifatica nella molecola del plastificante si allunga, si verificano i seguenti cambiamenti: diminuzione della volatilità; miglioramento della flessibilità e della fragilità alle basse temperature; e una diminuzione della compatibilità. I plastificanti ramificati sono più permanenti rispetto alle loro controparti lineari, perché la ramificazione tende a ostacolare il movimento delle macromolecole o ad aggrovigliare il plastificante all'interno della matrice polimerica, rendendone più difficile la migrazione. Tuttavia, le strutture lineari forniscono meno permanenza, ma sono più efficienti e producono una T<sub>g</sub> (temperatura di transizione vetrosa) più bassa. La compatibilità tra il polimero e il plastificante dipende anche dal peso molecolare del plastificante. Un peso molecolare inferiore si traduce nella maggiore volatilità e diffusione delle molecole di plastificante. Un peso molecolare maggiore, invece, si traduce in una molecola più grande e più lunga, che rende più difficile la diffusione del plastificante dalla struttura molecolare del PVC [8].

### 3.3.1 Resistenza a freddo

La resistenza a freddo dipende dalla quantità di plastificante presente e dalla sua natura chimica; la valutazione è di tipo visiva in quanto si va a valutare la presenza o meno di segni e/o fratture sul materiale dopo che questo è stato sottoposto a ripetute sollecitazioni. Per eseguire questo tipo di analisi si utilizza una camera termostata e un sistema di coppie di morsetti: quello superiore è mobile ed è responsabile delle flessioni sul materiale, mentre quello inferiore è fisso. Dopo aver tagliato le varie foglie di opportune dimensioni, i campioni vengono fissati ai morsetti e sottoposti a un ciclo di flessioni (10'000) in rigide condizioni di temperatura. I test sono stati eseguiti a  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $-20^{\circ}\text{C}$ , dopo un condizionamento di 2h. Ogni campione è stato valutato in corrispondenza della piega: eventuali rotture presenti in altri punti non sono state considerate. Per la valutazione del grado di rottura, è stata seguita la tabella successiva (**Tabella 3.2**).

Tabella 3.2 - Valutazione del grado di rottura dei campioni sottoposti alla resistenza a freddo.

GRADO DI ROTTURA				
0-Integro	1-Una piccola rottura	2-Qualche piccola rottura	3-Rottura più evidente	4-Rottura completa
				

I risultati ottenuti sono riassunti nei seguenti grafici (**Figura 3.7 e 3.8**) e derivano da una media data dalle valutazioni effettuate su tre campioni per ogni plastificante in esame.

Per prima cosa si nota che il grado di rottura delle foglie in esame aumenta al diminuire della temperatura. Ciò è vero anche per il campione di riferimento (R) contenente solo DUP come plastificante.

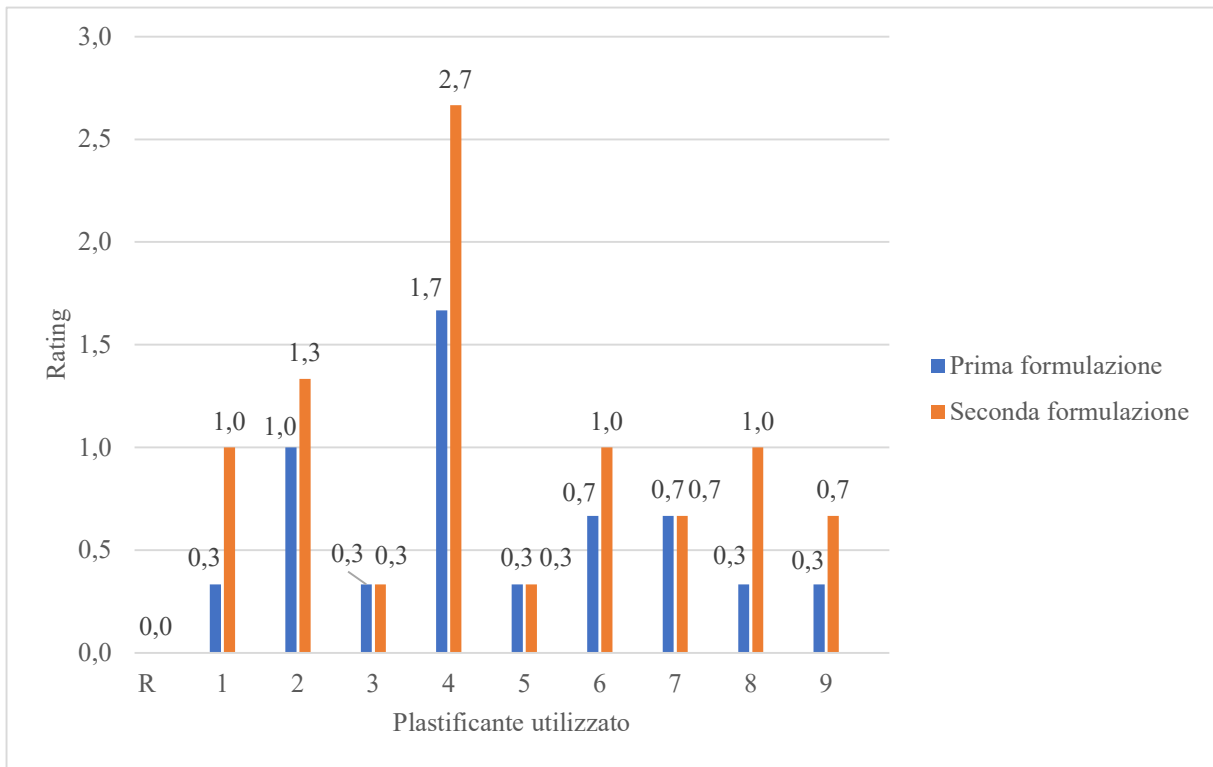


Figura 3.7 - Confronto dei risultati ottenuti tra prima e seconda formulazione nella resistenza a freddo a  $-10^{\circ}\text{C}$ . R è il riferimento contenente solo DUP.

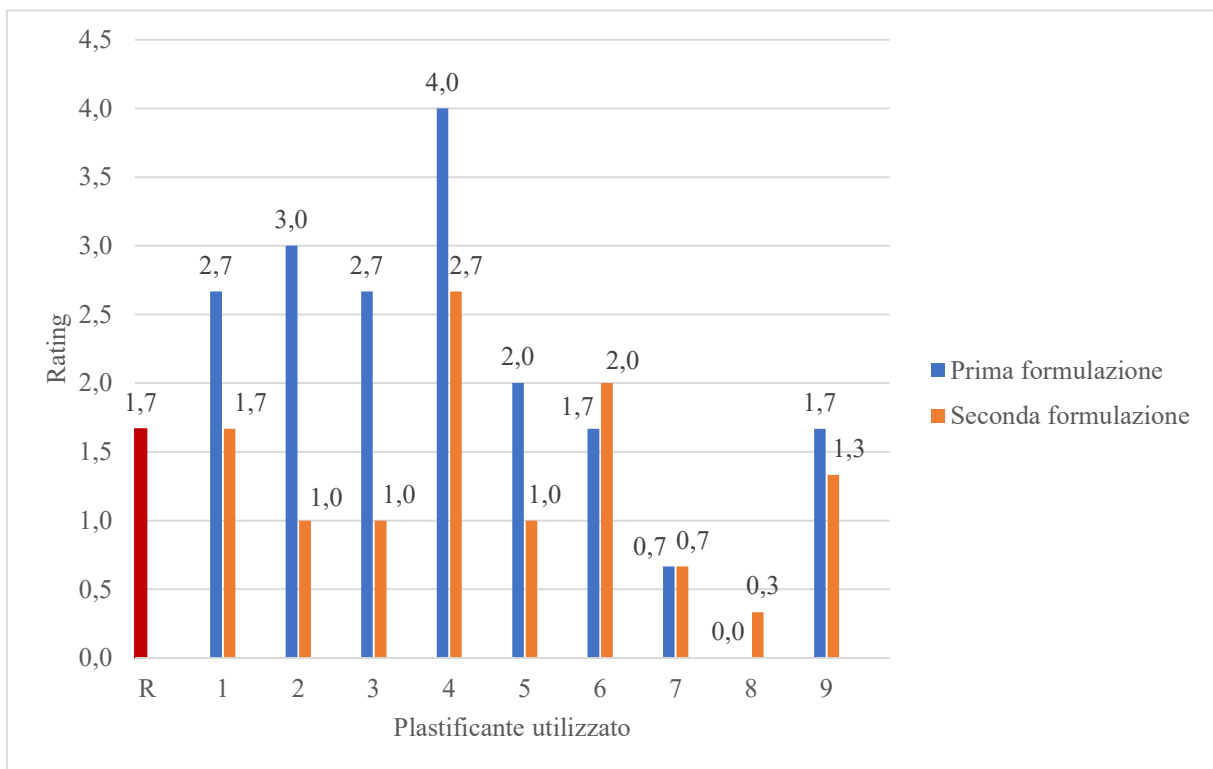


Figura 3.8 - Confronto dei risultati ottenuti tra prima e seconda formulazione nella resistenza a freddo a  $-20^{\circ}\text{C}$ . R è il riferimento contenente solo DUP.

Nel caso della formulazione 1, a  $-10^{\circ}\text{C}$  (**Figura 3.7**) le foglie che presentano i risultati migliori sono quelle contenenti i plastificanti n°1, 3, 5, 7, 8, mostrando solo lievi rotture in corrispondenza della piega. L'unico campione che mostra una rottura leggermente più rilevante è quello contenente il plastificante n°4. Quando nella formulazione viene aggiunto il DUP (formulazione 2), la resistenza a freddo tende a diminuire: quasi tutti i campioni, tranne il 3 e il 5, mostrano infatti rotture più rilevanti.

Il test effettuato a  $-20^{\circ}\text{C}$  (**Figura 3.8**) mostra che passando dalla prima formulazione alla seconda i risultati migliorano (a differenza di quanto visto precedentemente) ad esclusione però dei campioni contenenti i plastificanti n° 6, 7 e 8, dove il grado di rottura rimane identico o peggiora leggermente. Il risultato migliore è stato riscontrato per il campione contenente il plastificante n°8 che non mostra alcuna rottura se usato da solo (formulazione 1).

Anche in questo caso il risultato peggiore si ha in presenza del plastificante n°4 che mostra rottura completa. Ciò potrebbe essere dovuto dal fatto che questo plastificante è caratterizzato da una struttura molecolare ramificata che inserendosi tra le catene polimeriche ne limita il movimento durante la flessione. Il campione contenente il plastificante n°8, avente struttura simile al n°4, porta a dei risultati migliori probabilmente perché oltre ai tri-gliceridi dell'olio di soia epossidato sono presenti anche dei mono- e di- gliceridi, molecole praticamente lineari, capaci quindi di inserirsi tra le catene polimeriche ma senza limitarne troppo i movimenti. Gli andamenti delle foglie contenenti i plastificanti n° 2, 5, 6, e 7 possono essere derivanti dal fatto che le strutture molecolari sono simili e si differenziano per la lunghezza o complessità delle ramificazioni: ad esempio il campione contenente il plastificante n°2, caratterizzato da ramificazioni complesse, ha riscontrato una resistenza al freddo peggiore rispetto al campione col plastificante n°5, caratterizzato da ramificazioni lineari e corte. Il campione contenente il plastificante n°1 è caratterizzato da una resistenza a freddo di poco inferiore al riferimento, probabilmente a causa della struttura chimica lunga (quindi in grado di infilarsi tra le varie macromolecole polimeriche) e considerata quasi lineare (per l'elevata lunghezza di catena in rapporto alle ramificazioni presenti) del monoestere del glicerolo, principale componente presente nella miscela che costituisce questo plastificante.

### ***3.3.2 Migrazione***

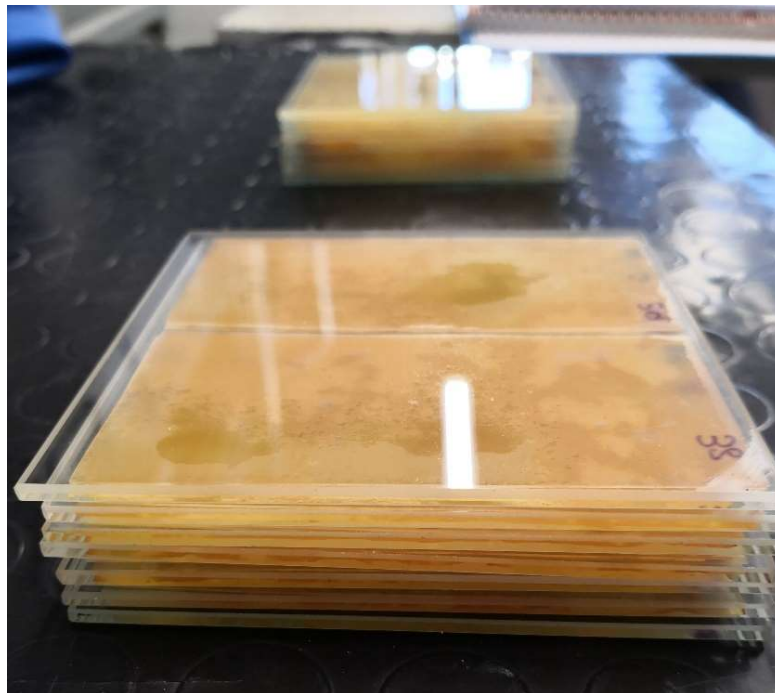
Gli additivi organici distribuiti nella matrice polimerica, come i plastificanti, sono in equilibrio con la parte di additivo che si trova sulla superficie esterna e dalla quale evaporano con una velocità che dipende dalla loro tensione di vapore e dalla temperatura di utilizzo del materiale. Se poi si espone il materiale in contatto con una sostanza o un altro materiale affine



all'additivo, la superficie esterna si impoverisce e ne consegue una diffusione dell'additivo dalla massa verso la superficie per ristabilire l'equilibrio preesistente.

Questo processo porta all'impoverimento progressivo dell'additivo nel materiale e quindi anche alla perdita della funzione che esso conferiva al materiale stesso.

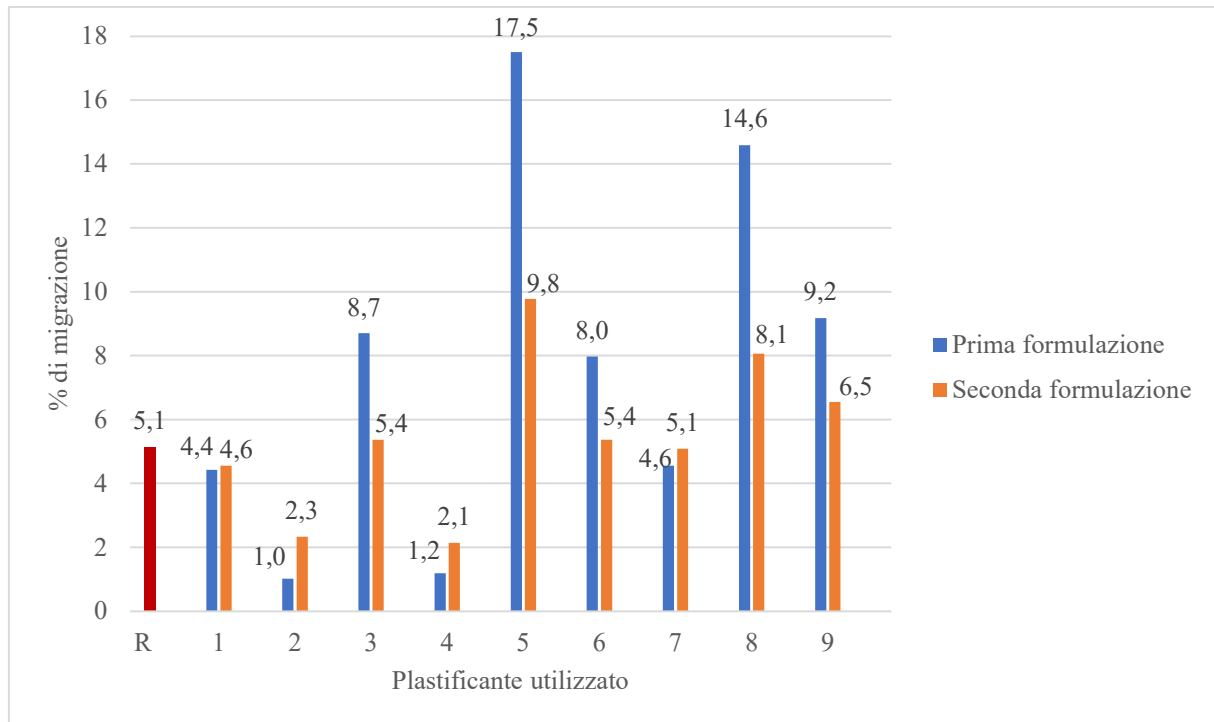
Per questo motivo è importante andare a valutare il grado di migrazione di un plastificante, e per farlo è stata determinata la perdita in peso del campione in esame in seguito al contatto diretto tra esso e una foglia semirigida di PVC con le stesse dimensioni, contenente una bassa quantità di plastificante (30phr di diisoundecil ftalato). Le foglie sono state sistemate in maniera opportuna, utilizzando dei vetrini per separare i vari campioni (**Figura 3.9**); dopo di che si sono posti i campioni in stufa a 100°C per 3 giorni, sotto un peso di 5kg per massimizzare il contatto tra le foglie. Una volta terminato il tempo di attesa, i vari campioni sono stati ripesati e la percentuale di migrazione è stata determinata.



*Figura 3.9 – Campioni per il test di migrazione separati dai vetrini.*

I risultati ottenuti sono riassunti in **Figura 3.10** dove sono riportate a confronto tutte le formulazioni 1 e 2. In genere molecole non ramificate con una bassa lunghezza della catena principale e a basso peso molecolare e molecole aventi una minor affinità col PVC presentano una tendenza alla migrazione più evidente perché rimangono meno inserite nella matrice polimerica; viceversa, molecole complesse e ramificate portano a una bassa percentuale di migrazione perché rimangono più aggraffate tra le catene polimeriche. Come conferma di ciò

basta notare che il campione contenente il plastificante n°4, caratterizzato da una struttura molecolare complessa, in questo grafico presenta una bassa percentuale di migrazione (**Figura 3.10**). Anche i campioni contenenti i plastificanti n°2, 5, 6 e 7 mettono in evidenza questo effetto; infatti, il plastificante n°2, che è caratterizzato da ramificazioni complesse, presenta una tendenza alla migrazione minore rispetto agli altri, le cui strutture risultano essere più semplici.



*Figura 3.10 - Percentuali di migrazione ottenute dalle foglie con formulazione 1 e 2. In rosso è riportato il campione di riferimento contenente solo DUP.*

Per quanto riguarda le formulazioni 1 (**Figura 3.10**), i campioni contenenti i plastificanti n°2 e 4 presentano una percentuale di migrazione inferiore a quella del riferimento contenete solo DUP. Questi plastificanti (2 e 4) sono caratterizzati da una struttura molecolare ramificata e complessa che ostacola la migrazione verso la superficie e la diffusione nel materiale a contatto. Da notare anche che l'uso dei plastificanti n°1 (struttura molecolare lunga e lineare) e n°7 (struttura molecolare caratterizzata da ramificazioni lunghe) ha portato a risultati simili a quelli del riferimento; tutti gli altri mostrano una migrazione elevata, in particolare i campioni 5 e 8 che sono caratterizzati da una struttura molecolare più semplice.

Come mostrato in **Figura 3.10**, l'aggiunta di DUP (formulazioni 2) va a diminuire la migrazione nei campioni che in formulazione 1 avevano valori superiori a quelli del riferimento, mentre peggiora gli altri. Ciò sembra suggerire che non ci sia l'instaurazione di

interazioni tra il DUP e il plastificante in esame: entrambi continuano a migrare in relazione alla quantità presente in ogni campione.

In generale è possibile notare che migrazione e resistenza a freddo, entrambe dipendenti dalla struttura del plastificante, vanno in due direzioni differenti in quanto una bassa migrazione viene data da strutture molecolari più ramificate, mentre una maggiore resistenza al freddo viene favorita da una maggiore lunghezza di catena. Come conferma di ciò si prenda come esempio il plastificante n°4: i campioni contenenti questo plastificante, avente una struttura molecolare molto ramificata, hanno portato a una bassa resistenza al freddo ma anche a una bassa tendenza alla migrazione; lo stesso principio lo si può riscontrare anche nelle foglie con il plastificante n°2, caratterizzato da una struttura ramificata. Nella scelta del plastificante si dovrà quindi mediare per cercare di ottimizzare entrambi i parametri.

