

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

**Finte pelli per interni auto in PVC:
adeguamento ai requisiti REACH**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Caterina Marino

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORI

Dott. Sergio Ballardini
(Vulcaflex S.p.A)
Dott.ssa Tiziana Benelli

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

Abstract

Le finte pelli sono sistemi costituiti da vari strati, il cui componente principale è il PVC. La produzione delle finte pelli richiede l'utilizzo di un elevato numero di additivi; per ognuno di essi occorre valutare la quantità da utilizzare, l'efficienza in rapporto al suo costo e, non di minore importanza, il suo grado di tossicità. Gli additivi attualmente utilizzati nella produzione delle finte pelli, che presentano problemi legati alla sicurezza sono: gli ftalati (plastificanti), l'azodicarbonammide (agente espandente) e il triossido di antimonio (agente antifiamma). Il lavoro di tesi è stato incentrato sullo studio di queste materie prime allo scopo di trovare delle valide alternative rispetto ai composti standard, in relazione agli attuali (e probabili futuri) requisiti del REACH e produrre una finta pelle "migliorata" in termini di prestazioni e sicurezza.

Artificial leathers are systems made of several layers, whose main component is PVC. The production of artificial leathers requires the use of a high number of additives, for each of them is necessary to assess the amount to be used, the efficiency in relation to its cost and, not least, its degree of toxicity. The additives currently used in the production of artificial leather, posing safety problems are: phthalates (plasticizers), azodicarbonamide (blowing agent) and antimony trioxide (fire retardant agent). This work has been centered on the study of these raw materials in order to find viable alternatives compared to standard compounds, in relation to the current (and likely future) requirements of REACH and produce an artificial leather "improved" in terms of performance and security.

Indice

INTRODUZIONE.....	2
Capitolo 1: PVC, FINTE PELLI E REACH.....	3
1.1 IL PVC	3
1.2 LE FINTE PELLI.....	5
1.3 IL PLASTISOL.....	6
1.3.1 I plastificanti.....	6
1.3.1.1 Meccanismo di plastificazione	11
1.3.2 Stabilizzanti.....	12
1.3.3 ALTRI ADDITIVI.....	14
1.3.3.1 Agenti espandenti.....	14
1.3.3.2 Agenti antifiamma.....	19
1.4 SPALMATURA E GELIFICAZIONE IN FORNO	19
1.5 IL REACH: ASPETTI NORMATIVI E DI SICUREZZA	21
Capitolo 2: SCOPO.....	22
Capitolo 3: RISULTATI E DISCUSSIONE.....	24
3.1 PLASTIFICANTI	24
3.1.1 Preparazione dei plastisol.....	24
3.1.2 Prove sul plastisol	24
3.1.3 Prove sulle foglie.....	31
3.1.4 Valutazione complessiva.....	55
3.2 AGENTI ESPANDENTI	57
3.2.1 Preparazione dei plastisol.....	57
3.2.2 Prove sulle foglie espanse	61
3.3 AGENTI ANTIFIAMMA.....	62
3.3.1 Preparazione dei plastisol.....	62
3.3.2 Prove sulle foglie.....	63
3.3.3 Valutazione complessiva degli agenti antifiamma.....	67
3.4 ARTICOLO COMPLETO (FINTA PELLE).....	68
3.4.1 Finte pelli al variare del plastificante	69
3.4.2 Finte pelli al variare dell'agente espandente	76
3.4.3 Finte pelli al variare degli agenti antifiamma.....	79
Capitolo 4: CONCLUSIONI.....	81
Capitolo 5: STRUMENTAZIONE	81
Bibliografia	89

INTRODUZIONE

Il PVC presenta caratteristiche e proprietà che lo rendono unico nel mondo delle materie termoplastiche. È un materiale estremamente versatile sia per il numero di modi in cui può essere processato (stampaggio, spalmatura, calandratura, ecc), sia per il numero di prodotti-manufatti che si possono ottenere.

Questo è dovuto all'elevata compatibilità con moltissimi additivi e al fatto che esistono moltissimi tipi di PVC (in termini di peso molecolare, dimensione delle particelle, morfologia, porosità, ecc.).¹

Gli additivi sono composti che vengono aggiunti al polimero per conferirgli proprietà specifiche, come flessibilità, stabilità, resistenza alla fiamma, ecc. Per poter essere utilizzati, tutti gli additivi devono soddisfare determinati requisiti tecnici, economici e di sicurezza: devono essere facilmente maneggiabili, avere un costo possibilmente basso ed essere sicuri per la salute.

Il regolamento che disciplina l'uso delle sostanze chimiche, sia di quelle già presenti sul mercato, che di quelle nuove è il REACH (**R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation of **C**hemicals); tutte le aziende che operano in ambito chimico devono seguire rigorosamente il regolamento REACH.

L'azienda presso la quale è stato svolto il lavoro sperimentale di preparazione della tesi di laurea è la Vulcaflex S.p.A: azienda che si occupa della produzione di finte pelli in PVC destinate principalmente al settore automobilistico (interni auto). La produzione di una finta pelle richiede l'utilizzo di un elevato numero di additivi (plastificanti, stabilizzanti, cariche, pigmenti, espandenti, agenti antifiamma, ecc.); per ogni additivo occorre valutare la quantità da utilizzare, l'efficienza in rapporto al suo costo e, non di minore importanza, il suo grado di tossicità.

Gli additivi attualmente utilizzati nella produzione delle finte pelli, che presentano problemi legati alla sicurezza sono: gli ftalati (plastificanti), l'azodicarbonammide (agente espandente) e il triossido di antimonio (agente antifiamma).

Il presente lavoro si basa sullo studio di queste tre classi di additivi, allo scopo di cercare delle sostanze alternative che diano risultati paragonabili a quelli ottenuti dalle molecole sopra citate e che siano in linea con quanto stabilito dal REACH. Nel caso dei plastificanti, inoltre, si è condotto uno studio su composti provenienti da fonti rinnovabili, in modo da avere alternative più ecosostenibili oltre che più sicure.

Capitolo 1

PVC, FINTE PELLI E REACH

1.1 IL PVC

Il polivinilcloruro (PVC) è un polimero termoplastico, costituito da catene lineari o poco ramificate, che deriva dalla polimerizzazione del cloruro di vinile monomero. La sua struttura chimica è riportata in Figura 1:

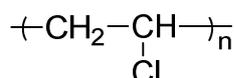


Figura 1: struttura del polivinilcloruro

Il PVC è un materiale amorfo e quindi le catene macromolecolari che lo costituiscono sono disposte in modo disordinato; esistono comunque delle regioni cristalline (5-10 %) che impartiscono al materiale caratteristiche simili agli elastomeri termoplastici.

Un'altra caratteristica importante è che il PVC contiene circa il 57 % di cloro, questo crea regioni fortemente polari che lo rendono compatibile con un elevato numero di additivi, inoltre la sua presenza impartisce al polimero una buona resistenza alla fiamma. La polimerizzazione avviene per via radicalica, è quindi necessario un iniziatore, cioè una molecola capace di formare radicali che poi reagiscono con il monomero.

Il processo consiste in vari stadi:

- 1) Inizio: è costituito da un primo stadio di formazione dei radicali e da un secondo stadio di reazione dei radicali con il monomero per dare il centro attivo della catena in crescita
- 2) Propagazione: consiste nell'aggiunta di molecole di monomero alla catena polimerica in crescita
- 3) Terminazione: può avvenire per accoppiamento o per disproporzionamento
- 4) Trasferimenti.

La polimerizzazione industrialmente avviene in 4 modi diversi:

- Polimerizzazione in massa: l'iniziatore radicalico viene aggiunto ad una massa di cloruro di vinile. È un metodo utilizzato raramente perché, visto che la reazione di polimerizzazione è fortemente esotermica, si hanno problemi di scambio termico

dovuti a possibili surriscaldamenti locali, che possono alterare le proprietà meccaniche e l'aspetto del polimero ottenuto.

- Polimerizzazione in sospensione: è il metodo più diffuso, il monomero è sospeso nella fase acquosa, mantenuta in agitazione per evitare il collasso delle gocce. Ogni goccia, infatti, si comporta come un microreattore, polimerizzando separatamente dalle altre. Il polimero ottenuto precipita e viene recuperato per filtrazione, mentre il monomero viene eliminato tramite stripping.
- Polimerizzazione in soluzione: il cloruro di vinile viene disperso in un solvente organico in cui il polimero è insolubile, in modo da riuscire a recuperare il prodotto polimerico per semplice filtrazione. Pur ottenendo un polimero molto puro e dalle caratteristiche omogenee, il metodo trova applicazione solo su scala di laboratorio o di impianto pilota, dati i rischi ambientali e di sicurezza che pone l'utilizzo in grandi quantità di solventi organici.
- Polimerizzazione in emulsione: si crea una miscela costituita da monomero, iniziatore, acqua e agente emulsionante. L'iniziatore è solubile nella fase acquosa, ma non nel monomero.

1.2 LE FINTE PELLI

Il PVC è il componente base delle finte pelli.

Le finte pelli sono sistemi costituiti da più strati sovrapposti (Figura 2); gli strati hanno caratteristiche e proprietà diverse. È presente uno strato compatto che, oltre ad avere un ruolo estetico, conferisce al materiale resistenza all'abrasione e uno strato espanso che invece conferisce l'elasticità. I diversi strati aderiscono perfettamente l'un l'altro per mezzo del calore al quale sono sottoposti durante il processo di gelificazione. Sopra a questi, si può applicare uno strato di lacca protettiva per aumentarne la resistenza all'invecchiamento e migliorarne il lato estetico, inoltre può essere presente un tessuto che viene ancorato allo strato espanso tramite un adesivo.

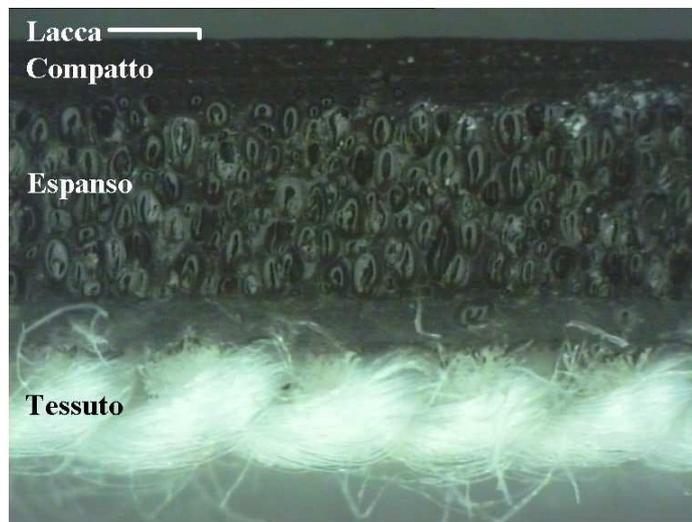


Figura 2: struttura tipica delle finte pelli

Un'altra caratteristica che contraddistingue gli strati di una finta pelle è lo spessore, che varia a seconda dell'applicazione alla quale è destinato il prodotto finale. In generale, lo strato compatto ha spessore minore di quello espanso.

La produzione delle finte pelli si articola in tre fasi principali:

- Preparazione del plastisol
- Spalmatura
- Gelificazione in forno

1.3 IL PLASTISOL

Il plastisol è un'emulsione di PVC in plastificanti, costituito da tre componenti base:

- PVC
- Plastificanti
- Stabilizzanti

Oltre a questi, si possono aggiungere altri composti (pigmenti, riempitivi, ecc.) a seconda delle specifiche esigenze di produzione.

La preparazione del plastisol avviene in diverse fasi: prima di tutto si miscelano tutti i componenti, poi si raffina la miscela in una raffinatrice a tre rulli in modo da omogeneizzarla e infine si degasa sotto vuoto tramite degasatore per eliminare le eventuali bolle d'aria. Fatto questo si procede con il passaggio in forno per ottenere un composto solido.

Di primaria importanza nella formulazione di un plastisol è la scelta del tipo di PVC.

Le resine di PVC vengono classificate in base ad un parametro "K", calcolato dalla viscosità di una soluzione di PVC in cicloesano.

Il parametro K fornisce una misura della lunghezza delle catene macromolecolari del PVC e influenza non solo il comportamento del plastisol durante il processo, ma anche le proprietà del prodotto finito.

Bassi valori del parametro K corrispondono ad una più marcata variazione della viscosità del plastisol nel tempo e ad una minore lunghezza delle catene macromolecolari.²

1.3.1 I plastificanti

I plastificanti sono molecole che vengono aggiunte come additivi allo scopo di aumentare la flessibilità e quindi la lavorabilità del PVC che altrimenti sarebbe un materiale rigido; il grado di flessibilità del materiale finale dipende dal tipo di plastificante e dalla sua quantità.

Il plastificante deve essere completamente compatibile con il polimero in modo da avere un sistema omogeneo ed evitare fenomeni di migrazione. La migrazione consiste nello spostamento delle molecole di plastificante dall'interno verso la superficie della materia plastica provocando una perdita delle proprietà del materiale.

Altri requisiti necessari che un plastificante deve soddisfare sono: resistenza all'estrazione nei confronti di liquidi con cui potrebbe entrare in contatto, inerzia nei

confronti del polimero, stabilità in modo da non subire reazioni di idrolisi e ossidazione, ridotta infiammabilità, ridotta volatilità, alta efficienza di plastificazione e basso costo.

I plastificanti possono essere classificati in:

- plastificanti monomerici, costituiti cioè da una singola unità
- plastificanti polimerici, costituiti da più unità strutturali

Questo lavoro di tesi si è concentrato sui plastificanti monomerici che sono quelli più usati a livello industriale per il loro minor costo e la loro facile maneggiabilità.

I plastificanti monomerici possono essere classificati, dal punto di vista strutturale, in due grandi categorie:

- Ftalati
- Non ftalati

I non ftalati, a loro volta, possono essere suddivisi in:

- Plastificanti che derivano dal petrolio
- Plastificanti che derivano da fonti rinnovabili.

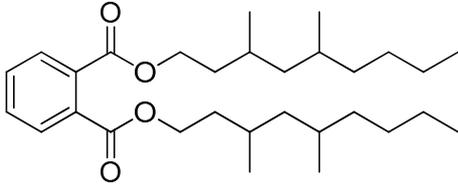
Di seguito sono riportati i plastificanti utilizzati durante il lavoro sperimentale.

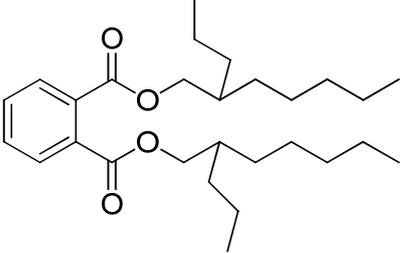
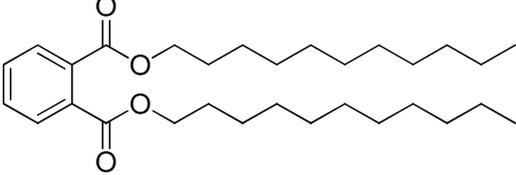
Ftalati

Gli ftalati sono i plastificanti maggiormente utilizzati a livello industriale. Essi sono una categoria di molecole molto studiata dal punto di vista ambientale e tossicologico, infatti sono inseriti nell'allegato XVII del regolamento REACH che verrà descritto in seguito.

Gli ftalati sono esteri dell'acido ftalico e differiscono per la lunghezza e il tipo di alcol utilizzato nell'esterificazione (lineare o ramificato).

Tabella 1: Plastificanti a base di ftalati

DIUP (diisoundecilftalato)	
----------------------------	--

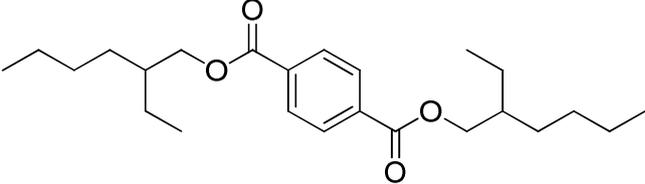
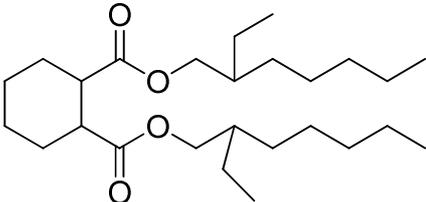
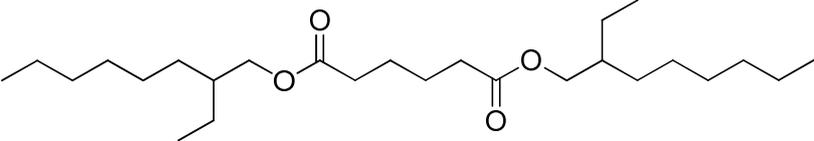
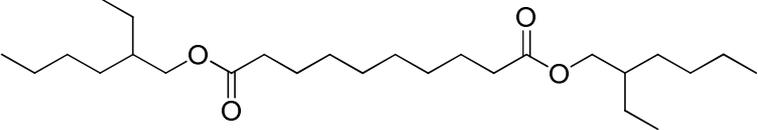
DPHP (2-propileptilftalato)	
DUP (diundecilftalato)	

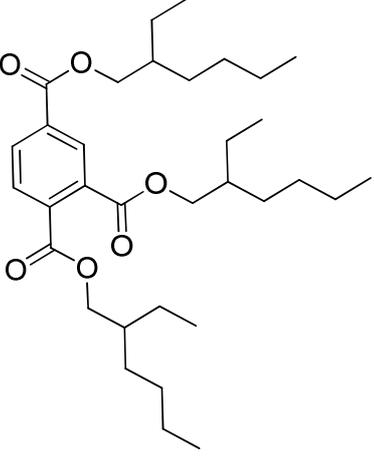
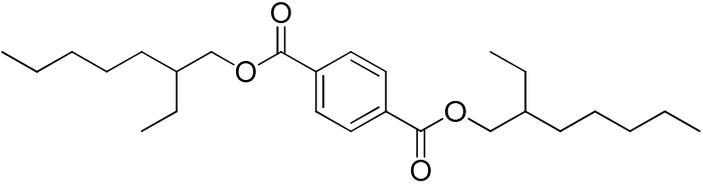
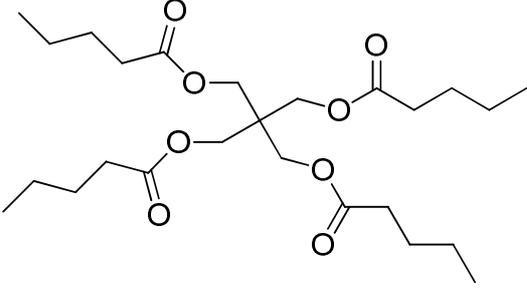
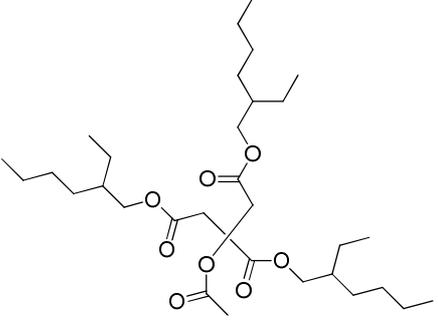
Non ftalati derivanti da petrolio

Si tratta di una categoria di plastificanti ampiamente utilizzata a livello industriale, in sostituzione agli ftalati nei casi previsti dal regolamento REACH.

Lo svantaggio di questi plastificanti è che, derivando da una fonte fossile non rinnovabile, prima o poi non sarà più possibile produrli o perlomeno il loro costo potrebbe aumentare notevolmente. È quindi necessario trovare delle alternative.

Tabella 2: Plastificanti non ftalati da petrolio

DOTP (Di-2-etilesiltereftalato)	
DINCH (di-isononilcicloesano-1,2-dicarbossilato)	
DIDA (di-isodeciladipato)	
DOS (di-octilsebacato)	

<p>TOTM (2-etilesil-trimellitato)</p>	
<p>DNTP Di-Iso-noniltrefalato</p>	
<p>PIV Esteri dell'acido valerico</p>	
<p>ATOC Acetil-tri-iso-ottil- citrato</p>	

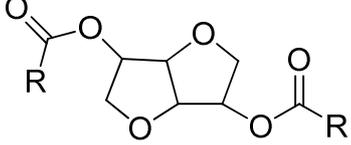
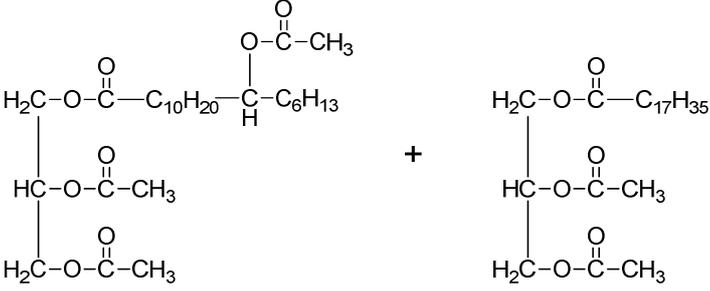
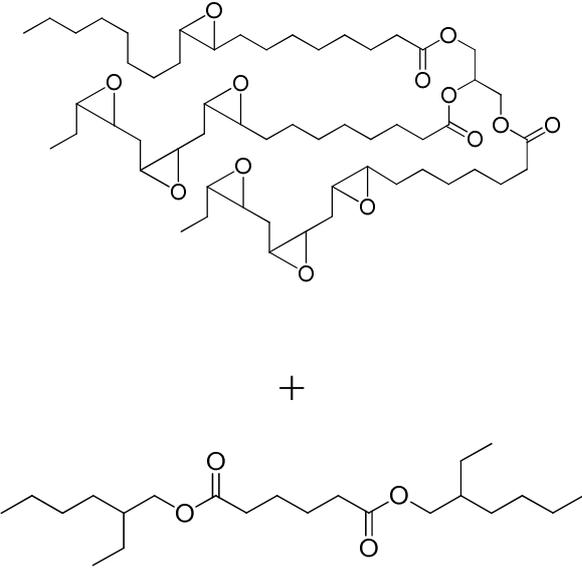
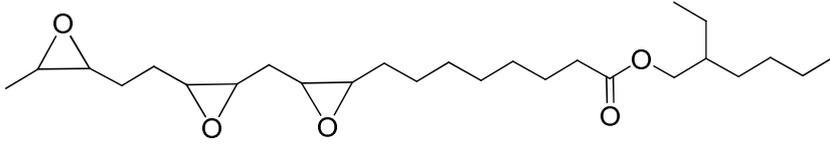
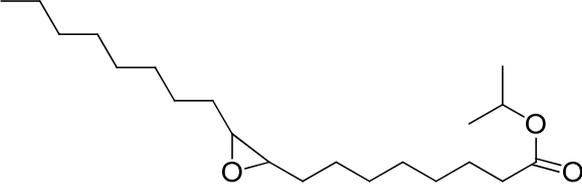
Non ftalati derivanti da fonti rinnovabili

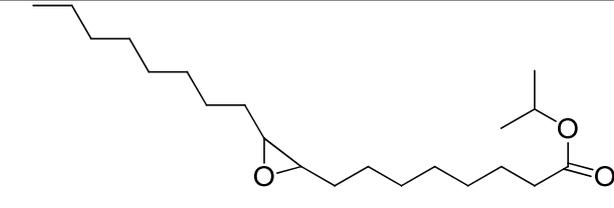
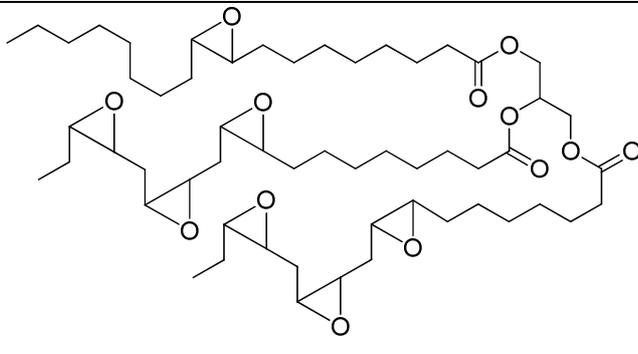
Nella maggior parte dei casi si tratta di plastificanti che derivano dall'olio di soia epossidato.

Questi plastificanti, a differenza di quelli derivanti dal petrolio, hanno il vantaggio di poter essere prodotti continuamente perché la fonte da cui provengono è facilmente rigenerabile, quindi illimitata. Il problema principale è rappresentato dal fatto che le fonti

rinnovabili provenienti dall'agricoltura sono le stesse destinate alla produzione alimentare.

Tabella 3: Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili

<p>Renew 1 Isosorbitolo esterificato con acidi grassi</p>	 <p>The structure shows a bicyclic isosorbide core with two ester groups (-O-C(=O)-R) attached to the oxygen atoms of the ring.</p>
<p>Renew 2 Componenti principali: Esteri acetici di monogliceridi derivati da oli vegetali</p>	 <p>Two chemical structures of monoglyceride acetates are shown, separated by a plus sign. The first structure is 1-oleoyl-2,3-diacetyl glycerol (H₂C-O-C(=O)-C₁₀H₂₀-CH(O-C(=O)-CH₃)-C₆H₁₃ and HC-O-C(=O)-CH₃ and H₂C-O-C(=O)-CH₃). The second structure is 1-stearoyl-2,3-diacetyl glycerol (H₂C-O-C(=O)-C₁₇H₃₅ and HC-O-C(=O)-CH₃ and H₂C-O-C(=O)-CH₃).</p>
<p>Renew 3 Componenti principali: olio di soia epossidato + bis(2- etilesil) adipato</p>	 <p>Two chemical structures are shown, separated by a plus sign. The top structure is a complex polyepoxide derived from soybean oil, featuring multiple epoxide rings and long alkyl chains. The bottom structure is bis(2-ethylhexyl) adipate, consisting of a central adipic acid chain esterified with two 2-ethylhexyl groups.</p>
<p>Renew 4 (2-etilesil-epossi- soiato)</p>	 <p>The structure shows a long-chain polyepoxide derived from soybean oil, with a 2-ethylhexyl group attached to one of the epoxide oxygen atoms.</p>
<p>Renew 5 Derivato dall'olio di soia epossidato</p>	 <p>The structure shows a long-chain polyepoxide derived from soybean oil, with a branched alkyl group attached to one of the epoxide oxygen atoms.</p>

<p>Renew 6 Derivato dall'olio di soia epossidato</p>	
<p>Renew 7 Olio di soia epossidato</p>	

1.3.1.1 Meccanismo di plastificazione¹

Perché un plastificante sia efficace, esso deve essere mescolato e ben incorporato all'interno della matrice polimerica. Ogni plastificante presenta proprietà diverse sia nella capacità di plastificare il polimero sia nelle proprietà chimico-fisiche del prodotto flessibile ottenuto.

Esistono numerose teorie che descrivono il meccanismo di plastificazione, verranno di seguito riportate le principali.

Secondo la **Teoria della lubrificazione**, quando il sistema viene riscaldato, le molecole del plastificante diffondono nel polimero e indeboliscono le interazioni tra le catene polimeriche (forze di van der Waals). In altre parole, le molecole di plastificante riducono le interazioni polimero-polimero e prevengono la formazione di un network rigido. Questo abbassa la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del PVC e permette alle catene del polimero di muoversi più rapidamente, aumentandone la flessibilità.

La **Teoria del gel** parte dal concetto che la rigidità di un polimero derivi da un network tridimensionale di deboli forze di legame lungo la catena polimerica. Il plastificante agisce limitando l'attrazione tra le catene del polimero, inserendosi tra queste catene e riducendo la rigidità della struttura, il polimero diventa quindi più flessibile.

Il **volume libero** è una misura dello spazio disponibile all'interno del polimero. Allo stato vetroso le molecole si trovano in una conformazione impaccata (basso volume libero) che non consente il loro movimento, aumentando la temperatura sopra la temperatura di transizione vetrosa, l'energia termica e le vibrazioni molecolari creano

volume libero, permettendo alle molecole di muoversi rapidamente. Questo ha come effetto un aumento della flessibilità.

Il volume libero può essere aumentato anche tramite l'aggiunta di altre molecole: in questo caso i plastificanti.

La **teoria meccanicistica** assume che le molecole di plastificante non siano legate permanentemente ai gruppi funzionali o alle catene macromolecolari del polimero, ma siano libere di legarsi anche tra loro con interazioni deboli che permettono un rapido scambio di molecole.

A bassi livelli di plastificante le interazioni dominanti sono quelle plastificante-PVC, mentre ad alti livelli di plastificante le interazioni plastificante-plastificante diventano più significative.

1.3.2 Stabilizzanti

Gli stabilizzanti sono sostanze chimiche aggiunte al plastisol in piccole quantità con lo scopo di prevenire la degradazione del polimero (in questo caso il PVC).

Il PVC può subire una degradazione termica che porta all'eliminazione di acido cloridrico con formazione di doppi legami coniugati lungo la catena polimerica.

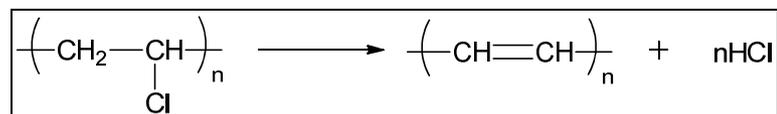
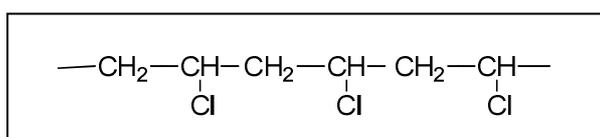


Figura 3: degradazione per deidroclorurazione del PVC

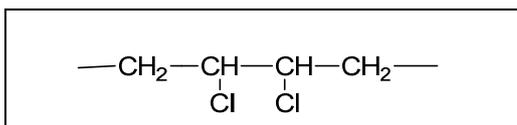
La presenza dei doppi legami rende il polimero facilmente ossidabile all'aria, oltre che conferirgli una colorazione indesiderata. Inoltre se lungo la catena sono presenti dei "difetti", cioè irregolarità strutturali, queste possono agire da punto di partenza della degradazione.

Esistono diversi tipi di concatenamento delle unità strutturali:

- concatenamento di tipo testa-coda



- concatenamento di tipo testa-testa



È proprio la presenza di quest'ultimo tipo di concatenamento che può provocare l'inizio della deidroclorurazione.

Il meccanismo generale della stabilizzazione comprende la sostituzione del cloro con altri gruppi che vengono rimossi più difficilmente dal calore.

Esistono varie tipologie di stabilizzanti:

- Composti organici a base di stagno: conferiscono una buona resistenza termica ed un efficace controllo del colore.

Lo stagno coordina il Cl della catena polimerica ed introduce sul polimero un atomo di zolfo. Quest'ultimo ostacola la degradazione e quindi la formazione di doppi legami coniugati. Il meccanismo è riportato in Figura 4.

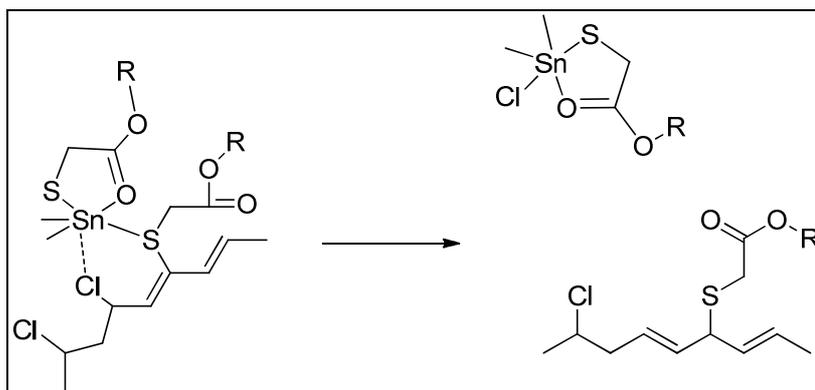


Figura 4: meccanismo di azione degli stabilizzanti a base di stagno

- Acidi grassi a base di sali calcio/zinco (utilizzati durante il tirocinio): si ha la sostituzione di un atomo di cloro della catena polimerica, con un gruppo estere (Figura 5).