### ***3.3.3 Fogging***

Il fogging è l'evaporazione di componenti liquidi derivanti da articoli in PVC, come gli interni per auto, e la loro successiva deposizione all'interno dei finestrini e in particolare sul parabrezza. Per testare questo effetto su una formulazione di PVC, viene eseguito un test di fogging che consiste nel porre un campione circolare di 8 cm di diametro, all'interno di un contenitore di vetro. Questo contenitore viene poi inserito in un bagno termostato a 100°C e coperto con un vetrino sul quale viene appoggiata una piastra mantenuta a 21°C. Il sistema viene lasciato invariato per tre ore. Sul lato inferiore del vetrino si accumulerà un deposito con un tasso che dipende dal tempo trascorso e dalla temperatura del bagno. Questo strato può essere misurato come perdita di lucidità attraverso un gloss-metro, quindi si va a determinare la variazione di riflessione del vetrino e la misura viene effettuata dopo 1 ora dalla fine della prova. La presenza di goccioline piccole ma numerose porta a una grande perdita di lucentezza, mentre singole goccioline di grandi dimensioni danno una falsa impressione di buon comportamento di fogging (appannamento), anche se la quantità depositata può effettivamente essere superiore. A causa di ciò è necessario effettuare anche una determinazione gravimetrica del fogging. Per fare ciò si pone un sottile foglio di alluminio sul bordo del contenitore, poi si appoggia un vetrino su di esso e infine, sopra a tutto, si sistema la piastra mantenuta a 21°C; si lascia così il sistema per 16 ore dopo le quali si misura il peso del foglio di alluminio. In questo modo i componenti volatili condensano sul foglio invece che sul vetrino, e quello che si ottiene è quindi una misura quantitativa derivante dall'aumento di peso del foglio di alluminio ( $G_1 - G_0$ ). I risultati ottenuti sono riassunti nei seguenti grafici

(Figure 3.11 e 3.12). I risultati del fogging riflettometrico sono espressi in Fogging % che corrisponde al rapporto percentuale tra la lucidità finale del vetrino e quella iniziale.

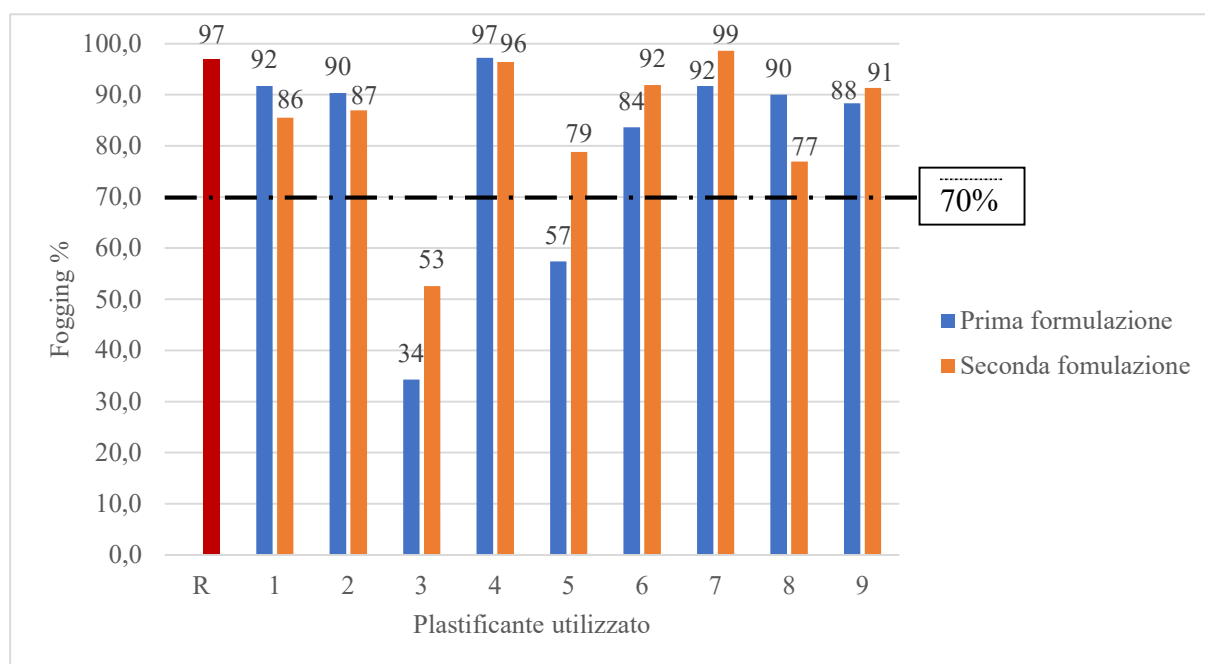


Figura 3.11 - Test di fogging effettuato mediante metodo riflettometrico.

Generalmente nel settore automotive le specifiche prevedono per il fogging misurato mediante riflettometria, valori  $\geq 70\%$  che corrispondono a una perdita di lucidità al massimo del 30%. Variazioni superiori non sono accettabili per l'applicazione in manufatti per gli interni auto. Come mostrato in **Figura 3.11**, questo requisito viene soddisfatto da tutti i campioni testati tranne che dal n°3 e 5 (quest'ultimo solo con la formulazione 1).

Per quanto riguarda il fogging misurato mediante metodo gravimetrico, in questo caso le specifiche prevedono che i valori dell'aumento di peso del foglio di alluminio non superino 1.5mg. Come mostrato in **Figura 3.12**, solo 4 formulazioni (n°1, 2, 4, e 6) soddisfano le richieste e solo le prime due mostrano valori simili a quelli del campione di riferimento contenente solo DUP. In linea generale è possibile notare anche che gli aumenti di peso diminuiscono passando dalla formulazione 1 alla 2, questo accade perché essendo le seconde formulazioni caratterizzate da un taglio al 50% di DUP, nella foglia è presente meno plastificante bio che può evaporare e condensare sul foglio di alluminio.

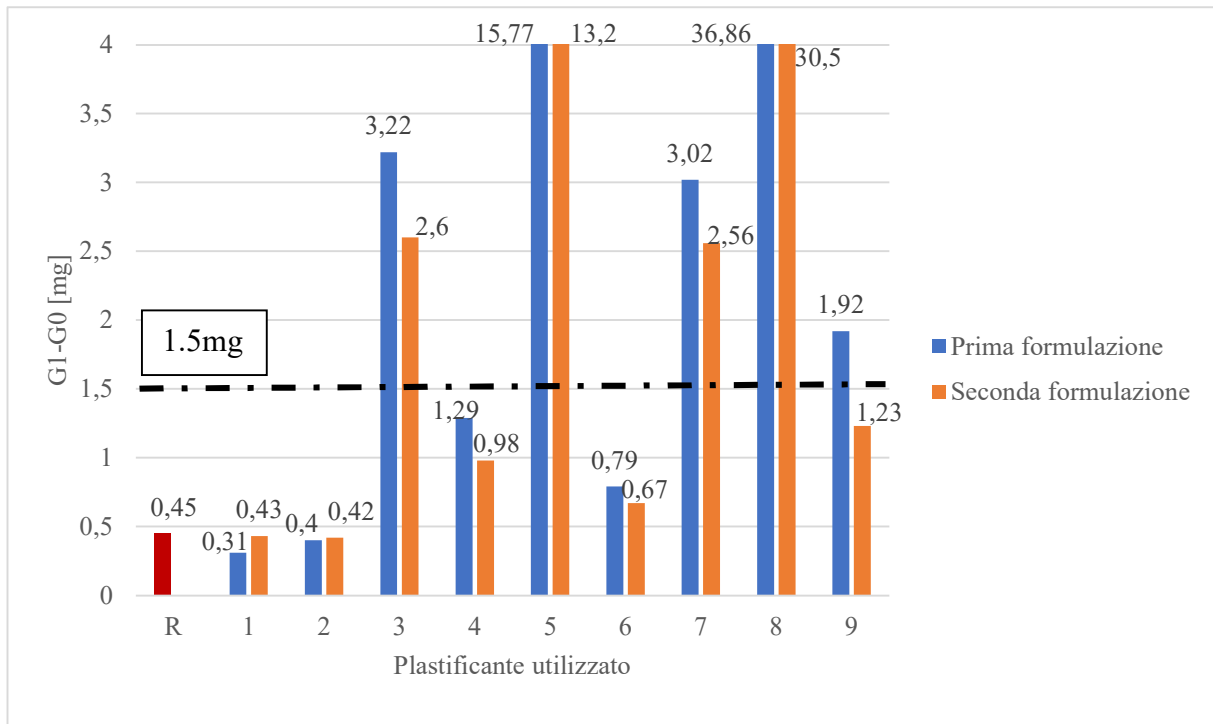


Figura 3.12 - Test di fogging effettuato mediante metodo gravimetrico.

### 3.3.4 Stretch & set

I plastificanti non vengono assorbiti tutti alla stessa maniera all'interno del PVC, e ciò dipende dalla natura chimica del plastificante e da come esso interagisce con le macromolecole di PVC. In base alla quantità di plastificante assorbita dal PVC e dal tipo di interazione presente, il materiale risulterà più rigido oppure più duttile.

Un modo semplice per andare a valutare in maniera indiretta questa caratteristica è quello di determinare l'allungamento percentuale di un provino sottoposto a un carico pari a 5 kg per un tempo di 30 min ("Stretch"): un allungamento maggiore corrisponde a un grado di plastificazione superiore dato dal plastificante. La % "di ritorno" (cioè il "Set" che corrisponde alla capacità di ritorno alla dimensione iniziale del materiale) è stata determinata misurando nuovamente il provino 30 min dopo la rimozione del carico. I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 3.3** e in **Figura 3.13**. Le percentuali di allungamento maggiori, corrispondenti a un potere plastificante superiore, sono state riscontrate nelle foglie in cui sono presenti i plastificanti n°8 e 9 con entrambe le formulazioni (1 e 2). Questo significa che, a parità di quantità di plastificante presente, questi campioni risultano più duttili rispetto al riferimento. Per quanto riguarda gli altri campioni, ad esclusione di quello contenente il plastificante n° 2, l'andamento è leggermente superiore a quello del riferimento.

Tabella 3.3 - Risultati ottenuti dal test Stretch & set sulle foglie con formulazione 1 e 2; R è il riferimento.

Campione	Formulazione 1		Formulazione 2	
	% Allungamento	% "di ritorno"	% Allungamento	% "di ritorno"
<b>R</b>	38,6	3,0	38,6	2,97
<b>1</b>	41,6	3,0	45,5	2,97
<b>2</b>	34,7	3,0	37,6	2,97
<b>3</b>	42,6	3,0	40,6	2,97
<b>4</b>	40,6	3,0	43,6	2,97
<b>5</b>	42,6	3,0	48,5	3,96
<b>6</b>	39,6	2,0	44,6	2,97
<b>7</b>	38,6	3,0	41,6	2,97
<b>8</b>	66,3	5,0	51,5	3,96
<b>9</b>	51,5	3,0	47,5	3,0

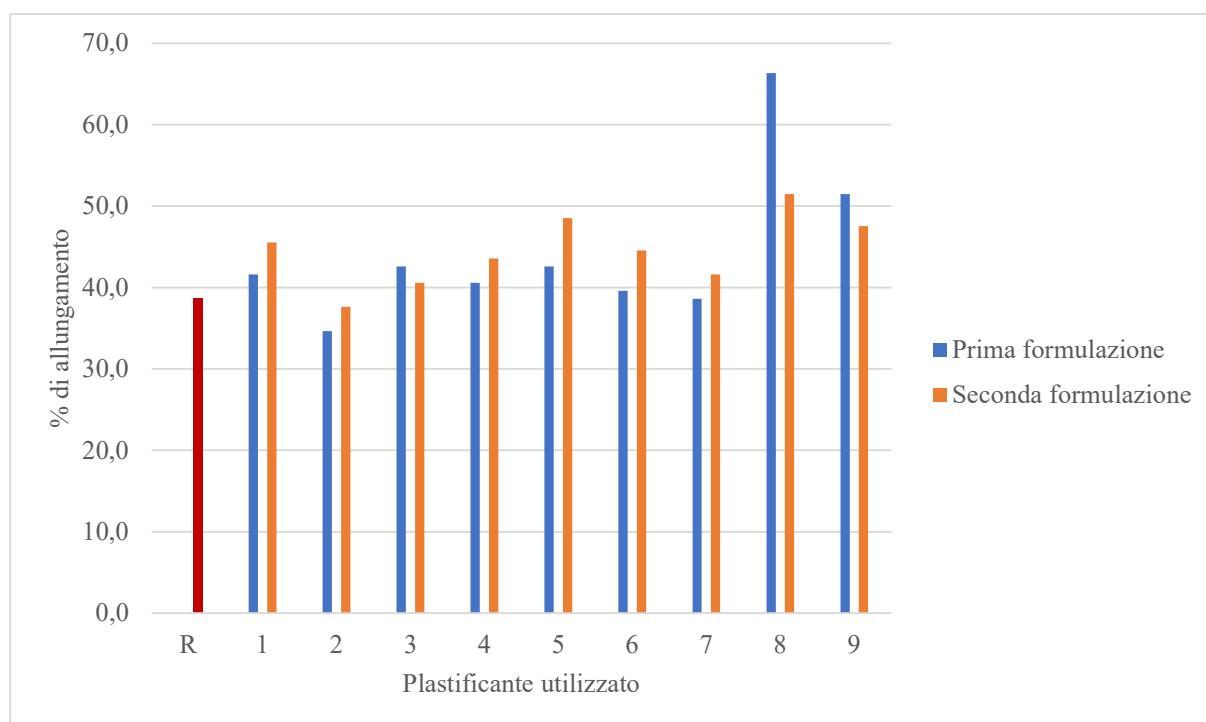


Figura 3.13 – Confronto tra le % di allungamento ottenute durante il test stretch & set dalle foglie con formulazioni 1 e 2; R è il riferimento segnato in rosso e contenente solo DUP.

Se i plastificanti presentano una capacità di plastificazione superiore al riferimento, a parità di quantità presente, significa che per raggiungere lo stesso grado di plastificazione nelle foglie saranno necessarie delle quantità inferiori di plastificante, che potrebbero portare anche a un vantaggio economico.

### **3.3.5 Invecchiamento termico in stufa**

La prova di invecchiamento termico in stufa permette di valutare la degradazione e l'ingiallimento che i materiali subiscono durante il loro ciclo di vita. Attraverso delle condizioni di elevata temperatura, in pochi giorni si possono ottenere risultati che in condizioni d'uso normali si avrebbero dopo anni di utilizzo. Tuttavia, il test è puramente comparativo: non esiste infatti una correlazione esatta tra il tempo di esposizione al calore e il tempo in vita d'uso del materiale. In pratica si sottopongono le foglie a un invecchiamento accelerato che consiste nel porre i campioni di opportune dimensioni in stufa a 100°C per 21 giorni, effettuando dei prelievi periodici. Al termine della prova si va a valutare il grado di ingiallimento dei campioni mediante misure spettrofotometriche. L'indice di giallo di ogni campione viene valutato rispetto al provino non sottoposto a invecchiamento. I risultati ottenuti sono riportati nella **Tabella 3.4** e mostrati in **Figura 3.14** per la formulazione 1 e in **Figura 3.15** per la formulazione 2, dove sono divisi per tipologia di plastificante e per tempo trascorso in stufa.

Nel caso della formulazione 1 (**Figura 3.14**) i campioni che presentano i risultati migliori sono quelli contenenti i plastificanti n°3, 4, 7, e 9, con un indice di giallo simile a quello del riferimento; per questi campioni la degradazione e l'ingiallimento del materiale è in sostanza simile a quello del riferimento. La stessa considerazione può essere fatta sui campioni contenenti i plastificanti n°1, 2 e 6, anche se qui l'indice di giallo risulta essere leggermente superiore rispetto al riferimento. Nei campioni restanti, contenenti i plastificanti n° 5 e 8, sono stati riscontrati degli indici di giallo molto elevati, sinonimo del fatto che la foglia si è degradata e ingiallita molto velocemente; si è inoltre notato un ritiro del campione dovuto alla volatilità del plastificante che ha reso il provino più rigido.

L'aggiunta di DUP (formulazioni 2, **Figura 3.15**) sembra, in linea generale, migliorare l'indice di ingiallimento; in particolare questo effetto si nota nelle foglie contenenti i plastificanti n°1, 2, 5, 6, e 8. Probabilmente questo miglioramento è dato dal fatto che in questi campioni (con formulazione 2) sono presenti minor quantità di plastificante che porta a un alto ingiallimento, a parità di phr totali di plastificante presenti.

Tabella 3.4 - Risultati delle misure allo spettrofotometro UV dei campioni con entrambe le formulazioni (1 e 2) sottoposti all'invecchiamento termico a 100°C per 21gg, i valori riportati sono espressi come variazione dell'indice di giallo. In verde sono evidenziati i risultati positivi, in arancio quelli negativi e in giallo quelli accettabili.

	Tempo									
	1gg	4gg	7gg	11gg	13gg	15gg	18gg	20gg	22gg	
R	2,72	7,08	11,45	14,79	16,41	20,05	21,74	23,24	24,6	<i>Δ</i> indice di giallo
1	4,59	9,6	13,37	19,49	21,54	24,32	28,12	29,99	31,36	
1B	5,53	10,14	12,57	13,59	16,89	20,81	23,23	25,14	26,54	
2	3,68	8,67	12,67	19,89	22,66	24,67	27,54	27,63	29,1	
2B	2	10	12,37	15,3	18,51	20,53	23,16	24,64	26,25	
3	1,56	6,72	9,61	15,52	16,64	19,24	22,6	24,65	26,89	
3B	2,88	9,24	12,4	13	16,23	17,18	20,33	22,55	23,65	
4	10,17	14,93	17,6	22,69	23,04	24,04	25,59	26,86	27,44	
4B	6,55	13,83	15,7	18,3	19,78	21,36	22,33	24,48	24,93	
5	2,9	13,04	24,26	39	43,29	47,94	57,93	60,25	61,68	
5B	4,84	13,55	16,66	19,52	23,59	24,51	27,79	31,38	31,57	
6	4,74	11,51	15	18,53	21,01	23,77	24,68	26,68	33,46	
6B	4,68	10,83	13,74	15,75	18,16	20,45	21,69	23,79	24,73	
7	4,43	10,12	13,84	16,95	19,76	21,08	22,71	23,85	24,89	
7B	4,33	12,01	12,74	13,91	16,73	18,08	21,03	21,79	22,27	
8	6,29	15	21,74	28,71	32,55	34,99	37,76	39,35	42,81	
8B	3,44	13,58	15,33	17,64	20,51	21,92	25,12	27,93	29,58	
9	2,53	7,63	11,78	14,87	17,28	19,36	21,47	23	25,09	
9B	2,49	7,75	11,45	12,36	15,06	18,13	18,17	20,43	23,04	



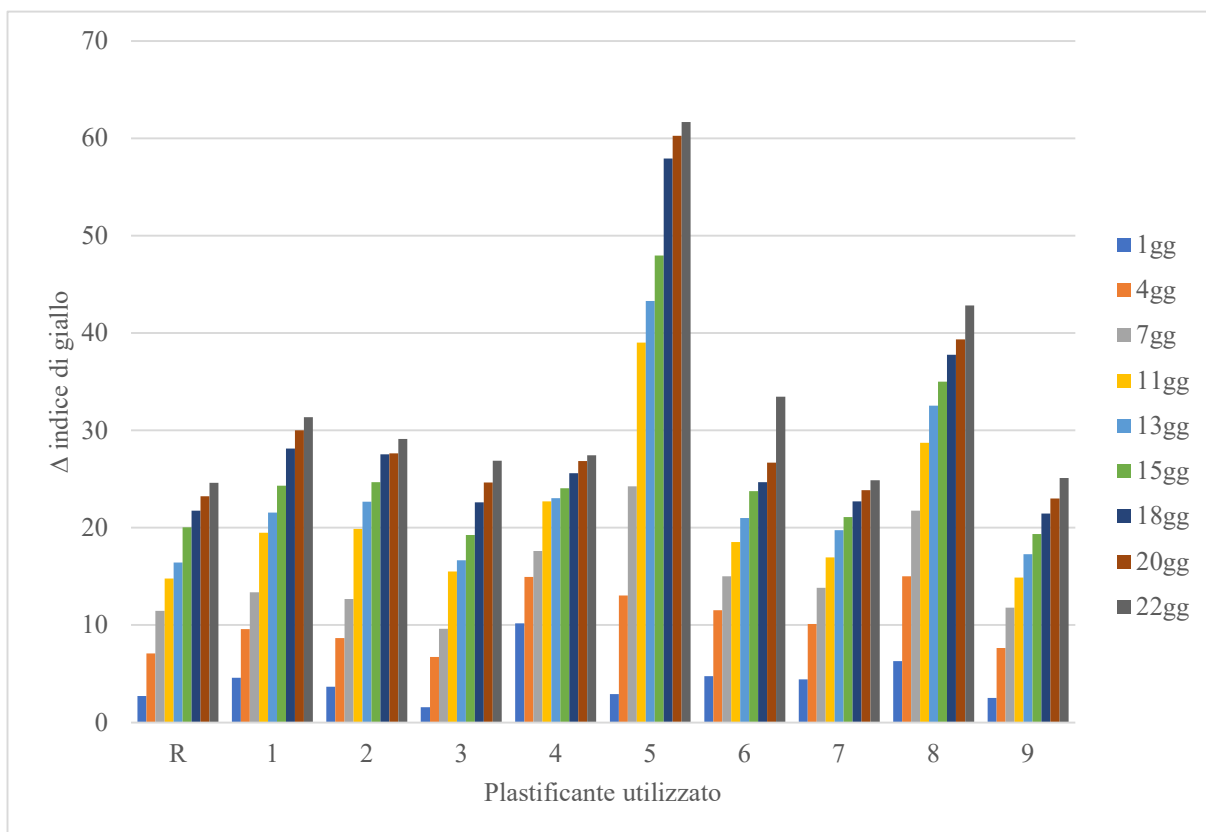


Figura 3.14 – Indici di giallo ottenuti dai campioni con formulazione 1, R è il riferimento.

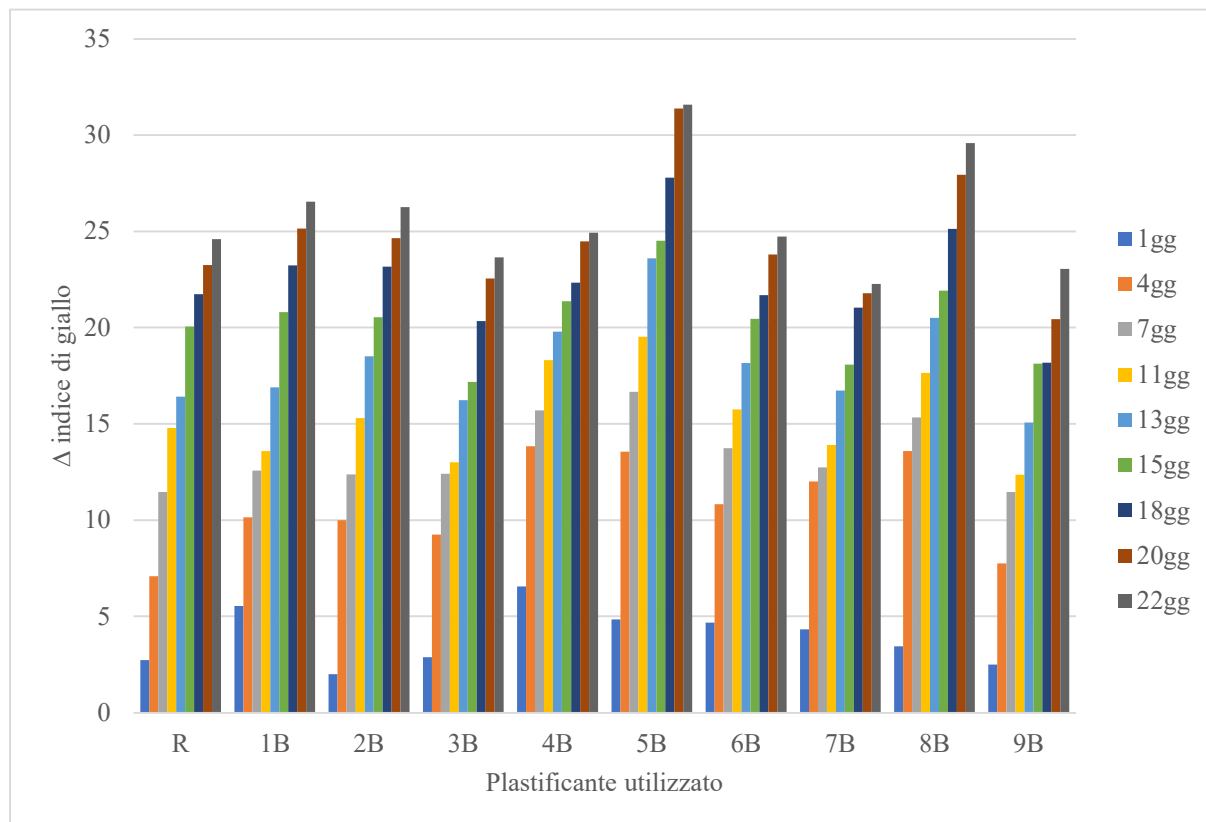


Figura 3.15 – Indici di giallo ottenuti dai campioni con formulazione 2, R è il riferimento.

A titolo esemplificativo si riportano le immagini di alcuni campioni in prima formulazione (Figura 3.16).

Tempo →	Tal quale	1g	4gg	7gg	11 10gg
L11 (RIF.)					
1					
2					
3					
4					

Tempo →	13 12gg	15 14gg	18 17gg	20 19gg	22 21gg
L11 (RIF.)					
1					
2					
3					
4					

Figura 3.16 – Campioni in formulazione 1 sottoposti a invecchiamento termico in stufa.

### 3.3.6 Stabilità termica

Il comportamento dei plastificanti al calore dipende dalla struttura chimica del plastificante, ma anche dal tipo di stabilizzante termico presente che però in questo caso è costante per tutti i campioni in esame e quindi non è da considerare. Una procedura ben conosciuta per testare l'efficacia degli stabilizzanti termici è quella di valutare il cambiamento di colore (*ingiallimento*) delle foglie sottoposte a temperature costanti e in funzione del tempo.

La stabilità termica dei campioni in esame viene valutata ponendo i campioni di opportune dimensioni (20x250 mm) in un forno Mathis a 200°C. In specifico, dopo aver tagliato i campioni, questi vengono sistemati su degli appositi supporti e sistemati poi all'interno del

forno su un carrello mobile ad espulsione. Ogni 2 minuti il carrello si muove di 15 mm verso l'esterno: in questo modo è possibile valutare come le varie foglie in esame reagiscono al calore nel tempo. La valutazione della resistenza al calore si determina effettuando delle misure spettrofotometriche dell'indice di giallo, cioè si misura la variazione di colore in vari punti lungo il provino e lo si confronta con quello non sottoposto al calore. In questo modo è possibile valutare la capacità dei campioni di sopportare le alte temperature, tipicamente usate in fase di processo. Se il materiale presenta un ingiallimento precoce ed intenso o addirittura si annerisce, significa che si è degradato e questo compromette anche le proprietà estetiche finali.

A titolo esemplificativo si riporta di seguito l'immagine di alcuni campioni testati (**Figura 3.17**).



*Figura 3.17 – Campioni sottoposti al test di stabilità termica.*

Nella **Tabella 3.5** sono riportati i valori delle letture allo spettrofotometro UV effettuate sui campioni ed espresse come variazione dell'indice di giallo. In **Figura 3.18** sono graficati i valori della variazione dell'indice di giallo in relazione al tempo e al tipo di plastificante utilizzato.

I campioni costituiti dai plastificanti n°5 (5 e 5B) e 9 (9 e 9B) hanno subito una degradazione maggiore rispetto a tutti gli altri campioni e al riferimento. È da notare anche che le foglie contenenti il plastificante n°4 (4 e 4B) hanno mostrato variazioni dell'indice di giallo molto basse, anche rispetto al riferimento. Ciò è dovuto al fatto che questo plastificante è costituito da olio di soia epossidato (definito anche ESBO) che viene industrialmente utilizzato come stabilizzante termico. In tutti gli altri casi, l'andamento della variazione dell'indice di giallo è simile.

Tabella 3.5 - Risultati relativi al test di stabilità termica effettuato sui campioni in formulazione 1 e 2, i valori delle letture allo spettrofotometro sono espressi come variazione dell'indice di giallo. In verde sono evidenziati i risultati positivi, in arancio quelli negativi e in giallo quelli accettabili.

Campione	Delta indice di giallo			
	8 min	16 min	24 min	32 min
<b>R</b>	16	59	94	118
<b>1</b>	23	74	100	126
<b>1B</b>	25	62	92	112
<b>2</b>	20	69	102	128
<b>2B</b>	23	68	101	122
<b>3</b>	20	70	102	127
<b>3B</b>	19	60	92	112
<b>4</b>	23	47	62	79
<b>4B</b>	18	54	71	84
<b>5</b>	27	83	122	155
<b>5B</b>	23	76	107	133
<b>6</b>	27	70	97	120
<b>6B</b>	24	72	103	124
<b>7</b>	19	63	99	119
<b>7B</b>	22	71	103	120
<b>8</b>	19	49	73	91
<b>8B</b>	23	64	90	117
<b>9</b>	30	82	129	159
<b>9B</b>	36	75	103	134

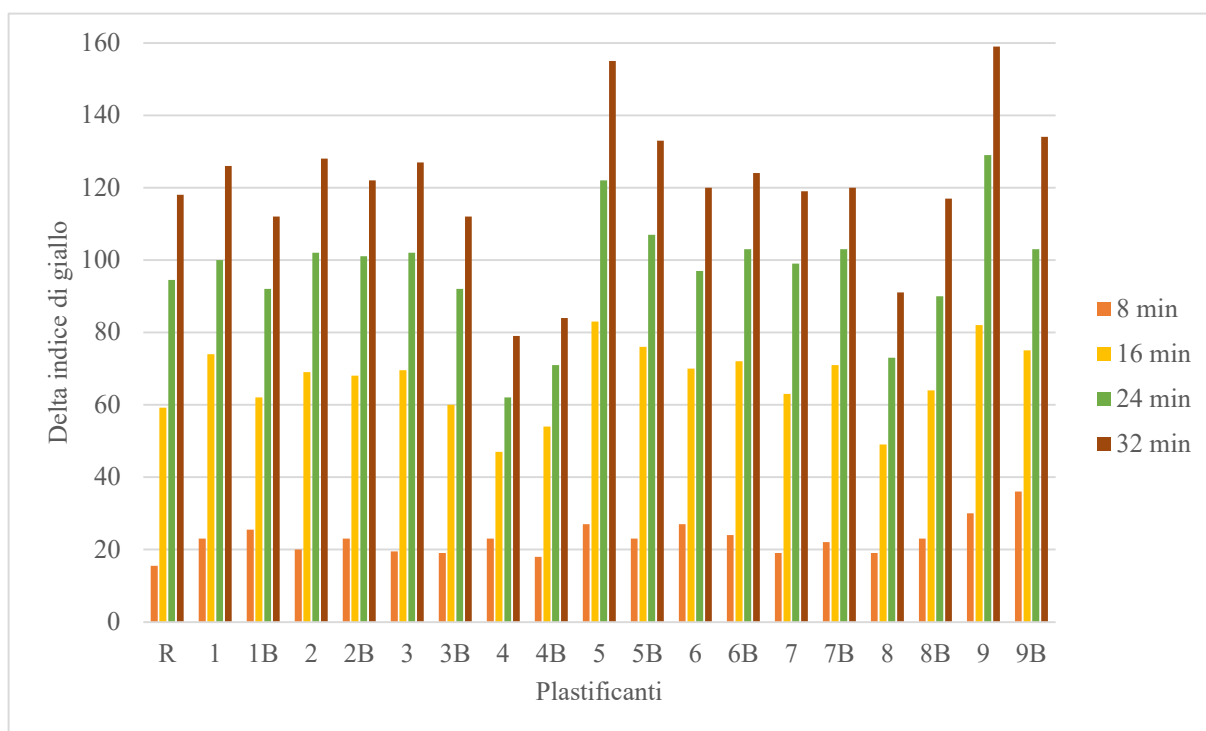


Figura 3.18 – Stabilità termica dei campioni in entrambe le formulazioni (1 e 2).

### 3.3.7 Valutazione complessiva dei plastificanti

Al fine di valutare in maniera complessiva tutti i plastificanti di origine rinnovabile investigati, è stata costruita una tabella riassuntiva (**Tabella 3.6**). Nella scala di valutazione la dicitura “--” indica un risultato molto negativo, la dicitura “++” indica un risultato molto positivo e lo zero indica che il risultato ottenuto è uguale a quello del riferimento: sommando tutte le valutazioni è stato possibile effettuare il confronto e determinare i plastificanti con le prestazioni migliori o simili al riferimento.

Come mostrato in **Tabella 3.6**, fra tutti i plastificanti di origine rinnovabile testati, quelli che hanno mostrato le prestazioni migliori sono i plastificanti n°1, 2, 4 e 7. È necessario però notare che solo i plastificanti n°1 e 2 garantiscono buone prestazioni in tutti i test.

Tabella 3.6 - Valutazione complessiva dei plastificanti analizzati. In verde sono evidenziati i risultati positivi, in giallo quelli accettabili e in arancio quelli negativi.

PLASTIFICANTE	Fogging riflettometrico	Fogging gravimetrico	Migrazione	Resistenza a freddo		Invecchiamento termico	Stabilità termica	TOTALE
				-10°C	-20°C			
1	0/-	+	0/+	0	0/-	0/-	0	0
1B	0/-	0/+	0	0/-	0	0	0	-0.5
2	0/-	0/+	++	0/-	-	0/-	0	0
2B	0/-	0/+	+	0/-	0/+	0	0	+1
3	--	--	-	0	0/-	0	0	-5.5
3B	--	--	0	0	0/+	0	0	-3.5
4	0	-	++	--	-	0	+	-1
4B	0	-	+	--	0/-	0	+	-1.5
5	--	--	--	0	0	--	--	-10
5B	-	--	--	0	0/+	0/-	-	-6
6	-	-	-	0/-	0	-	0	-4.5
6B	0/-	0/-	0	0/-	0	0	0	-1.5
7	0/-	--	0	0/-	+	0	0	-2
7B	0/+	--	0	0/-	+	0	0	-1
8	0/-	--	--	0	+	--	0/+	-5
8B	-	--	-	0/-	+	0/-	0	-4
9	0/-	-	-	0	0	0	--	-4.5
9B	0/-	0/-	0/-	0/-	0	0	-	-3

Il plastificante n°7 è stato escluso dalle valutazioni successive nonostante abbia portato a dei risultati accettabili; questa scelta è stata effettuata sulla base di due principali motivazioni:

- 1) Durante i test questo plastificante presentava un forte odore sgradevole, chiaramente percepibile rispetto agli altri plastificanti investigati e al riferimento, che lo rende inutilizzabile per la produzione di finte pelli. Nell'ottica della nuova concezione dell'automobile del futuro, che sia sicura sia dal punto di vista della sicurezza (in caso di incidenti e durante il normale utilizzo) sia dal punto di vista ambientale, il tema dell'odore (e di conseguenza delle emissioni) è in assoluto quello più discusso e materia di aggiornamento continuo delle specifiche automobilistiche. La richiesta è di avere un interno auto con odori non fastidiosi o almeno poco percepibili, operante in condizioni di basso ricircolo d'aria e temperature elevate. Per questo motivo il primo parametro di valutazione, e in alcuni casi di scarto, dei prodotti è legato al superamento di questo requisito.
- 2) Nel fogging gravimetrico sono stati ottenuti dei valori elevati in termini di aumento di peso del foglio di alluminio; questi valori sono indici del fatto che una buona parte del plastificante è evaporato dalla foglia sottoposta al test e si è depositato sul foglio di alluminio. Come conferma di questo effetto, durante l'invecchiamento termico in stufa, si è notato che questo plastificante è essudato dal materiale, formando una patina oleosa sulla superficie del campione.

Le formulazioni contenenti il plastificante n°4, invece, oltre a mostrare una viscosità iniziale del plastisol troppo elevata che potrebbe portare a delle difficoltà durante la fase di spalmatura, hanno mostrato problemi nei test di invecchiamento termico e scarsa resistenza a freddo. Per quanto riguarda l'invecchiamento termico, è da tenere in considerazione che i campioni contenenti questo plastificante risultavano avere un punto di giallo più alto, rispetto al riferimento, già prima di eseguire il trattamento; mentre la bassa resistenza a freddo di questa molecola deriva dalla sua struttura stericamente ingombrante (olio di soia epossidato). Per non scartare il plastificante n°4 è stato deciso di effettuare un'ulteriore prova modificando la formulazione da utilizzare: è stato preparato un plastisol inserendo un taglio al 20% con il plastificante diottilsebacato (definito anche DOS e riportato in **Figura 3.19**), con l'obiettivo di migliorare la resistenza a freddo (in quanto il DOS è caratterizzato da una molecola con una struttura poco ramificata e con un basso ingombro sterico che influisce positivamente sulla resistenza a freddo) e abbassare la viscosità del plastisol (anche se potrebbe esserci un contro perché, essendo il DOS caratterizzato da una struttura molecolare piccola, questa potrebbe

andare ad aumentare la percentuale di migrazione). Nella **Tabella 3.7** si riporta la nuova formulazione utilizzata.

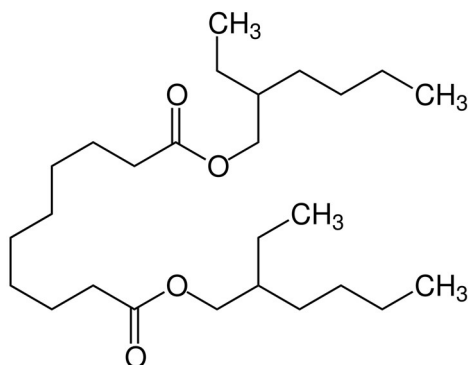


Figura 3.19 – Struttura del DOS.

Tabella 3.7 - Formulazione del plastisol utilizzato per la prova sul plastificante n°4.

Componente	Quantità [phr]
PVC	100
Plastificante n°4	60
DOS	15
Stabilizzante	5

Una volta preparato il plastisol, è stata testata la viscosità in funzione della velocità e come si può notare dalla **Figura 3.20**, la curva del plastificante n°4 in taglio al 20% col DOS si avvicina molto a quella del riferimento, portando a un miglioramento rispetto alle formulazioni precedentemente testate.

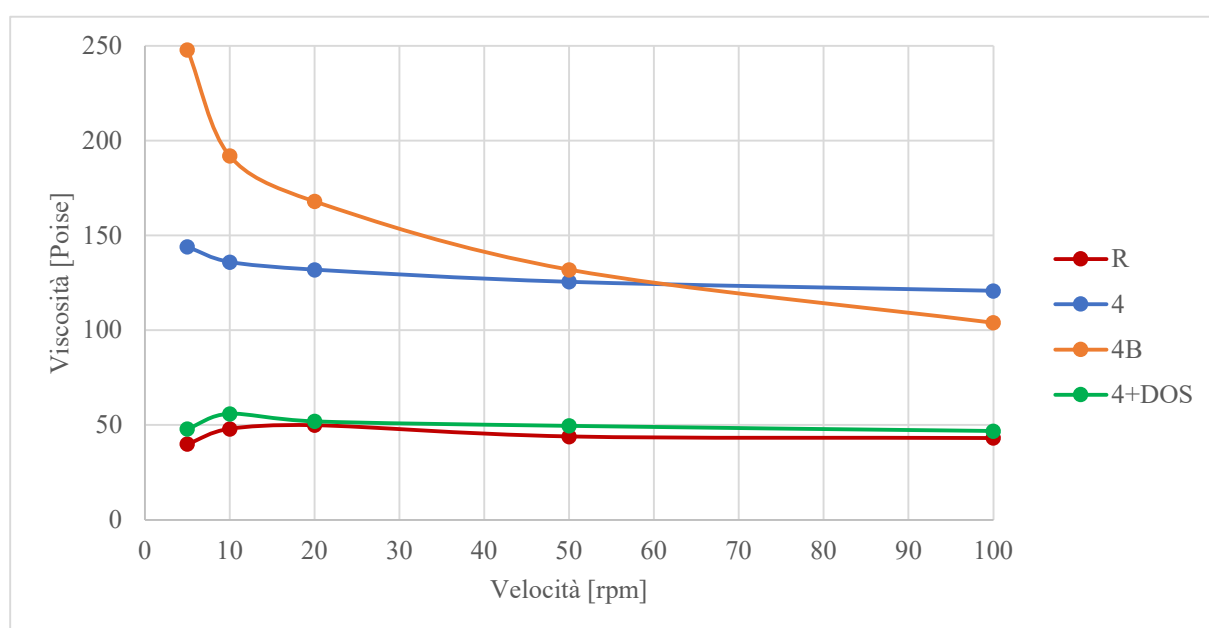


Figura 3.20 - Viscosità del plastisol in funzione della velocità relativo alla prova eseguita sul plastificante n°4.