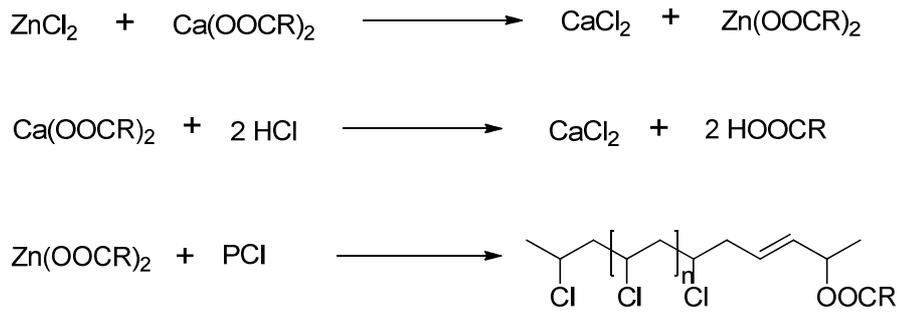
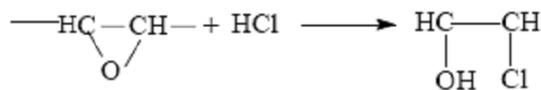


Figura 5: meccanismo di azione degli stabilizzanti Ca/Zn

- Stabilizzanti bario/zinco: agiscono come gli stabilizzanti calcio/zinco
- Composti epossidati: agiscono tramite apertura dell'anello epossidico, il più utilizzato è l'olio di soia epossidato.



1.3.3 ALTRI ADDITIVI

1.3.3.1 Agenti espandenti³

Gli agenti espandenti consentono di ottenere materiali plastici con una densità minore rispetto ai materiali non espansi; a questo corrisponde una diminuzione del peso del materiale e del suo costo.

Gli agenti espandenti si possono suddividere in due categorie:

- Agenti espandenti chimici
- Agenti espandenti fisici

Gli agenti espandenti chimici liberano gas attraverso una reazione chimica di decomposizione, essi possono essere organici o inorganici e la reazione può essere esotermica (nella maggior parte dei casi) o endotermica, quelli fisici invece agiscono attraverso un processo fisico e non chimico, tramite aumento delle dimensioni ad una determinata temperatura di processo.

Un agente espandente deve essere chimicamente inerte, facilmente incorporato nel polimero e deve avere una temperatura di decomposizione compatibile con la temperatura del processo. Questo vuol dire che la scelta dipende essenzialmente dal tipo di processo e dal tipo di PVC, per questo motivo non esiste un agente espandente ideale.

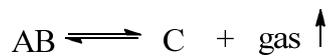
Gli agenti chimici possono essere suddivisi, a loro volta, in tre gruppi principali:

- 1) Composti che liberano gas tramite una reazione di decomposizione termica irreversibile (AZO e OBSH)



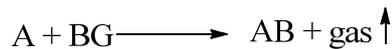
Di solito i gas liberati sono N_2 , CO, CO_2 e NH_3 .

- 2) Composti che liberano gas tramite una reazione di equilibrio (carbonati e bicarbonati di metalli alcalini)



In questo caso la quantità di gas liberato (CO_2) è minore per via dell'equilibrio.

- 3) Composti che liberano gas tramite un'interazione chimica con altre molecole (bicarbonato di sodio e acido citrico)



Per essere in grado di stabilire quale sia l'agente espandente migliore per una determinata applicazione, è necessario conoscere come agisce, cioè il suo meccanismo di decomposizione.

L'agente espandente chimico più usato per il PVC è l'azodicarbonammide (AZO). La sua formula di struttura è mostrata in Figura 6:

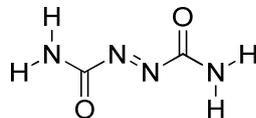


Figura 6: struttura dell'azodicarbonammide

La reazione di decomposizione dell'AZO è esotermica irreversibile e porta alla formazione di azoto, monossido di carbonio e altri composti dell'azoto in minore quantità, lasciando un residuo formato da urazolo, acido isocianico e sali di ammonio.

L'AZO decompone ad una temperatura di 200-210°C, per questo motivo è spesso aggiunta insieme ad un attivatore che ha lo scopo di abbassare tale temperatura.

Il meccanismo di decomposizione è riportato in Figura 7

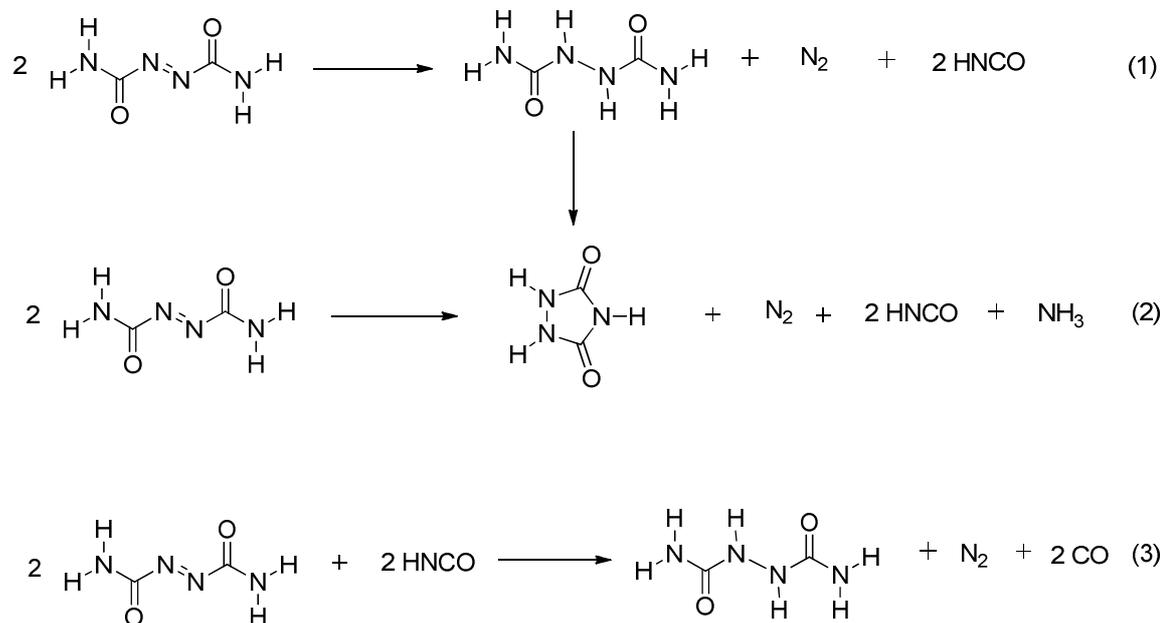


Figura 7: meccanismo di decomposizione dell'azodicarbonammide

La reazione parte con una decomposizione primaria (reazioni 1 e 2) e prosegue con una decomposizione secondaria (reazione 3). La reazione secondaria procede fino a quando è presente l'acido isocianico.

L'acido isocianico dà luogo ad altre reazioni secondarie che portano alla formazione di prodotti solidi (reazioni 4, 5 e 6 di Figura 8).

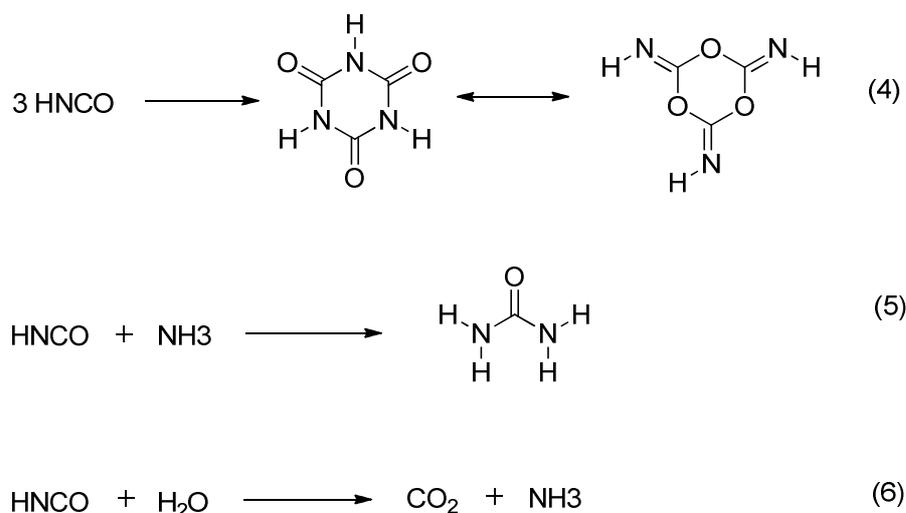


Figura 8: reazioni secondarie dell'acido isocianico

Un altro comune agente espandente chimico è l'OBSH (formula di struttura in Figura 9):

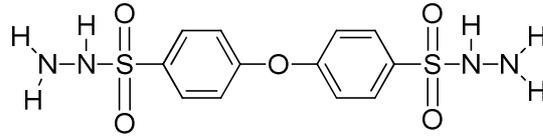


Figura 9: struttura dell'OBSH

OBSH si decompone ad una temperatura più bassa rispetto all'AZO (150-160 °C), quindi non ha bisogno di un attivatore.

Il meccanismo di decomposizione è mostrato in Figura 10:

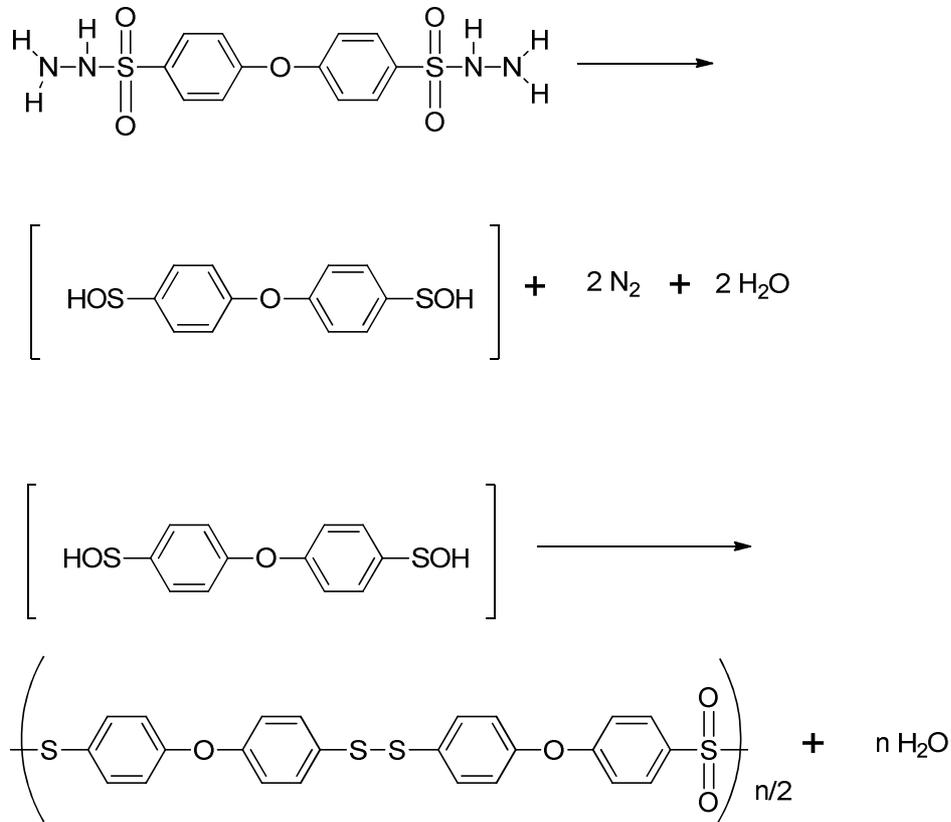


Figura 10: meccanismo di decomposizione dell'OBSH

Si tratta, come nel caso dell'AZO, di una reazione esotermica e irreversibile. Dalla reazione di decomposizione si forma un intermedio instabile che si disproporziona formando un composto polimerico.

MICROSFERE ESPANDIBILI

Si tratta di un agente espandente fisico. Le microsfere sono piccolissime particelle con guscio polimerico contenente un gas di elevato coefficiente di espansione volumetrico. Queste particelle si espandono grazie al calore e alla pressione: il calore fa “ammorbidire” il guscio, mentre la pressione interna del gas che aumenta con la temperatura provoca un drastico incremento di volume delle microsfere (Figura 11).

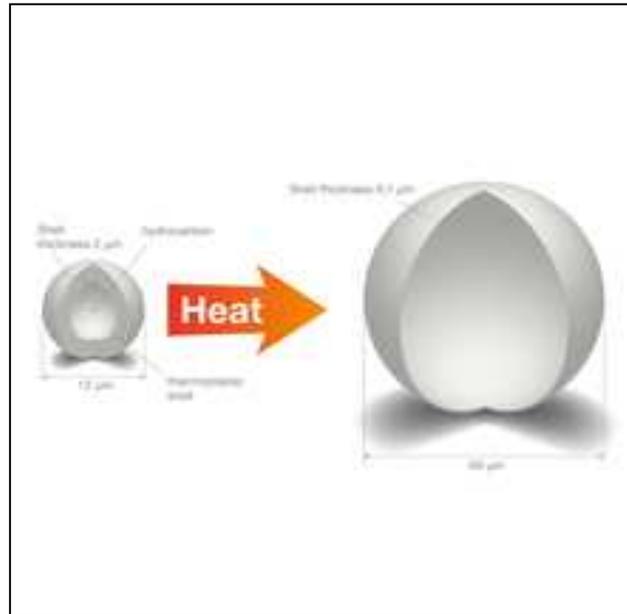


Figura 11: Microsfere espandibili

Esistono diversi tipi di microsfere che differiscono per:

- Temperature di espansione;
- Capacità di espansione;
- Dimensione delle particelle espanse (da 20 a 140 micron)
- Resistenza ai solventi;
- Resistenza termica.

Le microsfere così espanse sono facilmente comprimibili e una volta terminata la sollecitazione ritornano al loro volume iniziale. Grazie a questa proprietà, possono essere sottoposte a diversi cicli di compressione senza danneggiarsi.

1.3.3.2 Agenti antifiamma⁴

Il PVC puro presenta una buona resistenza alla fiamma, dovuta alla presenza del cloro nella catena polimerica: i radicali cloro che si generano dalla decomposizione del PVC stabilizzano i radicali liberi formati nello stadio di pirolisi. Tuttavia l'aggiunta di additivi, e in particolare di plastificanti, può portare ad una riduzione di questa proprietà.

Per risolvere questo problema si aggiungono degli agenti antifiamma. Gli antifiamma possono agire nella fase condensata, nella fase gas oppure attraverso una reazione endotermica.

I principali agenti antifiamma sono: triossido di antimonio; idrossido di alluminio; zinco borato e zinco idrossistannato.

Zinco borato e zinco idrossistannato agiscono nella fase condensata rimuovendo l'energia termica dal substrato attraverso la formazione di carbone che costituisce una barriera al trasferimento di calore; il triossido di antimonio opera nella fase gas, esso interrompe la reazione di combustione interagendo con le specie radicaliche formate dalla reazione tra frammenti di polimero e ossigeno, l'idrossido di alluminio, infine, agisce tramite una reazione endotermica, rimuovendo calore dal substrato attraverso la formazione di vapore acqueo che diluisce i gas combustibili.

Il triossido di antimonio è l'agente antifiamma industrialmente più usato, per la sua elevata capacità di ridurre l'infiammabilità anche se presente in piccole quantità.

Il suo uso presenta però evidenti problematiche ambientali.

1.4 SPALMATURA E GELIFICAZIONE IN FORNO

La spalmatura consiste nello spalmare il plastisol su un supporto, di solito carta. Per determinare lo spessore della foglia si usa una lama, definita racla; la carta spalmata viene posta in un forno nel quale avviene la gelificazione del plastisol. Attraverso il riscaldamento ad alta temperatura avviene la fusione, cioè la completa dissoluzione del plastificante nel polimero. Il processo di gelificazione è mostrato schematicamente in Figura 12.

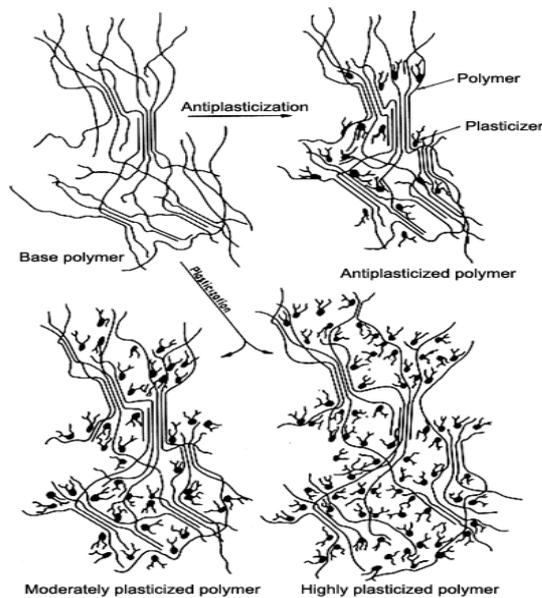


Figura 12: Processo di plastificazione- gelificazione

I parametri della gelificazione sono:

- Temperatura
- Tempo
- Ventilazione

Temperatura e tempo procedono in direzioni opposte: se si aumenta la temperatura del forno, il tempo di permanenza del plastisol al suo interno può essere ridotto. Tempo e temperatura devono essere valutati per ogni singolo strato che costituisce il materiale finito e dipendono dalla composizione di ciascuno strato.

La ventilazione, invece, ha lo scopo di uniformare la temperatura all'interno del forno ed evitare così la presenza di gradienti che farebbero gelificare o espandere, nel caso siano presenti degli espandenti, il materiale in modo diverso da una zona all'altra.

Per ottenere la finta pelle si parte dallo strato compatto e una volta gelificato si spalma sopra lo strato di espanso, infine si applica un "adesivo" definito ancoraggio che serve a far aderire il tessuto. Per ogni strato sono necessari un tempo e una temperatura di gelificazione diversi.

Se la temperatura di fusione viene mantenuta per un tempo sufficiente, dopo il raffreddamento si ottiene un prodotto solido con buone proprietà.

Quando tutti gli strati sono gelificati, si stacca il materiale solido dalla carta. La carta è caratterizzata da un sottile strato a base siliconica che ha lo scopo di rendere più facile il distacco.

1.5 IL REACH: ASPETTI NORMATIVI E DI SICUREZZA

Come detto precedentemente esiste un regolamento che disciplina l'uso delle sostanze chimiche, il REACH (**R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation of **C**hemicals), entrato in vigore il 1° Giugno 2007. Esso è costituito da 141 articoli e 17 allegati tecnici. In base al REACH spetta all'industria il compito di dimostrare la sicurezza dei propri prodotti, richiedendo ai vari fornitori certificati di conformità sulle materie prime e assicurandosi che tali conformità vengano effettivamente rispettate.

Il REACH ha istituito inoltre l'Agenzia europea per le sostanze chimiche ECHA, che svolge un ruolo di coordinamento tecnico-scientifico delle attività previste dal regolamento REACH e organizza una banca dati per raccogliere e gestire i dati forniti dall'industria attraverso la registrazione delle sostanze.

Le sostanze estremamente preoccupanti, cioè pericolose per la salute umana e per l'ambiente (cancerogene, mutagene, tossiche per la riproduzione e bioaccumulanti) sono registrate nella cosiddetta "Candidate List" e vengono definite sostanze SVHC (Substances of Very High Concern). Esse devono essere sottoposte a successive valutazioni per stabilire se possono essere utilizzate previa autorizzazione, in questo caso vengono inserite in un'altra lista definita "Authorization List", oppure se non possono proprio essere utilizzate.

Per quanto riguarda le finte pelli in PVC, gli ftalati (plastificanti), l'azodicarbonammide (agente espandente) e il triossido di antimonio (agente antifiama) sono i composti chimici che presentano problemi relativi alla sicurezza.

Gli ftalati sono contenuti nell'allegato XVII del REACH, vuol dire che il loro uso è soggetto a restrizioni, in particolare il loro utilizzo non è consentito a concentrazioni superiori allo 0,1% in peso nei giocattoli e, in generale, negli articoli destinati all'infanzia.

L'azodicarbonammide è classificata come sostanza SVHC, attualmente è contenuta nella "Candidate List" e dovrà subire ulteriori valutazioni.

Il triossido di antimonio non ha ancora subito delle restrizioni per quanto riguarda il suo uso, ma la sua tossicità è già nota da tempo come sospetto cancerogeno.

Capitolo 2

SCOPO

Il lavoro di tesi sperimentale si è basato sullo studio di diverse materie prime allo scopo di trovare delle valide alternative rispetto ai composti standard, in relazione agli attuali (e probabili futuri) requisiti del REACH.

Lo studio della formulazione di una finta pelle in PVC “migliorata”, in termini di prestazioni e sicurezza, si è articolato in quattro fasi distinte:

- 1) Studio dei plastificanti per la sostituzione di ftalati
- 2) Studio degli agenti espandenti per la sostituzione dell’azodicarbonammide
- 3) Studio di additivi antifiamma per la sostituzione del triossido di antimonio
- 4) Verifica su una finta pelle prodotta in laboratorio

1) Plastificanti

Sono stati studiati 18 plastificanti diversi (classificati in ftalati, non ftalati da petrolio e non ftalati da fonti rinnovabili). Per ognuno di essi sono stati preparati dei plastisol utilizzando lo stesso tipo di resina e lo stesso grado di plastificazione. È stato preso come riferimento il plastificante ftalato lineare 11 (DUP), e si è effettuato lo studio sugli altri plastificanti per trovare quelli con caratteristiche paragonabili al riferimento.

2) Agenti espandenti

L’agente espandente attualmente utilizzato a livello industriale è l’azodicarbonammide (AZO), il suo uso sarà soggetto probabilmente a restrizione (regolamento REACH, Gennaio 2014), per questo motivo sono stati studiati altri agenti espandenti, prendendo come riferimento l’AZO. Questi espandenti sono: OBSH, miscela bicarbonato/acido citrico ed espandenti fisici microincapsulati.

Anche in questo caso si sono preparati dei plastisol usando la formulazione standard (DUP come plastificante), cambiando il tipo di agente espandente.

3) Agenti antifiamma

Come per gli agenti espandenti si sono preparati i plastisol con la formulazione standard aggiungendo i diversi tipi di antifiamma.

I plastisol così preparati sono stati caratterizzati tal quali e sono stati poi spalmati per ottenere foglie di PVC plastificato che sono state sottoposte ai consueti test di laboratorio per valutarne le caratteristiche.

Capitolo 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 PLASTIFICANTI

3.1.1 Preparazione dei plastisol

Le quantità richieste per formulare un plastisol sono espresse in phr (parts per hundred of resin), quindi solitamente si parte da 100 g di resina, o suoi multipli, e si dosano gli altri componenti in rapporto ad essa.

Sono stati quindi preparati i plastisol di tutti i plastificanti investigati con la seguente formulazione:

Tabella 4: Formulazione dei plastisol

Componente	Quantità (phr)
PVC	100
Plastificante	75
Stabilizzante	5

Il tipo di PVC e lo stabilizzante rimangono invariati, come anche il grado di plastificazione; quello che cambia è il tipo di plastificante, in questo modo si possono evidenziare meglio le differenze tra i vari plastificanti.

Prima di effettuare ogni tipo di test, il plastisol è stato raffinato e degasato (eliminazione aria).

I test successivi sono stati suddivisi in due gruppi:

- Prove sul plastisol
- Prove sulle foglie

3.1.2 Prove sul plastisol

Viscosità

La viscosità è un parametro importante per la formulazione di un plastisol, perché condiziona la lavorazione nel processo industriale. Essa dipende da vari fattori:

- Tipo di resina PVC (struttura e porosità delle particelle)
- Tipo di plastificante

- Grado di plastificazione
- Tempo e temperatura di stoccaggio

Il primo fattore (descritto nel paragrafo 1.3) , in questo caso, è ininfluenza sui test successivi perché viene utilizzata sempre la stessa resina così come la quantità di plastificante che rimane invariata (75 phr).

Il plastificante influenza la viscosità in base alla sua capacità di separare le catene che costituiscono il PVC e all'interazione con esse. In generale, i plastificanti con struttura lineare producono una viscosità più bassa rispetto a quelli con struttura ramificata, perché riescono a penetrare più facilmente all'interno del polimero.

L'ultimo fattore riguarda l'età del plastisol; la viscosità infatti potrebbe variare nel tempo, e in particolare aumentare, in seguito al diverso assorbimento da parte della resina.

Per questi motivi è stata misurata la viscosità dei plastisol a vari tempi, mantenendo la temperatura costante (25°C). Per la misura è stato utilizzato un viscosimetro Brookfield che consiste in una frusta (spindle) collegata ad un meccanismo che ne consente la rotazione a velocità regolabile, misurata in rpm (giri al minuto).

La viscosità viene misurata come sforzo che si oppone alla rotazione della frusta.

Nelle Figure 13-18, sono riportate le viscosità determinate al variare della velocità di rotazione e del tempo di stoccaggio.

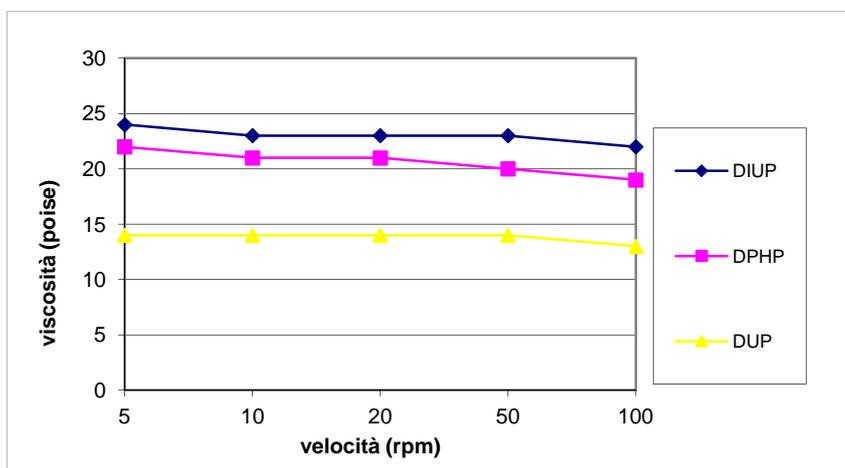


Figura 13: Misura della viscosità dei plastificanti ftalati a varie velocità

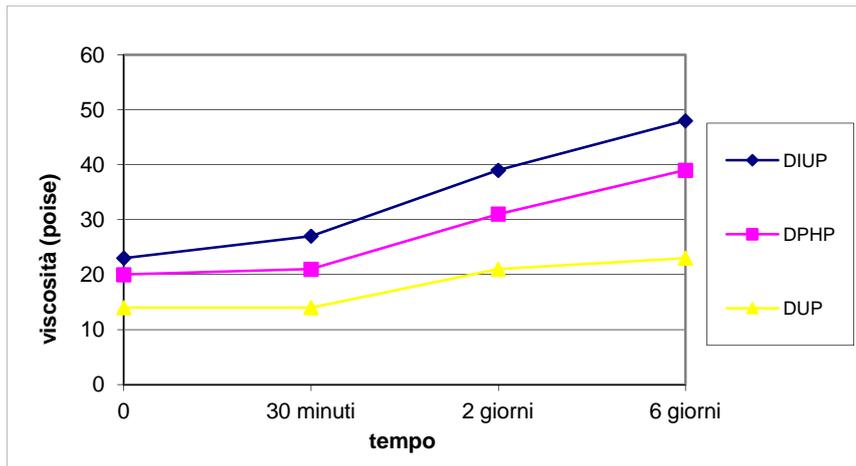


Figura 14: Misura viscosità dei plastificanti ftalati nel tempo (50 rpm)

La viscosità risulta minore per il DUP, rispetto agli altri due plastificanti che presentano catene ramificate, perché è un estere di alcoli a struttura lineare.