A questo punto sono state formate le foglie di PVC che sono state successivamente sottoposte ai seguenti test (già visti in precedenza):

- Migrazione (**Figura 3.21**)
- Resistenza a freddo (**Figura 3.22**)
- Fogging riflettometrico (**Figura 3.23**)
- Stabilità termica (**Figura 3.24**)
- Invecchiamento termico in stufa (**Figura 3.25**)

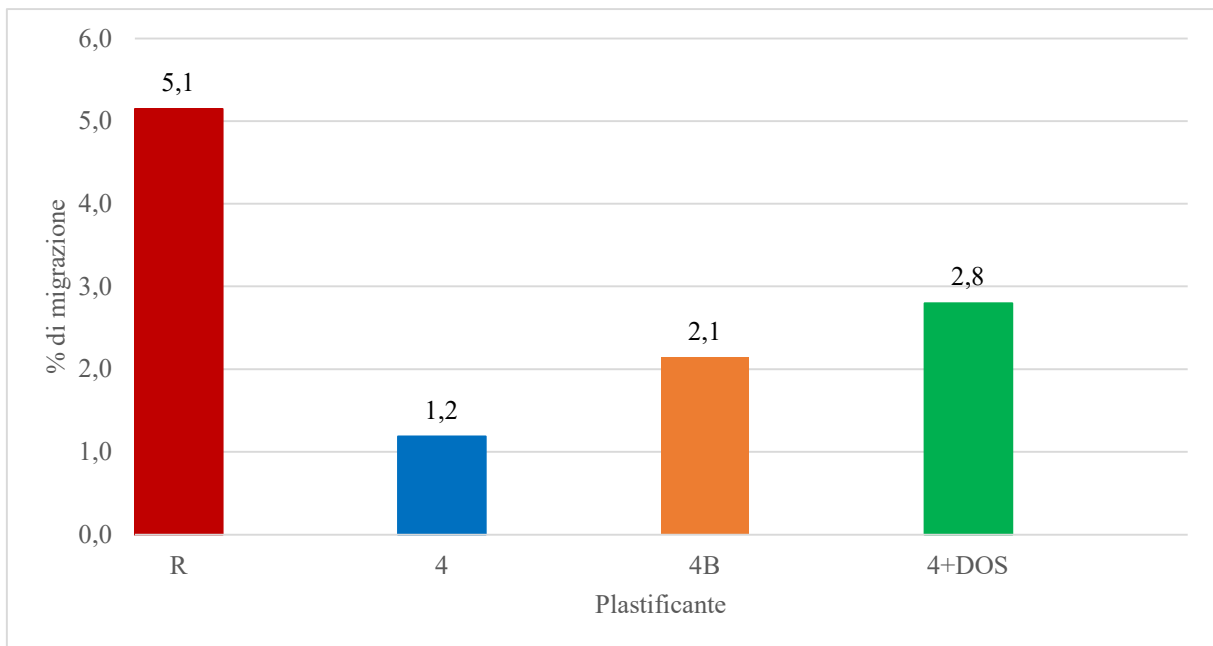


Figura 3.21 - Confronto tra le % di migrazione, R in rosso è il riferimento.

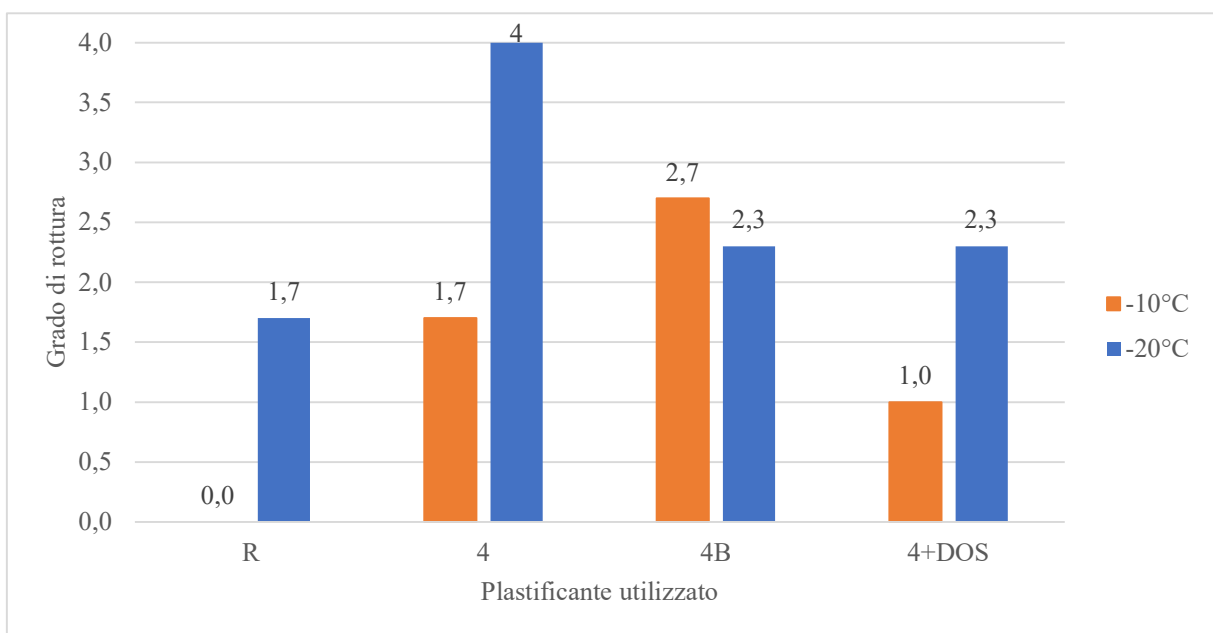


Figura 3.22 – Gradi di rottura ottenuti dal test di resistenza a freddo, R è il riferimento.

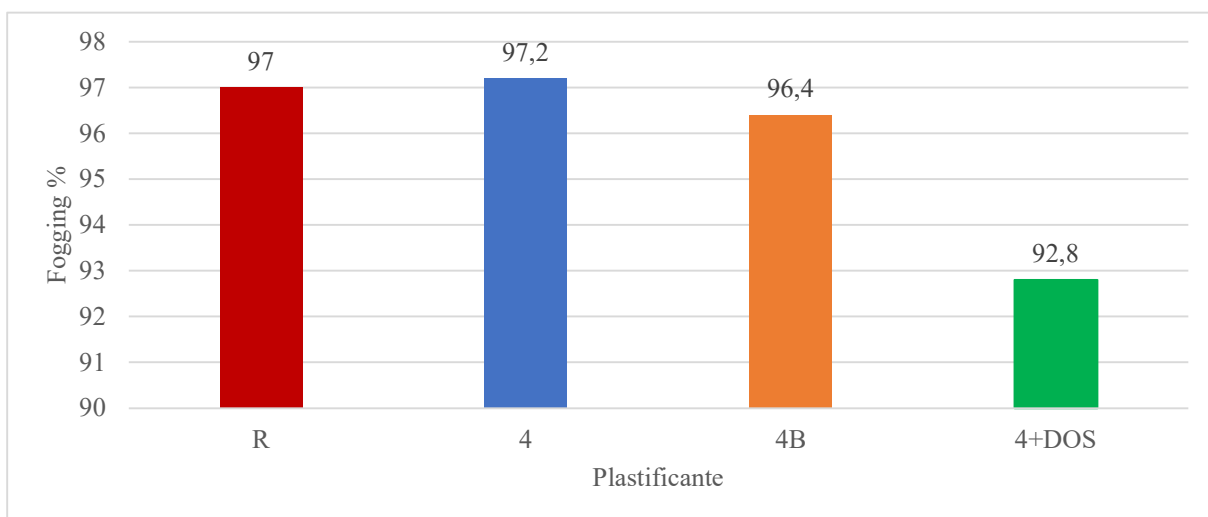


Figura 3.23 - Risultati relativi al fogging riflettometrico, R in rosso è il riferimento.

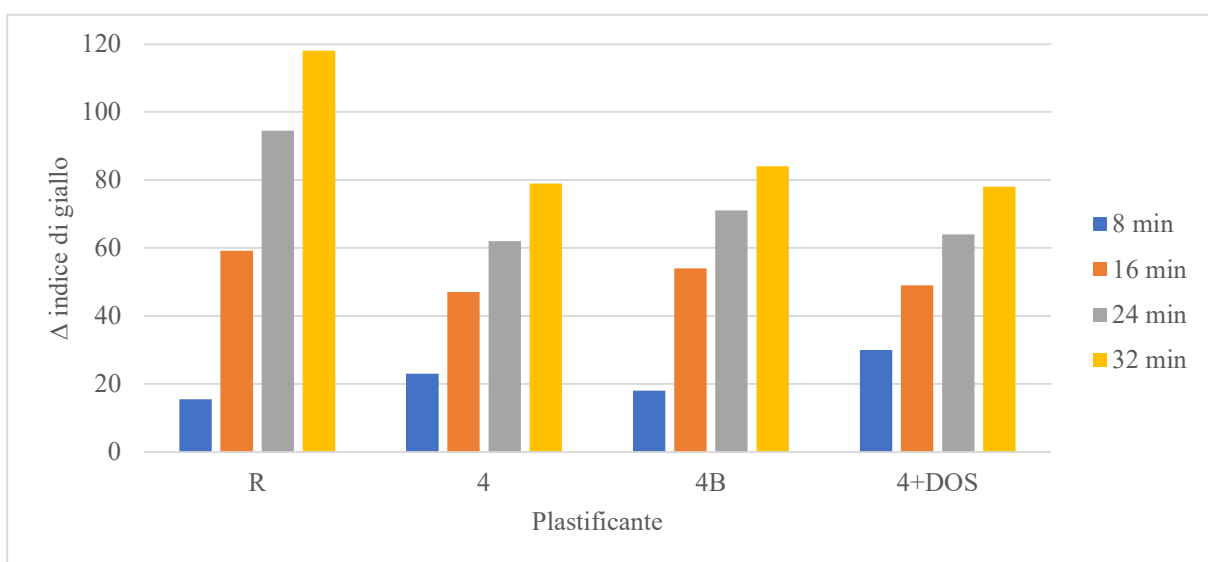


Figura 3.24 – Variazione dell'indice di giallo ottenuto con la stabilità termica.

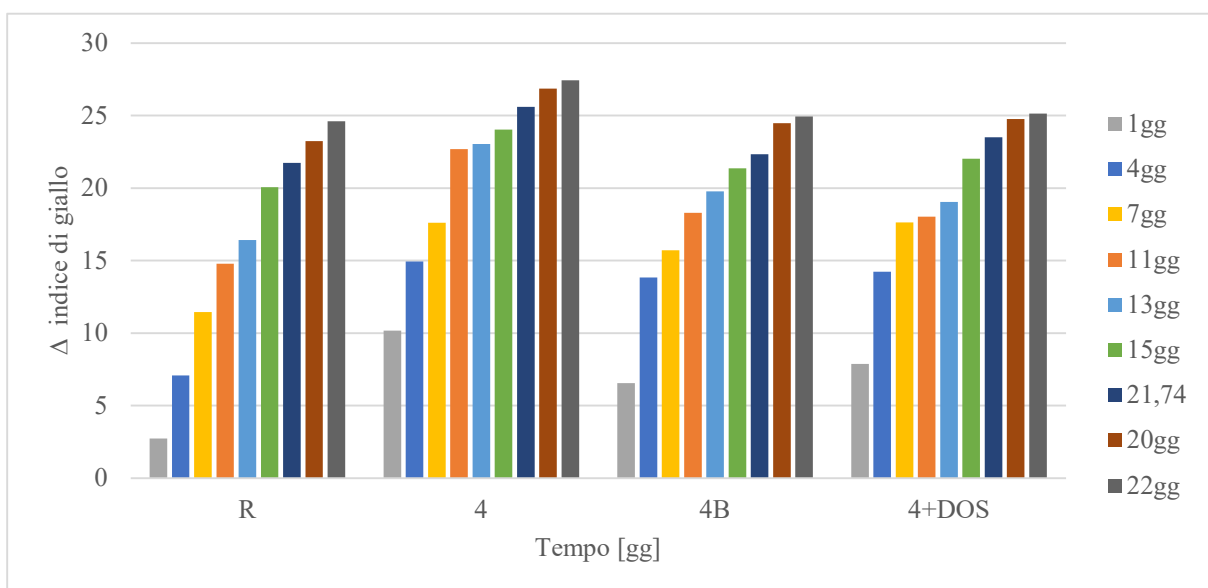


Figura 3.25 – Variazione dell'indice di giallo ottenuto con l'invecchiamento termico in stufa.

Dai precedenti grafici è possibile notare che, come ci si aspettava, i nuovi campioni presentano un minor grado di rottura rispetto a quelli precedenti (4 e 4B) e una percentuale di migrazione leggermente superiore, ma comunque più bassa in confronto al riferimento. L'andamento dei risultati in tutti gli altri test, ad esclusione del fogging riflettometrico dove il nuovo campione ha riportato una percentuale di fogging leggermente inferiore, ha mostrato un andamento simile in tutti i campioni (4, 4B e 4+DOS).

In conclusione, grazie al confronto dei dati ottenuti in precedenza con quelli riscontrati dai test eseguiti sulle foglie costituite dal plastificante n°4 in taglio col DOS, è possibile affermare che i campioni caratterizzati dalla nuova formulazione hanno portato, in linea di massima, a dei risultati migliori rispetto a quelli visti in precedenza (campioni 4 e 4B) e per questo motivo si è deciso di utilizzare anche questo tipo di plastificante per le valutazioni successive.

### 3.4 ARTICOLO COMPLETO: FINTA PELLE IN PVC

Come è stato già descritto in precedenza, una finta pelle in PVC presenta una struttura complessa caratterizzata da più strati sovrapposti di materiale plastificato e da un tessuto di supporto. Dopo una prima valutazione dei plastificanti derivanti da fonte rinnovabile, la fase successiva ha come obiettivo quello di testare i plastificanti precedentemente selezionati (plastificanti n° 1, 2 e 4) su di un articolo completo caratterizzato da un peso complessivo di 890g/m<sup>2</sup> e da uno spessore di 1.30mm. Per i plastificanti n°1 e 2 sono state preparate due tipologie diverse di articolo completo, una in cui si è utilizzato unicamente il plastificante in esame (definita *formulazione 1*) e una in cui il plastificante è stato utilizzato in taglio al 50% con quello standard (definita *formulazione 2*). Inoltre, ciascuna tipologia di articolo completo è stata realizzata sia nella colorazione nera sia in quella chiara. Per quanto riguarda il plastificante n°4, questo è stato utilizzato unicamente nella formulazione in taglio al 20% con il DOS, ottenendo degli articoli nelle colorazioni nera e chiara. Le finte pelli così preparate sono caratterizzate dai seguenti strati e dai corrispettivi pesi:

- Strato compatto: 280 g/m<sup>2</sup>
- Strato espanso: 350 g/m<sup>2</sup>
- Ancoraggio: 120 g/m<sup>2</sup>
- Tessuto: 140 g/m<sup>2</sup>

Per ogni formulazione di finta pelle è stata mantenuta costante la composizione dello strato adesivo, mentre le composizioni dei plastisol per gli strati compatto ed espanso sono riportate in **Tabella 3.8**. Come si può notare, in questo caso i plastificanti standard che sono stati utilizzati sono il DUP (diundecilftalato) per lo strato compatto, e lo ftalato di isodecile (DIDP) per lo strato espanso (**Figura 3.26**). L'agente espandente utilizzato è la miscela bicarbonato/acido citrico in quantità di 12 phr, mentre l'agente antifiamma inserito nella formulazione dello strato espanso è il triossido di antimonio (3phr).

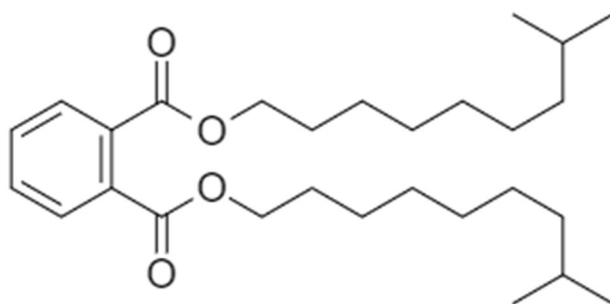


Figura 3.26 - Struttura molecolare del DIDP.

Tabella 3.8 - Formulazioni dei plastisol che caratterizzano gli strati compatto ed espanso degli articoli completi. I componenti che vengono variati in ogni formulazione sono evidenziati in giallo.

Tipologia di articolo	Strato	Componenti	Quantità [phr]
<b>Formulazione 1</b>	Compatto	PVC	100
		Plastificante Bio	78
		Stabilizzante	6 (per il nero) 7 (per il chiaro)
	Espanso	PVC	100
		Plastificante Bio	80
		Stabilizzante	7
<b>Formulazione 2</b>	Compatto	PVC	100
		Plastificante Bio	39
		DUP	39
		Stabilizzante	6 (per il nero) 7 (per il chiaro)
	Espanso	PVC	100
		Plastificante Bio	40
		DIDP	40
		Stabilizzante	7
<b>Formulazione utilizzata per il plastificante n°4</b>	Compatto	PVC	100
		Plastificante n°4	62.4
		DOS	15.6
		Stabilizzante	6 (per il nero) 7 (per il chiaro)
	Espanso	PVC	100
		Plastificante n°4	64
		DOS	16
		Stabilizzante	7

In **Tabella 3.9** si riportano invece le formulazioni dei plastisol per i campioni che saranno presi come riferimento nei successivi test, in modo da poter valutare le prestazioni ottenute dai plastificanti di origine rinnovabile. Gli articoli sono stati preparati applicando le due colorazioni precedenti, nera e chiara.

*Tabella 3.9 - Composizioni dei plastisol per gli strati compatto ed espanso costituenti i campioni di riferimento; in giallo sono evidenziati i plastificanti utilizzati.*

<b>Strato</b>	<b>Componente</b>	<b>Quantità</b>
<b>Compatto</b>	PVC	100
	DIDP	53
	L11	25
	Stabilizzante	6 (per il nero) 7 (per il chiaro)
<b>Espanso</b>	PVC	100
	DIDP	80
	Stabilizzante	7

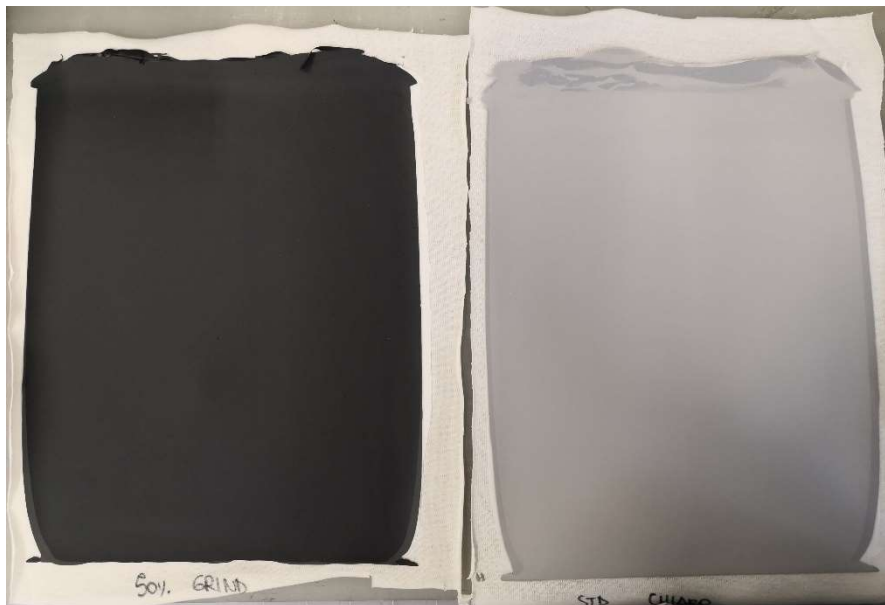
Anche nei campioni di riferimento sono stati usati 12phr della miscela bicarbonato/acido citrico come agente espandente, e 3phr di triossido di antimonio come ritardante di fiamma nello strato espanso. Per quanto riguarda l'ancoraggio, si è utilizzata la stessa formulazione applicata ai campioni in esame.