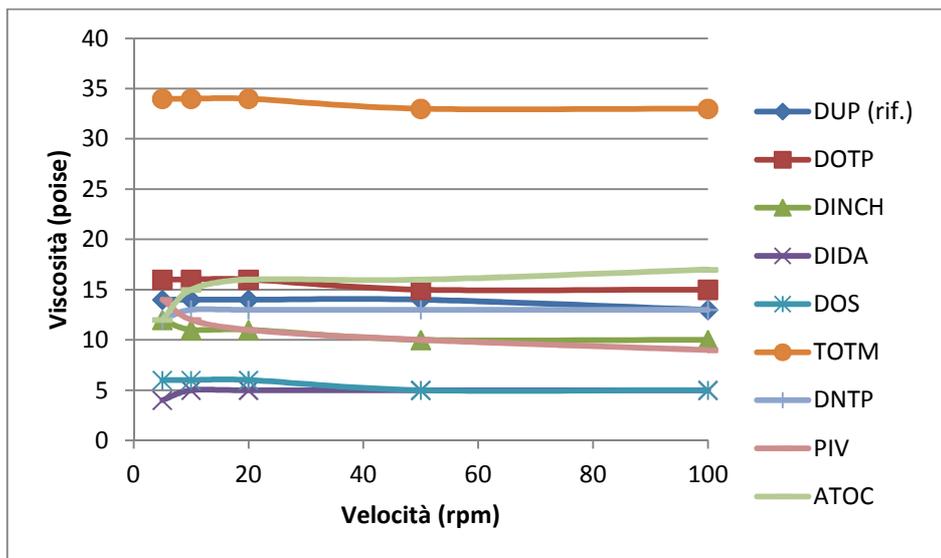


Figura 25: Misura viscosità dei plastificanti non ftalati a varie velocità

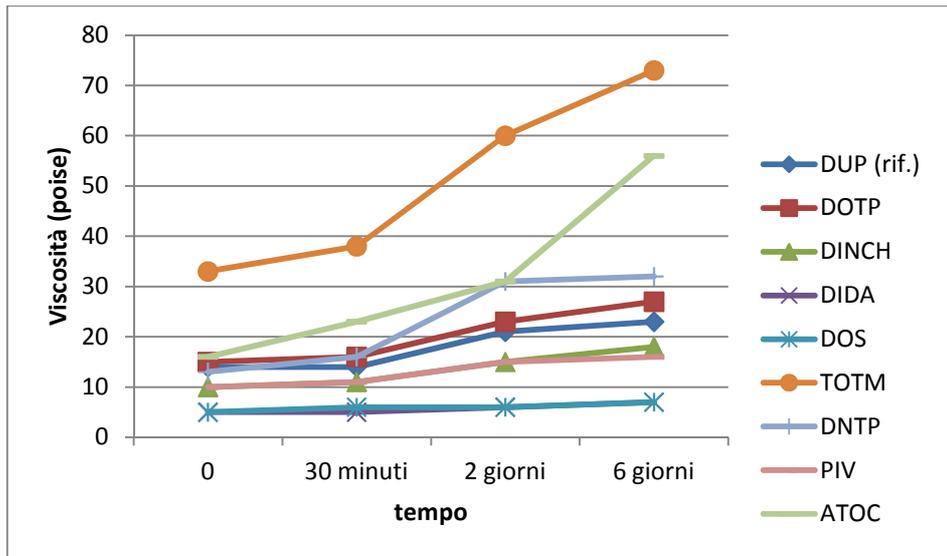


Figura 16: Misura viscosità dei plastificanti non ftalati da petrolio nel tempo (50 rpm)

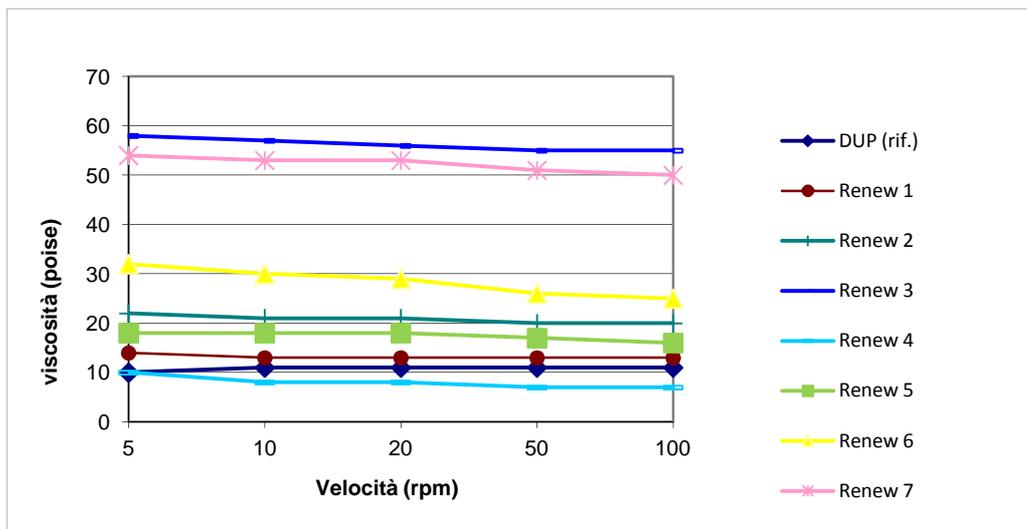


Figura 17: Misura viscosità dei plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili a varie velocità

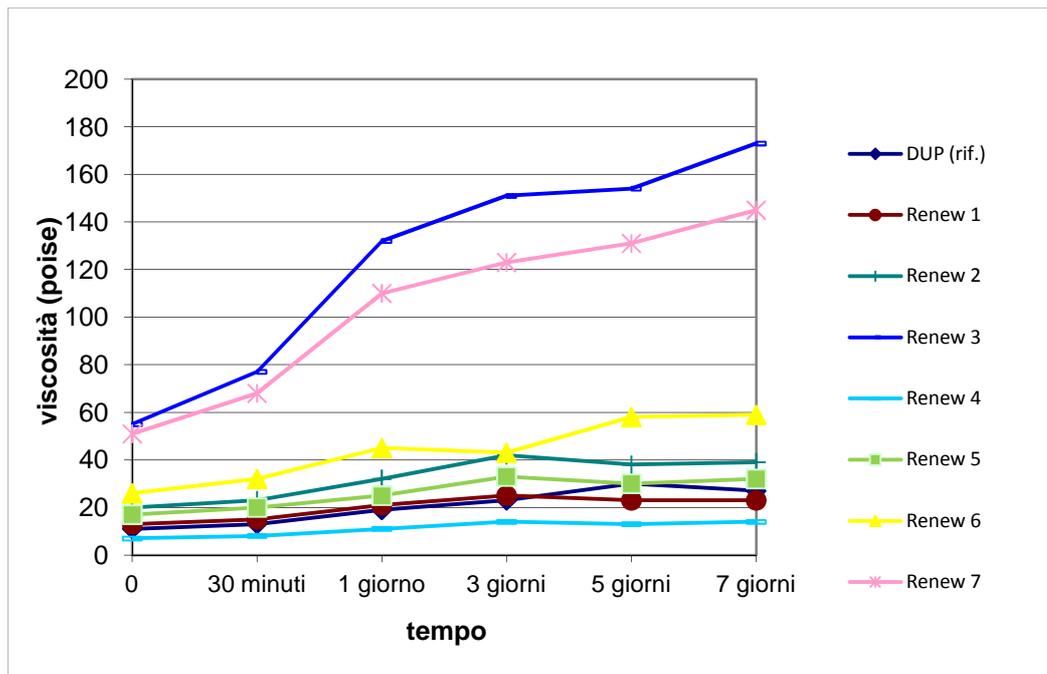


Figura 18: Misura viscosità dei plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili nel tempo (50 rpm)

Per tutti gli ftalati considerati, il comportamento del plastisol a diverse velocità è di tipo Newtoniano, cioè la viscosità non varia al variare della velocità di scorrimento.

I plastisol in cui sono presenti i plastificanti Renew 3 e Renew 5 presentano una viscosità maggiore rispetto agli altri (Figure 17 e 18); questo è dovuto al fatto che tali plastificanti hanno un'elevata viscosità anche presi singolarmente e non miscelati ad altri composti.

Generalmente plastisol con viscosità inferiori a 100 Poise (misura a 50 rpm) non presentano problemi a livello industriale. Nel nostro caso tutti i plastificanti hanno una viscosità inferiore a tale valore, ad eccezione di Renew 3 e Renew 5. Per processare questi due plastificanti si dovrebbero utilizzare appositi accorgimenti, come ad esempio additivi viscodepressanti (idrocarburi o disperdenti).

Gelificazione

La gelificazione è un processo, dipendente dalla temperatura, che consiste nell'aumento di viscosità del plastisol nel tempo dovuto all'assorbimento fisico del plastificante nel PVC fino a formare un complesso omogeneo (Figura 19).

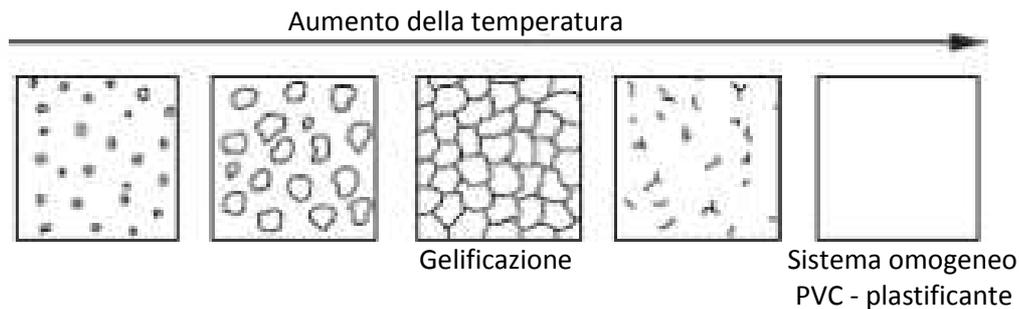


Figura 19: Meccanismo di gelificazione

Lo studio e le ripercussioni del processo di gelificazione sulle fasi di produzione è fondamentale; plastisol diversi, nelle stesse condizioni di processo, possono presentare tempi di gelificazione anche molto diversi.

Per effettuare la determinazione del tempo di gelificazione, si pone un cilindro metallico, contenente il plastisol, in un bagno termostato a 120°C; tramite il viscosimetro Brookfield si misura la variazione di viscosità nel tempo. In questo caso la velocità della frusta rimane costante e pari a 10 rpm. Nelle Figure 20-22, è riportata la variazione di viscosità durante il processo di gelificazione dei plastisol testati.

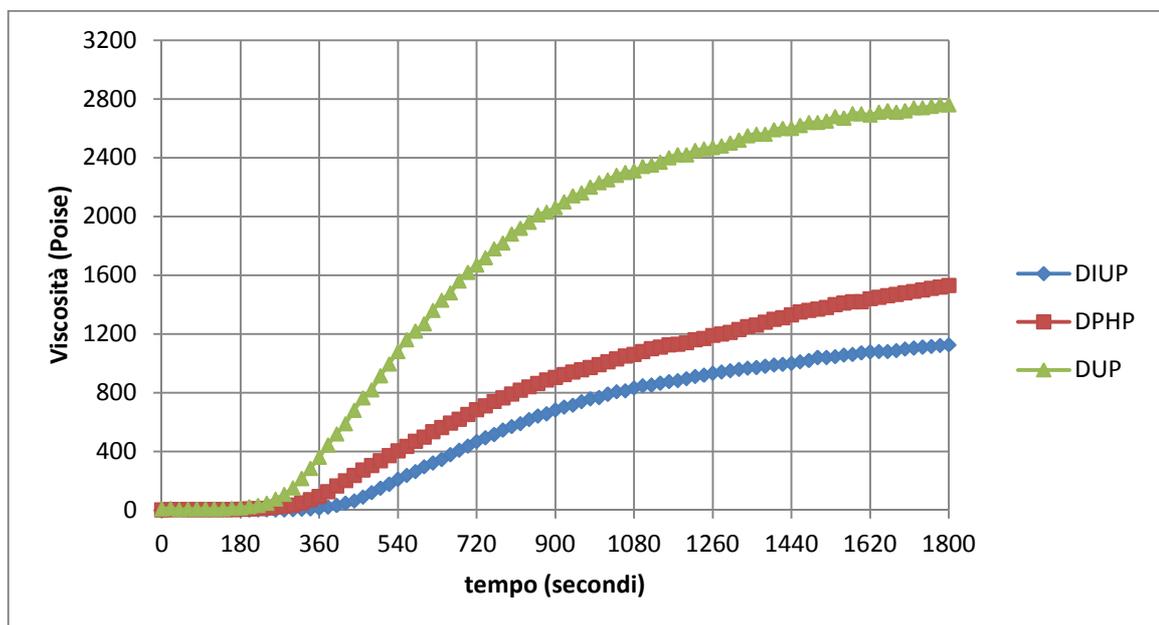


Figura 20: Misura del tempo di gelificazione dei plastificanti ftalati

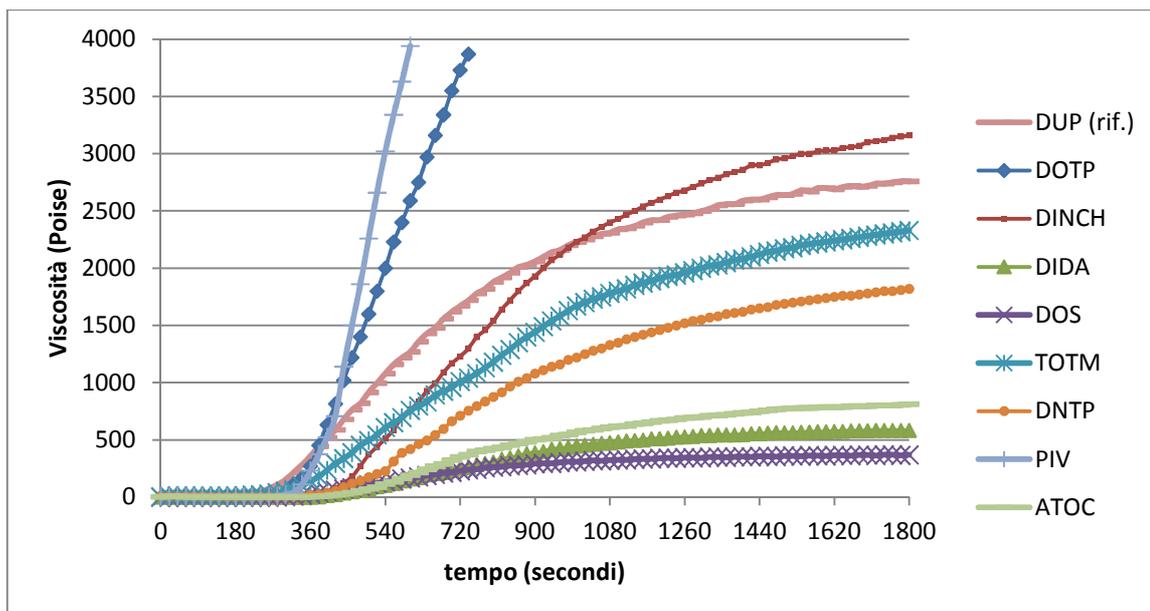


Figura 21: Misura del tempo di gelificazione dei plastificanti non ftalati da petrolio

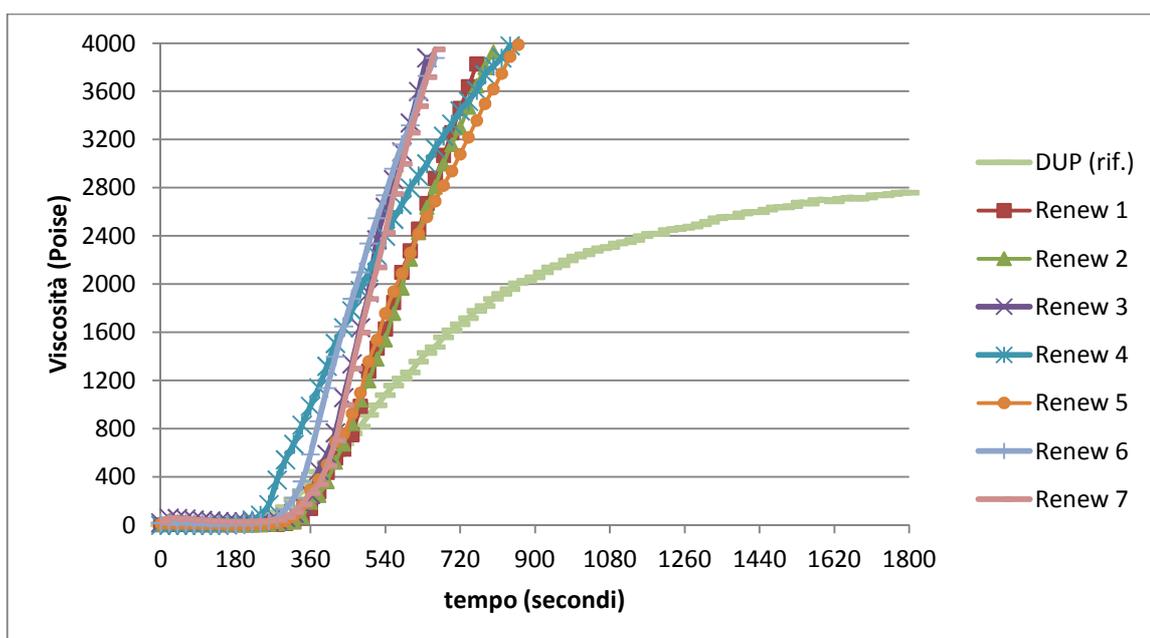


Figura 22: Misura del tempo di gelificazione dei plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili

I plastificanti con struttura ramificata e con pesi molecolari più alti gelificano più velocemente rispetto ai plastificanti lineari.

Dalla Figura 20 si può notare che non ci sono differenze significative tra i tre ftalati, nelle stesse condizioni di processo (tempi e temperature).

Gli altri plastificanti con comportamento simile agli ftalati, cioè DINCH, TOTM e DNTP (Figura 21) non dovrebbero avere problemi in condizioni standard, mentre per i plastisol in cui sono presenti plastificanti con tempi di gelificazione superiori (DIDA, DOS e

ATOC) occorrerà ottimizzare le condizioni di processo: temperatura più alta oppure stessa temperatura e tempi più lunghi.

I plastificanti che presentano tempi di gelificazione inferiori rispetto agli ftalati (DOTP e PIV nella Figura 21 e tutti i plastificanti di Figura 22) possono essere lavorati in condizioni standard o anche diminuendo i tempi di lavorazione alla stessa temperatura. Se la gelificazione è veloce occorre però prestare attenzione ad eventuali problemi in fase di stoccaggio (invecchiamento del plastisol).

3.1.3 Prove sulle foglie

Una volta effettuati i primi test sul plastisol, sono state preparate foglie di materiale solido per spalmatura. Il plastisol è stato spalmato sul supporto (carta) e posto in forno Mathis a 200°C per 60 secondi; la racla è stata posizionata in modo da ottenere uno spessore delle foglie pari a 700 g/m². Le foglie così ottenute sono state sottoposte alle seguenti prove:

- 1) Durezza
- 2) Allungamento
- 3) Fogging
- 4) Resistenza a freddo
- 5) Migrazione
- 6) Migrazione in acqua saponata
- 7) Volatilità
- 8) Resistenza alla fiamma
- 9) Stabilità termica
- 10) Invecchiamento termico
- 11) Test dell'odore
- 12) Stabilità alla luce

1) Durezza⁵: la durezza di una foglia di PVC plastificata è direttamente collegata alla quantità di plastificante che contiene: maggiore è la quantità di plastificante, minore è la durezza.

Per valutare questa caratteristica sono state preparate foglie di PVC con diverse quantità di plastificante (40-55-75-90 phr). La misura è stata effettuata tramite un durometro, valutando il grado di penetrazione di un indentore; uno piatto per i materiali più morbidi (Shore A) e l'altro conico per i materiali più duri (Shore D).

Il campione è stato preparato tagliando 8 cerchi per ogni foglia plastificata; i cerchi sono stati pressati ad alta temperatura per ottenere un unico disco di PVC con uno spessore di almeno 6 mm (per avere una buona misura).

I risultati ottenuti sono riportati nelle Tabelle 5-7.

Tabella 5: Misura della durezza delle foglie con i plastificanti ftalati

	Plastificanti ftalati							
	Plast. = 40 phr		Plast. = 55 phr		Plast. = 75 phr		Plast. = 90 phr	
	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D
DIUP	89	41	80	25	67	19	50	13
DPHP	85	39	77	24	67	19	48	13
DUP	88	40	80	25	69	19	51	13

Tabella 6: Misura della durezza delle foglie con i plastificanti non ftalati da petrolio

	Plastificanti non ftalati da petrolio							
	Plast. = 40 phr		Plast. = 55 phr		Plast. = 75 phr		Plast. = 90 phr	
	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D
DUP (rif.)	88	40	80	25	69	19	51	13
DOTP	81	37	74	23	65	18	47	12
DINCH	82	37	75	23	66	18	47	12
DIDA	77	35	70	22	66	16	44	11
DOS	76	35	69	22	63	15	44	11
TOTM	89	41	80	25	65	18	51	13
DNTP	89	37	81	25	70	20	49	12
PIV	84	32	73	21	63	17	45	13
ATOC	88	39	81	27	69	20	55	14

Tabella 7: Misura della durezza delle foglie con i plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili

	Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili							
	Plast. = 40 phr		Plast. = 55 phr		Plast. = 75 phr		Plast. = 90 phr	
	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D	Shore A	Shore D
DUP (rif.)	88	40	80	25	69	19	51	13
Renew 1	81	36	77	24	65	17	49	13
Renew 2	80	30	74	22	64	18	52	12
Renew 3	86	36	77	24	65	19	45	13
Renew 4	87	30	73	20	63	16	44	11
Renew 5	84	32	74	21	63	16	45	11
Renew 6	84	32	74	21	64	17	50	12
Renew 7	87	37	77	24	65	19	50	13

Questi risultati consentono di valutare l'efficienza dei singoli plastificanti nel conferire più o meno flessibilità alla foglia rispetto alla foglia di riferimento di DUP (Tabella 8 e calcolato sullo Shore A nell'intervallo 55-75 phr).

A parità di durezza (standard – plastificante in esame) si potrà utilizzare una quantità inferiore di plastificante in tutti i casi in cui il grado di efficienza sia inferiore ad 1.

Tabella 8: Grado di efficienza dei vari plastificanti rispetto al riferimento

	Grado di efficienza	
	DUP (Rif.)	
Plastificanti ftalati	DUP (Rif.)	1,00
	DIUP	0,99
	DPHP	0,97
Plastificanti non ftalati da petrolio	DOTP	0,94
	DINCH	0,95
	DIDA	0,92
	DOS	0,89
	TOTM	0,97
	DNTP	1,01
	PIV	0,91
	ATOC	1,01
	Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili	Renew 1
Renew 2		0,93
Renew 3		0,95
Renew 4		0,91
Renew 5		0,92
Renew 6		0,93
Renew 7		0,95

2) Allungamento⁶: si tratta di una prova, effettuata mediante dinamometro, che ha lo scopo di valutare la resistenza meccanica dei materiali. Il test è stato effettuato impostando una distanza tra i morsetti pari a 100 mm, una velocità di allontanamento dei morsetti pari a 100 mm/min e un campione di dimensioni 50x250 mm. La quantità di plastificante nelle foglie testate è pari a 75 phr. L'allungamento è inversamente proporzionale alla durezza: foglie con durezza alta avranno un allungamento basso e viceversa (Tabelle 9-11)

Tabella 9: Carico a rottura e allungamento massimo a rottura di foglie con plastificanti ftalati

		Plastificanti ftalati		
		DIUP	DPHP	DUP
Carico a rottura (Mpa)		13	15	14
		14	14	14
		14	14	12
		15	14	13
		14	14	13
Media		14	14	13
Allungamento a rottura (%)		547	651	600
		648	600	645
		627	656	533
		619	592	566
		566	589	565
Media		601	618	582

Tabella 10: Carico a rottura e allungamento massimo a rottura di foglie con plastificanti non ftalati da petrolio

		Plastificanti non ftalati da petrolio								
		DUP (Rif.)	DOTP	DINCH	DIDA	DOS	TOTM	DNTP	PIV	ATOC
Carico a rottura (Mpa)		14	12	13	12	12	14	15	15	17
		14	13	14	11	11	15	15	16	15
		12	13	13	12	12	16	16	15	16
		13	14	12	11	12	14	17	16	15
		13	14	12	11	11	12	15	16	16
Media		13	13	13	11	11	14	16	16	16
All. a rottura (%)		600	568	572	605	674	556	507	623	575
		645	575	623	570	584	617	504	608	500
		533	602	576	650	642	658	567	594	534
		566	581	569	581	648	547	556	643	471
		565	624	549	517	620	466	473	684	539
Media		582	590	578	584	634	569	521	630	524

Tabella 11: Carico a rottura e allungamento massimo a rottura di foglie con plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili

		Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili							
		DUP (Rif.)	Renew 1	Renew 2	Renew 3	Renew 4	Renew 5	Renew 6	Renew 7
Carico a rottura (Mpa)		14	17	15	16	13	14	15	13
		14	16	15	16	14	13	14	16
		12	15	16	15	12	15	15	13
		13	17	16	15	11	14	14	17
		13	5	17	8	14	14	15	17
Media		13	14	16	14	13	14	14	15
All. a rottura (%)		600	615	635	642	613	623	641	401
		645	579	652	602	663	593	627	593
		533	579	631	597	570	680	622	443
		566	651	681	548	526	654	604	615
		565	87	720	188	754	643	655	622

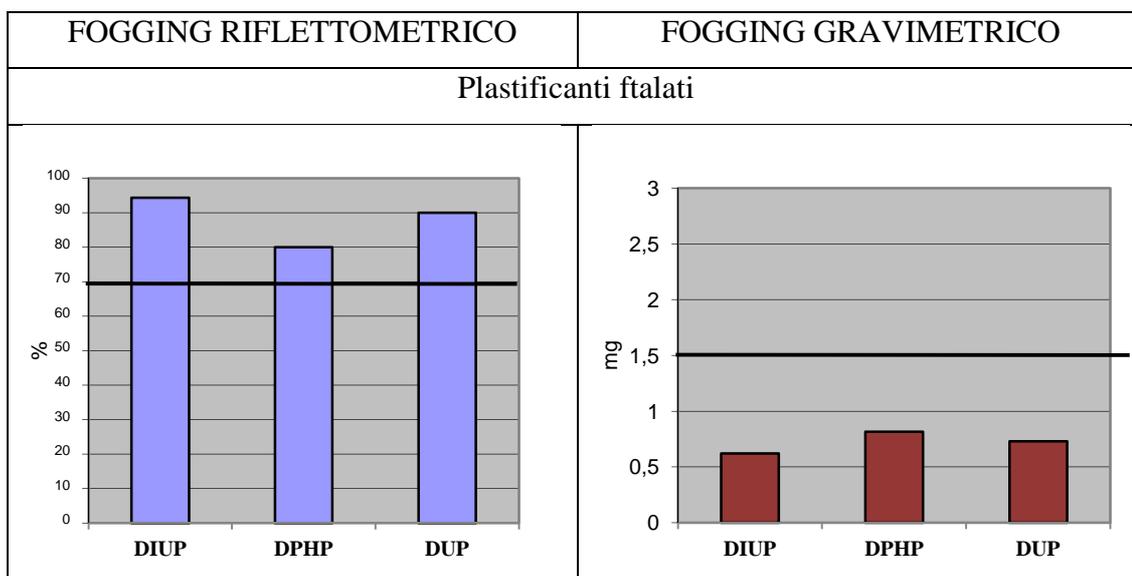
Media	582	502	664	515	625	639	630	535
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Il carico a rottura dipende dal grado di gelificazione ottenuto nelle condizioni di processo; i materiali omogenei sono quelli che hanno il massimo carico a rottura. Quest'ultimo risulta compreso tra 13 e 16 MPa per tutte le foglie testate, tranne per DIDA e DOS (con 11 MPa) che probabilmente necessitano di più calore per gelificare completamente.

3) Fogging⁷: per fogging si intende l'evaporazione e la successiva condensazione di componenti volatili presenti nel materiale finito (prova caratteristica per il settore degli interni auto). Esistono due metodi di misura, riflettometrico e gravimetrico.

Metodo gravimetrico: si taglia un provino circolare di 8 cm di diametro dalla foglia di PVC e si sistema sul fondo di un contenitore di vetro, questo contenitore viene immerso in un bagno d'olio termostato a 100°C, si sistema sul bordo del contenitore un foglio di alluminio pre-pesato, poi si sistema un vetrino e sopra di questo si appoggia una piastra a 21°C. Si lascia così per 16 ore, passate le quali si pesa di nuovo il foglio d'alluminio.

Metodo riflettometrico: segue la stessa procedura del metodo gravimetrico, ma invece del foglio d'alluminio è presente soltanto un vetrino che deve essere perfettamente pulito di cui si segue la variazione della riflessione. Si pone la piastra a 21°C sopra il vetrino e si lascia per 3 ore, passate le quali si rimisura la riflessione del vetrino mediante un glossmetro. I risultati ottenuti con i due metodi sulle varie foglie sono riportati in Figura 23.



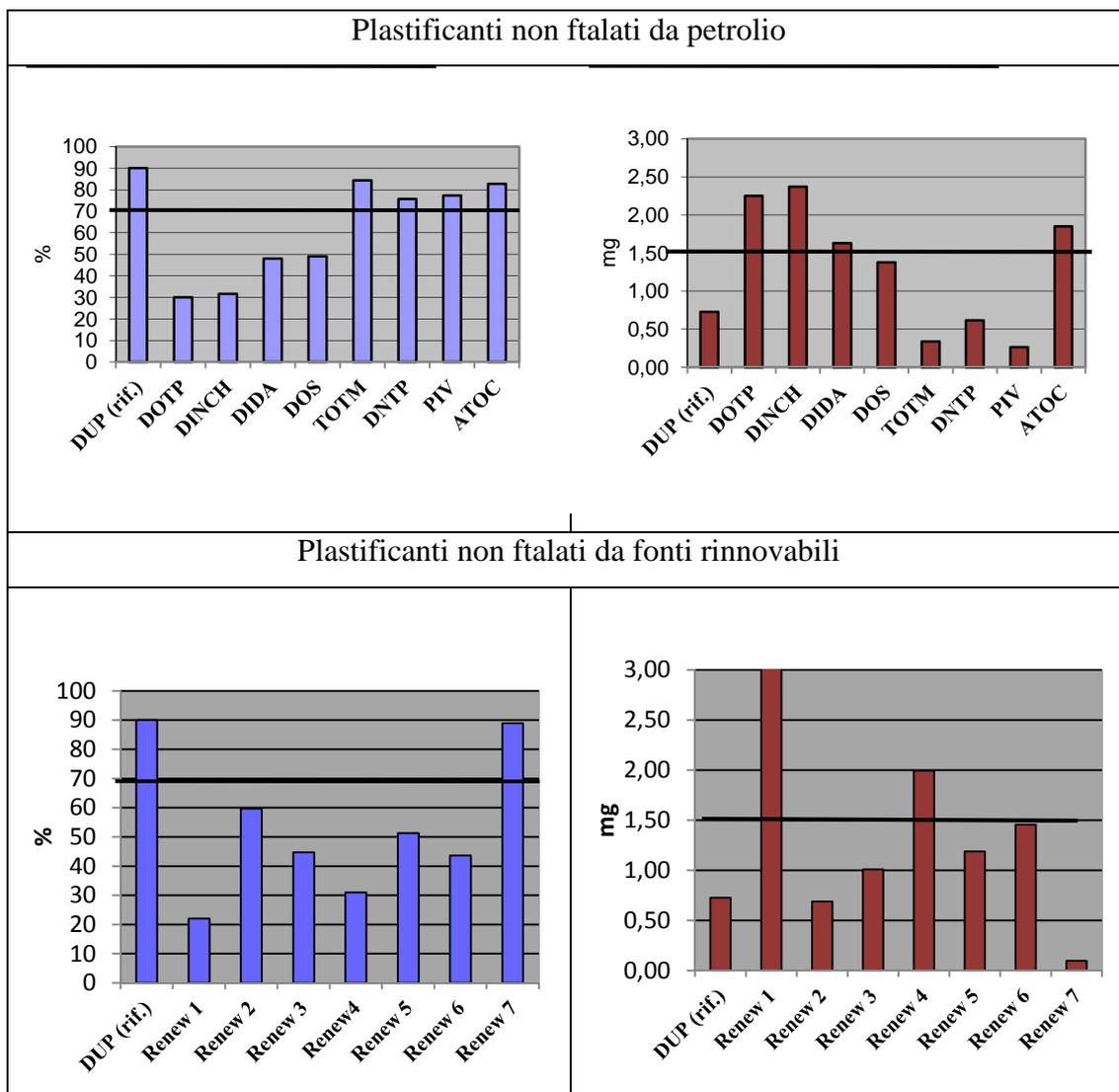


Figura 23: Fogging rifletto metrico e gravimetrico delle foglie con i vari plastificanti

Generalmente le specifiche del settore interni auto prevedono per il fogging riflettometrico un valore $\geq 70\%$, mentre per il fogging gravimetrico un valore $\leq 1.5\text{ mg}$. Questi requisiti sono soddisfatti dai plastificanti ftalati e da TOTM, DNTP, PIV e Renew 7. Occorre sottolineare che queste misure sono condizionate oltre che dalla natura chimica e dalle proprietà fisiche del plastificante, anche dal suo grado di purezza (impurità basso bollenti e incondensabili possono portare a risultati non conformi).

4) Resistenza a freddo⁸: il test consiste nel sottoporre i provini a vari cicli di flessione in rigide condizioni di temperatura (-20°C). Il sistema è costituito da un morsetto inferiore fisso e da un morsetto superiore mobile, che è il responsabile delle flessioni sul materiale. Per ogni foglia si tagliano 4 provini (due in senso longitudinale e due in quello trasversale), la valutazione della resistenza è di tipo visivo, in base alla presenza o meno di segni sul materiale e/o fratture (Tabella 12).