Le condizioni di processo impiegate per la spalmatura in forno dell'articolo completo comprendono 3 passaggi in forno Mathis a 200°C, con tempi differenti in base allo strato spalmato:

- 21s per lo strato compatto (durante questo tempo avviene la pregelificazione del materiale).
- 52s per lo strato espanso (in questo tempo si ha la gelificazione dello strato compatto e di quello espanso con l'espansione del materiale).
- 43s per lo strato adesivo sul quale viene fatto aderire il tessuto (qui si ha la gelificazione dell'ancoraggio con conseguente adesione del materiale al tessuto di supporto).

I campioni ottenuti (**Figura 3.27**) sono stati poi stampati (utilizzando una lacca a base poliuretana), goffrati e testati seguendo una precisa specifica richiesta da una casa madre automobilistica la quale prevede che, per le finte pelli utilizzate come rivestimento per aree di seduta e schienale con finitura resistente all'abrasione, vengano effettuati i seguenti test:

- Resistenza a freddo
- Test dell'odore
- Invecchiamento in stufa
- Prove di flessione
- Prove di adesione
- Resistenza all'abrasione
- Resistenza all'invecchiamento fotodegradativo
- Valutazione della migrazione: fogging riflettometrico e gravimetrico
- Resistenza alla fiamma
- Resistenza allo sfregamento con etanolo
- Valutazione economica



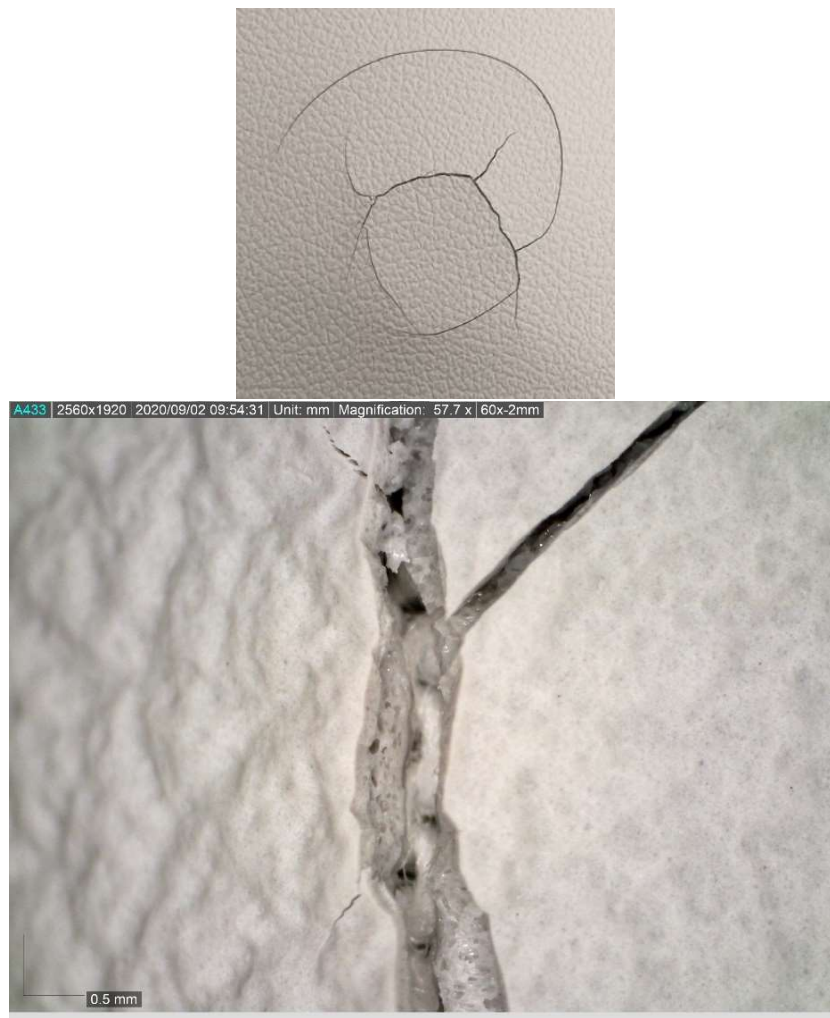
*Figura 3.27 - Campioni ottenuti attraverso il processo di spalmatura.*

Prima di eseguire i test, i campioni sono stati posti in stufa a 70°C per due giorni allo scopo di portare a compimento la reticolazione della lacca che non ha la funzione di indurire il materiale, che deve rimanere morbido al tatto, ma serve per garantire la massima performance dello strato superficiale e soprattutto per proteggerlo dai solventi (come l'etanolo) compensando la bassa resistenza data dalla natura alifatica del poliuretano. Dato che il

processo di reticolazione impiegherebbe molto tempo per essere completo, si va a velocizzare questa fase ponendo i campioni in stufa.

### **3.4.1 Resistenza a freddo**

Al fine di valutare la resistenza a freddo dei campioni, questi sono stati sottoposti a due test differenti: il primo consiste in una prova di flessione alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  ed è lo stesso test visto in precedenza per le prove sulle foglie (sono stati utilizzati gli stessi parametri di esecuzione, 10'000 cicli con un condizionamento di 2h, e lo stesso metodo di valutazione). L'altro è un test di impatto con una palla metallica eseguito a  $-30^{\circ}\text{C}$ , applicando un condizionamento di 5h. La palla viene fatta cadere sul campione da un'altezza di 230 mm utilizzando un'apposita apparecchiatura. Anche in questo caso la valutazione del campione è di tipo visivo, quindi si va a valutare la presenza di eventuali rotture sul campione. In **Figura 3.28** viene riportato un esempio di risultato negativo ottenuto in seguito al test di impatto: come si può notare il materiale presenta delle rotture fino ad arrivare al tessuto.

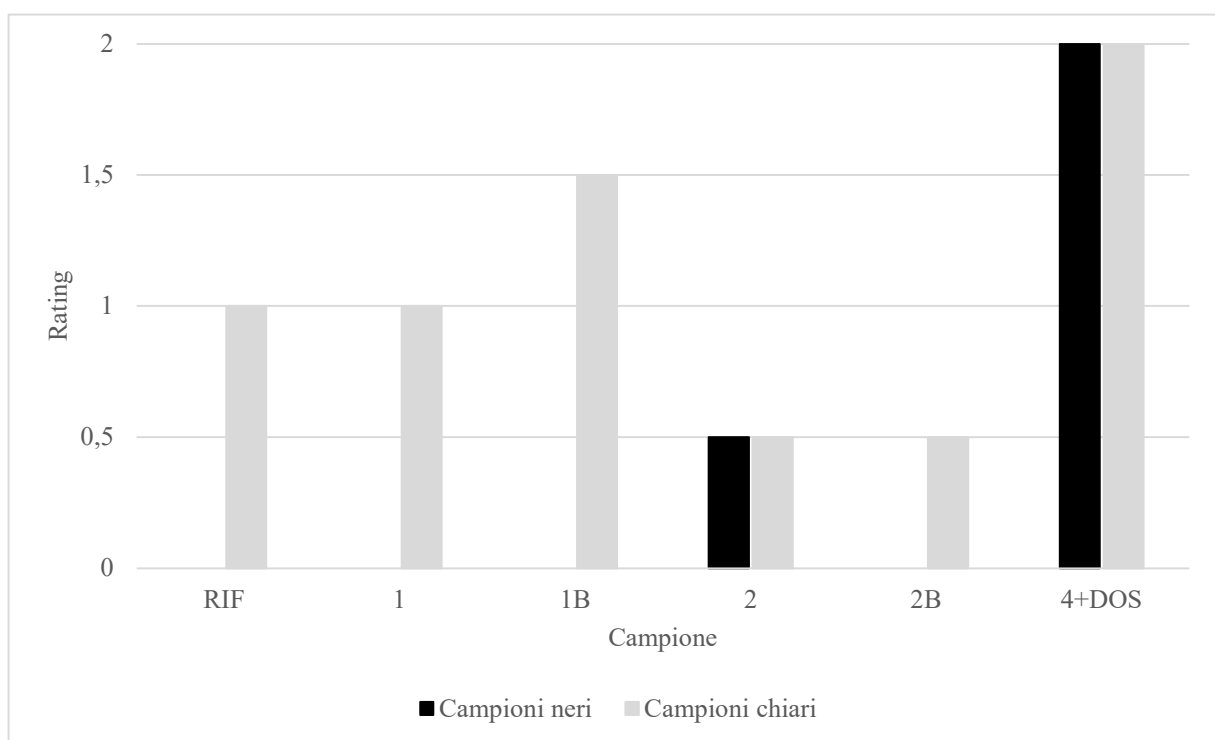


*Figura 3.28 - Campione con rotture profonde dovute al test d'impatto.*



Per quanto riguarda i test d'impatto con la palla metallica, tutti i campioni hanno mostrato una buona resistenza: ad esclusione del campione chiaro contenente il plastificante n°4 in taglio col DOS che ha riportato delle fratture evidenti fino al tessuto (**Figura 3.28**), tutti i campioni restanti non hanno riportato alcuna lesione e nessun segno evidente.

In **Figura 3.29** sono riportati i risultati ottenuti dalle prove di flessione condotte a  $-20^{\circ}\text{C}$ ; i campioni sono stati suddivisi secondo la colorazione. Dal grafico è possibile osservare che, in linea generale, il grado di rottura aumenta passando dalla colorazione nera a quella chiara: tutti i campioni con colorazione chiara hanno riportato delle piccole rotture superficiali nello strato compatto. Ciò può essere dovuto alla presenza di ossido di titanio all'interno delle formulazioni di colore chiaro, il quale tende ad irrigidire il materiale. Da notare anche che nei campioni contenenti il plastificante n°4+DOS (in entrambe le colorazioni) è stata riscontrata una fragilità alle basse temperature superiore rispetto a tutti gli altri provini, delineata dalla presenza di rotture più profonde nello strato compatto fino ad arrivare allo strato espanso (**Figura 3.30**). Questa è un'ulteriore conferma del fatto che questo plastificante, anche se in taglio con un altro plastificante che dovrebbe migliorare questo aspetto, non è adatto per applicazioni alle basse temperature.



*Figura 3.29 - Prove di flessione a freddo eseguite a  $-20^{\circ}\text{C}$  e applicando 10'000 cicli.*



Figura 3.30 - Rottura dello strato compatto sul campione contenente il plastificante n°4+DOS.

### 3.4.2 Odore

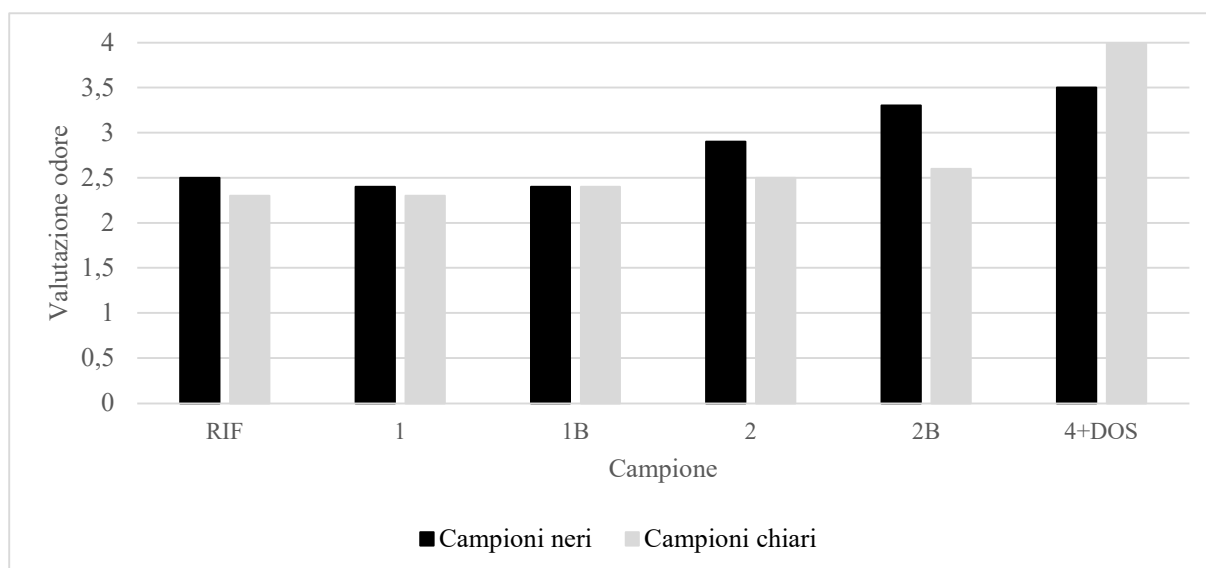
Quando si sceglie un plastificante è importante valutare anche la presenza di odori sgradevoli, soprattutto nel caso delle applicazioni nel settore automobilistico dove l'abitacolo può essere sottoposto a un eccessivo riscaldamento (come in estate) che potrebbe portare allo sviluppo di odori da parte delle finte pelli degli interni.

Per eseguire questo test si utilizzano dei barattoli ermetici all'interno dei quali si sistemano i campioni, che vengono poi posti in stufa a 80°C per 2h. Trascorso questo tempo viene valutato l'odore emesso da ciascun campione. La valutazione è di tipo soggettiva e dev'essere effettuata da un minimo di tre operatori che seguiranno la scala di valutazione riportata in **Tabella 3.10** (in questa scala vale anche il punto intermedio).

Tabella 3.10 - Valutazione dell'odore.

Critério valutativo	Descrizione
1	Non percepibile
2	Leggerissimo, non fastidioso
3	Chiaramente percepibile ma non fastidioso
4	Fastidioso
5	Molto fastidioso
6	Insopportabile

In **Figura 3.31** sono riportati i risultati ottenuti suddivisi in base alla colorazione.

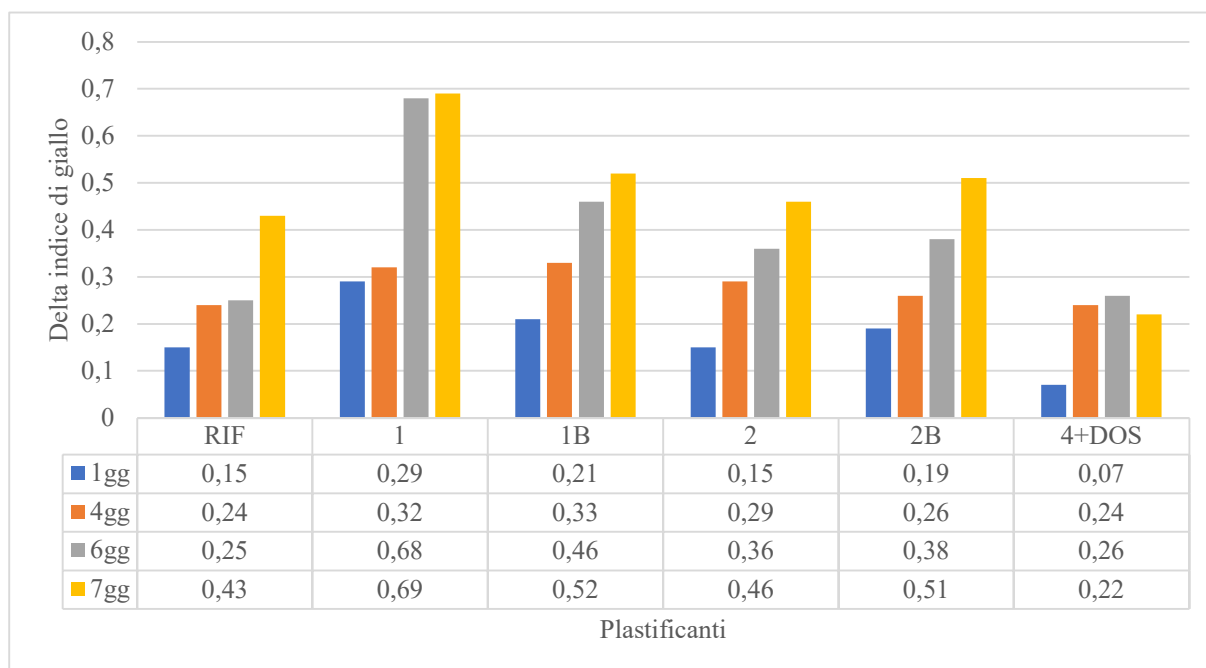


*Figura 3.31 – Valutazione dell'odore nei campioni in esame.*

I campioni che presentano maggiori problemi legati all'odore sono quelli in cui sono presenti i plastificanti n°2 e n°4 in taglio col DOS.

### 3.4.3 Invecchiamento in stufa

L'esecuzione di questo test è uguale a quello spiegato precedentemente per i test sulle foglie, l'unica differenza è che i campioni sono stati posti in stufa alla temperatura di 120°C per un tempo pari a sette giorni. I risultati ottenuti sono riportati in **Figura 3.32** per i campioni neri e in **Figura 3.33** per quelli chiari.



*Figura 3.32 - Delta indice di giallo dei campioni neri sottoposti all'invecchiamento termico.*

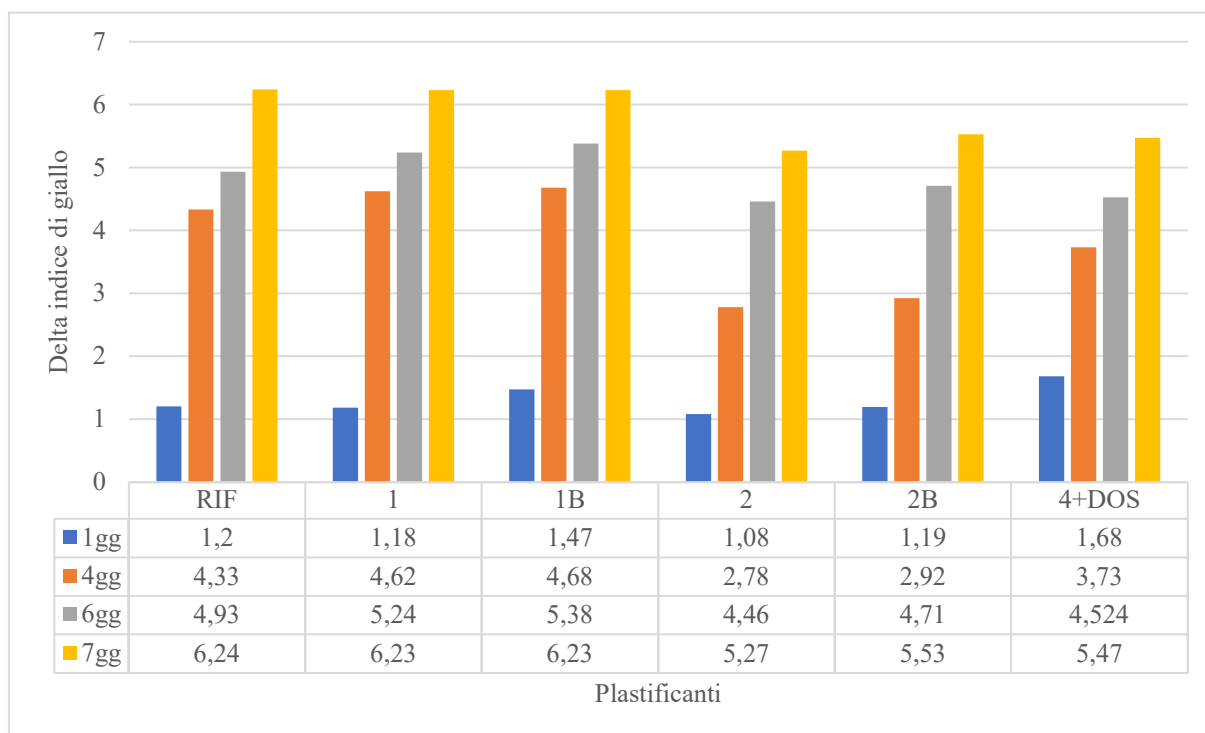


Figura 3.33 - Delta indice di giallo dei campioni chiari sottoposti all'invecchiamento termico.