Tabella 12: Valutazione dei campioni sottoposti al test a freddo

Grado di Rottura
0 = Integro
1 = una piccola rottura
2 = qualche piccola rottura
3 = rottura più evidente
4 = rottura completa

La valutazione visiva dei campioni deve avvenire in corrispondenza della piega, mentre le eventuali rotture presenti in altri punti non vengono prese in considerazione (la Figura 24 mostra la scala visiva utilizzata).

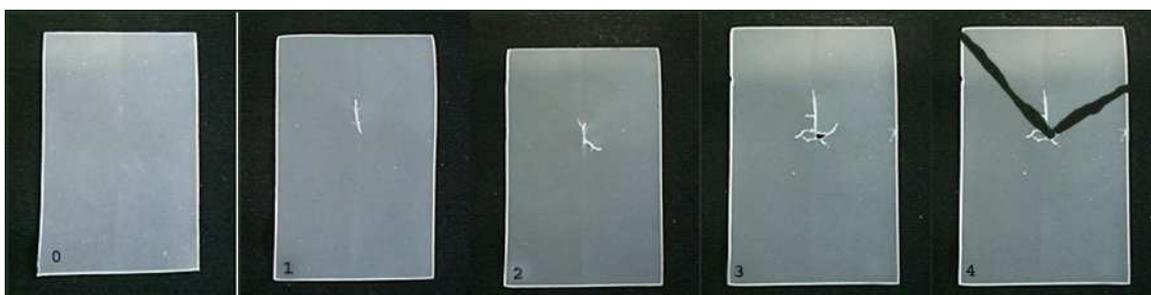
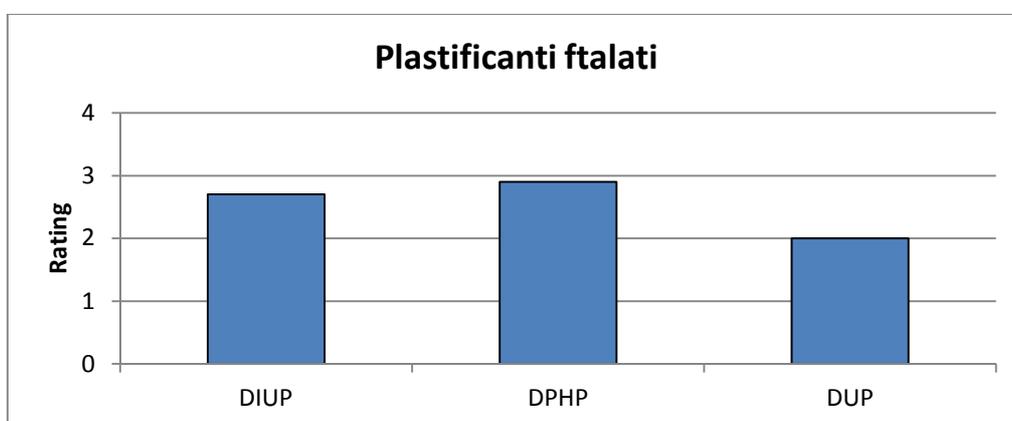


Figura 24: Vari gradi di rottura dei campioni sottoposti al test a freddo

La resistenza a freddo dipende dalla quantità di plastificante e dalla sua natura chimica: molecole più piccole e lineari, meno stericamente ingombranti, conferiscono solitamente i risultati migliori. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 25.



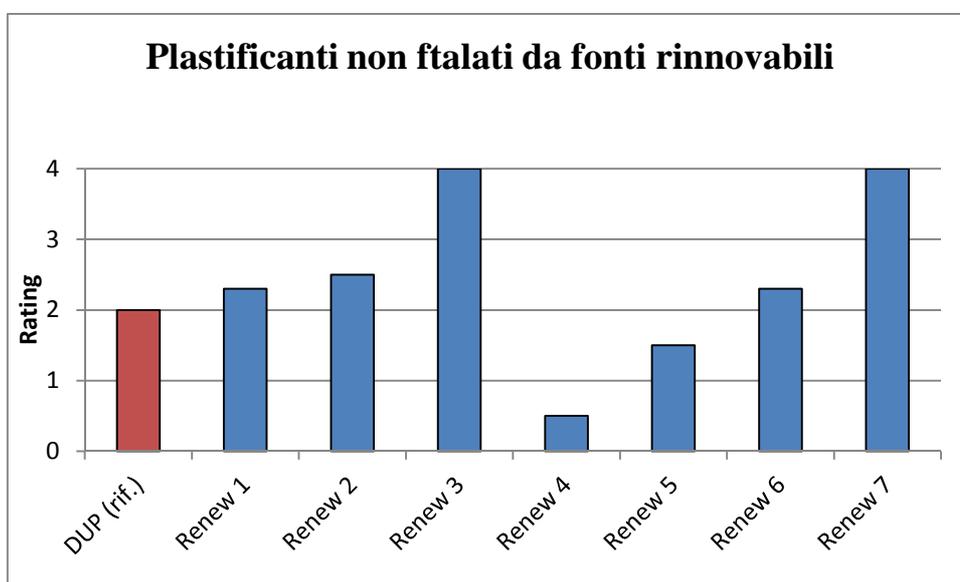
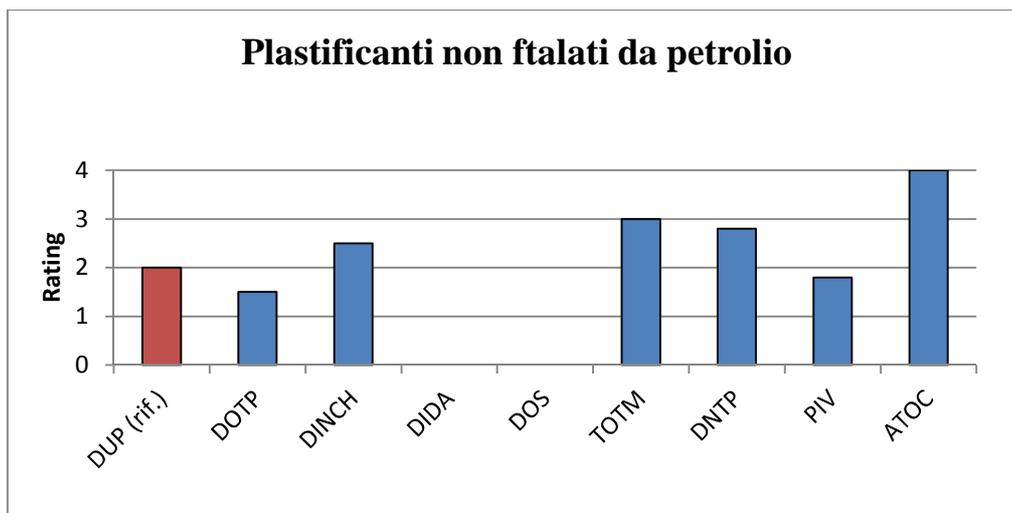


Figura 25: Resistenza a freddo ($T = -20^{\circ}\text{C}$, 10000 flessioni) delle foglie con i vari plastificanti

Renew 3 e Renew 7 (che hanno struttura simile) e ATOC in questa prova presentano i risultati peggiori, mentre DOS, DIDA e Renew 4 mostrano i risultati migliori.

5) Migrazione⁹: la migrazione consiste nel trasferimento in massa del plastificante da un materiale ad un altro con conseguente perdita di peso del campione in esame.

Per valutare la tendenza alla migrazione dei plastificanti utilizzati si mettono a diretto contatto i campioni da analizzare con altrettanti campioni delle stesse dimensioni di PVC semirigido (entrambi precedentemente pesati), contenente una quantità ridotta di plastificante (30 phr di DIUP, preso come riferimento).

I campioni vengono mantenuti a 90°C per 3 giorni, sotto un peso da 5 Kg, in modo da massimizzare il contatto tra le foglie (Figura 26).

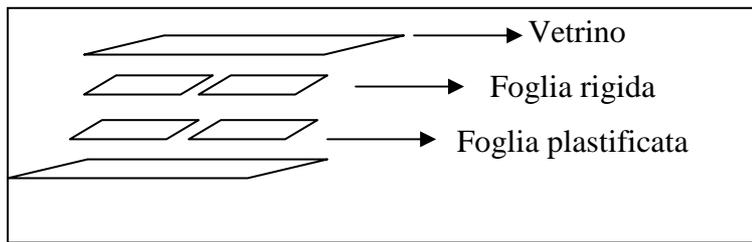
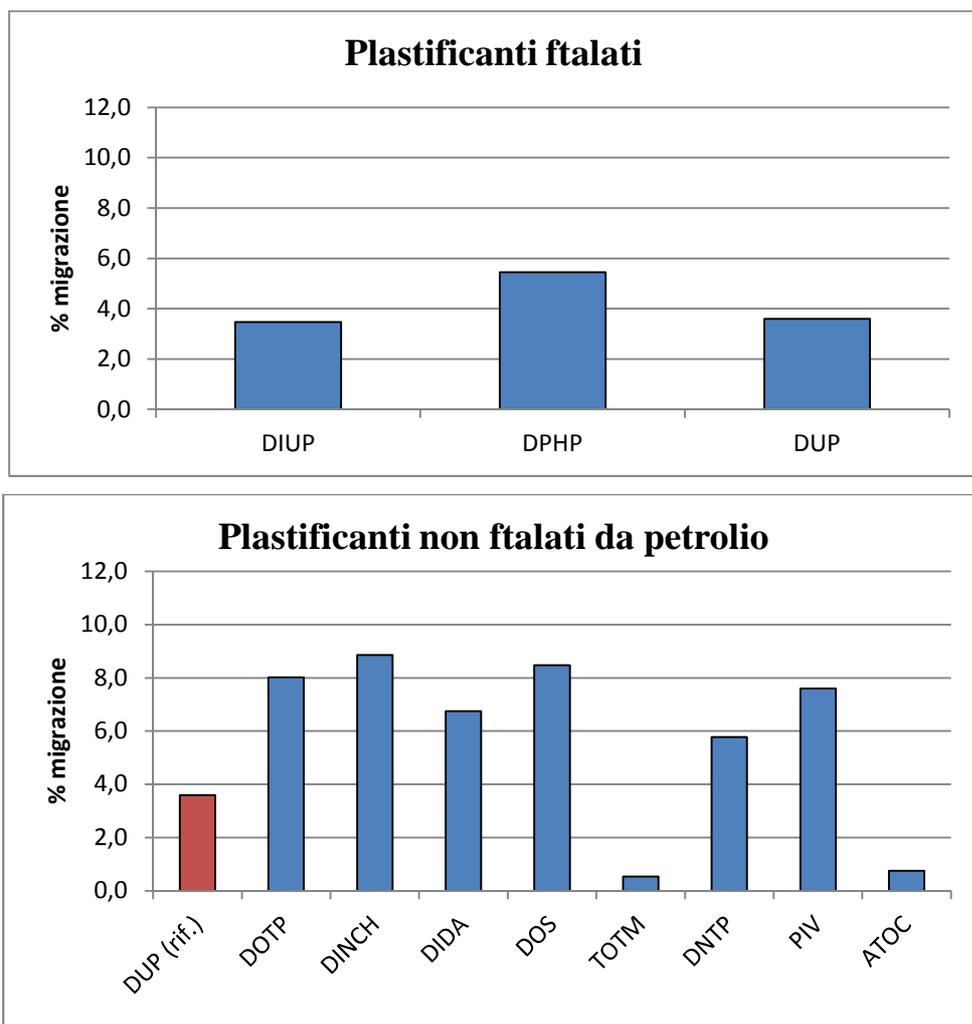


Figura 26: visualizzazione schematizzata delle prove di migrazione

Terminata la prova si ripesano tutti i campioni: in seguito alla migrazione le foglie plastificate avranno un peso inferiore, mentre quelle semirigide peseranno di più rispetto all'inizio.

In genere la tendenza alla migrazione è più evidente per le molecole a basso peso molecolare e struttura lineare e per le molecole che hanno una minore affinità con il PVC. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 27.



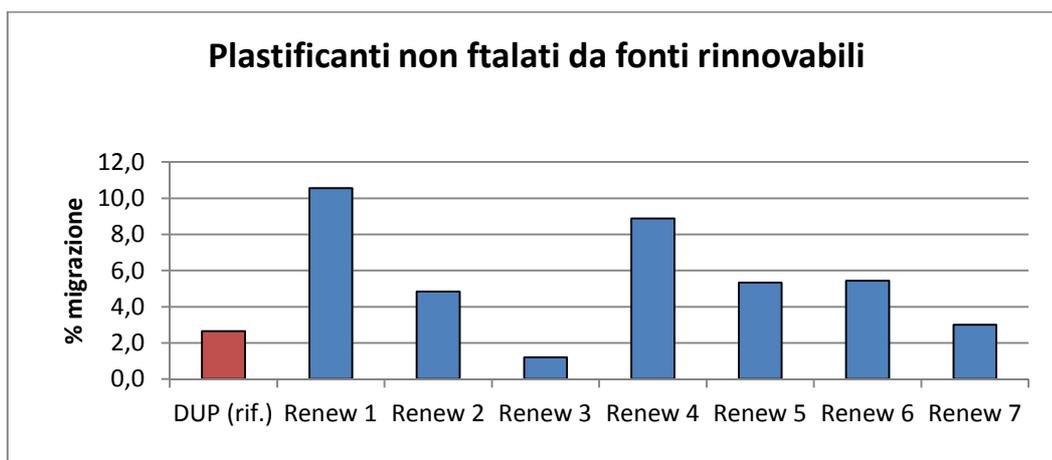


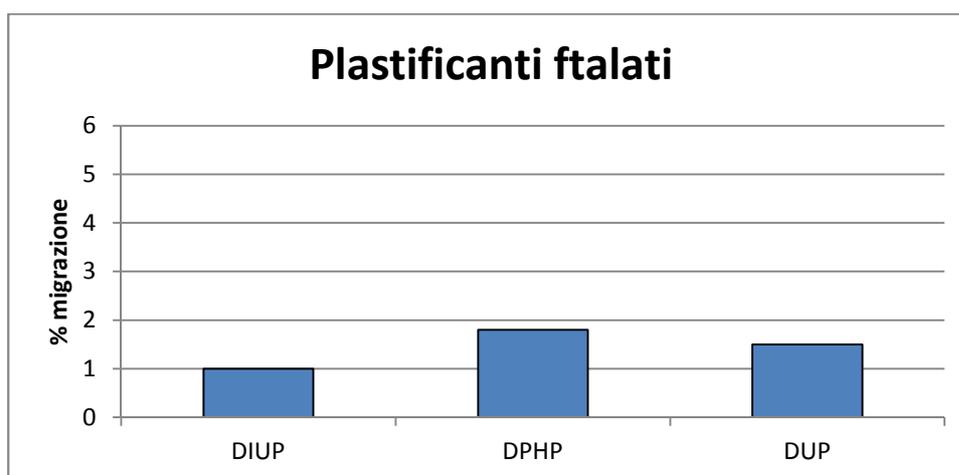
Figura 27: risultati delle prove di migrazione dei vari plastificanti

In generale esiste una relazione tra migrazione e resistenza a freddo: una bassa resistenza a freddo corrisponde ad una bassa migrazione e viceversa.

I migliori risultati si ottengono per TOTM, ATOC, Renew 3 e Renew 7, tutti con una struttura molecolare molto più stericamente ingombrante rispetto agli altri plastificanti.

6) Migrazione in acqua saponata^[6]: si pongono i campioni pre-pesati in acqua saponata (10 g/L) e si lasciano in stufa a 70°C per 24 ore. Poi si asciugano e si pesano nuovamente per valutare la quantità di plastificante perso.

I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 28.



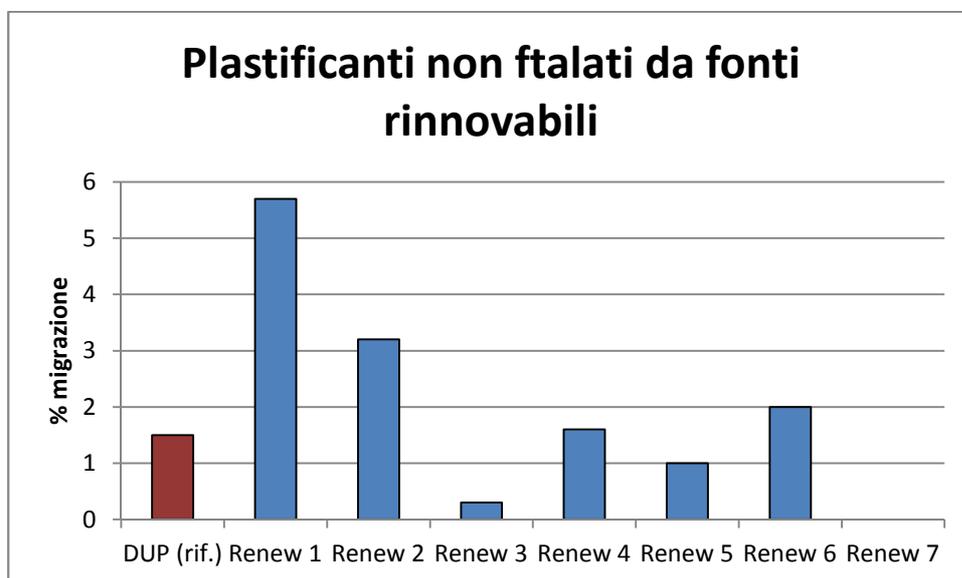
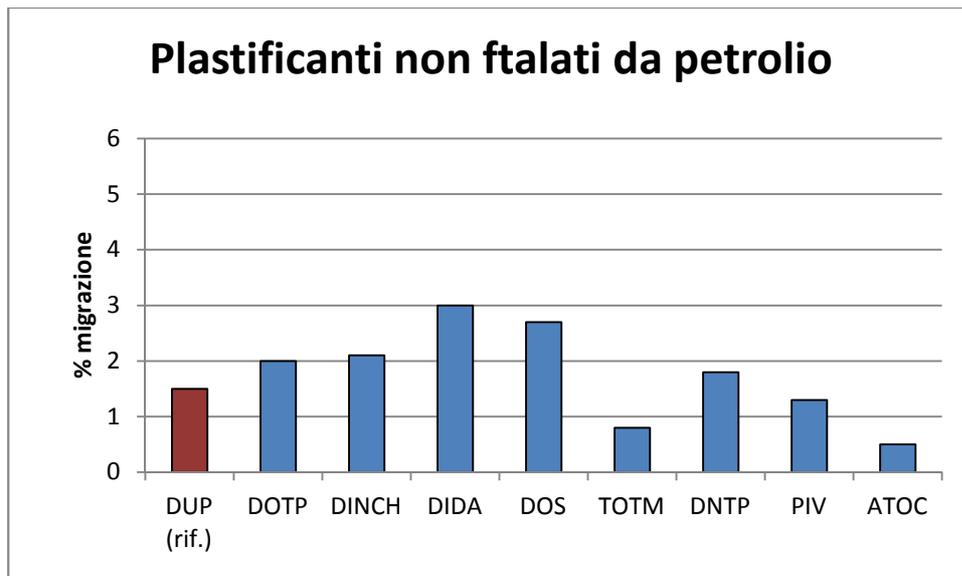


Figura 28: Risultati delle prove di migrazione in acqua saponata dei vari plastificanti

Come nel caso della migrazione con foglia di PVC semirigido e la volatilità, i plastificanti lineari e con peso molecolare minore vengono estratti in misura maggiore rispetto ai plastificanti più pesanti e con struttura ramificata.

7) Volatilità⁶: si pongono i campioni in stufa a 90°C per 7 giorni, effettuando dei prelievi periodici ad intervalli di tempo prestabiliti (1-3-5-7 giorni). Ogni campione viene pesato prima e dopo; la perdita di peso corrisponde ad una perdita di plastificante del materiale. Tale perdita dipende dal tipo di plastificante, dalla temperatura e dal tempo e porta ad una degradazione del materiale sia dal punto di

vista estetico (ingiallimento), sia dal punto di vista delle proprietà meccaniche (materiale più rigido).

La volatilità, come la migrazione, è maggiore per i plastificanti con basso peso molecolare e per quelli che hanno bassa affinità con il PVC (meno polari). I risultati sono mostrati in Figura 29.

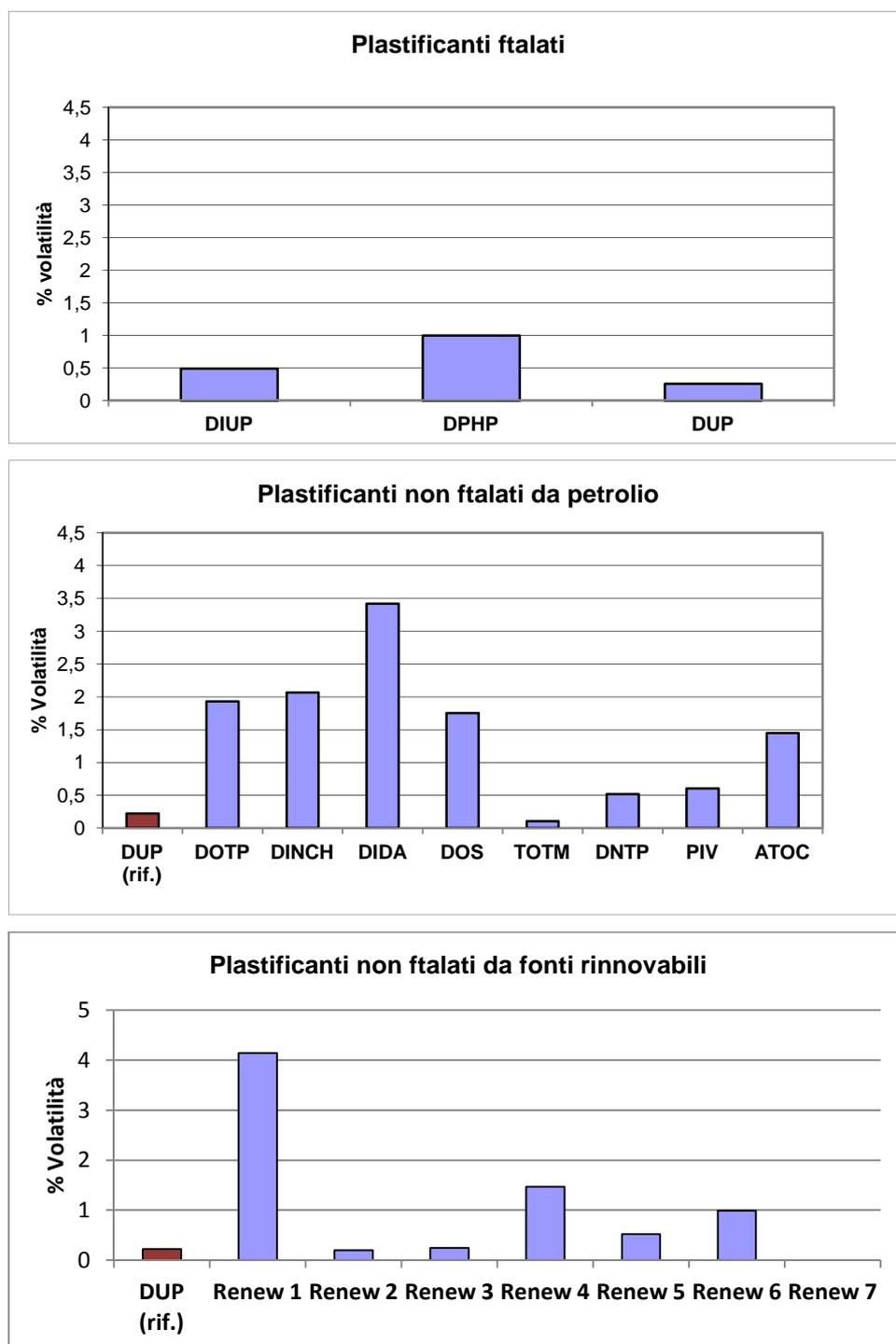
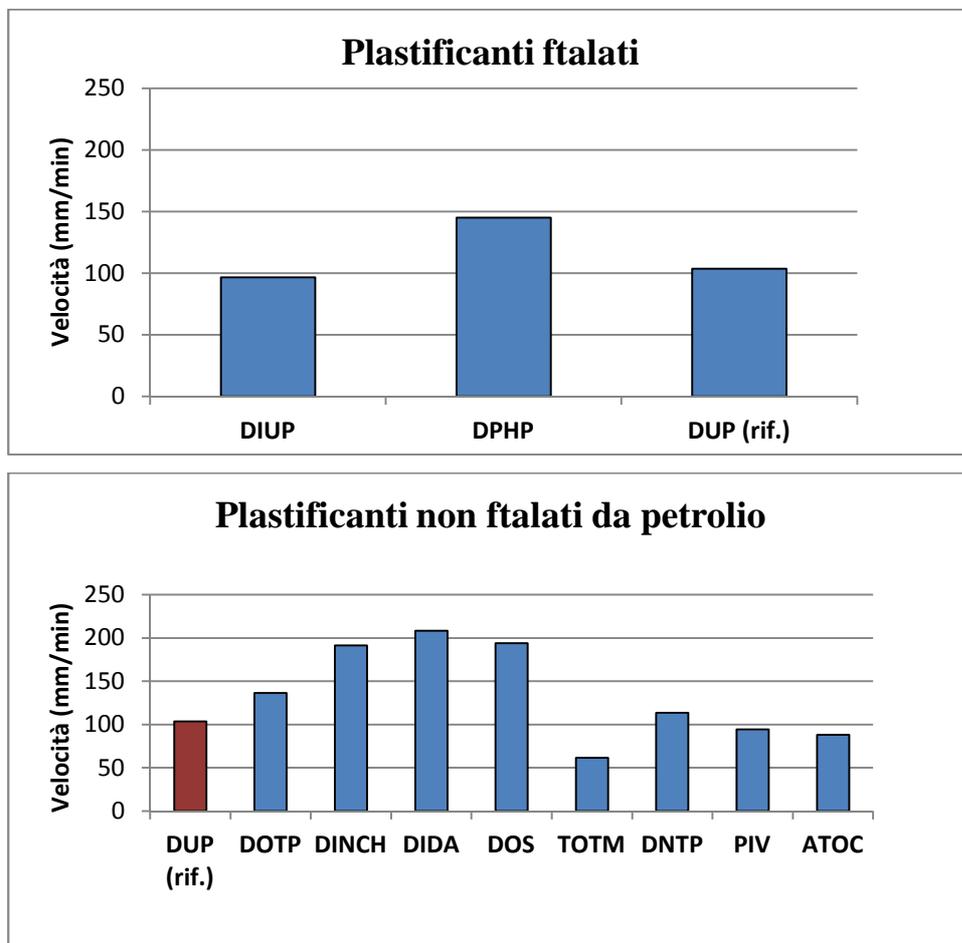


Figura 29: risultati delle prove di volatilità dei vari plastificanti a 90°C per 7 giorni

8) Resistenza alla fiamma¹⁰: la presenza dei plastificanti induce una certa infiammabilità alle foglie di PVC, di per se molto resistente alla fiamma, che dipende dal tipo di plastificante utilizzato.

Per valutare l'infiammabilità, si pone la foglia plastificata, di dimensioni 110x254 mm, su un portacampione in una camera di combustione e si accende il bunsen in modo che la fiamma tocchi l'estremità sinistra del campione. Il portacampione presenta tre punti di riferimento. Dopo 15 secondi si spegne il bunsen e, quando la fiamma raggiunge il primo riferimento si fa partire il cronometro in modo da valutare la velocità di propagazione della fiamma. Il cronometro viene fermato quando la fiamma raggiunge l'ultimo riferimento o, nel caso di materiali autoestinguenti, quando si spegne. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 30.



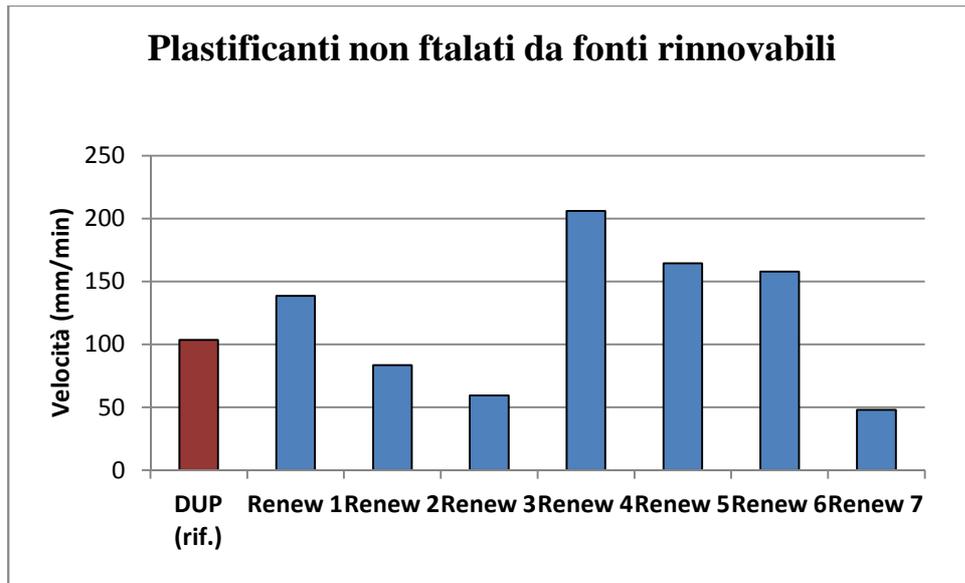


Figura 30: risultati delle prove di velocità di fiamma delle foglie con i vari plastificanti

9) **Stabilità termica¹¹**: la stabilità termica si valuta utilizzando un forno Mathis. I provini di dimensioni 20x250 mm vengono posti su un carrello mobile all'interno del forno Mathis. Ogni 2 minuti il carrello si muove di 15 mm verso l'esterno, in questo modo si può valutare come la foglia solida reagisce al calore nel tempo. Di seguito, a titolo di esempio, è riportata un'immagine di alcuni dei campioni testati (Figura 31).

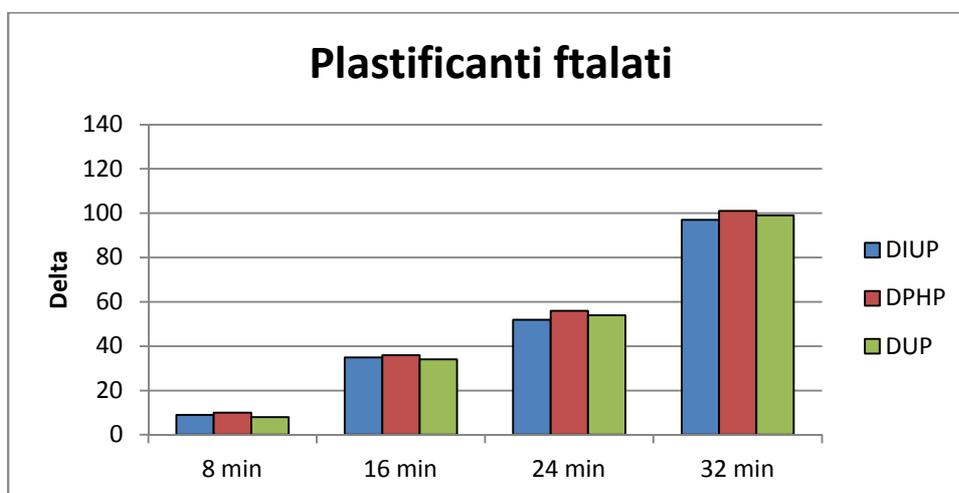


Figura 31: Esempio di provini sottoposti al test della stabilità termica

La valutazione quantitativa della resistenza al calore viene seguita mediante la misura spettrofotometrica dell'indice di giallo, cioè la misura della variazione del colore della foglia rispetto al materiale tal quale. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 13 e in Figura 32.