Da questi grafici è possibile osservare un comportamento all'invecchiamento termico simile allo standard in tutti i campioni testati. Solo il campione nero in cui è presente il plastificante n°1 ha portato a dei valori di poco superiori rispetto al riferimento, andamento che era già stato riscontrato anche nell'invecchiamento termico eseguito sulle foglie singole di PVC. Anche gli andamenti dei campioni restanti rispecchia quello precedentemente visto sulle foglie singole.

### 3.4.4 Prove di flessione

La resistenza a flessione di tutti i campioni è stata valutata mediante la stessa procedura utilizzata in precedenza per la resistenza a freddo delle foglie (sistema costituito da coppie di morsetti). In questo caso il test è stato eseguito secondo la norma ISO 5402: in particolare le prove sono state effettuate a temperatura ambiente sottoponendo i campioni a 100'000 cicli di flessione ripetuti.

La valutazione è di tipo visiva e i risultati ottenuti, che sono riportati nella **Tabella 3.11** per i campioni in colorazione nera, mettono in evidenza che tutti i campioni analizzati presentano un'ottima resistenza alla flessione perché non presentano nessun tipo di frattura o segni superficiali. Gli stessi risultati sono stati ottenuti per i campioni in colorazione chiara.

Tabella 3.11 – Valutazione campioni neri sottoposti alla prova di flessione.

PROVE DI FLESSIONE	
Campione	Valutazione
R	0
1	0
1B	0
2	0
2B	0
4+DOS	0

### 3.4.5 Prove di adesione

L'adesione tra la lacca e lo strato sottostante è stata valutata come da norma ISO5981. Questa norma internazionale definisce due metodi di valutazione della resistenza alla flessione lungo la direzione di taglio in combinazione allo sfregamento di supporti tessili rivestiti di materiale plastico. Lo sfregamento può essere forzato attraverso l'applicazione di un peso (metodo A) oppure può essere causato dal semplice contatto tra le due facce del pezzo testato (metodo B). In questo caso è stato utilizzato il metodo A con l'obiettivo di valutare l'efficienza di adesione tra la lacca e gli strati adiacenti. La valutazione è di tipo visiva e si vanno a identificare eventuali difetti presenti sul materiale come, ad esempio, delle zone di colore bianco che indicano la rottura dello strato di lacca (**Figura 3.34 e 3.35**). Tutti i campioni da noi testati non hanno subito danni visibili (**Tabella 3.12**), questo significa che l'adesione della lacca agli strati adiacenti è efficiente.



Figura 3.34 – Campione sottoposto al test di adesione, a sinistra si hanno le zone bianche che indicano la rottura dello strato di lacca, a destra una laccatura integra.



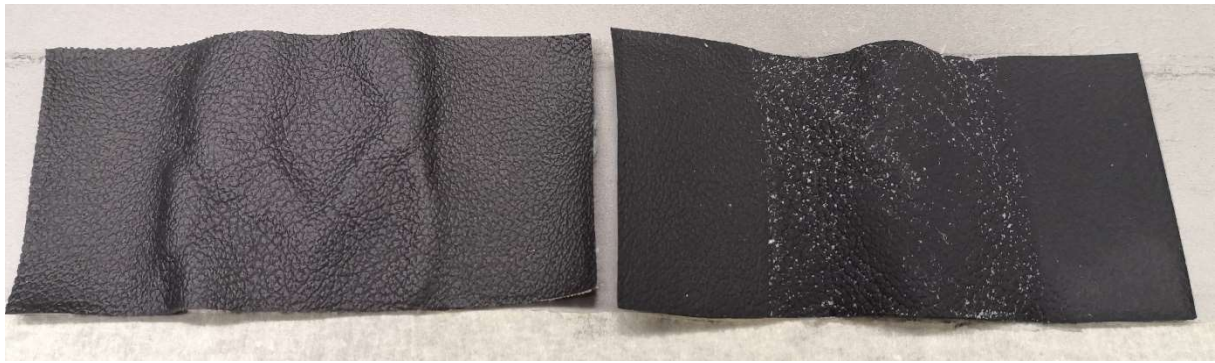


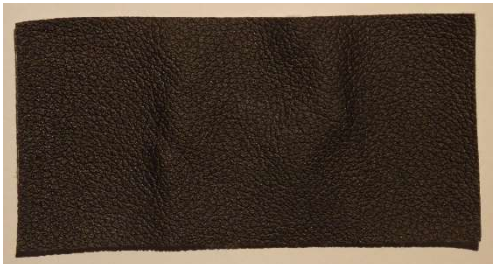

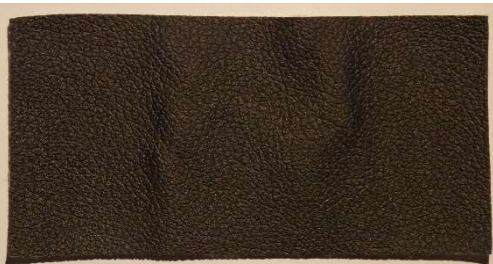



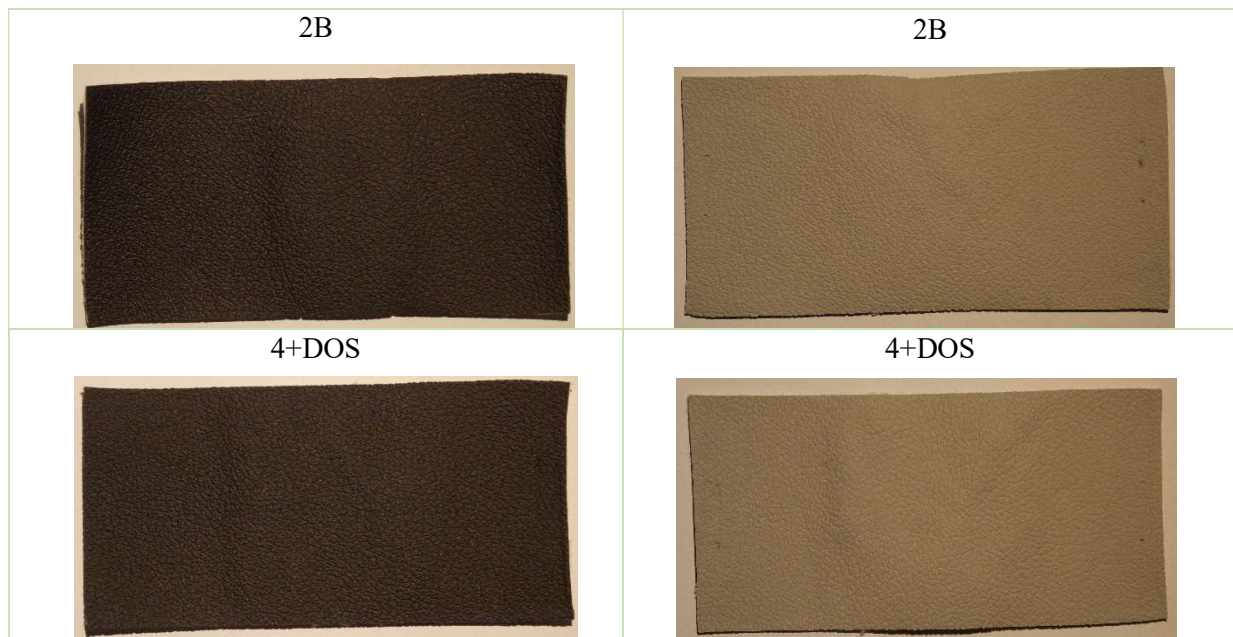


Figura 3.35 – A sinistra un campione con una buona adesione della lacca e a destra un provino dove è presente la rottura dello strato di lacca.

Tabella 3.12 – Campioni sottoposti al test di adesione.

COLORAZIONE NERA	COLORAZIONE CHIARA
<p style="text-align: center;">Rif.</p> 	<p style="text-align: center;">Rif.</p> 
<p style="text-align: center;">1</p> 	<p style="text-align: center;">1</p> 
<p style="text-align: center;">1B</p> 	<p style="text-align: center;">1B</p> 
<p style="text-align: center;">2</p> 	<p style="text-align: center;">2</p> 



### 3.4.6 Resistenza all'abrasione

Molti tessuti rivestiti di materiale plastico, come le finte pelli in PVC, sono soggetti all'abrasione durante la loro vita utile; questo si traduce in usura o deterioramento, danni e mancanza di prestazioni in termini di resistenza all'abrasione durante il loro ciclo di vita. Sebbene sia difficile prevedere la durata effettiva del materiale, possono essere eseguiti dei test di simulazione per scopi comparativi e di controllo qualità. Un metodo ampiamente utilizzato è il *Martindale* che prevede lo sfregamento ripetuto del campione contro uno specifico materiale abrasivo, che in questo caso è un tessuto. In particolare, il campione di finta pelle di forma circolare viene montato su un porta campioni che è sottoposto a un carico fisso specifico (in questo caso 12 kPa + 1 kg). Il supporto col campione si inserisce sopra a una piastra di base ricoperta dal tessuto abrasivo. I campioni poggiano quindi sul materiale abrasivo e vengono fatti scorrere avanti e indietro con un movimento di Lissajous, producendo così un'usura uniforme. In alcuni test, come in questo caso, i ruoli possono essere invertiti (*Martindale invertito*): il campione da testare viene inserito nella piastra di base, mentre il tessuto abrasivo viene sistemato nel porta campioni sottoposto al carico fisso.

Nel nostro caso, tutti i campioni sono stati sottoposti a *Martindale invertito*, effettuando un cambio del tessuto abrasivo ogni 20'000 cicli (il tessuto dev'essere sostituito perché durante il test raccoglie i residui siliconici derivanti dalla lacca che portano a una diminuzione della forza abrasiva). Per valutare la resistenza all'abrasione dei campioni è stato considerato il grado di sporco del tessuto abrasivo basandosi sulla **Tabella 3.13**; per rendere più evidente il livello di sporco è stato eseguito il test sui soli campioni in colorazione nera.

Tabella 3.13 - Scala di riferimento per valutare la resistenza all'abrasione.

1	2	3	4	5
				

Una volta testata la resistenza all'abrasione di tutti i campioni, i risultati ottenuti, espressi come medie relative a tre test eseguiti su ogni campione, sono stati graficati in **Figura 3.36**. Come si può notare dal grafico, le maggiori resistenze all'abrasione sono state raggiunte dai campioni in cui sono presenti i plastificanti n°4 (4+DOS) e n°2 (in formulazione 2). Nel campione contenente il plastificante n°2 (in prima formulazione) è stata riscontrata una bassa resistenza all'abrasione determinata dal fatto che il tessuto abradente, in seguito a un determinato numero di cicli, ha riportato un elevato grado di sporco. Questo fenomeno può essere dovuto sia ad una non perfetta applicazione delle lacche protettive sui campioni, che potrebbero essere state depositate o in eccesso o in difetto, sia a un effetto negativo del plastificante sulla lacca che potrebbe aver portato quest'ultima a farsi abradere più facilmente perché non ancorata efficacemente agli strati adiacenti. Infine, i campioni caratterizzati dal plastificante n°1 (1 e 1B) hanno mostrato un comportamento simile al riferimento.

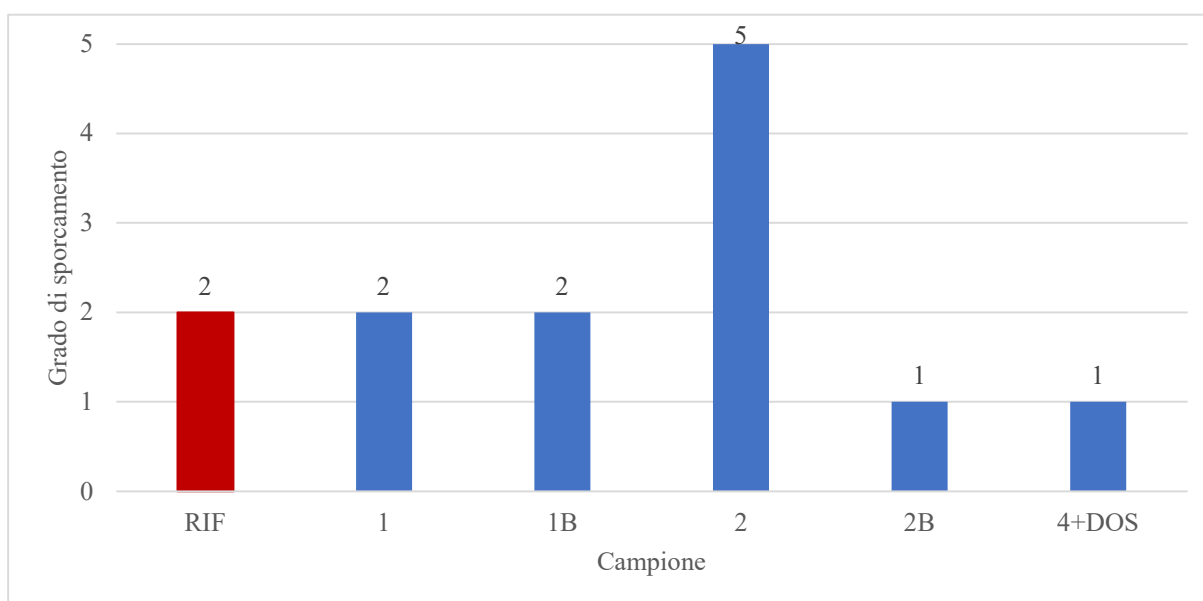


Figura 3.36 – Confronto dati relativi alle prove di abrasione effettuate sui campioni neri, in rosso il riferimento.



### 3.4.7 Invecchiamento fotodegradativo

Per valutare la resistenza alla luce dei campioni, questi sono stati esposti alla luce UV utilizzando un'apparecchiatura specifica costruita appositamente per Vulcaflex S.p.A., dotata di quattro lampade UV che possono lavorare singolarmente o combinate, disposte ad una certa distanza da un piattello porta-campioni rotante sul quale vengono disposti i provini. Questo test permette di valutare in maniera accelerata il comportamento del materiale all'esposizione dei raggi ultravioletti nel tempo. La prova è stata eseguita sottoponendo i campioni a irraggiamento UV per 100, 200 e 300h, trascorse le quali è stata valutata la fotodegradazione di ciascun campione in termini di ingiallimento (**Figura 3.37**) e lucidità (**Figura 3.38**). L'ingiallimento è dovuto alla degradazione chimica del materiale e viene valutato in rapporto al campione di materiale non esposto alla luce. La variazione del grado di lucidità è dovuta alla migrazione del plastificante verso la superficie del materiale e viene valutata mediante un glossmetro: quello che si misura è la differenza di lucidità tra il campione testato e quello non sottoposto all'irraggiamento ( $\Delta$  lucidità). In **Tabella 3.14** sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 3.14 – Misure di lucidità e indice di giallo dei campioni sottoposti a irraggiamento UV.

Campione		$\Delta$ lucidità			Delta indice di giallo		
		100h	200h	300h	100h	200h	300h
Colorazione nera	Riferimento	0.1	0.1	0.2	0.16	0.30	0.33
	1	0.1	0.2	0.2	0.19	0.28	0.37
	1B	-0.1	0.1	0.1	0.12	0.25	0.30
	2	0.3	0.3	0.3	0.21	0.29	0.36
	2B	0.7	0.7	0.8	0.24	0.36	0.48
	4+DOS	0.1	0.1	0.2	0.21	0.32	0.41
Colorazione chiara	Riferimento	0	0	0.1	0.39	0.85	0.96
	1	0	0	0	0.20	0.43	0.57
	1B	0	0.1	0.1	0.26	0.69	0.87
	2	0	0.1	0.1	0.14	0.39	0.51
	2B	0.1	0.1	0.2	0.11	0.36	0.46
	4+DOS	0	0.1	0.1	0.19	0.42	0.54

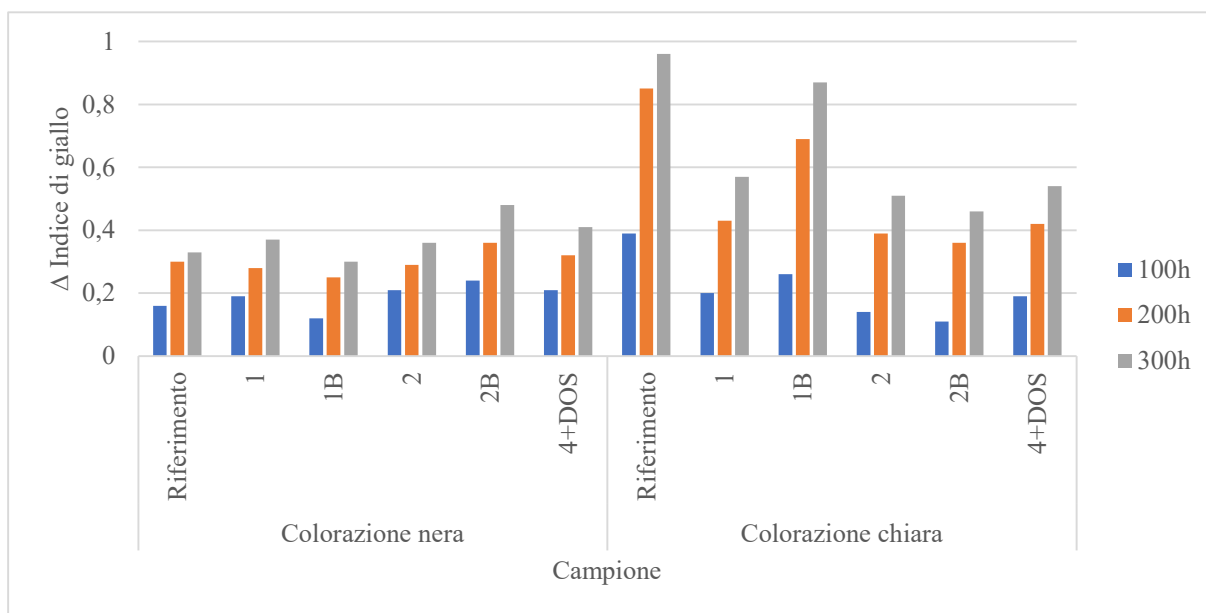


Figura 3.37 – Variazione dell'indice di giallo dei campioni in esame suddivisi in base alla colorazione.

Per quanto riguarda le variazioni del grado di ingiallimento dei campioni indagati (Tabella 3.14 e Figura 3.37), è possibile affermare che per i provini in colorazione nera si sono riscontrati andamenti simili a quello dello standard contenente DUP e DIDP, con un leggero peggioramento nei campioni 2B (contenente il plastificante n°2 tagliato con DUP) e 4+DOS. I campioni in colorazione chiara, invece, mostrano in generale un aumento dei valori del grado di ingiallimento. Tuttavia, questi valori rimangono inferiori a quelli del riferimento, quindi tutti i plastificanti testati conferiscono una migliore resistenza agli UV.