Tabella 13: risultati della variazione dell'indice di giallo della stabilità termica delle foglie con i vari plastificanti

		Stabilità termica a 200 °C			
		8 min	16 min	24 min	32 min
Plastificanti ftalati	DIUP	9	35	52	97
	DPHP	10	36	56	101
	DUP (Rif.)	8	34	54	99
Plastificanti non ftalati da pterolio	DOTP	10	37	59	110
	DINCH	11	38	61	112
	DIDA	7	32	52	89
	DOS	8	30	49	87
	TOTM	9	38	60	113
	DNTP	17	39	55	102
	PIV	14	41	53	100
	ATOC	28	45	63	118
Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili	Renew 1	19	51	73	129
	Renew 2	18	42	59	120
	Renew 3	17	39	54	73
	Renew 4	11	34	44	66
	Renew 5	14	41	51	86
	Renew 6	15	30	45	80
	Renew 7	8	32	49	65



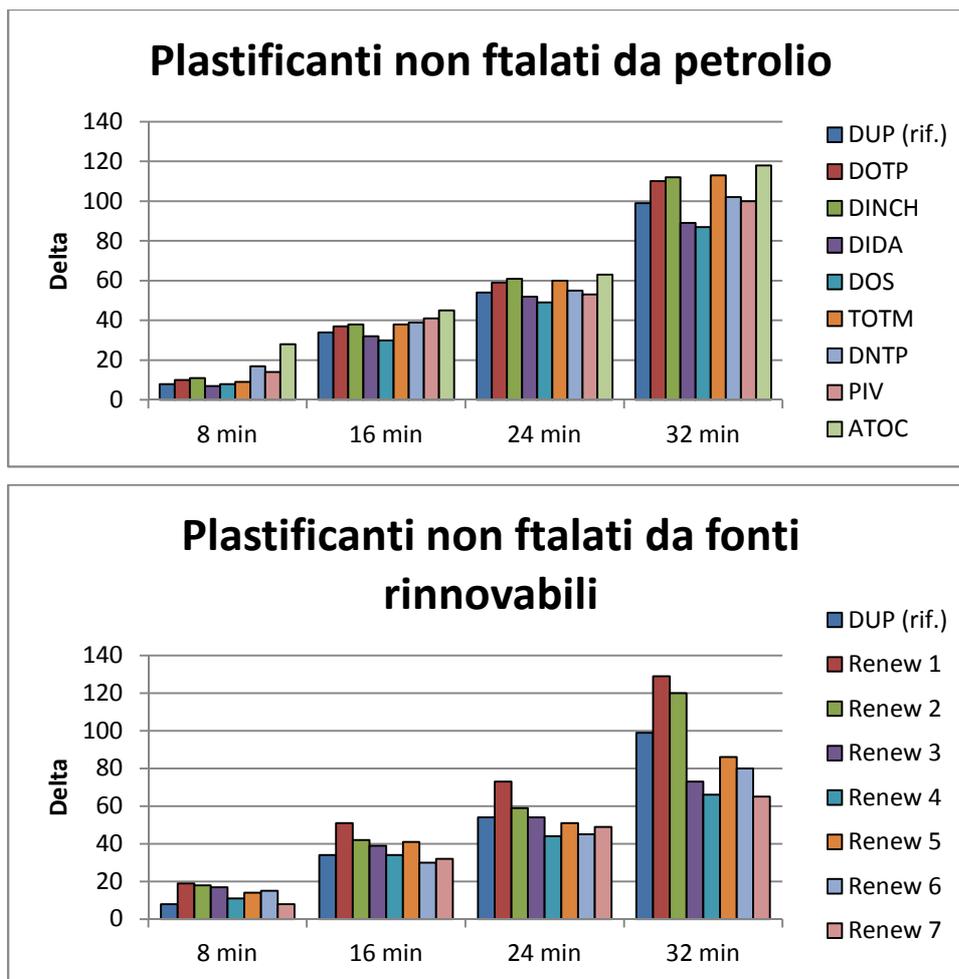


Figura 32: Risultati delle prove stabilità termica delle foglie con i vari plastificanti

I plastificanti più stabili termicamente sono risultati quelli derivati dall'olio di soia epossidato.

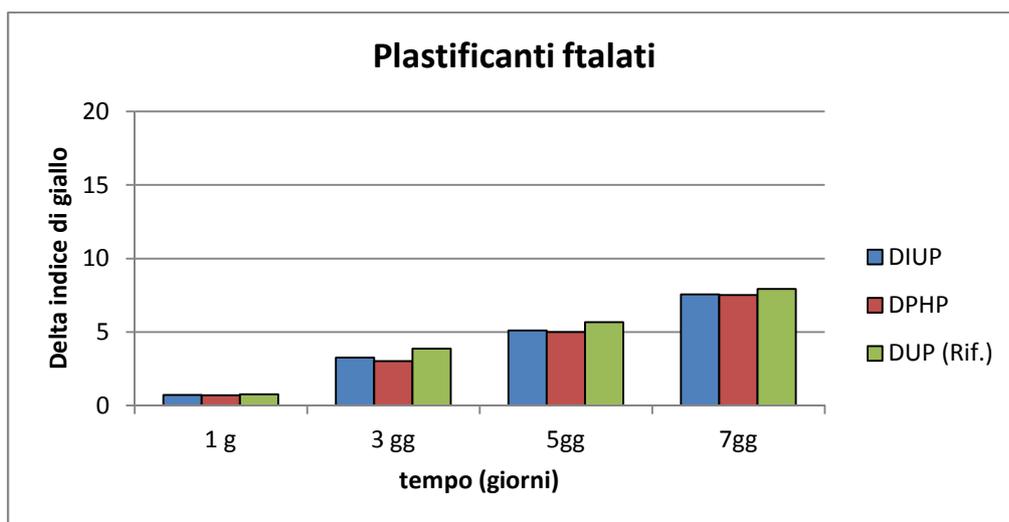
10) Invecchiamento termico¹²: la prova consiste nel sottoporre le foglie ad una degradazione accelerata per valutare il cambiamento di colore (ingiallimento) allo scopo di simulare la vita del materiale.

I campioni vengono posti in stufa a 90°C e 110°C per 7 giorni, effettuando dei prelievi periodici ad intervalli di tempo prestabiliti (1-3-5-7 giorni).

Al termine della prova si valuta il grado di ingiallimento dei campioni mediante spettrofotometro (misura dell'indice di giallo rispetto al campione tal quale). I risultati ottenuti nelle prove a 90°C sono riportati in Tabella 14 e in Figura 33.

Tabella 14: Risultati delle misure dell'invecchiamento termico a 90°C nel tempo espressa come variazione dell'indice di giallo delle foglie

		DELTA INDICE DI GIALLO (T= 90°C)			
		1 g	3 gg	5gg	7gg
Plasticanti ftalati	DIUP	0,7	3,3	5,1	7,6
	DPHP	0,7	3	5	7,5
	DUP (Rif.)	0,8	3,9	5,7	7,9
Plasticanti non ftalati da petrolio	DOTP	0,5	2,9	4,1	6,7
	DINCH	0,6	2,6	4,1	6,2
	DIDA	0,6	2,5	4	6,4
	DOS	0,5	2,8	4,1	6,3
	TOTM	0,6	2,6	4,1	6,6
	DNTP	3	5,9	8,1	9,8
	PIV	2	4,4	5	6,6
	ATOC	2,6	10,1	9,7	13,8
Plasticanti non ftalati da fonti rinnovabili	Renew 1	1,8	5,9	7,7	9,6
	Renew 2	3,9	8,7	10,7	12,8
	Renew 3	6	12,6	16,5	18,9
	Renew 4	2,4	6,8	8,9	9,9
	Renew 5	3,7	11,1	14,1	15,8
	Renew 6	4,7	12,1	14,6	17,6
	Renew 7	5,9	12,4	14,2	16,6



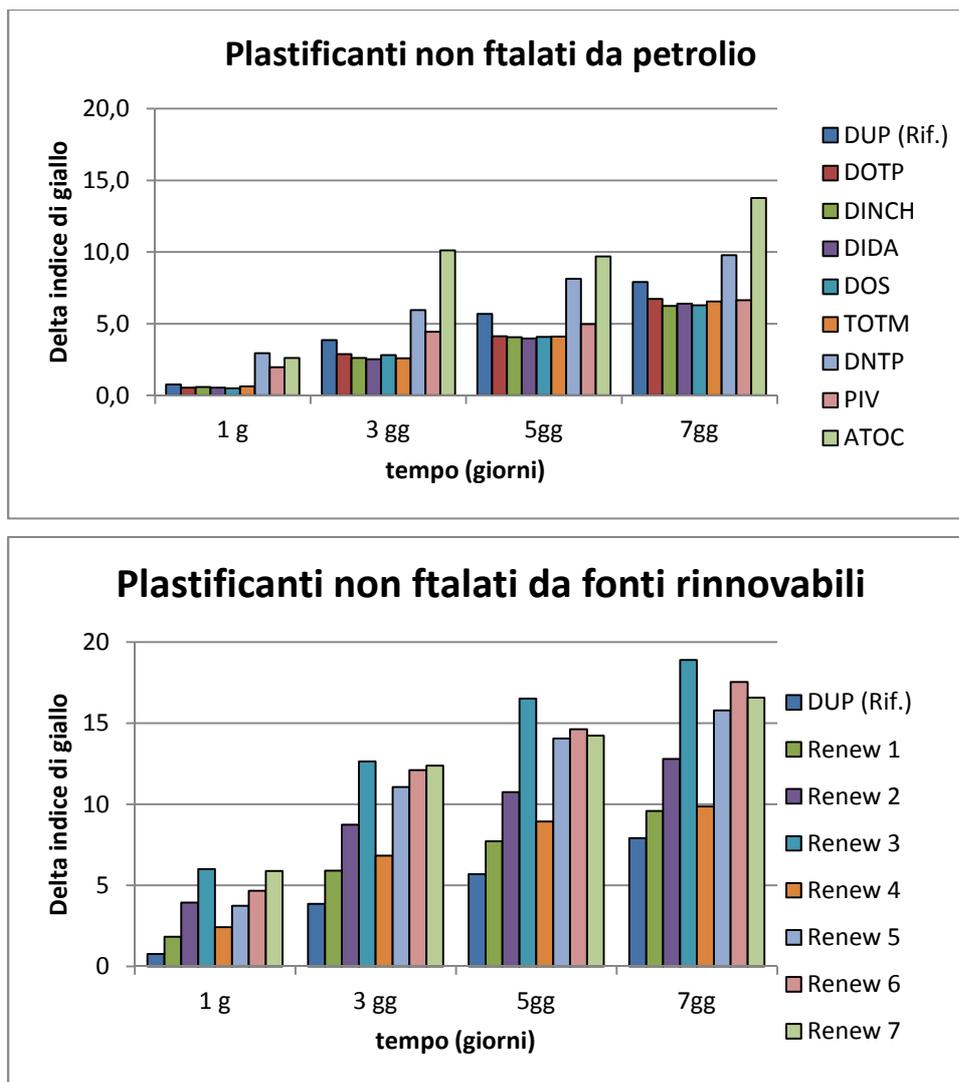


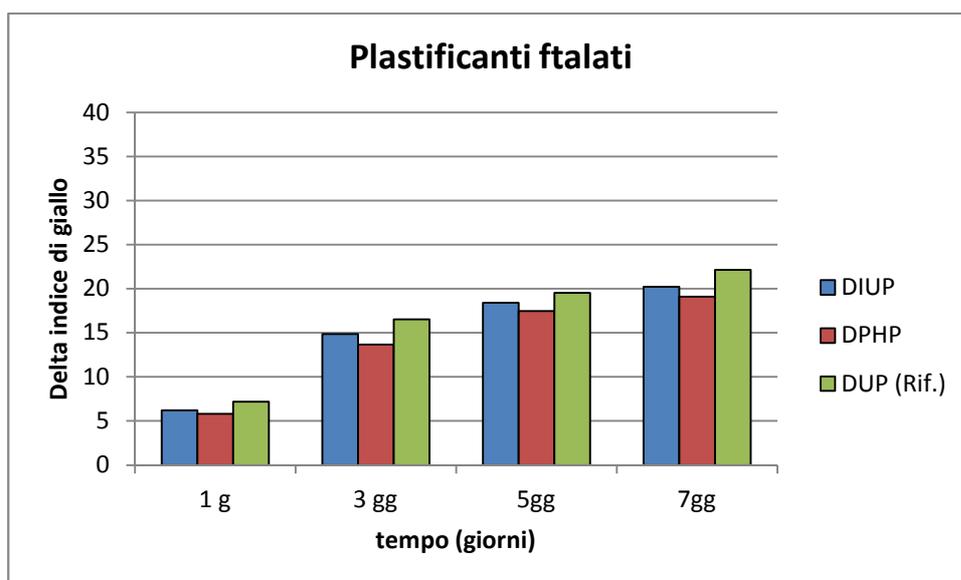
Figura 33: Risultati delle misure dell'invecchiamento termico a 90°C nel tempo espressa come variazione dell'indice di giallo delle foglie

Il comportamento dei plastificanti al calore dipende dalla struttura chimica del plastificante, ma anche dal tipo di stabilizzante utilizzato (in questo caso lo stabilizzante è sempre lo stesso). Gli ftalati hanno struttura simile fra loro e quindi presentano stabilità simile. I plastificanti non ftalati, sia da petrolio che da fonti rinnovabili, hanno strutture molto diverse tra loro e quindi presentano comportamenti diversificati. In particolare i plastificanti ottenuti da fonti rinnovabili sembrano mostrare una stabilità superiore rispetto agli ftalati classici. I risultati ottenuti nelle prove a 110°C sono riportati in Tabella 15 e in Figura 34.

L'andamento registrato a 90°C viene riscontrato anche alla temperatura più elevata.

Tabella 15: Risultati delle misure dell'invecchiamento termico a 110°C nel tempo espressa come variazione dell'indice di giallo delle foglie

		DELTA INDICE GIALLO (T= 110 °C)			
		1 g	3 gg	5gg	7gg
Plasticanti ftalati	DIUP	6,2	14,9	18,4	20,2
	DPHP	5,8	13,7	17,5	19,1
	DUP (Rif.)	7,2	16,5	19,5	22,2
Plasticanti non ftalati da petrolio	DOTP	5,6	12,5	16,8	18,4
	DINCH	5,3	13,4	16,1	18
	DIDA	5,4	12,6	17,1	18,2
	DOS	6	12,2	16,2	18,1
	TOTM	8,6	18,7	21	23,7
	DNTP	8,9	21,9	27	37,8
	PIV	4,6	13,7	18,6	27,4
	ATOC	12,1	21,4	28,2	37,5
	Plasticanti non ftalati da fonti rinnovabili	Renew 1	5,5	16,7	22,6
Renew 2		10,2	20,7	25,8	35,6
Renew 3		13,5	24,7	28,1	32,9
Renew 4		7,5	20	26,4	37,6
Renew 5		11,5	24,2	29,3	31,8
Renew 6		14,4	25,8	29,7	31,5
Renew 7		14,3	24,5	29,9	36,3



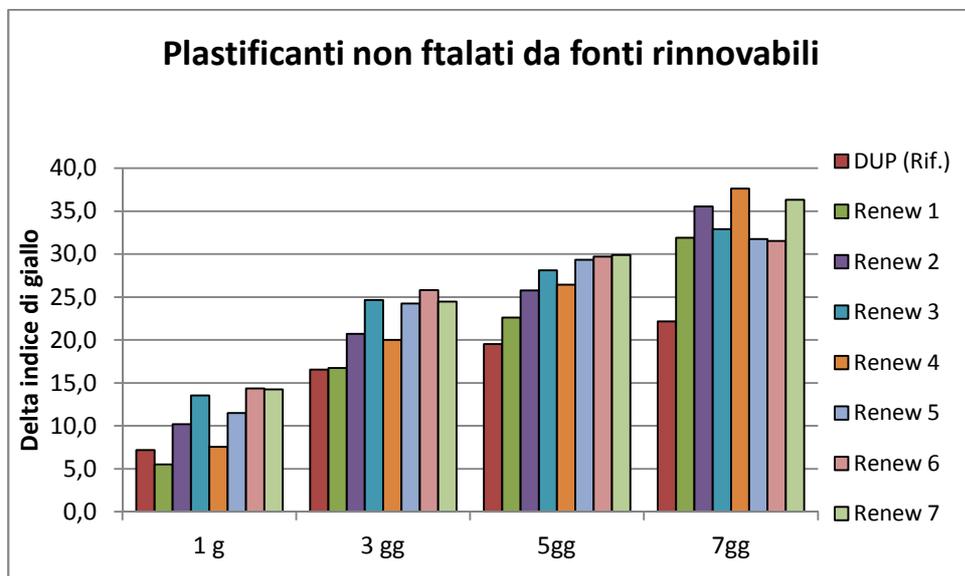
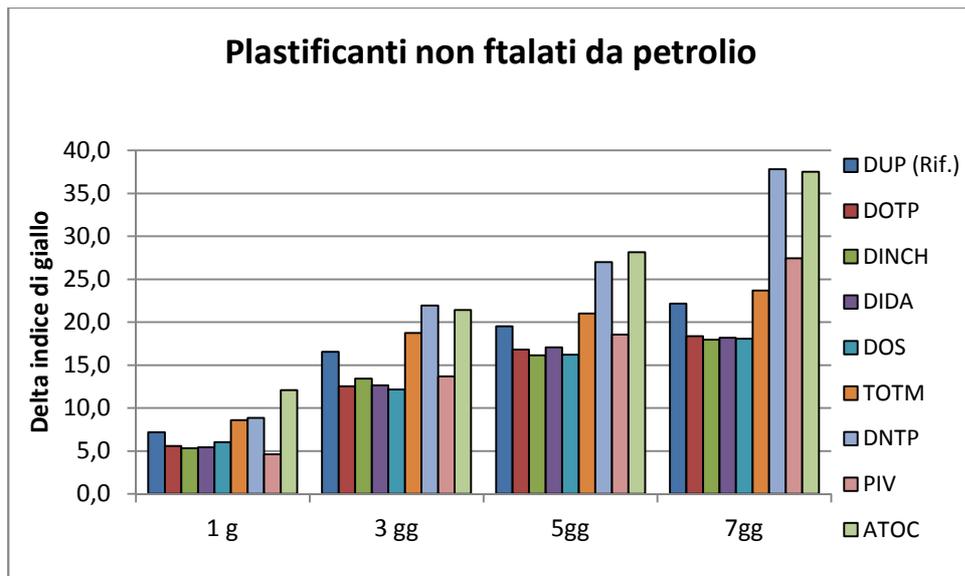


Figura 34: Risultati delle misure dell'invecchiamento termico a 110°C nel tempo espressa come variazione dell'indice di giallo delle foglie

11) Test dell'odore¹³: i campioni vengono posti in barattoli ermetici a 65°C per 2 ore e successivamente si valuta l'odore emesso. Si tratta di un test soggettivo, per questo motivo l'odore deve essere valutato da più persone (da 3 a 5). La scala di valutazione è la seguente:

- 1 Non percettibile
- 1.5
- 2 Percettibile, non fastidioso
- 2.5

- 3 Chiaramente percettibile ma non fastidioso
3.5
4 Fastidioso
4.5
5 Molto fastidioso
5.5
6 Estremamente fastidioso

I risultati ottenuti dal test dell'odore sono riportati in Tabella 16.

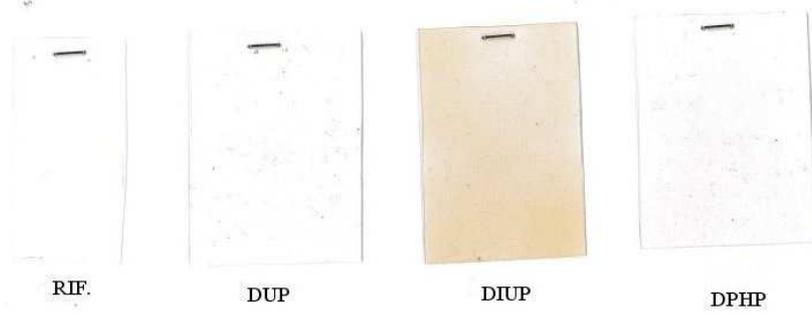
Tabella 16: Valutazione dell'odore delle foglie con i diversi plastificanti

Plastificanti	Valutazione odore
FTALATI	
DIUP	2
DPHP	2
DUP	2
NON FTALATI DA PETROLIO	
DOTP	2
DINCH	2
DIDA	2
DOS	2
TOTM	2
DNTP	4
PIV	2,5
ATOC	5
NON FTALATI DA FONTI RINNOVABILI	
Renew 1	5,5
Renew 2	2
Renew 3	3
Renew 4	4
Renew 5	4
Renew 6	4
Renew 7	4

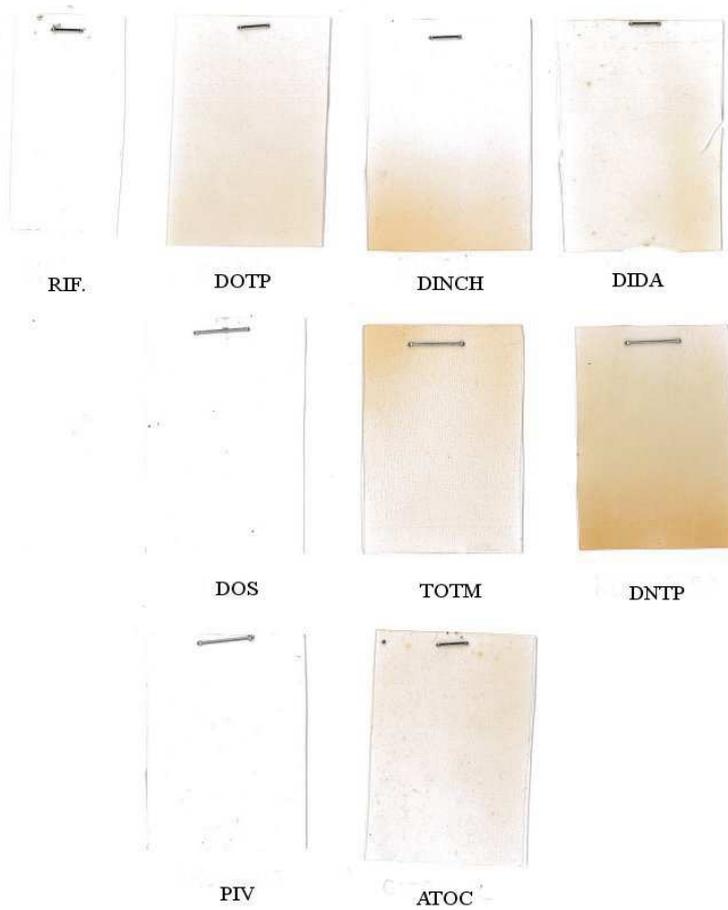
I plastificanti che presentano maggiori problemi legati all'odore sono quelli che derivano da fonti rinnovabili.

12) Stabilità alla luce⁶: i campioni con i vari plastificanti vengono esposti alla luce UV per 200 ore, trascorse le quali si valuta la degradazione in termini di: ingiallimento, lucidità e ritiro del campione. I provini così ottenuti sono mostrati in Figura 35.

Plastificanti ftalati



Plastificanti non ftalati da petrolio



Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili

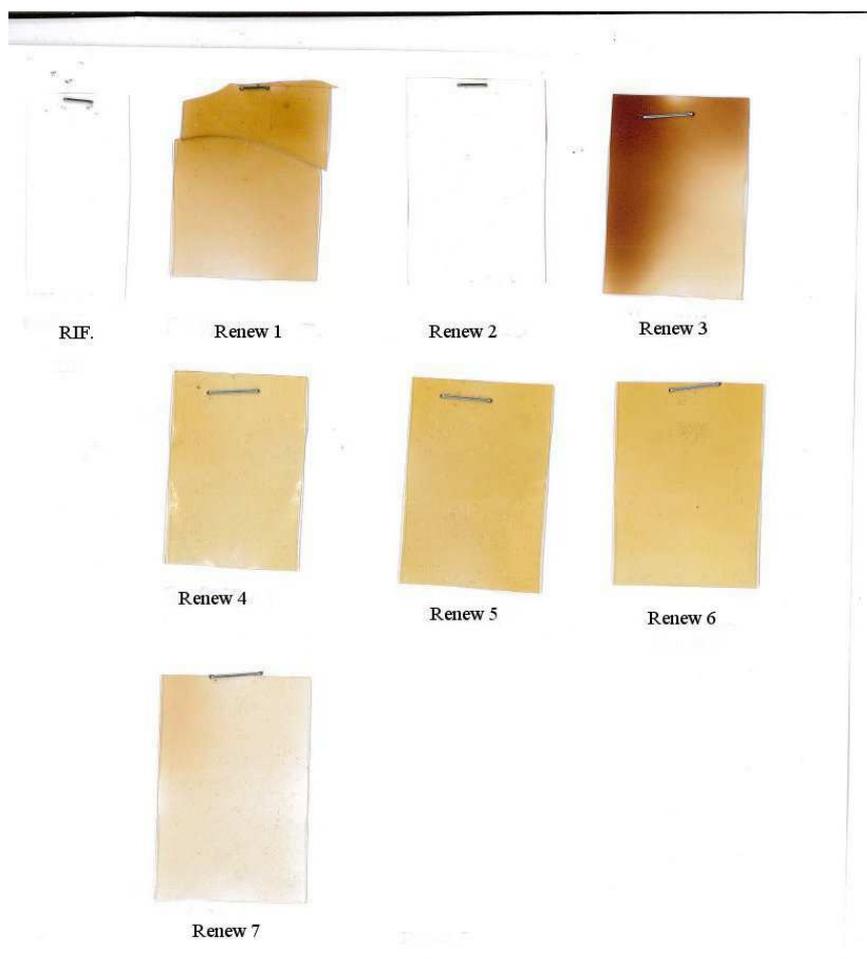


Figura 35: immagini dei provini sottoposti a irraggiamento UV per 200 ore.

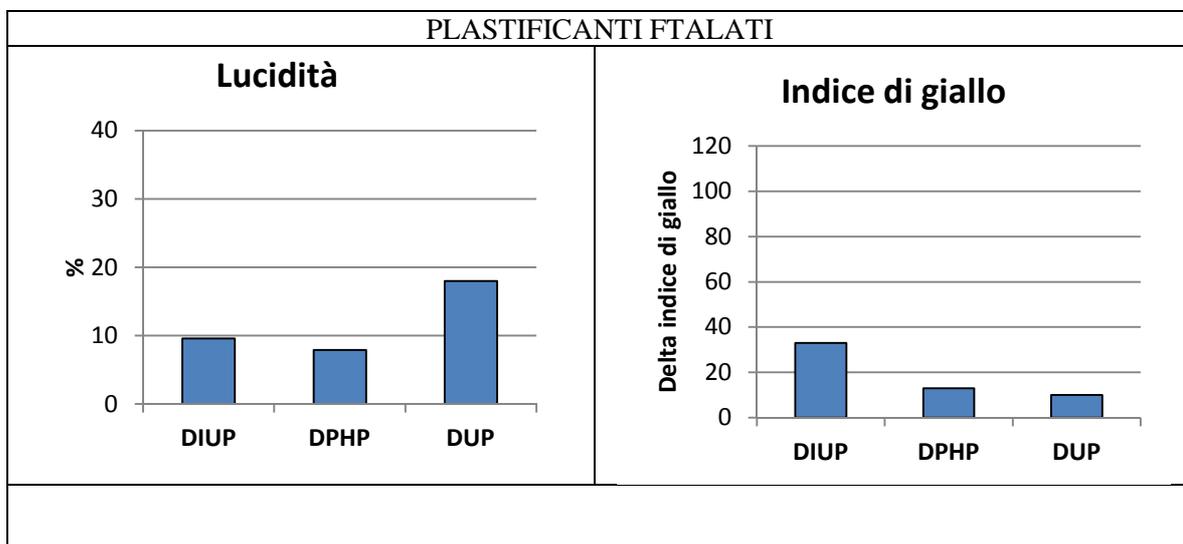
L'ingiallimento è dovuto alla degradazione chimica del materiale; i doppi legami e i gruppi aromatici infatti sono molto sensibili alle radiazioni UV. Il grado di ingiallimento viene valutato in rapporto ad un riferimento, cioè un campione di materiale non esposto alla luce.

L'ingiallimento più marcato si riscontra nelle foglie plastificate con i derivati dell'olio di soia epossidato (Tabella 17 e Figura 36).

Il grado di lucidità è dovuto alla migrazione del plastificante verso la superficie del materiale, esso viene valutato mediante un glossmetro. Quello che si misura è la differenza di lucidità (delta) tra il campione testato e il riferimento (foglia plastificata tal quale). I Risultati sono mostrati in Tabella 17 e Figura 36.

Tabella 17: Risultati delle misura della lucidità e dell'indice di giallo delle foglie con i vari plastificanti dopo irraggiamento UV

		DELTA LUCIDITA'	DELTA INDICE DI GIALLO
Plastificanti ftalati	DIUP	10	33
	DPHP	8	13
	DUP	18	10
Plastificanti non ftalati da petrolio	DOTP	5	23
	DINCH	7	27
	DIDA	5	20
	DOS	6	1
	TOTM	12	22
	DNTP	5	48
	PIV	7	1
	ATOC	24	17
	Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili	Renew 1	14
Renew 2		6	8
Renew 3		4	108
Renew 4		36	52
Renew 5		10	67
Renew 6		32	68
Renew 7		3	25



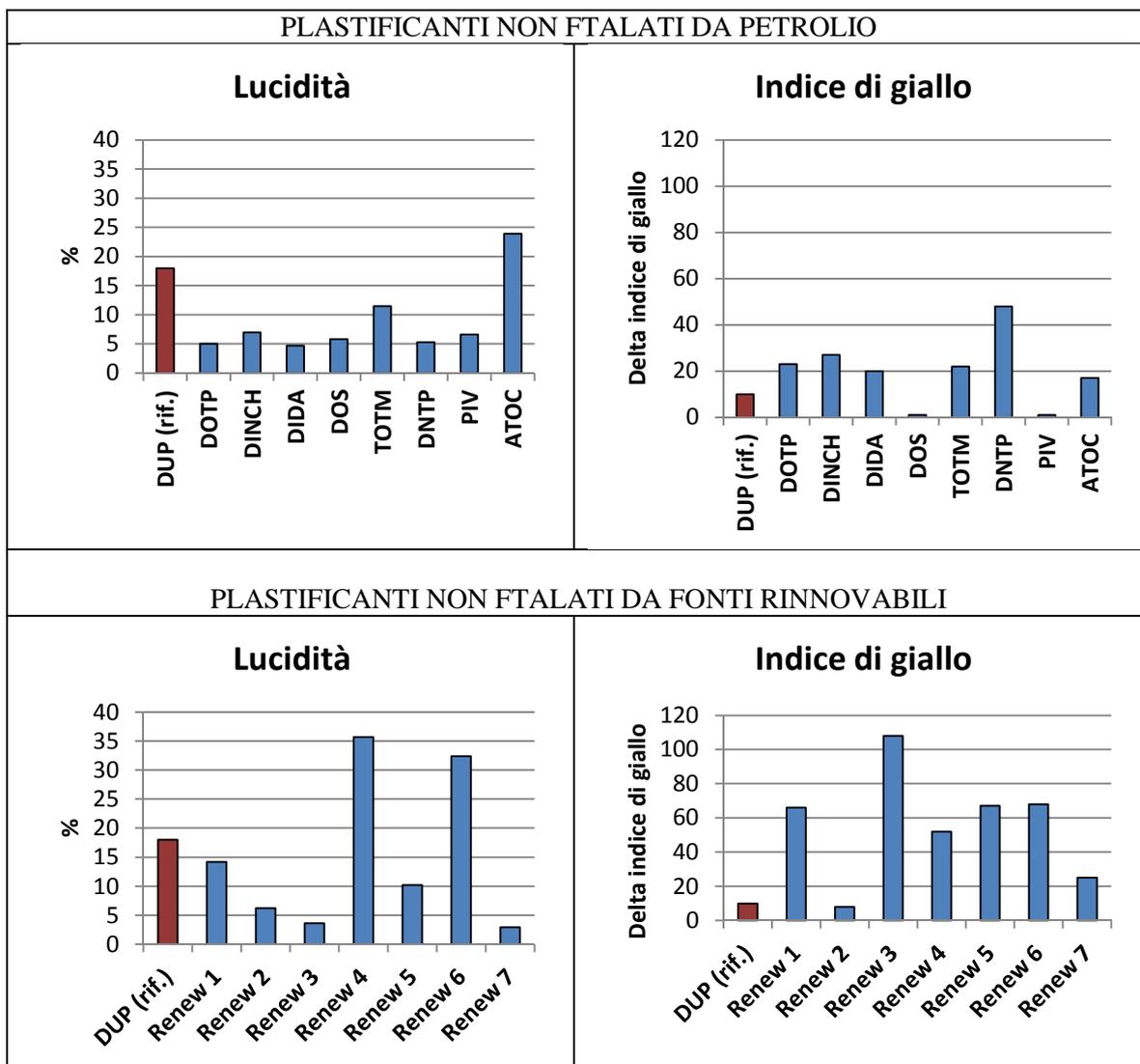


Figura 36: Risultati delle misure della lucidità e dell'indice di giallo delle foglie con i vari plastificanti dopo irraggiamento UV

Il ritiro del campione è dovuto alla volatilità del plastificante che lasciando il campione lo rende più rigido. I campioni analizzati che hanno evidenziato un ritiro critico sono quelli con: DINCH, DIDA, DOS, ATOC e Renew 1.

3.1.4 Valutazione complessiva

Considerando il complesso delle prove effettuate sui plastificanti (Tabella 18), quelli che danno i risultati migliori sono: il TOTM e il PIV (plastificanti da petrolio) e il Renew 5 e il Renew 7 (plastificanti da fonti rinnovabili).

Tabella 18: valutazione complessiva delle foglie con i vari plastificanti

Plastificante	Durezza	Fogging	Resistenza a freddo	Migrazione	Migrazione in acqua saponata	Volatilità	Resistenza alla fiamma	Stab. termica	Invecchiamento	Test dell'odore	Stab. alla luce	Totale
Plastificanti ftalati												
DUP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DPHP	0	0/-	0	0/-	0/-	0/-	0/-	0	0	0	0	-2,5
DIUP	+	0	0/-	0	0/-	0/-	0/+	0	0	0	0/-	-0,5
Plastificanti non ftalati da petrolio												
DOTP	++	--	+	-	0/-	-	-	0/-	+	0	0/-	-2,5
DINCH	+	--	0/+	--	0/-	-	--	0/-	+	0	0/-	-6
DIDA	++	-	++	-	-	--	--	+	+	0	0/-	-1,5
DOS	++	-	++	-	-	-	--	+	+	0	0	0
TOTM	+	0/+	-	++	++	++	+	0/-	+	0	0/-	+7,5
DNTP	0	0/-	-	-	0/-	0/-	0/-	0	-	-	-	-7
PIV	++	0/+	+	-	0/+	0/-	0/+	0	+	-	0	+3
ATOC	0	-	--	++	++	-	0/+	-	-	--	0/-	-4
Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili												
Renew 1	+	--	0/-	--	--	--	-	-	0/-	--	-	-14
Renew 2	++	0/-	0/-	-	-	0	0/+	-	0/-	0	0	-2
Renew 3	+	-	--	++	++	0	++	+	--	0/-	--	+0,5
Renew 4	++	--	++	-	0	-	--	+	0/-	-	-	-3,5
Renew 5	++	-	+	+	+	0/-	-	+	-	-	-	+1,5
Renew 6	++	-	0/-	0/+	0/-	-	-	+	-	-	-	-3,5
Renew 7	+	+	--	+	++	++	++	+	-	-	0/-	+5,5

3.2 AGENTI ESPANDENTI

3.2.1 Preparazione dei plastisol

Sono stati testati 3 nuovi espandenti: OBSH, microsfere espandibili e un espandente costituito da una miscela di bicarbonato di sodio e acido citrico, prendendo come riferimento la comunemente usata azodicarbonammide (AZO).

Come visto precedentemente, l'azodicarbonammide ha temperatura di decomposizione elevata ($> 200^{\circ}\text{C}$), per questo motivo si usa accoppiata ad un attivatore a base di sali organici di zinco per risparmiare in termini energetici.

Gli espandenti, che decompongono formando gas sono stati valutati con e senza attivatore, e a diversi dosaggi relativi, allo scopo di determinare la densità minima raggiungibile (Figura 37).

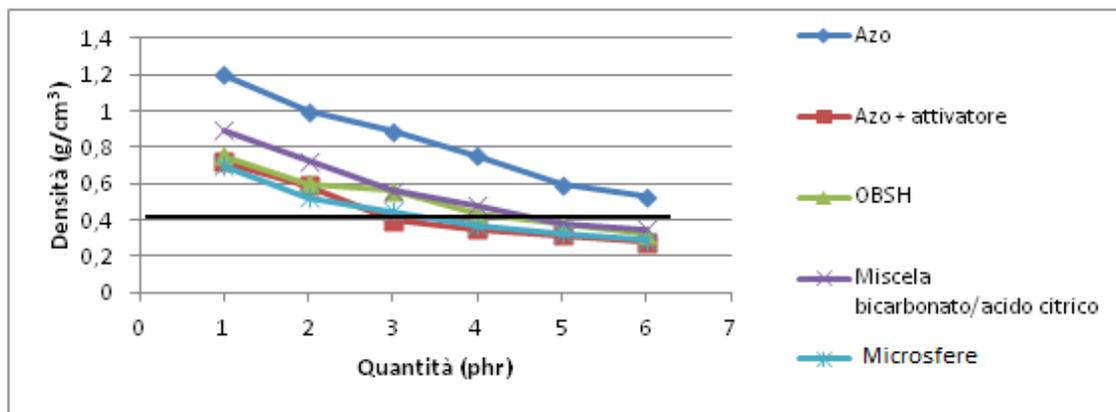


Figura 37: Densità delle foglie a 60 secondi ottenute con varie quantità di espandenti

L'efficacia (quantità di gas sviluppato) di un agente espandente nelle condizioni di processo può essere descritta attraverso la sua curva di espansione. Per ottenere tale curva si valuta la densità della foglia spalmata, mantenendo costante la temperatura e variando il tempo di permanenza del plastisol spalmato all'interno del forno Mathis.

È stato deciso di preparare foglie con peso pari a 400 g/m^2 , dosando gli agenti espandenti in modo da ottenere come valore finale della curva di espansione una densità di circa 0.4 g/cm^3 (Figura 37). La formulazione dei plastisol utilizzata è indicata in Tabella 19.

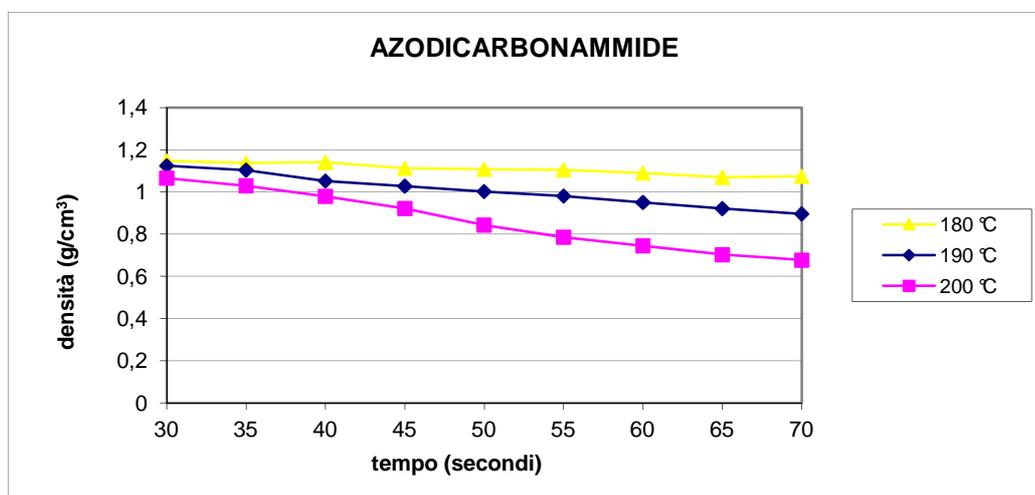
Lo studio è stato effettuato a tre diverse temperature: 180°C , 190°C e 200°C .

Tabella 19: Formulazione plastisol con agenti espandenti

Componente	Quantità (phr)
PVC	100
DUP	75
Stabilizzante	5
Pigmento nero	1

+

Espandente	Quantità (phr)					
	A	B	C	D	E	F
Azodicarbonamide	3	-		-	-	-
Attivatore	0.5	-	-	0.5	-	-
OBSH	-	4.5	-	4.5	-	-
Microsfere	-	-	-	-	4	-
Miscela bicarbonato/acido citrico	-	-	-	-	-	5



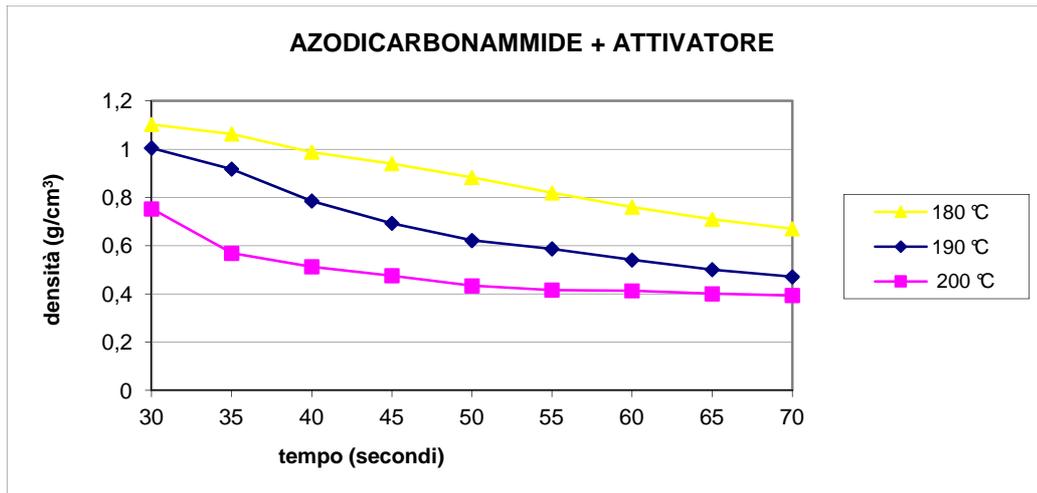
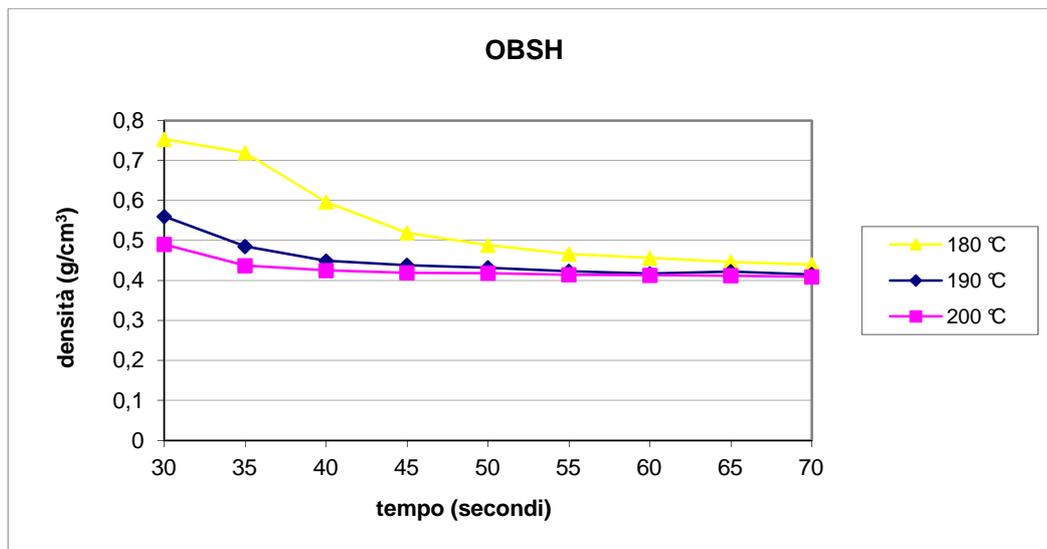


Figura 38: Curve di espansione dell'azodicarbonammide con e senza attivatore a varie temperature

Con la sola azodicarbonammide, aumentando la temperatura, a parità di tempo, la densità diminuisce in modo quasi lineare.

A 180°C la decomposizione è molto limitata. La presenza dell'attivatore accelera sensibilmente la velocità di decomposizione a parità di tempo e temperatura (Figura 38).



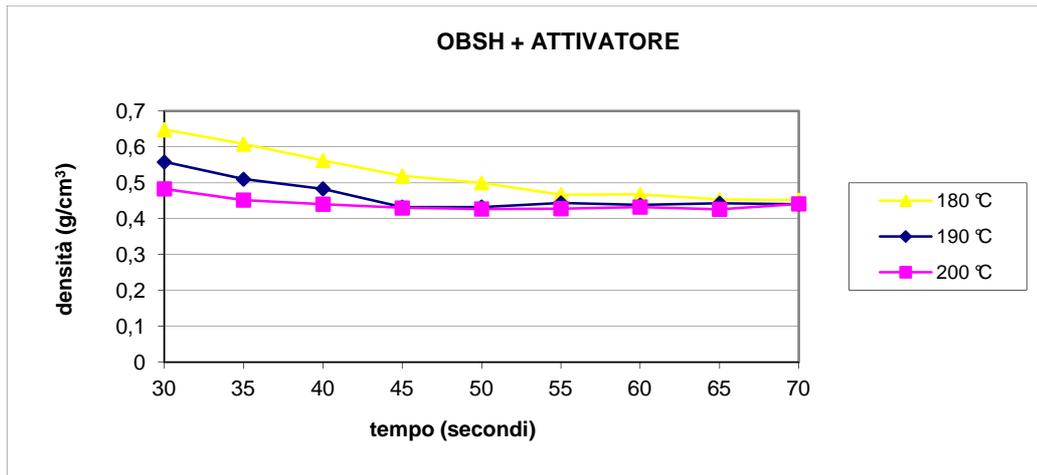


Figura 39: Curve di espansione dell'OBSh con e senza attivatore a varie temperature

La presenza dell'attivatore non ha nessun effetto sulla capacità espandente dell'OBSh. I valori di densità alle varie temperature rimangono invariati (Figura 39).

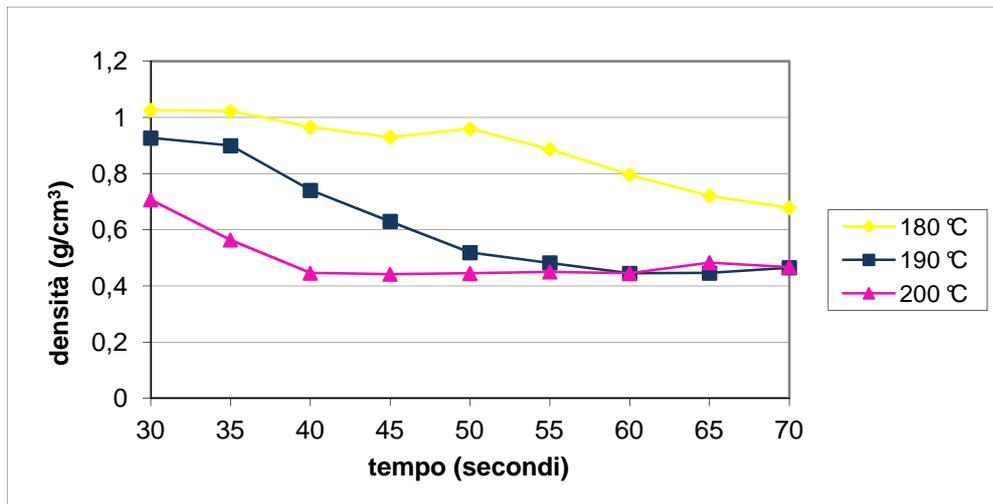


Figura 40: Curve di espansione della miscela inorganica bicarbonato/acido citrico a varie temperature

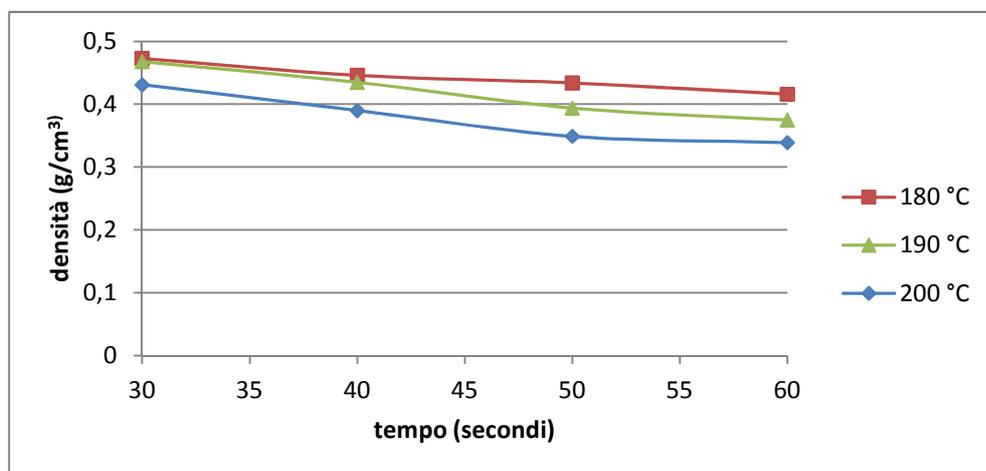


Figura 41: Curve di espansione delle microsfeere a varie temperature

A differenza degli altri agenti espandenti, con le microsfere si riescono ad ottenere foglie con bassa densità già a tempi brevi e a bassa temperatura (Figura 41). In questo caso è sufficiente che la temperatura rammollisca il guscio esterno per permettere al gas interno di espandersi.

3.2.2 Prove sulle foglie espanse

- Sezione foglie espanse

In Figura 42 sono riportate le sezioni degli espansi di densità pari a 0.4 g/cm^3 dopo 60 secondi (ad eccezione del provino con azodicarbonammide senza attivatore che, a questo tempo, ha densità di circa 0.7 g/cm^3).

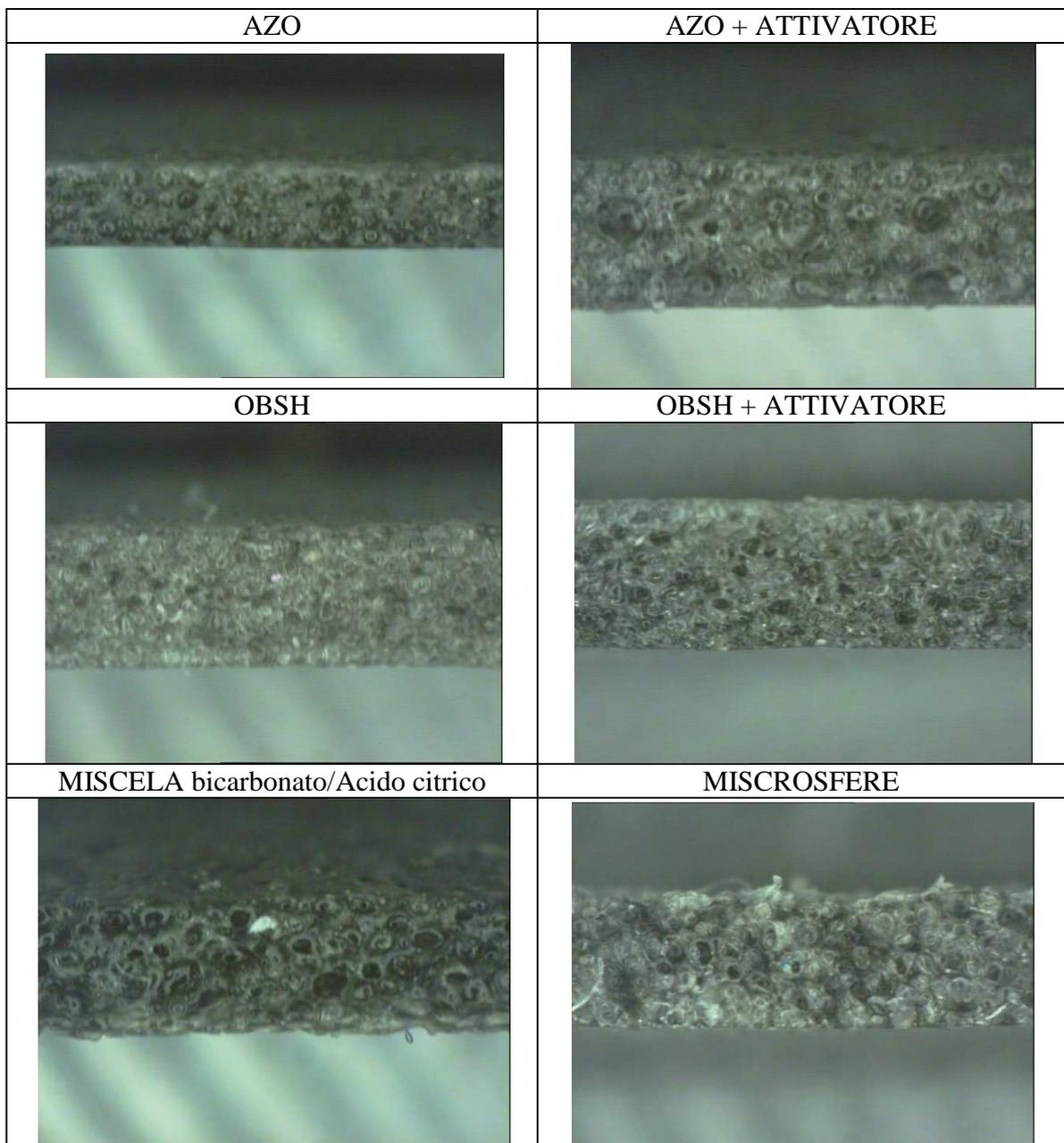


Figura 42: Sezioni degli espansi ottenuti dopo 60 secondi

Su queste foglie sono state verificate le proprietà fisico-meccaniche, allo scopo di valutare se l'aggiunta dell'espandente le abbia o meno modificate.

- Allungamento e resistenza a rottura:

Tabella 20: Carico a rottura e allungamento massimo a rottura delle foglie con i diversi agenti espandenti

	Carico a rottura (MPa)	Allungamento a rottura (%)
AZO + ATTIVATORE	2,1	251
OBSH	2,2	248
OBSH + ATTIVATORE	2,2	245
MICROSFERE	0,9	164
MISCELA BICARBONATO/ACIDO CITRICO	1,7	202

- Resistenza alle flessioni: 100.000 cicli a Temperatura ambiente:

Tabella 21: Resistenza a temperatura ambiente (100.000 cicli)

	Valutazione visiva
AZO + ATTIVATORE	OK
OBSH	OK
OBSH + ATTIVATORE	OK
MICROSFERE	Rotture
MISCELA Bicarbonato/Acido citrico	Lievi rotture

Le caratteristiche fisico-meccaniche dei materiali espansi con azodicarbonammide e OBSH risultano confrontabili (Tabelle 20 e 21). Le microsfere producono materiali espansi più rigidi e fragili. La miscela inorganica produce un espanso con prestazioni inferiori allo standard di azodicarbonammide + attivatore.

Il prodotto con prestazioni migliori risulta ottenuto utilizzando OBSH.

3.3 AGENTI ANTIFIAMMA

3.3.1 Preparazione dei plastisol

Sono stati preparati diversi plastisol utilizzando quattro agenti antifiamma diversi, a diverse quantità, e loro combinazioni (Tabella 22). Questi sono stati poi spalmati per ottenere foglie di grammatura 800 g/m² (temperatura 200°C e permanenza in forno Mathis di 60 secondi).

Tabella 22: Formulazione plastisol con agenti antifiamma

Componente	Q.tà (phr)
PVC	100
DUP	75
STABILIZZANTE	5

+

Antifiamma	Q.tà (phr)
Senza additivi	-
Triossido di antimonio	2
idrossido di alluminio	10, 20, 30, 50
zinco borato (ZB)	1, 2, 3, 5
zinco idrossistannato (ZS)	1, 2, 3, 5
ZB + ZS	1 + 1
ZB + ZS	1 + 2
Idrossido di alluminio + ZB	10 + 1
Idrossido di alluminio + ZS	10 + 1
Idrossido di alluminio + ZS	10 + 2

Come riferimento sono state preparate le foglie senza additivi specifici per la resistenza alla fiamma e quella con triossido di antimonio (2 phr).

3.3.2 Prove sulle foglie

Resistenza alla fiamma:

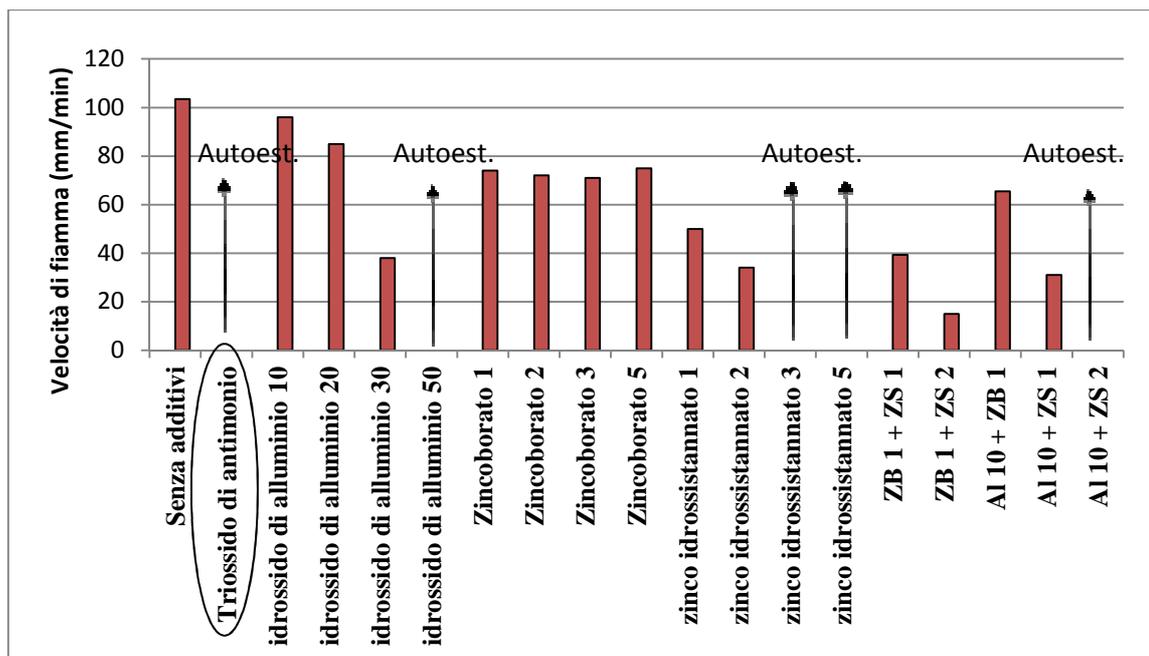


Figura 43: Velocità di fiamma delle foglie con i vari agenti antifiamma

Comportamento simile al riferimento (con Sb_2O_3) è riscontrabile nella formulazione con un alto dosaggio di $Al(OH)_3$ (50 phr), con Zinco idrossistannato (3 e 5 phr) o Zinco idrossistannato (2 phr) + $Al(OH)_3$ (10 phr) .

L'aggiunta di additivi solidi al plastisol, potrebbe far variare le caratteristiche chimiche e fisico-meccaniche del materiale finito: la presenza di zinco potrebbe infatti far degradare più velocemente il sistema e l'alto contenuto di cariche inorganiche potrebbe creare fragilità meccaniche in seguito a sollecitazioni. Per quanto riguarda le cariche inorganiche, la loro influenza sulle proprietà del materiale finito dipende non solo dalla quantità, ma anche dalla granulometria (meglio avere granuli di piccole dimensioni). Per questi motivi i test di stabilità termica e resistenza meccanica, eseguiti per i diversi plastificanti, sono stati eseguiti anche al variare degli agenti antifiamma.

Stabilità termica: i risultati ottenuti delle prove di stabilità termica (variazione del'indice di giallo nel tempo) sono riportati in Tabella 23 e Figura 44.