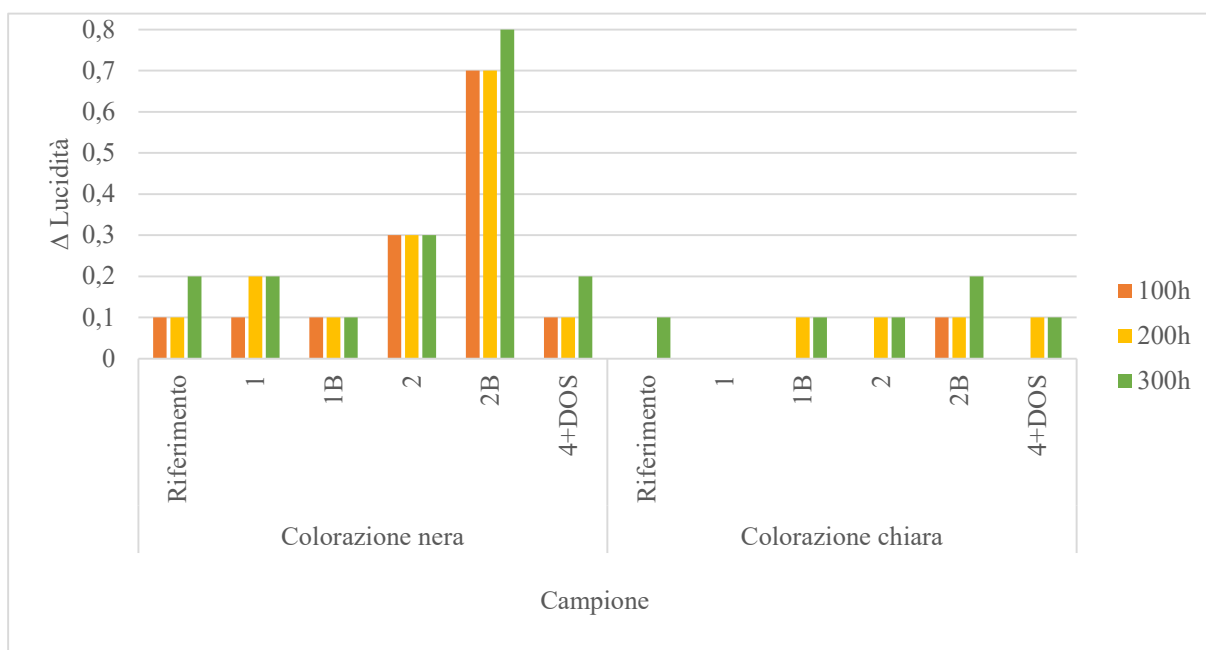


Figura 3.38 – Variazione della lucidità superficiale dei campioni in esame suddivisi in base alla colorazione.

La variazione del grado di lucidità dei campioni testati (**Tabella 3.14** e **Figura 3.38**) risulta essere, in generale, superiore per i provini in colorazione nera. In realtà bisogna tenere presente che la valutazione del gloss nella colorazione chiara risulta essere difficile e quindi la variazione di lucidità potrebbe essere sottostimata. Come si nota in **Figura 3.38**, i campioni neri contenenti il plastificante n°2 con entrambe le formulazioni (2 e 2B) hanno riportato una variazione della lucidità superficiale superiore rispetto agli altri campioni. Ciò può essere dovuto alla migrazione del plastificante in superficie, probabilmente facilitata dal riscaldamento a cui i campioni sono sottoposti a causa dell'irraggiamento delle lampade UV. Per tutti gli altri campioni, sia in colorazione chiara che in quella nera, sono stati riscontrati degli andamenti simili al riferimento.

### 3.4.8 Fogging

Tutti i campioni sono stati testati anche per valutarne il fogging. Considerando i riferimenti di accettabilità menzionati precedentemente, che prevedevano valori per il fogging riflettometrico  $\geq 70\%$  e per quello gravimetrico  $\leq 1.5$  mg, è possibile affermare che dall'analisi dei dati ottenuti, riportati in **Figura 3.39** (per il metodo riflettometrico) e **3.40** (per il metodo gravimetrico), i requisiti sono stati soddisfatti da tutti i campioni in esame rispecchiando ciò che si era visto in precedenza.

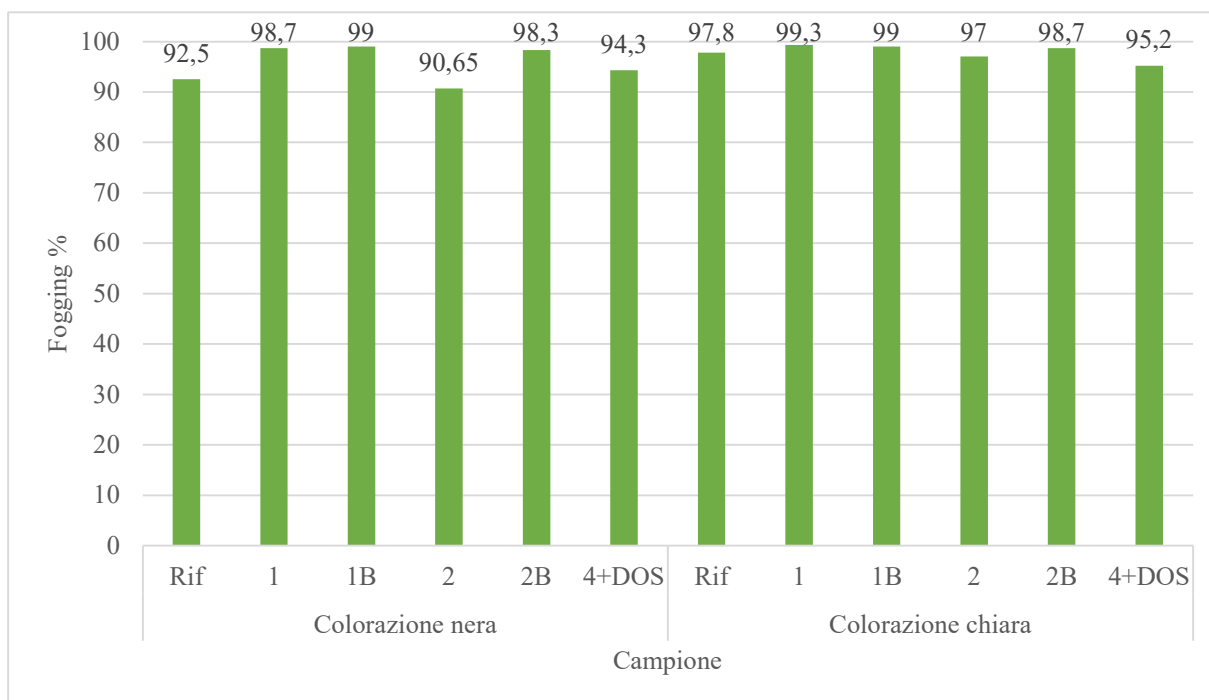


Figura 3.39 – Test di fogging effettuato con metodo riflettometrico.

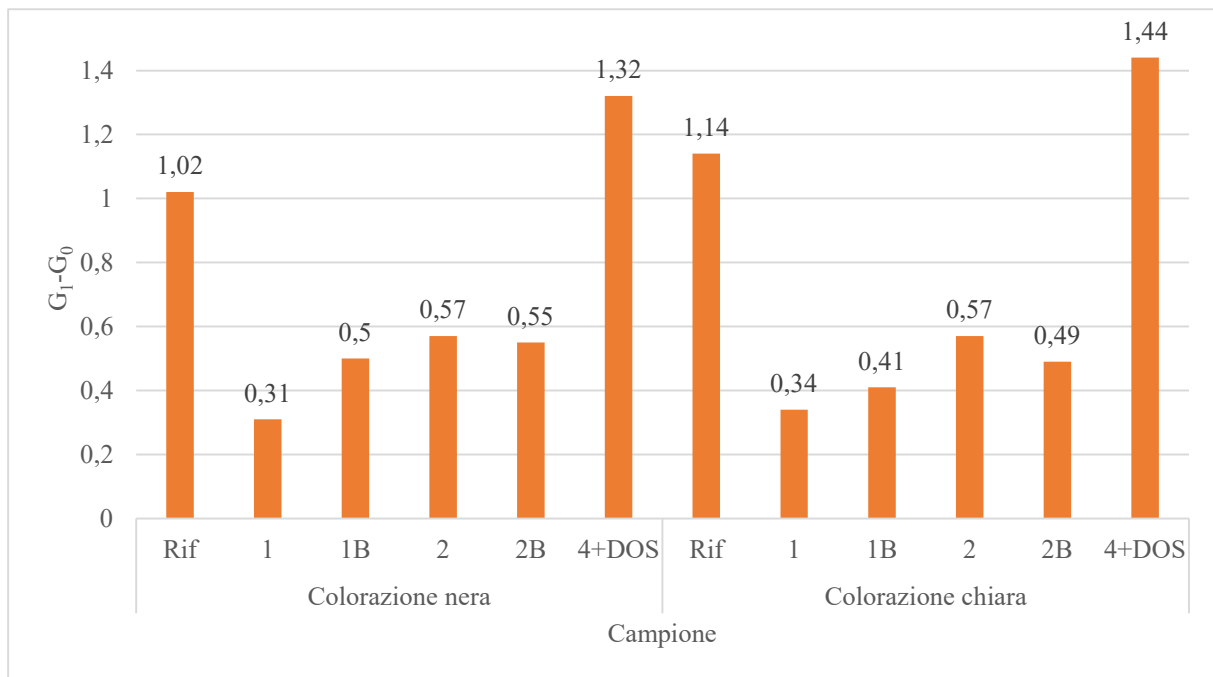


Figura 3.40 – Test di fogging effettuato con metodo gravimetrico.

### 3.4.9 Resistenza alla fiamma

Il PVC è un materiale che di per sé presenta una buona resistenza alla fiamma, ma la presenza dei plastificanti può indurre una certa infiammabilità che dipende dal tipo di plastificante presente e dalla sua quantità.

L'infiammabilità dei campioni in esame è stata valutata ponendo i provini, tagliati in opportune dimensioni, su di un portacampione che presenta tre punti di riferimento. Il portacampione viene poi sistemato all'interno di una camera di combustione dove viene acceso un bunsen in modo che la fiamma tocchi l'estremità sinistra del campione. Dopo 15 secondi, si spegne il bunsen e quando la fiamma raggiunge il primo riferimento si inizia a cronometrare il tempo in modo da poter valutare la velocità di propagazione orizzontale della fiamma. Quando la fiamma raggiunge l'ultimo riferimento o, nel caso di materiali autoestinguenti, si spegne, il cronometro viene fermato. I risultati sperimentali ottenuti, espressi come velocità di propagazione della fiamma in millimetri al minuto (mm/min) sono riportati in **Figura 3.41**. Nel settore degli interni auto, la velocità di fiamma nelle prove di combustibilità orizzontale deve essere necessariamente inferiore a 100 mm/min. Questo requisito, come si può vedere in **Figura 3.41**, viene soddisfatto da tutti i campioni in esame. Da notare anche che il provino contenente il plastificante n°4 in taglio col DOS è risultato autoestinguente, questo significa che la fiamma non si è propagata lungo il campione ma si è spenta subito. Probabilmente questo risultato è dovuto al fatto che il plastificante n°4 è

caratterizzato dalla struttura dell'olio di soia epossidato, composto già impiegato come stabilizzante termico.

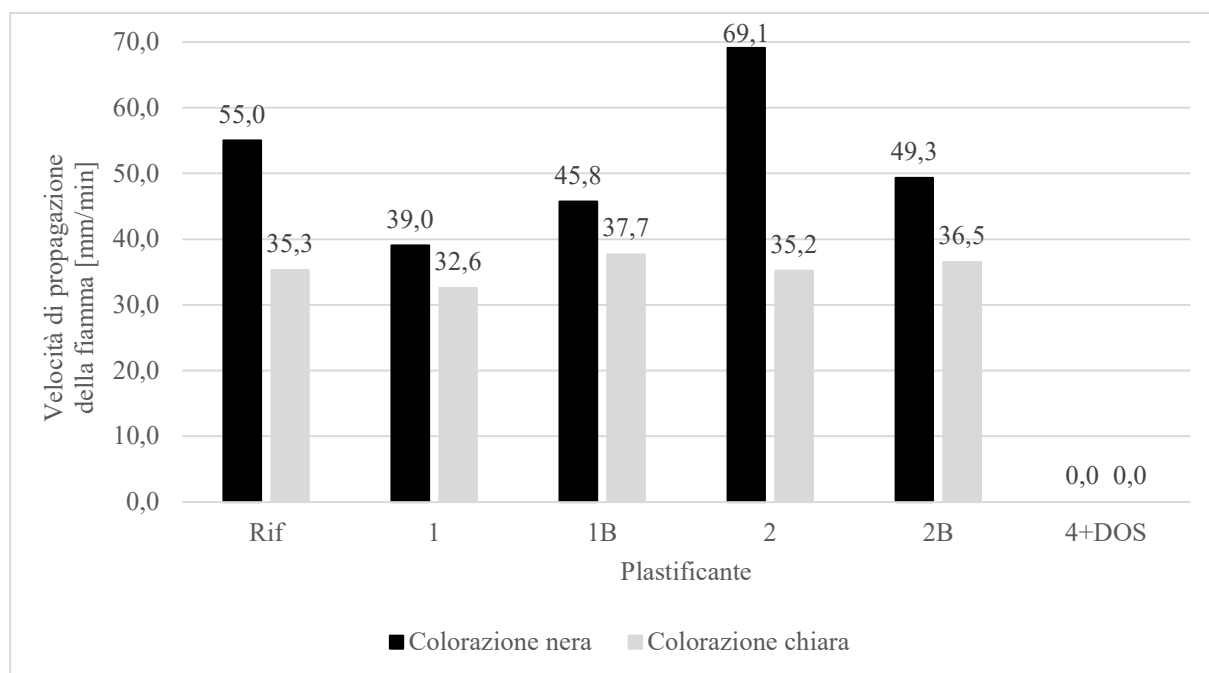


Figura 3.41 – Prove di resistenza alla fiamma dei campioni in esame.

### 3.4.10 Resistenza allo sfregamento

Questo test viene eseguito per avere una indicazione se la lacca si è agganciata in maniera ottimale o meno allo strato adiacente e per determinare la quantità di colore trasferita dalla superficie del materiale su un'altra superficie (tessuto) mediante sfregamento.

Le prove di sfregamento vengono eseguite all'interno di uno strumento definito *Crockmeter*, dove i tessuti abrasivi sono imbevuti con dei detergenti come acqua o etanolo. In questo caso tutti i campioni in esame sono stati sottoposti a dieci cicli di sfregamento con un panno inumidito di etanolo, dopo di che si è eseguita una valutazione visiva delle superfici dei campioni per verificare la presenza o meno di lesioni o sbiancamenti. I risultati ottenuti sono riassunti in **Tabella 3.15**. In **Figura 3.42** viene riportato un esempio di cosa può succedere se lo strato di lacca protettivo non è ben ancorato allo strato adiacente, come su può notare è chiaramente visibile la zona dove è stato sfregato il tessuto.

Come è possibile osservare dalla **Tabella 3.15**, sui campioni in colorazione chiara non è stata evidenziata la presenza di alcun segno sulla superficie trattata; anche in questo caso, però, bisogna tenere presente che questa colorazione rende più difficile l'individuazione di eventuali segni. Per quanto riguarda i campioni in colorazione nera, invece, sono stati riscontrati dei segni lievemente visibili solo per i campioni contenenti i plastificanti n°1 (1 e

1B) e n°2 (solo in formulazione 1). Questi dati sono in accordo con quelli ottenuti dalle prove di abrasione al Martindale e confermano che in questi campioni lo strato di lacca superficiale, che serve a proteggere il materiale, non è ancorato in maniera efficace agli strati inferiori.

Tabella 3.15 – Valutazione dei campioni sottoposti allo sfregamento con etanolo.

Campioni		Osservazioni
<b>Colorazione nera</b>	Riferimento	Nessun segno
	1	Segni lievemente visibili
	1B	Segni lievemente visibili
	2	Segni lievemente visibili
	2B	Nessun segno
	4+DOS	Nessun segno
<b>Colorazione chiara</b>	Riferimento	Nessun segno
	1	Nessun segno
	1B	Nessun segno
	2	Nessun segno
	2B	Nessun segno
	4+DOS	Nessun segno



Figura 3.42 – Esempio di esito negativo in seguito all'abrasione con etanolo.

### 3.4.11 Valutazione complessiva degli articoli completi

Nella **Tabella 3.16** sono riportate le valutazioni riassuntive di tutti i test eseguiti sui provini di finta pelle testati, in modo da poter confrontare tutti i campioni rispetto al riferimento. Nella scala di valutazione la dicitura “- -” indica un risultato molto negativo, mentre la dicitura “++” indica un risultato molto positivo. La dicitura “0” significa che le prestazioni sono

uguali a quelle del riferimento. Una volta sommate tutte le valutazioni è possibile effettuare un confronto riassuntivo e indentificare l'articolo che presenta le prestazioni migliori o simili al riferimento.

Tabella 3.16 – Valutazione riassuntiva sugli articoli completi.

Campione		Resistenza a freddo (°)	Odore	Invecchiamento termico	Prove di flessione	Prove di adesione	Resistenza all'abrasione	Resistenza contro gli UV	Fogging (**)	Resistenza alla fiamma	Resistenza allo sfregamento	TOTALE
Colorazione nera	1	0	0	0/-	0	0	0	0	+2.5	0/+	0/-	+2
	1B	0	0	0	0	0	0	0	+1.5	0/+	0/-	+1.5
	2	0/-	0/-	0	0	0	--	0/-	0/+	0/-	0/-	-4
	2B	0	-	0	0	0	0/+	--	+	0	0	-1.5
	4+DOS	-2	-	0/+	0	0	0/+	0/-	-	++	0	-1.5
Colorazione chiara	1	0	0	0	0	0	/	++	++	0	0	+4
	1B	0	0	0	0	0	/	0	+	0	0	+1
	2	0	0	0/+	0	0	/	+	+	0	0	+2.5
	2B	0	0	0/+	0	0	/	0/+	+	0	0	+2
	4+DOS	-3	--	0/+	0	0	/	+	-1.5	++	0	-3

(\*) Valori determinati dalla sommatoria delle valutazioni sulla resistenza a freddo all'impatto con una palla metallica e sulle prove di flessione eseguite a - 20°C.

(\*\*) Valutazione definita dalla somma delle considerazioni tra metodo riflettometrico e gravimetrico.

Come si può osservare dalla **Tabella 3.16**, i campioni contenenti il plastificante n°1 (1 e 1B) presentano le prestazioni migliori in entrambe le colorazioni (nera e chiara). I campioni contenenti il plastificante n°2 (2 e 2B) mostrano invece delle buone prestazioni solo nella colorazione chiara. Infine, i campioni contenenti il plastificante n°4, in taglio col DOS, non risultano particolarmente idonei a livello prestazionale rispetto al riferimento.

Sommando le valutazioni ottenute nelle due colorazioni (nera e chiara) per ciascun campione, si ottengono le seguenti valutazioni globali:

- 1: +6
- 1B: +2.5
- 2: -1.5

- 2B: +1
- 4+DOS: -4.5

In conclusione, in seguito ai test eseguiti sugli articoli completi, è possibile affermare che il campione che presenta le prestazioni migliori e che si avvicina di più alle proprietà del riferimento è l'articolo completo contenente il plastificante n°1, sia in formulazione 1 che 2 (1 e 1B).

### 3.4.12 Valutazione economica e percentuale da fonte rinnovabile

Uno degli aspetti più importanti durante la progettazione di un articolo industriale, è la correlazione tra efficienza delle materie prime utilizzate e il rispettivo costo. È quindi necessario valutare in che misura la sostituzione dei materiali convenzionali influenza il costo finale del prodotto (finta pelle in PVC). Il costo dei vari plastificanti e dell'articolo completo, sempre considerando il DUP come riferimento, sono riportati in **Tabella 3.17**.

*Tabella 3.17 – Valutazione economica e percentuale derivante da fonte rinnovabile dell'articolo completo in funzione della scelta del plastificante.*

Plastificante	Prezzo [€/kg]	Differenza costo in confronto al riferimento [€/kg]	Costo in €/1000m <sup>2</sup> articolo completo <sup>(*)</sup>	Differenza di costo percentuale per 1000m <sup>2</sup> articolo completo	Percentuale da fonte rinnovabile articolo completo
<b>DUP (rif.)</b>	2.5	0	3800	0	0
<b>1</b>	3.9	1.4	4800	+25%	44%
<b>2</b>	2.09	-0.41	3800	0	25%
<b>4+DOS</b>	1.50	-1.0	3750	0	43%

*(\*)Calcolato su articolo standard (35% in peso di plastificante) e produzione di 1000m<sup>2</sup> di materiale costituito da un tessuto di supporto misto cotone poliestere in cui la percentuale di poliestere deriva da riciclo.*

Per quanto riguarda la valutazione economica, dalla **Tabella 3.17** è possibile notare che l'impiego del plastificante n°4 in taglio col DOS, nella produzione di un articolo completo, porta a un'alta percentuale da fonte rinnovabile (43%) senza però aumentarne il prezzo finale. Considerando soltanto questi fattori (prezzo e percentuale da fonte rinnovabile) la scelta potrebbe ricadere su questo plastificate. Tuttavia, ciò che guida la scelta di una materia prima da impiegare, e in questo caso parliamo del plastificante bio, è in prima battuta una efficienza prestazionale del composto il quale deve soddisfare i requisiti definiti dalle case automobilistiche e successivamente un costo sostenibile del mercato.