Tabella 23: risultati della variazione dell'indice di giallo della stabilità termica delle foglie con i vari agenti antifiamma

	INDICE DI GIALLO			
	8 min	16 min	24 min	32 min
Senza additivi	8	34	54	99
Triossido di antimonio	5	30	50	88
idrossido di alluminio 10	5	32	52	95
idrossido di alluminio 20	6	30	50	90
idrossido di alluminio 30	6	28	48	88
idrossido di alluminio 50	5	27	48	86
Zinco borato 1	8	34	54	106
Zinco borato 2	8	32	56	105
Zinco borato 3	8	34	67	122
Zinco borato 5	8	33	99	130
zinco idrossistannato 1	7	32	50	106
zinco idrossistannato 2	8	32	56	105
zinco idrossistannato 3	8	34	67	108
zinco idrossistannato 5	9	36	88	110
ZB 1 + ZS 1	7	30	58	115
ZB 1 + ZS 2	8	34	73	123
Al 10 + ZB 1	8	34	49	106
Al 10 + ZS 1	7	31	47	110
Al 10 + ZS 2	8	32	56	107

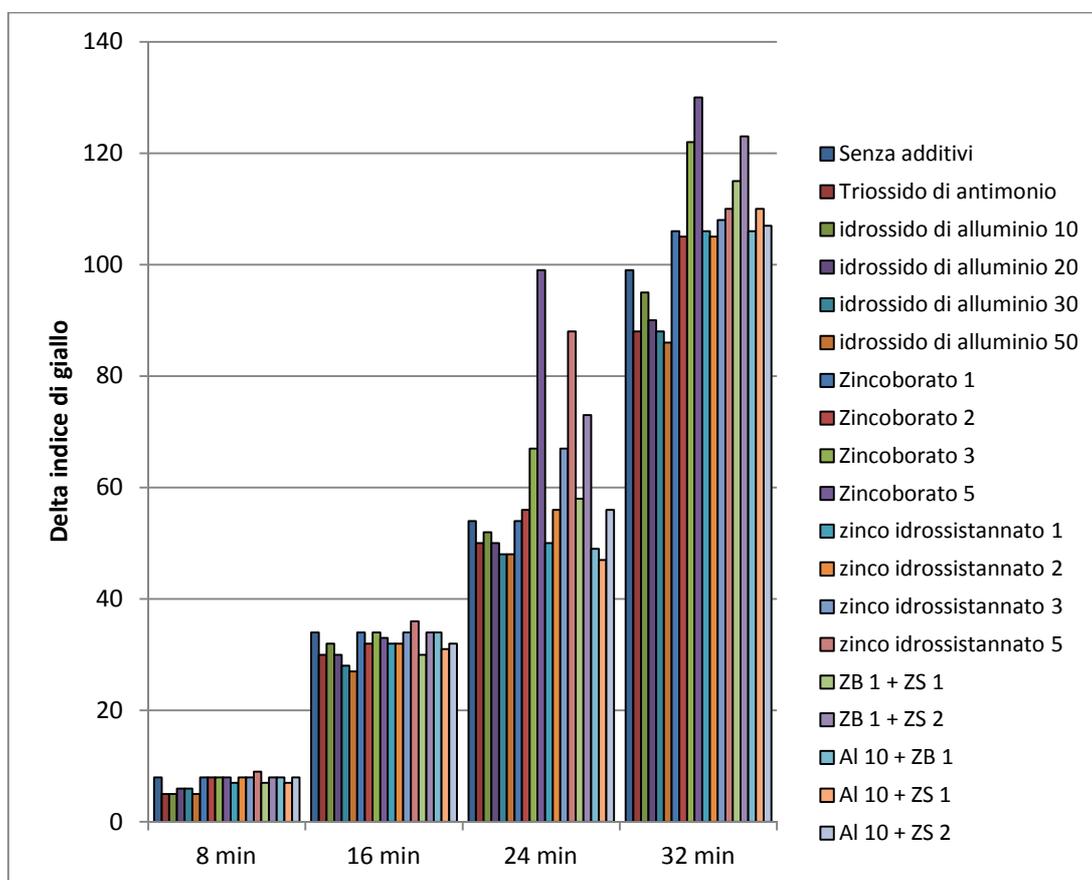


Figura 44: Variazione dell'indice di giallo della stabilità termica per i diversi agenti antifiamma

Allungamento, resistenza a rottura e resistenza alle flessioni: 200.000 cicli a T_{amb}

I risultati delle prove eseguite al dinamometro (allungamento e carico massimo a rottura) e al flessimetro sono riportati, rispettivamente, in Tabella 24 e 25.

Tabella 24: Carico a rottura e allungamento massimo a rottura delle foglie con i diversi agenti antifiamma

	Carico a rottura (Mpa)	Allungamento a rottura (%)
Senza additivi	13	526
Triossido di antimonio	14	556
Idrossido di alluminio (10 phr)	13	497
Idrossido di alluminio (20 phr)	12	470
Idrossido di alluminio (30 phr)	10	420
Idrossido di alluminio (50 phr)	8	350
Zinco borato (1phr)	13	517
Zinco borato (2 phr)	13	518
Zinco borato (3phr)	13	561
Zinco borato (5 phr)	13	539
Zinco idrossistannato (1 phr)	13	561
Zinco idrossistannato (2 phr)	13	563
Zinco idrossistannato (3 phr)	14	553
Zinco idrossistannato (5 phr)	13	517
ZB1 + ZS1	13	544
ZS1 + ZS2	13	519
Idrossido di alluminio (10 phr)+ ZB1	12	532
Idrossido di alluminio (10 phr)+ ZS1	13	539
Idrossido di alluminio (10 phr)+ ZS2	13	556

Tabella 25: Resistenza a flessioni ripetute a temperatura ambiente (200.000 cicli)

	Valutazione visiva
Senza additivi	OK
Triossido di antimonio	OK
Idrossido di alluminio (10 phr)	OK
Idrossido di alluminio (20 phr)	Lievi rotture
Idrossido di alluminio (30 phr)	Lievi rotture
Idrossido di alluminio (50 phr)	Rotture
Zinco borato (1phr)	OK
Zinco borato (2 phr)	OK
Zinco borato (3phr)	OK
Zinco borato (5 phr)	OK
Zinco idrossistannato (1 phr)	OK
Zinco idrossistannato (2 phr)	OK
Zinco idrossistannato (3 phr)	OK
Zinco idrossistannato (5 phr)	OK
ZB1 + ZS1	OK
ZS1 + ZS2	OK
Idrossido di alluminio (10 phr)+ ZB1	OK

Al 10 + ZS1	OK
Al 10 + ZS2	OK

3.3.3 Valutazione complessiva degli agenti antifiamma

Nella scelta di un agente antifiamma occorre tenere in considerazione diversi fattori: la capacità di inibire la propagazione della fiamma, infatti, deve essere messa in relazione alla sua tossicità e alla quantità da aggiungere al plastisol. Una quantità elevata può variare significativamente (in peggio) le proprietà ottimali del materiale. In Tabella 26 è riassunta la valutazione complessiva dei vari agenti antifiamma testati confrontati con lo standard di Triossido di antimonio.

Tabella 26: Valutazione complessiva degli agenti antifiamma

	Resistenza alla fiamma	Stabilità termica	Resistenza meccanica	Giudizio globale
Senza additivi	0	0	0	0
Triossido di antimonio	+++	0	0	+++
Idrossido di alluminio (10 phr)	+	0	0	+
Idrossido di alluminio (20 phr)	+	0	0	+
Idrossido di alluminio (30 phr)	++	0	--	0
Idrossido di alluminio (50 phr)	+++	0	---	0
Zinco borato (1phr)	+	0	0	+
Zinco borato (2 phr)	+	0	0	+
Zinco borato (3phr)	+	-	0	0
Zinco borato (5 phr)	+	---	0	--
Zinco idrossistannato (1 phr)	++	0	0	++
Zinco idrossistannato (2 phr)	++	0	0	++
Zinco idrossistannato (3 phr)	+++	-	0	++
Zinco idrossistannato (5 phr)	+++	---	0	0
ZB1 + ZS1	++	0	0	++
ZS1 + ZS2	++	--	0	0
Al 10 + ZB1	+	0	0	+
Al 10 + ZS1	++	0	0	++
Al 10 + ZS2	+++	0	0	+++

Da questi risultati, la combinazione Zinco idrossistannato (2 phr) + Al(OH)₃ (10 phr) risulta un valido compromesso che permette di avere prestazioni simili alla formulazione standard di Triossido di Antimonio (2phr).

3.4 ARTICOLO COMPLETO (FINTA PELLE)

Una finta pelle a base di PVC plastificato è una struttura complessa costituita da diversi strati di materiale plastificato e da un tessuto di supporto.

Allo scopo di testare le formulazioni precedentemente studiate singolarmente su un articolo finito, sono stati preparati diversi manufatti finiti con peso complessivo pari 1000 g/m^2 (un esempio di struttura ottenuta è riportata in Figura 2) costituiti nel seguente modo:

- Strato di materiale compatto: conferisce aspetto, resistenze superficiali
- Strato di materiale espanso: in funzione della densità si ottiene lo spessore desiderato
- Strato adesivo: permette l'adesione ad un supporto tessile
- Tessuto: conferisce resistenze fisico meccaniche supplementari alla foglia di PVC

La formulazione di ogni plastisol è indicata in Tabella 27:

Tabella 27: Formulazione articolo completo

Tipo di plastisol	Peso [g/m^2]	Componente	Quantità [phr]
Strato compatto	300	PVC	100
		Plastificante	75
		Stabilizzante	5
		Pigmento nero	3
Strato espanso	400	PVC	100
		Plastificante	75
		Stabilizzante	5
		Agente espandente	Varia
		Agente antifiamma	Varia
		Pigmento nero	1
Ancoraggio	150	PVC	100
		Plastificante	75
		Stabilizzante	5
		Agente antifiamma	Varia
Tessuto	150	Cotone/poliestere (35% - 65%)	

Utilizzando le seguenti condizioni di processo:

3 passaggi in forno a 200°C

Per 20 secondi: strato compatto (pregelificazione)

Per 60 secondi: strato compatto + strato espanso (fase di espansione)

Per 30 secondi: strato compatto + strato espanso + adesivo + tessuto (fase adesione supporto).

Per valutare il comportamento della finta pelle al variare dei vari componenti, sono state prodotte:

- finte pelli in cui varia soltanto il plastificante
- finte pelli in cui varia soltanto l'agente espandente
- finte pelli in cui varia soltanto l'agente antifiamma

Le finte pelli così ottenute sono state sottoposte agli stessi test delle foglie singole precedentemente discussi: allungamento, resistenza alla fiamma, fogging, resistenza a freddo e test dell'odore.

3.4.1 Finte pelli al variare del plastificante

I tre plastisol (skin, espanso ed ancoraggio) sono stati formulati variando soltanto il tipo di plastificante e mantenendo invariati sia l'agente espandente (azodicarbonammide) che l'agente antifiamma (triossido di antimonio).

Di seguito sono riportati i risultati dei test eseguiti sugli articoli completi:

- Allungamento

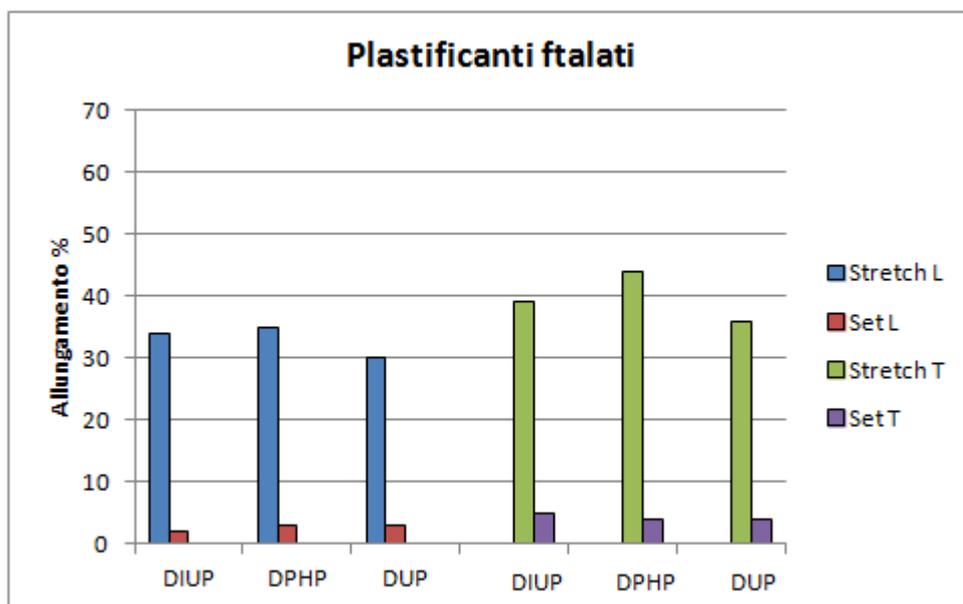
Si valuta l'allungamento dei materiali sottoposti ad un certo carico e la loro capacità di "ritorno" alla condizione iniziale.

Si ritagliano dei campioni sia nel senso longitudinale (L) che in quello trasversale (T), di 4 cm di larghezza e lunghezza di 25 cm, un'estremità viene fissata ad un morsetto, mentre all'altra viene attaccato un peso da 5 Kg. Il carico viene mantenuto per 30 minuti, trascorsi i quali si misura l'allungamento percentuale (lunghezza di riferimento = 10 cm), quindi si rimuove il peso e si rimisura la lunghezza del campione dopo altri 30 minuti. Il metodo viene definito stretch & set (Tabella 28 e Figura 45).

Sul prodotto finito non è possibile determinare il carico a rottura come per le singole foglie perché questo è determinato esclusivamente dal tessuto.

Tabella 28: Prova di stretch & set sull'articolo completo con i vari plastificanti

		Stretch (%)		Set (%)	
		L	T	L	T
Plastificanti ftalati	DIUP	34	39	2	5
	DPHP	35	44	3	4
	DUP (Rif.)	30	36	3	4
Plastificanti non ftalati da petrolio	DOTP	38	49	3	5
	DINCH	38	48	3	5
	DIDA	40	56	4	5
	DOS	45	63	5	6
	TOTM	33	44	4	5
	DNTP	29	35	3	4
	PIV	42	58	3	6
ATOC	29	37	4	4	
Plastificanti non ftalati da fonti rinnovabili	Renew 1	40	50	4	6
	Renew 2	39	54	3	5
	Renew 3	38	49	4	6
	Renew 4	43	59	5	6
	Renew 5	40	54	3	4
	Renew 6	35	49	3	4
	Renew 7	39	51	5	6



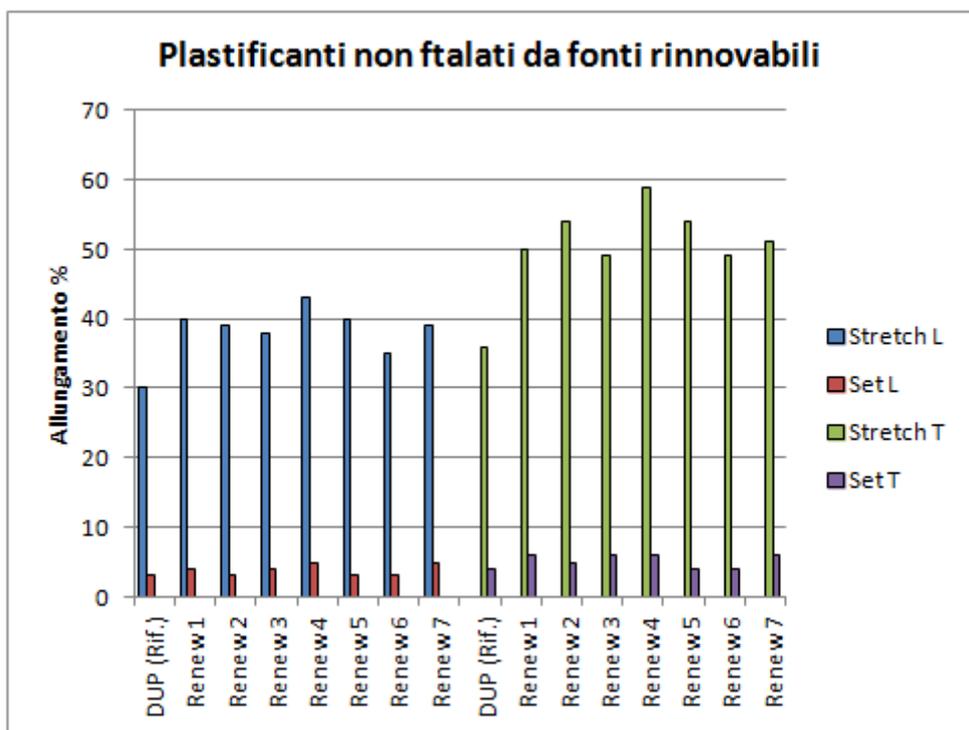
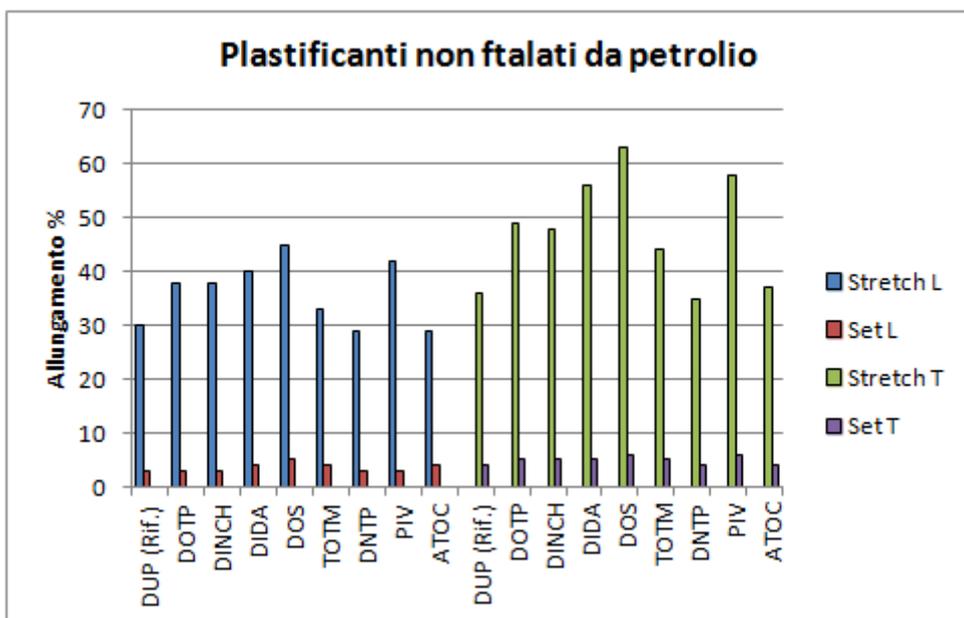


Figura 45 Stretch & set (allungamento %) sull'articolo completo con i vari plastificanti

- **Resistenza alla fiamma (combustibilità orizzontale):** I risultati sono riportati in Figura 46.

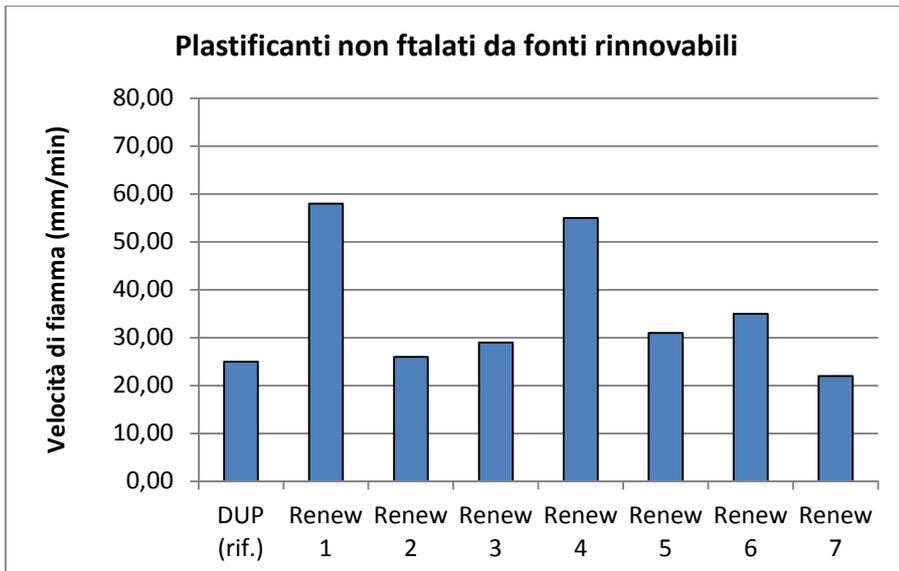
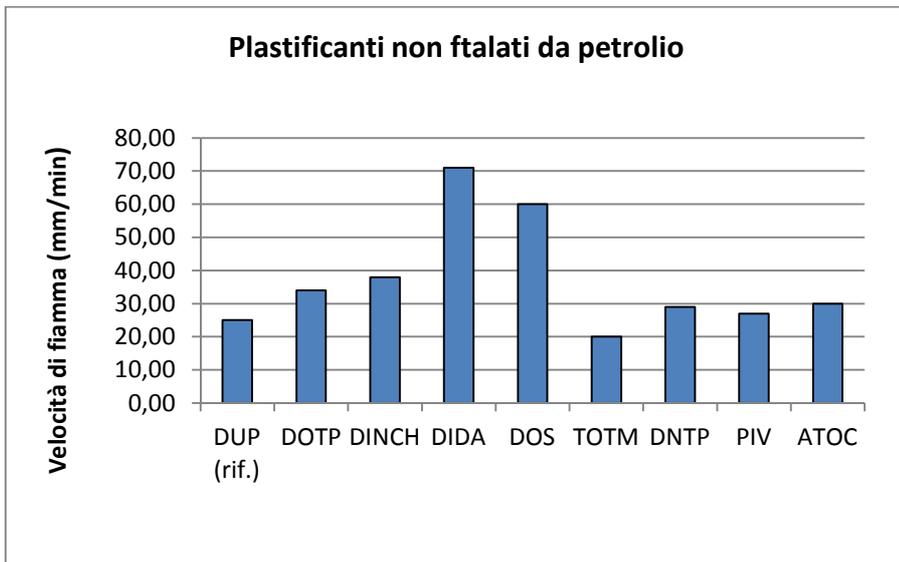
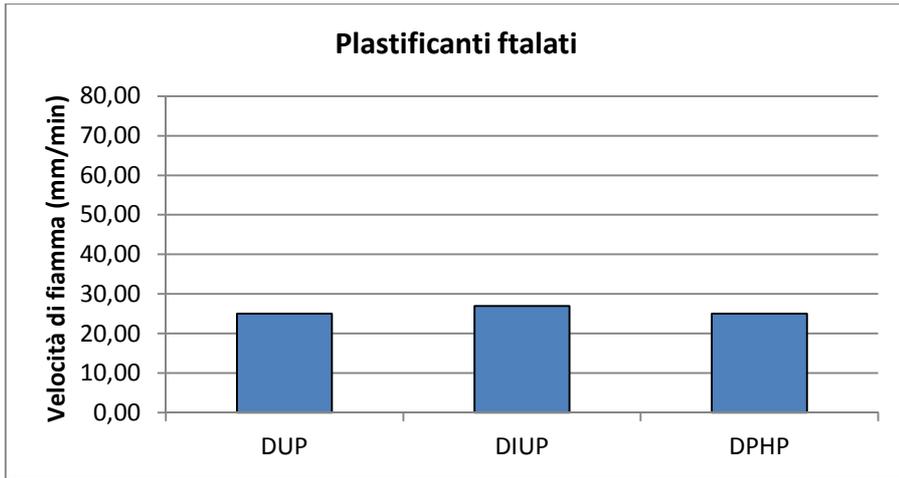
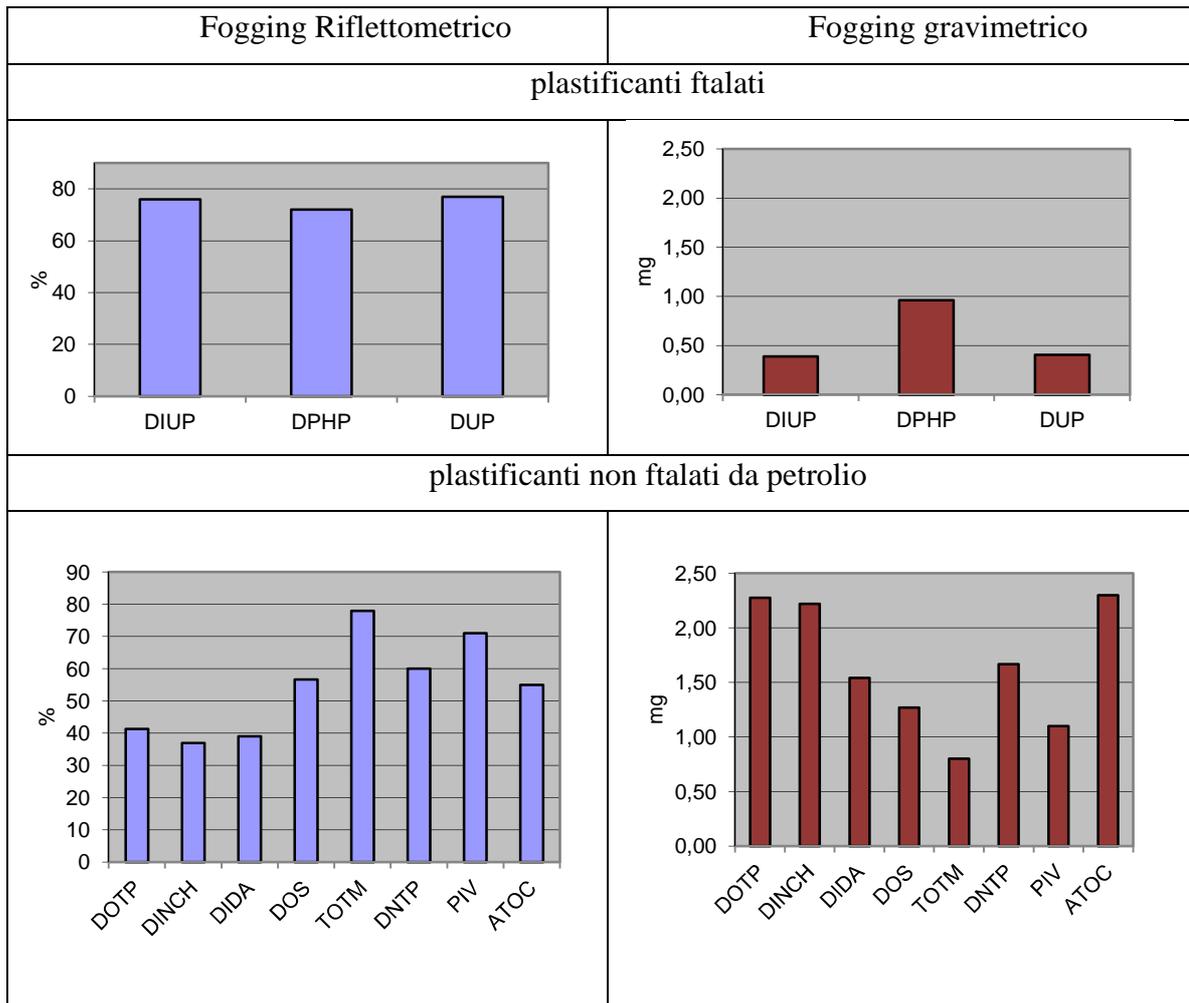


Figura 47: risultati delle prove di velocità di fiamma dell'articolo completo con i vari plastificanti

I valori di velocità di fiamma rispecchiano gli andamenti riscontrati per le singole foglie di PVC (configurazione senza antifiamma) e le piccole differenze sono dovute al peso maggiore del materiale e alla presenza del tessuto.

- **Fogging riflettometrico e gravimetrico**

Considerando i riferimenti di accettabilità menzionati precedentemente (riflettometrico $\geq 70\%$, gravimetrico $\leq 1.5\text{ mg}$), le misure confermano che questi requisiti sono soddisfatti dai plastificanti ftalati e da TOTM, PIV e Renew 7. Leggermente inferiori i risultati ottenuti per DNTP, accettabili per Renew 2 (Figura 47).



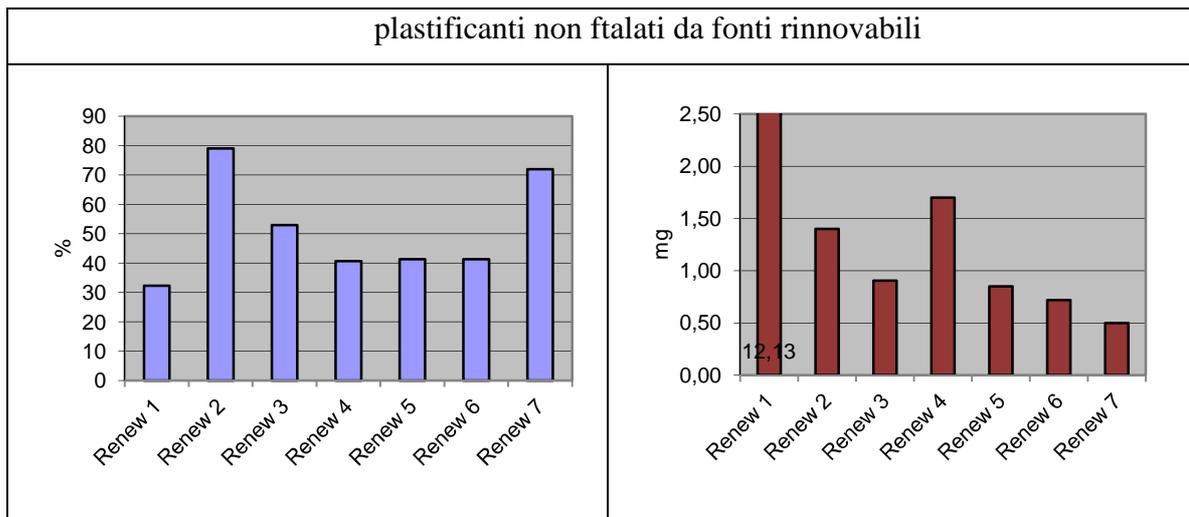


Figura 47: Fogging riflettometrico e gravimetrico dell'articolo completo con i vari plastificanti

- **Resistenza a freddo:** i campioni, alla temperatura di -20°C , sono stati sottoposti a 10000 flessioni. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 48.

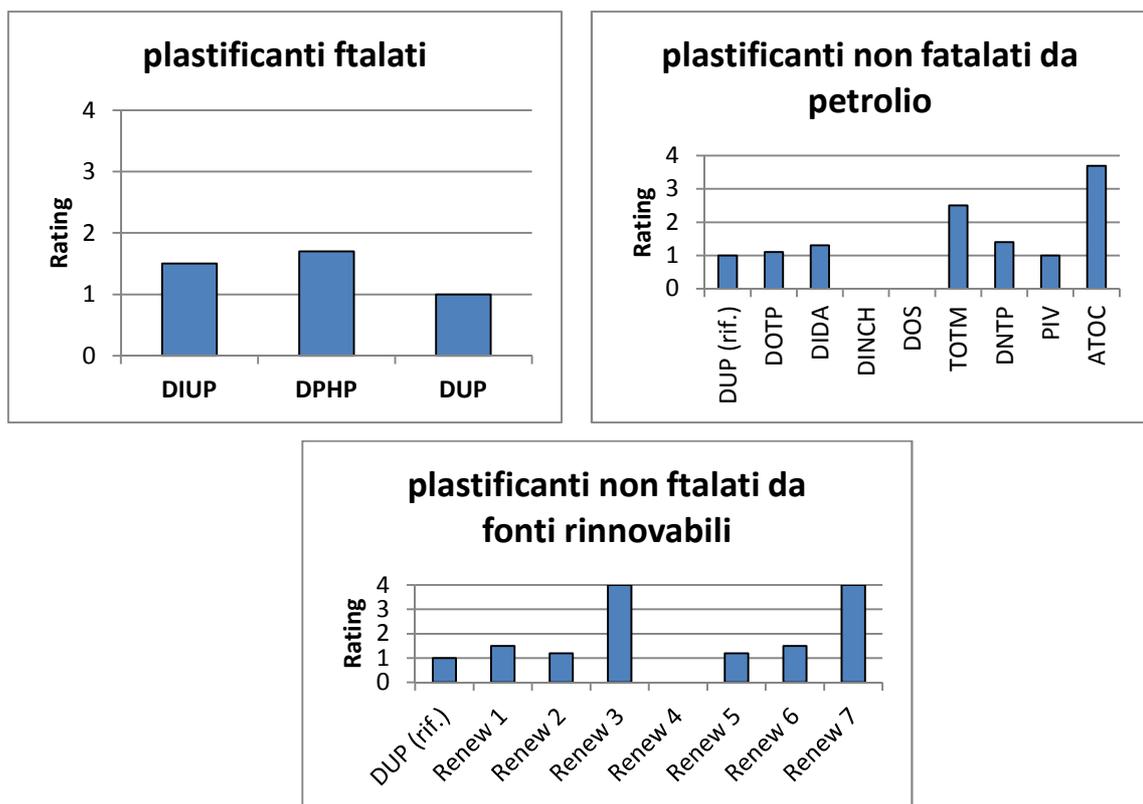


Figura 48: Resistenza a freddo dell'articolo completo con i vari plastificanti

I risultati confermano che Renew 3 e Renew 7 (che hanno struttura simile) e ATOC in questa particolare prova presentano i risultati peggiori, mentre DOS, DIDA e Renew 4 mostrano i risultati migliori.