Il plastificante n°1, nonostante presenti un costo superiore, è quello che presenta le prestazioni migliori rispetto agli altri plastificanti bio studiati, apportando una percentuale da fonte rinnovabile del 44% al prodotto finale. Per questi motivi, questo plastificante risulta essere il più valido da impiegare nella produzione industriale di finte pelli in PVC.

## Capitolo 4: COCLUSIONI

Nel presente lavoro sperimentale, svolto presso l'azienda Vulcaflex S.p.A., si è condotto uno studio approfondito sull'utilizzo di plastificanti provenienti da risorse rinnovabili da utilizzare nel settore degli interni auto per la produzione di finte pelli in PVC allo scopo di trovare delle valide alternative per sostituire i plastificanti derivanti da fonte fossile attualmente utilizzati a livello industriale.

In particolare, sono stati presi in considerazione nove plastificanti "bio" con i quali sono stati preparati i relativi plastisol che sono stati analizzati col fine di valutarne le proprietà reologiche e i tempi di gelificazione, parametri importanti in fase di produzione. Questi plastisol sono stati utilizzati per la produzione di foglie singole di PVC plastificato le cui prestazioni sono state confrontate con quelle di foglie standard contenenti il diundecil ftalato (DUP), plastificante di origine fossile comunemente impiegato in azienda.

I test eseguiti hanno mostrato che i plastificanti investigati che conferiscono le prestazioni migliori sono:

- N°1, monogliceride completamente acetilato a base di olio di ricino completamente idrogenato.
- N°2, tris(2-etilesil) O-acetilcitrate
- N°4, olio di soia epossidato, in taglio col DOS (diottilsebacato).

Anche il plastificante n°7 ha mostrato delle buone prestazioni. Tuttavia, a causa del suo odore forte e sgradevole, risulta difficilmente utilizzabile per la produzione di finte pelli in PVC destinate agli interni per auto.

Lo studio sui prototipi di laboratorio (finte pelli) costituite dai plastificanti selezionati (n°1, n°2 e n°4 in taglio col DOS) ha individuato la migliore soluzione nei campioni costituiti dal plastificante n°1, in quanto le prestazioni ottenute sono quelle che si avvicinano maggiormente a quelle di un articolo completo costituito dai plastificanti tradizionali con un relativo aumento del costo finale. Gli altri plastificanti (n°2 e n°4 in taglio col DOS), nonostante il loro costo paragonabile a quello del DUP, sono risultati inutilizzabili nella produzione di pellami artificiali a causa dell'odore chiaramente percepibile e della bassa resistenza a freddo.

## **Capitolo 5: MATERIALI E METODI**

Di seguito si riporta la descrizione delle apparecchiature e delle procedure utilizzate per ottenere e testare le singole foglie di PVC e gli articoli completi (finte pelli) prodotti con i plastificanti in esame.

### **SPALMATURA IN LABORATORIO**

Tutti i test sono stati eseguiti sulle foglie singole di PVC (per quanto riguarda la prima parte del lavoro svolto) o sugli articoli completi (seconda parte dell'elaborato) preparati in laboratorio, dai quali sono stati prelevati i campioni necessari per le varie analisi. Sia le foglie che le finte pelli sono state preparate seguendo un processo caratterizzato da cinque step:

- 1) Preparazione della mescola
- 2) Raffinazione
- 3) Degassaggio sottovuoto
- 4) Spalmatura del plastisol
- 5) Gelificazione del plastisol in forno Mathis

Durante la preparazione della mescola, si miscelano tutti i composti che costituiscono la ricetta di un determinato plastisol: polveri di PVC, plastificanti, stabilizzanti e ritardanti di fiamma (se previsti). Ogni componente viene pesato utilizzando una bilancia tecnica. Il plastisol raffinato viene poi raccolto per caduta dalla lastra inclinata (**Figura 5.1**).



*Figura 5.1 – Raffinatrice a tre cilindri.*

Dopo la raffinazione del plastisol, vengono aggiunti alla miscela i pigmenti che conferiscono al prodotto finale il colore desiderato. Dopo di che si procede col degassaggio della miscela attraverso un mescolatore sottovuoto (**Figura 5.2**).



*Figura 5.2 – Degassatore [20].*

Una volta degassato il plastisol, questo è pronto per essere spalmato. Per ottenere delle foglie di PVC solide è necessario spalmare il plastisol su un supporto (carta liscia avente un lato ricoperto da un sottile strato silconico) attraverso l'utilizzo di una racla (cioè una lama che viene fatta scorrere manualmente lungo il supporto) e farlo gelificare in forno Mathis (**Figura 5.3**). La carta è tesa tra due supporti fermi sistemati su un carrello mobile che permette l'ingresso e l'uscita dal forno Mathis. Lo spessore dello strato spalmato dipende dalla distanza tra racla e carta che viene regolata con l'utilizzo di due spessimetri.

Le foglie singole di PVC testate nella prima parte di questo lavoro sono ottenute dalla spalmatura e gelificazione di un unico strato di plastisol. Gli articoli completi invece sono stati ottenuti dalla spalmatura e gelificazione di più strati sovrapposti aventi caratteristiche differenti tra di loro. Il forno Mathis è caratterizzato da dispositivi digitali attraverso i quali è possibile impostare i parametri tempo, temperatura e ventilazione.



Figura 5.3 – Forno Mathis [20].

## VISCOSIMETRO

Lo strumento utilizzato per le misure di viscosità (**Figura 5.4**) consiste in una frusta (spindle) collegata ad un meccanismo che ne consente il movimento rotazionale a velocità regolabili (misurate in rpm ovvero giri al minuto). A seconda delle caratteristiche del fluido analizzato esistono diverse tipologie di fruste, dalla n°1 alla n°7, che si differenziano in base all'area superficiale.



Figura 5.4 – Viscosimetro Brookfield.

Il viscosimetro è stato utilizzato sia per effettuare le misure di viscosità, sia per valutare i tempi di gelificazione dei plastisol; in quest'ultimo caso oltre al viscosimetro è stato impiegato un bagno termostato (Figura 5.5) impostato a 120°C e un cilindro di metallo come contenitore (Figura 5.5). Una volta inserito il plastisol all'interno del cilindro, questo è stato posto nel bagno termostato e la frusta del viscosimetro è stata sistemata all'interno del cilindro, immersa nel plastisol. La viscosità è stata misurata ogni 20 secondi applicando alla frusta una velocità di 10 rpm.



Figura 5.5 – A sinistra il bagno termostato e a destra il cilindro metallico [17].

## **FOGGING**

L'apparecchiatura utilizzata (Figura 5.6) è a stessa sia per il metodo riflettometrico, sia per quello gravimetrico e consiste in un bagno d'olio termostato (impostato a 100°C) in cui vengono immersi i porta-campioni in vetro contenenti ciascuno un provino circolare (avente un diametro di 8 cm) prelevato dal campione da testare. Sopra ai porta-campioni vengono sistemate le piastre di raffreddamento (mantenute a 21°C) che consentono la condensazione delle sostanze emesse dai campioni. Nel fogging gravimetrico, la componente volatile viene fatta condensare su un foglio di alluminio tarato inserito tra il porta-campioni e la piastra di raffreddamento. Il sistema viene lasciato così inalterato per 16h, passate le quali si pone il foglio di alluminio a essiccare per 3h a temperatura ambiente. Dopo di che si pesa il foglio di alluminio attraverso una bilancia analitica e per differenza si determina la quantità di prodotti volatili condensabili.



*Figura 5.6 – Strumentazione per il fogging.*

Nel metodo riflettometrico la condensazione dei volatili avviene su un vetrino la cui opacità viene misurata prima e dopo l'esecuzione del test attraverso un glossmetro (**Figura 5.7**). In pratica, il vetrino viene posizionato tra il porta-campioni e la piastra di raffreddamento e si lascia il campione a caldo per 3h. Successivamente si pone il vetrino a temperatura ambiente per 1h e poi si effettua la misura con il glossmetro. Questo strumento emette un raggio di luce angolato sul campione, misurando la luce riflessa per valutarne la lucidità. L'angolo di incidenza del glossmetro utilizzato per queste misure è pari a 60°.



*Figura 5.7 – Glossmetro*

## RESISTENZA ALLA FLESSIONE

Questo tipo di test consiste nel sottoporre i campioni ad un certo numero di flessioni a una determinata temperatura.

In questo lavoro di tesi sono stati eseguiti due differenti test di resistenza alla flessione: uno condotto alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  sottoponendo i provini a 10'000 cicli (che corrisponde alla misura della resistenza a freddo eseguita sulle singole foglie nella prima parte del lavoro e sugli articoli completi nella seconda parte del lavoro), è uno eseguito a temperatura ambiente sottoponendo i campioni a 100'000 cicli (eseguito solo sulle finte pelli).

Per misurare la resistenza alla flessione si utilizza un'apparecchiatura definita *flessimetro Bally* (**Figura 5.8**) che permette la flessione dei provini per un determinato numero di cicli. Il Bally è costituito da due serie di morsetti, uno inferiore fisso e uno superiore mobile, nei quali viene fissato il campione come indicato in **Figura 5.9**.



*Figura 5.8 – Flessimetro Bally.*



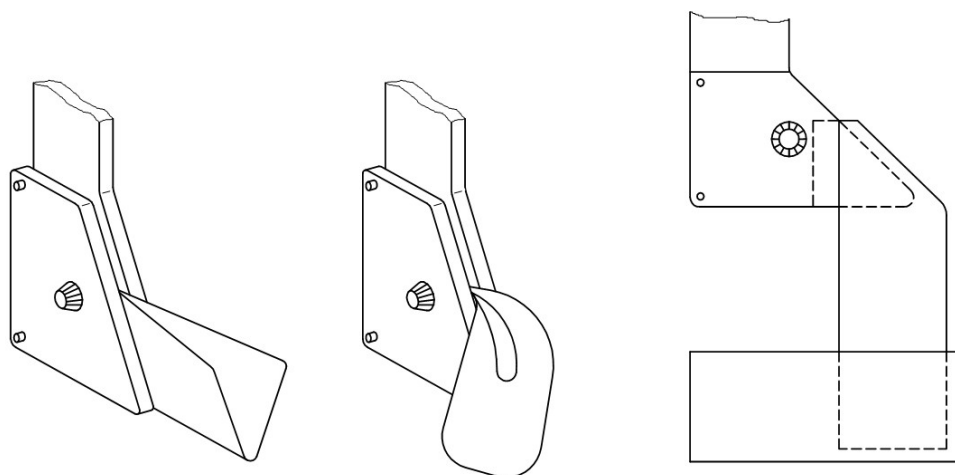


Figura 5.9 – Posizionamento dei provini tra i morsetti del Bally [17].

Per effettuare il test a freddo si posiziona il flessimetro Bally all'interno di una cella climatica a temperature inferiori di quella ambiente.

### **RESISTENZA A FREDDO ALL'IMPATTO CON UNA PALLA METALLICA**

La strumentazione utilizzata per eseguire questa prova è riportata in **Figura 5.10**. Questa apparecchiatura permette la caduta di una palla metallica sul campione da un'altezza di 230mm dopo aver condizionato i campioni a  $-30^{\circ}\text{C}$  per 5h in un'apposita cella climatica.



Figura 5.10 – Strumentazione utilizzata per eseguire il test di resistenza a freddo all'impatto con una palla metallica

## STABILITÀ TERMICA

La stabilità termica è stata valutata utilizzando il forno Mathis accessoriato di un'apposita strumentazione (**Figura 5.11**) installata in corrispondenza dell'entrata del forno. La strumentazione è costituita da un carrello mobile collegato ad un temporizzatore sul quale vengono posizionati i campioni attraverso gli appositi porta-campioni. All'avvio del test il carrello mobile entra completamente nel forno, riscaldato a 200°C, poi ad intervalli di 120 secondi il carrello esce dal forno di 15mm per volta.



*Figura 5.11 – Forno Mathis accessoriato della strumentazione per eseguire la stabilità termica [20].*

La degradazione progressiva subita dai campioni viene misurata come variazione dell'indice di giallo attraverso uno spettrofotometro UV-visibile nei punti corrispondenti a 0, 8, 16, 24 e 32 minuti di esposizione.

## RESISTENZA ALLA FIAMMA

Per valutare la combustione orizzontale viene seguita la norma ISO 3795 secondo la quale il test dev'essere eseguito su un campione di dimensioni specifiche che viene fissato su un porta-campione ad "U" (**Figura 5.12**); questo può presentare o meno dei fili di supporto che servono a mantenere il campione, che tende a rammollire, in posizione orizzontale. Sul supporto ad "U" sono presenti tre pioli utili per la determinazione della velocità di propagazione della fiamma.



*Figura 5.12 – Porta campioni ad “U” con fili di supporto.*

Una volta sistemato il provino sul supporto, questo viene inserito in una camera di combustione (**Figura 5.13**) dove è presente il becco bunsen. La fiamma del becco bunsen deve avere un'altezza di fiamma specifica che viene controllata con l'utilizzo di una bacchetta apposita. Il campione viene portato a contatto con la fiamma per un tempo di 15s, poi la fiamma del bunsen viene spenta. Quando la fiamma del campione raggiunge il primo piolo, viene fatto partire il cronometro per misurare quanto tempo impiega il fronte della fiamma a raggiungere l'ultimo piolo; oppure, nel caso di materiali autoestinguenti, quanto tempo la fiamma impiega a estinguersi. Infine, misurando la distanza percorsa dalla fiamma è possibile determinare la velocità di propagazione di essa espressa in millimetri al minuto.



*Figura 5.13 – Camera di combustione.*

## PROVE DI ADESIONE

Le prove di adesione seguono la normativa ISO 5981 e vengono eseguite in uno strumento chiamato *Crease Flex* (**Figura 5.14**). Una volta fissato in maniera opportuna il provino, su di esso viene posizionato un peso di 1 kg; infine, viene fatto partire lo strumento valutando l'adesione dopo 3'000 cicli. Il provino è fissato allo strumento da due estremità che vengono mosse in maniera alternata e opposta in senso orizzontale.



Figura 5.14 – Crease flex.

## PROVE DI ABRASIONE

Le prove di abrasione sono definite dalla normativa ISO 12947 e vengono effettuate attraverso il *Martindale invertito*. L'apparecchiatura, mostrata in **Figura 5.15**, è composta alla base da nove supporti circolari sui quali vengono fissati i campioni di finta pelle in esame; sopra a ogni supporto sono presenti dei porta-campioni, di diametro inferiore, all'interno dei quali viene sistemato il tessuto abrasivo. I porta-campioni vengono mantenuti a contatto con i supporti circolari attraverso un peso applicato di 12 KPa+1Kg. Ogni campione è stato sottoposto a 100'000 cicli cambiando il tessuto abrasivo ogni 20'000.



Figura 5.15 – Martindale.

### PROVE DI SFREGAMENTO

Le prove di sfregamento vengono eseguite mediante un'apparecchiatura chiamata *Crockmeter* (Figura 5.16). Le prove sono state effettuate a umido utilizzando etanolo. L'apparecchiatura è dotata di una caviglia di sfregamento cilindrica sopra la quale viene fissato un pezzo di tessuto di cotone imbevuto di etanolo. Dopo aver sistemato il provino nell'apposito porta-campioni, il tessuto viene fatto strofinare contro il provino per un numero di cicli pari a dieci. Su ogni provino è stata applicata una forza di 6N.

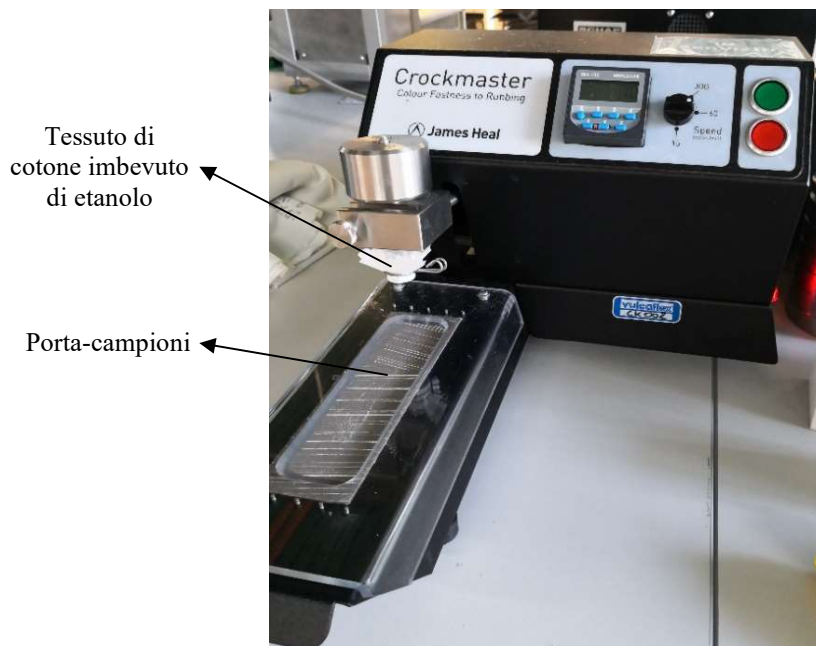


Figura 5.16 – Crockmeter.

## Capitolo 6: BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Patrick, «PVC Compounds and Processing,» *Rapra Review Reports*, vol. 15, n. 3, 2004.
- [2] G. Wypych, *PVC Degradation & Stabilization 2nd Edition*, Toronto: ChemTec Publishing, 2008.
- [3] G. Wypych, *PVC Formulary 2nd Edition*, Toronto: ChemTec Publishing, 2015.
- [4] C. Tsitsilianis, M. Tsapatsis e C. Economu, «Effects of crystallinity on ageing phenomena,» *Polymer*, vol. 30, 1989.
- [5] H. Eicholz e D. O. Martinz, *Paste PVC Handbook*, Solvay, 2010.
- [6] R. F. Grossman, *Handbook of Vinyl Formulating 2nd Edition*, Hoboken, New Jersey, USA: Wiley-Interscience, 2008.
- [7] R. H. Burgess, *Manufacture and processing of PVC*, England: ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, 1982.
- [8] E. Langer, B. Krzysztof, S. Waskiewicz e M. Lenartowicz-Klik, *Plasticizers Derived from Post-Consumer PET*, ELSEVIER, 2020.
- [9] *UNI EN ISO 177:2017*.
- [10] D. Cadogan e C. Howick , *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [11] A. Kilpatrick, «Some relations between molecular structure and plasticizing effect,» n. 11, 1940.
- [12] W. Aiken, T. Alfrey, A. Janssen e H. Mark, «Creep behavior of plasticized vinylite VYNW,» n. 2, 1947.
- [13] P. Daniels, «A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction,» *Journal of Vinyl and Additive Technology* , n. 15,

2009.

[14] G. Portingell, *Particulate Nature of PVC*, Londra: Applied Science Publishers, 1982.

[15] H. Zweifel, R. D. Maier e M. Schiller, *Plastics Additive Handbook 6th Edition*, Hanser, 2009.

[16] [Online]. Available: <http://expancel.nouryon.com>.

[17] C. Marino, «Finte pelli per interni auto in PVC: adeguamento ai requisiti REACH,» Tesi di laurea, Università di Bologna, 2013.

[18] [Online]. Available: [ww.sicurfad.it/strumenti/documenti/sicurfad206.pdf](http://ww.sicurfad.it/strumenti/documenti/sicurfad206.pdf).

[19] *DIRETTIVA 2000/53/CE (2000)*.

[20] WERNER MATHIS AG, [Online]. Available: <https://www.mathisag.com>.