- **Test dell'odore:** I risultati sono riportati in Tabella 29.

Tabella 29: Test dell'odore eseguito sull'articolo completo con i diversi plastificanti

Plastificanti	Valutazione odore
FTALATI	
DIUP	2
DPHP	2,1
DUP	2
NON FTALATI DA PETROLIO	
DOTP	2,2
DINCH	2,1
DIDA	2
DOS	2,2
TOTM	2,1
DNTP	3,5
PIV	2,4
ATOC	4,5
NON FTALATI DA FONTI RINNOVABILI	
Renew 1	5,5
Renew 2	2,3
Renew 3	3,9
Renew 4	4,3
Renew 5	4,1
Renew 6	4,3
Renew 7	4,2

L'odore dell'articolo completo rispecchia i valori ottenuti con le singole foglie di PVC, tranne qualche piccola eccezione: i plastificanti ftalati e i non ftalati da petrolio, tranne ATOC e DNTP, non conferiscono particolari odori sgradevoli; i non ftalati da fonti rinnovabili presentano tutti odori caratteristici, talvolta molto fastidiosi (Renew 1), solo Renew 2 sembra mostrare un odore sopportabile.

- **Valutazione economica:** nella progettazione di un articolo industriale è necessario correlare l'efficienza delle materie prime utilizzate con il loro costo. Occorre quindi valutare in che misura la sostituzione dei materiali convenzionali influenzi il costo finale del prodotto finito. In Tabella 30 è riportato il costo dei vari plastificanti e dell'articolo completo prendendo come riferimento il DUP.

Tabella 30: Valutazione economica articolo completo in funzione della scelta del plastificante

Plastificanti	Prezzo plastificante €/Kg	Delta costo plastificante €/Kg	Delta costo in €/ 1000 m ² articolo completo (*)	Delta costo % per 1000 m ² articolo completo (**)
FTALATI				
DUP (rif.)	2,5	0	0	0
DIUP	2,2	-0,3	-105	-4,2
DPHP	1,9	-0,6	-210	-8,4
NON FTALATI DA PETROLIO				
DOTP	1,9	-0,6	-210	-8,4
DINCH	1,9	-0,6	-210	-8,4
DIDA	2,8	+0,3	+105	+4,2
DOS	3,8	+1,3	+455	+18,2
TOTM	3,0	+0,5	+175	+7,0
DNTP	2,7	+0,2	+70	+2,8
PIV	2,6	+0,1	+35	+1,4
ATOC	3,0	+0,5	+175	+7,0
NON FTALATI DA FONTI RINNOVABILI				
Renew 1	3,0	+0,5	+175	+7,0
Renew 2	2,6	+0,1	+35	+1,4
Renew 3	2,2	-0,3	-105	-4,2
Renew 4	2,0	-0,5	-175	-7,0
Renew 5	2,4	-0,1	-35	-1,4
Renew 6	2,4	-0,1	-35	-1,4
Renew 7	1,8	-0,7	-245	-9,8

(*) Calcolato su articolo standard (35% in peso di plastificante) e produzione di 1.000 m² di materiale

(**) Costo teorico materie prime articolo completo per 1.000 m² = 2.500 €

Se sono necessarie le stesse caratteristiche meccaniche (elasticità/durezza) e/o chimico/fisiche del riferimento (DUP), occorre dosare il quantitativo corrispondente di ciascun plastificante in base alla propria efficienza e ricalcolare il delta costo.

3.4.2 Finte pelli al variare dell'agente espandente

I tre plastisol vengono formulati mantenendo invariati plastificante (DUP) e agente antifiamma (triossido di antimonio) e variando soltanto l'agente espandente.

I test eseguiti su questi materiali sono:

- **Allungamento e resistenza all'invecchiamento accelerato:** la procedura è la stessa seguita per gli articoli completi al variare del plastificante. In questo caso però il test viene effettuato prima sui campioni tal quali e poi su campioni mantenuti in stufa a 100°C per 10 giorni. L'invecchiamento accelerato in condizioni di alta temperatura viene effettuato per verificare che non ci siano modifiche strutturali dello strato espanso (Tabella 31, Figura 49 e 50). Infatti, l'espansione in seguito alla decomposizione dei composti chimici (AZO, OBSH e miscela bicarbonato/acido citrico) porta alla

formazione di celle costituite da pareti formate da PVC plastificato, mentre l'espansione delle microsfere porta a pareti costituite dal materiale termoplastico dell'espandente. La prova di invecchiamento serve a verificare l'eventuale plastificazione di queste pareti.

Tabella 31: Prova di stretch & set sull'articolo completo tal quale e invecchiato con i diversi agenti espandenti

	Articolo tal quale				Articolo invecchiato			
	Stretch (%)		Set (%)		Stretch		Set	
	L	T	L	T	L	T	L	T
AZO	30	36	3	4	28	32	2	3
OBSH	31	35	3	5	29	31	3	4
MICROSFERE	22	25	4	6	19	20	3	5
MISCELA BICARBONATO/CITRATO	31	37	4	4	30	34	3	4

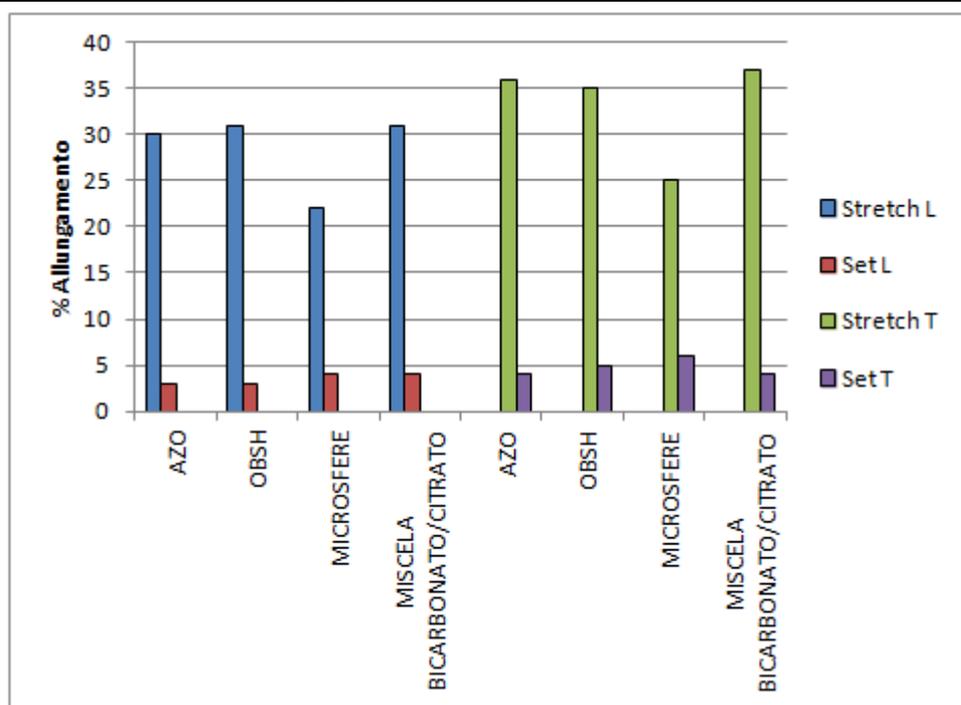


Figura 39: Prova di stretch & set sull'articolo completo tal quale al variare degli agenti espandenti

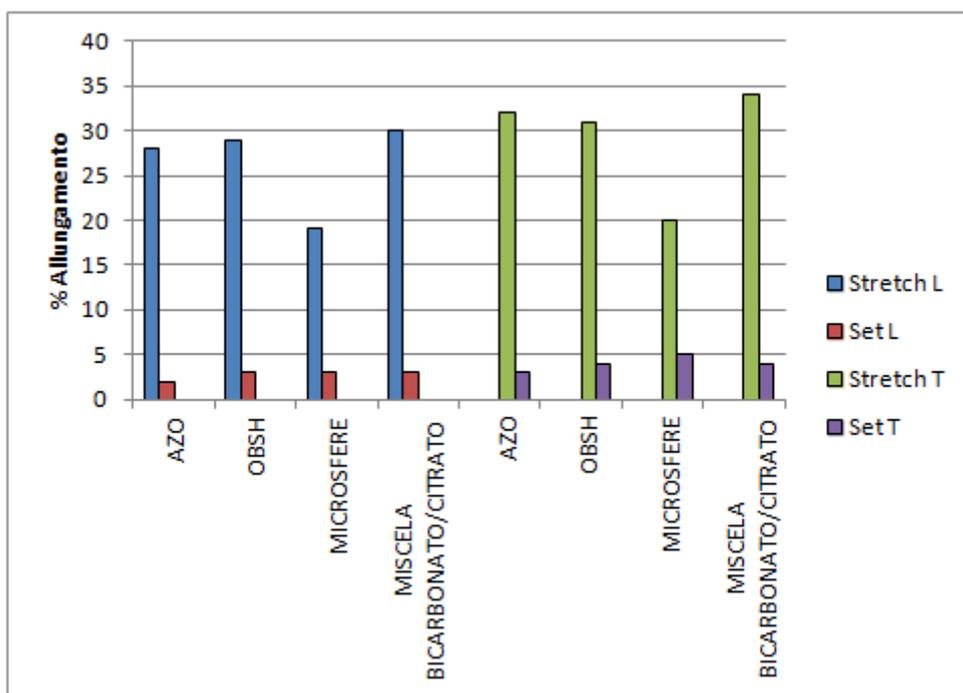


Figura 50: Prova di stretch & set sull'articolo completo invecchiato al variare degli agenti espandenti

Gli espandenti chimici non mostrano significative differenze di prestazioni nell'allungamento statico. Le microsfere conferiscono maggiore rigidità al materiale che viene mantenuta anche in seguito all'invecchiamento accelerato.

- Resistenza a freddo prima e dopo invecchiamento: Allo scopo di valutare eventuali modifiche strutturali in seguito a stress termico, sono stati preparati due set di campioni. Il primo set è stato sottoposto a 10.000 flessioni ad una temperatura di -20°C; il secondo è stato sottoposto prima ad un invecchiamento in stufa a 100°C per 10 giorni e poi agli stessi cicli di flessione degli altri. I risultati sono riportati in Figura 51.

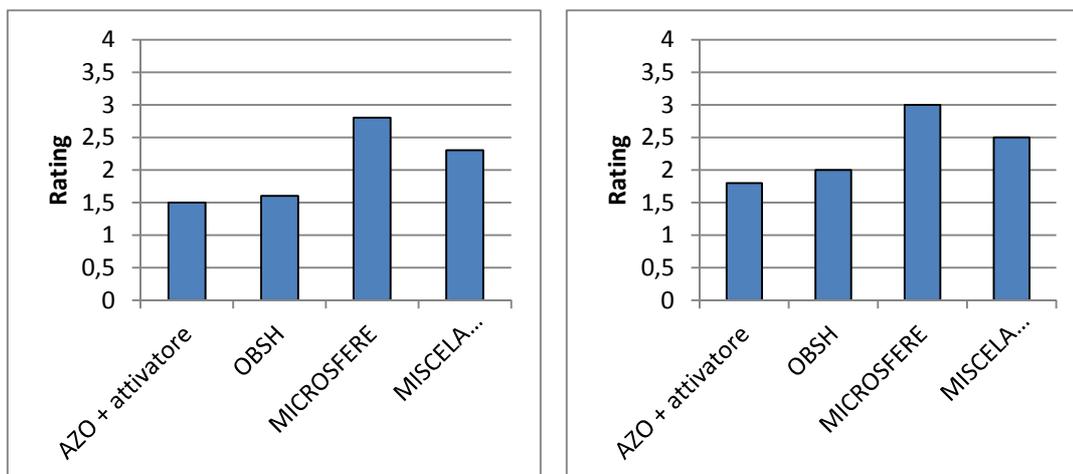


Figura 51: Resistenza a freddo dell'articolo completo al variare degli agenti espandenti prima e dopo invecchiamento termico.

OBSH conferisce la stessa resistenza meccanica di AZO. Risultano più deboli i campioni prodotti con la miscela Bicarbonato/acido citrico e con le microsfele. In generale le prestazioni dei materiali diminuiscono leggermente dopo invecchiamento termico, molto probabilmente per l'evaporazione del plastificante.

3.4.3 Finte pelli al variare degli agenti antifiamma

I tre plastisol vengono formulati mantenendo invariati plastificante (DUP) e agente espandente (azodicarbonammide) e variando soltanto l'agente antifiamma.

Tra gli agenti antifiamma testati precedentemente sulle foglie singole, sono stati scartati quelli che non davano risultati accettabili, se non presenti in quantità elevate.

Sui restanti sono stati eseguiti i seguenti test:

- Resistenza alla fiamma:

Tutte le configurazioni valutate mostrano una buona resistenza alla fiamma (Figura 52). Occorre ricordare che nel settore interni auto la velocità di fiamma nelle prove di combustibilità orizzontale deve essere necessariamente inferiore a 100 mm/min.

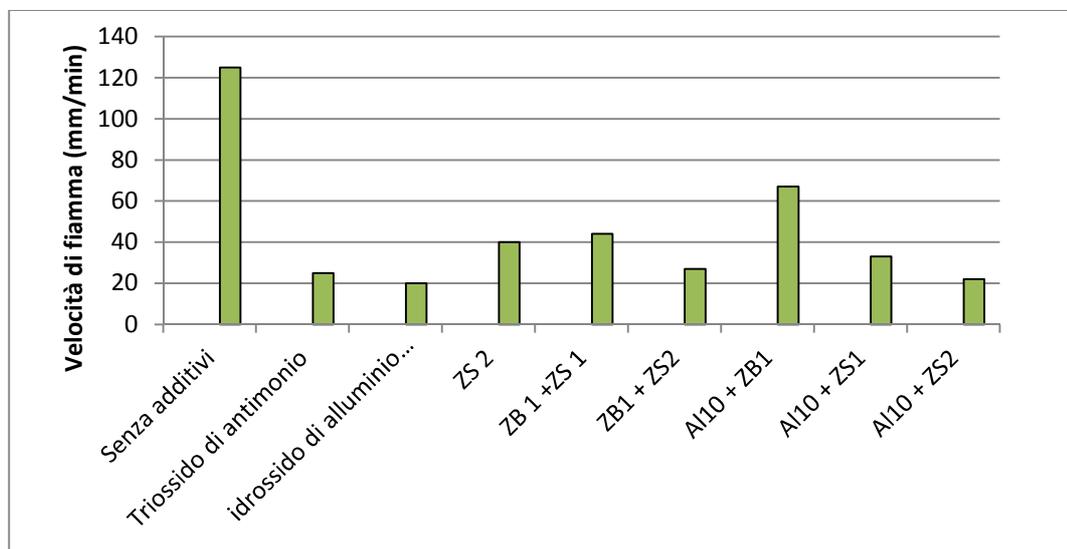


Figura 52: Velocità di fiamma dell'articolo completo al variare degli agenti antifiamma

- Resistenza a freddo:

Tutte le configurazioni valutate, tranne $\text{Al}(\text{OH})_3$ 50 phr (dove l'alto contenuto di carica inorganica presente all'interno dello strato espanso e nell'adesivo rende la struttura molto

più fragile dello standard), mostrano una buona resistenza nella prova di flessioni ripetute (10000) a -20°C (Figura 53).

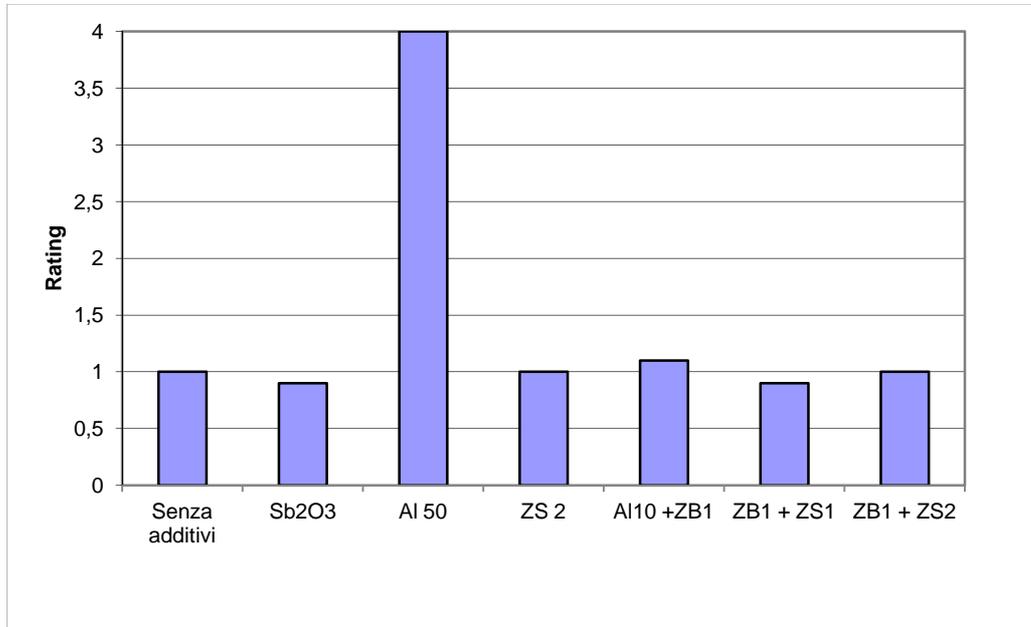


Figura 53: Resistenza a freddo dell'articolo completo al variare degli agenti antifiamma (10.000 cicli a -20°C)

Capitolo 4

CONCLUSIONI

Durante il lavoro sperimentale svolto alla Vulcaflex SpA è stato condotto uno studio approfondito su plastificanti, agenti espandenti e agenti antifiamma di finte pelli usate nel settore degli interni auto allo scopo di trovare delle valide alternative rispetto a quelli attualmente utilizzati a livello industriale che presentano problemi relativi alla sicurezza. I plastificanti ftalati sono contenuti nell'allegato XVII del regolamento REACH che prevede restrizioni per il loro utilizzo; l'agente espandente azodicarbonammide è classificata come sostanza SVHC ed è in attesa di valutazione; l'agente antifiamma triossido di antimonio, pur non avendo ancora subito delle restrizioni, è da tempo noto per la sua tossicità (sospetto cancerogeno).

I test sono stati eseguiti prima su singole foglie di PVC plastificato e successivamente sono state effettuate verifiche su prototipi di laboratorio di finta pelle.

Come alternative agli ftalati (ad alto peso molecolare) lo studio ha individuato le migliori soluzioni in alcuni plastificanti derivati dal petrolio e da fonti rinnovabili.

Nel caso di plastificanti derivati dal petrolio sono stati individuati come potenziali alternative agli ftalati:

- il tri ottil trimellitato (TOTM), prodotto già ampiamente conosciuto nel settore del PVC ma non utilizzato frequentemente a causa del costo maggiore

- l'estere del pentaeritritolo con acido pentanoico (PIV), prodotto appena immesso sul mercato e che presenta buone potenzialità.

I plastificanti da fonti rinnovabili, sebbene alcuni di essi come Renew 7 e Renew 5 abbiano buone prestazioni (con alcune limitazioni, come la resistenza al freddo), sono condizionati generalmente da un odore caratteristico e talvolta fastidioso. Quindi sono difficilmente utilizzabili in finte pelli destinate ad interni (arredamento o auto).

Agenti espandenti: è stata effettuata una indagine esplorativa mirata a valutare soluzioni meno pericolose per la salute umana rispetto all'azodicarbonammide presa come riferimento. Un espandente organico, come OBSH, sembra essere una buona alternativa all'azodicarbonammide.

Agenti antifiamma: la sostituzione del triossido di antimonio non è ancora una priorità, ma una combinazione a base di additivi inorganici (idrossido di Alluminio e zinco idrossistannato) in quantitativi ridotti sembra essere sufficiente a soddisfare i requisiti richiesti dall'applicazione considerata.

Capitolo 5

STRUMENTAZIONE

Di seguito è riportata la descrizione delle apparecchiature utilizzate per effettuare le varie prove sia sui plastisol che sulle foglie solide.

Viscosità

Lo strumento utilizzato per la misura della viscosità è il viscosimetro Brookfield che consiste in una frusta (spindle) collegata ad un meccanismo che ne consente la rotazione a velocità regolabile, misurata in rpm (giri al minuto).

Esistono diversi tipi di frusta (dalla n.1 alla n.7) a seconda delle caratteristiche del plastisol: plastisol poco viscosi richiedono fruste con una più ampia area superficiale (n.1 – n.3).

Gelificazione

La gelificazione consiste nell'aumento della viscosità del plastisol nel tempo.

Lo strumento per effettuare tale aumento della viscosità è costituito dal viscosimetro Brookfield e da un bagno termostato (Figura 54).

Un cilindro di acciaio contenente il plastisol viene posto nel bagno termostato a 120 °C, attraverso il viscosimetro Brookfield (dotato della frusta n.7) si misura la viscosità del plastisol a vari tempi, impostando una velocità di rotazione della frusta costante e pari a 10 rpm.



Figura 54: a destra sistema bagno termostato + viscosimetro Brookfield, a sinistra cilindro metallico contenente il plastisol

Spalmatura

Per ottenere delle foglie di PVC solide è necessario spalmare il plastisol su un supporto e farlo gelificare in un forno Mathis. Per spalmare il plastisol si usa la racla, una lama che viene fatta scorrere manualmente lungo il supporto.

Il forno Mathis è costituito da un carrello mobile in cui viene inserito il supporto (di solito carta) su cui spalmare il plastisol (vedi figura 55), da due regolatori di spessore attraverso i quali si imposta la distanza tra la racla e la carta e da un dispositivo digitale attraverso il quale si impostano i parametri della gelificazione, cioè tempo, temperatura e ventilazione.

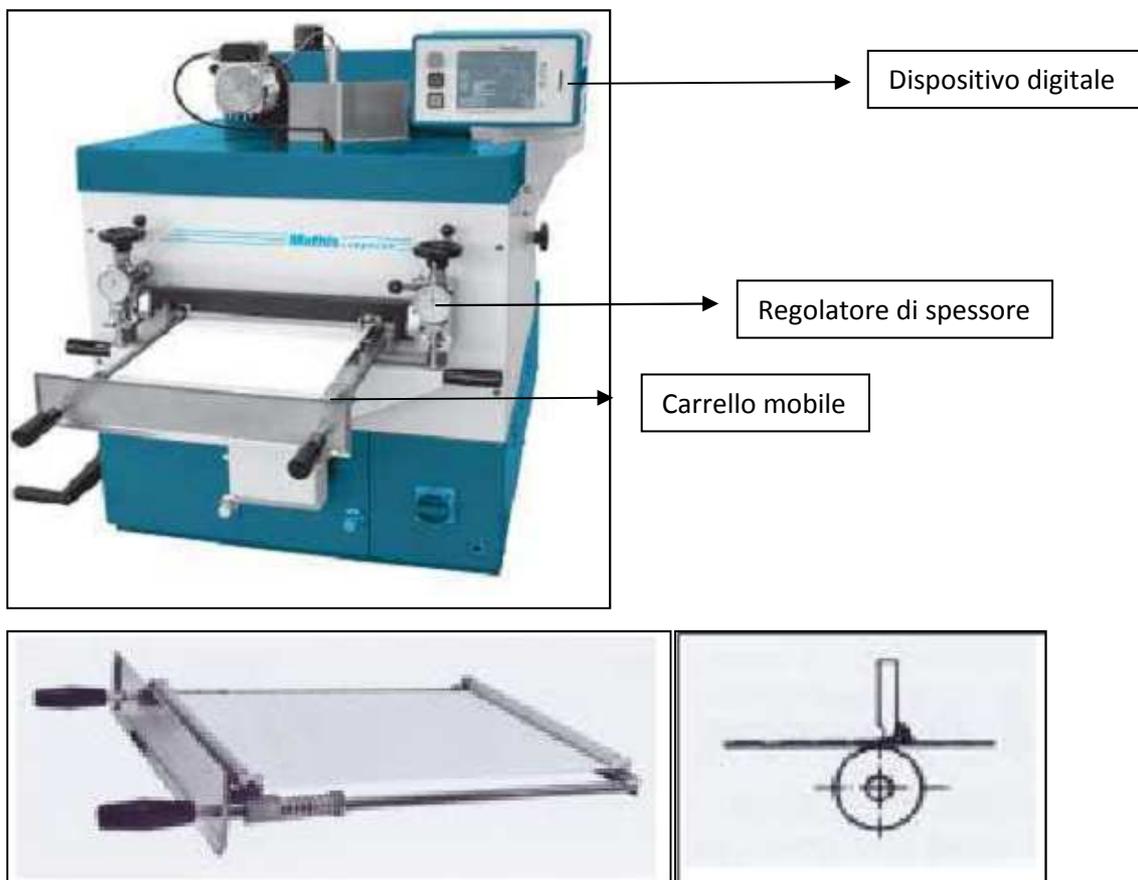


Figura 55: Forno Mathis, carrello mobile con supporto di carta ed esempio di spalmatura con racla

Resistenza meccanica⁶

Le prove di resistenza meccanica vengono eseguite tramite dinamometro.

Il dinamometro consente di effettuare un elevato numero di prove su un altrettanto elevato numero di materiali diversi: carta, cartone, materiali plastici, tessuti, finte pelli,

ecc. Lo strumento è dotato di morsetti, che possono essere pneumatici oppure no, ai quali viene fissato il campione.

I parametri da impostare dipendono dal tipo di test che si vuole eseguire e sono: dimensioni del campione, distanza tra i morsetti, velocità di allontanamento dei morsetti e, a seconda del tipo di test, anche il carico applicato.

Per valutare la resistenza a trazione e il grado di allungamento si ritagliano campioni di dimensioni 50x250 e si imposta una velocità di prova pari a 100 mm/min. Attraverso l'allontanamento dei morsetti, il campione viene tirato fino al punto di rottura. Il software collegato al dinamometro consente di ottenere il valore di carico massimo, quello di carico a rottura e l'allungamento percentuale e fornisce un grafico sforzo/deformazione per ogni campione analizzato (Figura 56).



Figura 56: Dinamometro monocolonna

Fogging⁷

Lo strumento è lo stesso sia per il metodo riflettometrico che per quello gravimetrico.

Il sistema è costituito da un bagno d'olio termostato in cui vengono inseriti i bicchieri di vetro contenenti un cerchio del materiale da testare (Figura 57).

La temperatura del bagno viene impostata in base alle specifiche esigenze, mentre il tempo della prova è fisso: 3 ore per il metodo riflettometrico e 16 ore per quello gravimetrico.

Sul bordo di ciascun bicchiere viene sistemato un vetrino nel caso del metodo riflettometrico e un foglio di alluminio con sopra un vetrino nel caso del metodo

gravimetrico. Tra il vetrino e il bicchiere viene posto un cerchio di gomma per assicurare la tenuta.

Sopra i vetrini vengono appoggiate delle piastre raffreddate con acqua ad una temperatura di 21 °C, queste piastre hanno lo scopo di far condensare i componenti volatili che vengono emessi dal materiale.



Figura 57: Apparato per il fogging

Nel caso del metodo riflettometrico si pesa il foglio di alluminio prima e dopo 3 ore dalla fine del test, mentre per il metodo riflettometrico si misura la riflessione del vetrino prima e dopo un'ora dalla fine del test. Lo strumento che si utilizza per questa misura è il glossmetro (Figura 58).



Figura 58: Glossmetro

Il glossmetro è formato da filamento di tungsteno (o da LED nei modelli recenti) come fonte di luce, che emette un raggio inclinato di 60°. Questo raggio viene riflesso dalla superficie da esaminare e incontra il rilevatore (costituito da fotodiodi) che ne misura l'intensità. Lo strumento fornisce il rapporto tra l'intensità del raggio incidente e l'intensità del raggio riflesso.

I valori di gloss sono compresi tra 0 (nessuna riflessione) e 100 (riflessione completa).

Misura dell'indice di giallo

La misura dell'indice di giallo viene effettuata tramite spettrofotometro (Figura 59).

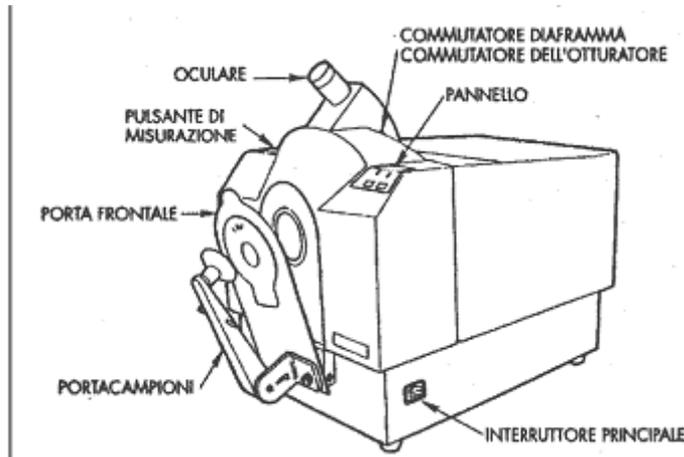


Figura 59: Spettrofotometro

Lo spettrofotometro utilizzato è uno strumento con architettura a doppio raggio per la misurazione del colore sia in riflessione che in trasmissione nel campo del visibile (360-700 nm). È dotato di una sfera del diametro di sei pollici (15,24 cm) ricoperta con solfato di bario e di parti ottiche consistenti di lenti e fibre ottiche sia per il canale del campione che per il riferimento. La lente del canale di riferimento è fissa e raccoglie la luce riflessa dalla parete della sfera. L'uso del canale di riferimento permette misurazioni differenziali precise e consente di rendere minima la deviazione e migliorare la qualità di ripetibilità dell'apparecchio.

L'analizzatore è un monocromatore a doppio raggio con retino olografico che usa due matrici lineari di fotodiodi per il riferimento e per il campione. I valori di riflettanza/trasmissione sono misurati a intervalli di 3 nm nel campo del visibile. La calibrazione dell'analizzatore è fatta automaticamente via software. Tra il campione e la sfera c'è una mascherina metallica forata che permette di analizzare la parte desiderata. Per le misure in riflessione il campione è un solido. A seconda della mascherina utilizzata è possibile fare misure di precisione (mascherina con foro piccolo) o misurare campioni non omogenei o irregolari come i tessuti con una buona riproducibilità (utilizzando la mascherina col foro più grande). La fonte di luce è una lampada flash allo Xenon filtrata opportunamente per simulare la luce solare, la luce di una lampada a incandescenza o al neon.

Durezza⁵

La durezza delle foglie di PVC è stata misurata tramite durometro.

Il durometro è uno strumento costituito da una punta, definita indentore, che penetra all'interno del materiale. Quello che si misura è la resistenza del materiale appunto alla penetrazione dell'indentore. Esistono due tipi di indentori: uno di forma piatta per i materiali più morbidi (Shore A) e l'altro più appuntito per i materiali rigidi (Shore D).

I valori di durezza riscontrati vengono rapportati ad un valore massimo (100 Shore) misurato tramite una lastra di vetro. Il campione è stato preparato tagliando 8 cerchi per ogni foglia plastificata; i cerchi sono stati pressati ad alta temperatura per ottenere un unico disco di PVC con uno spessore di almeno 6 mm (per avere una buona misura).

Resistenza a freddo⁸

Il test per la resistenza a freddo consiste nel sottoporre i campioni ad un certo numero di flessioni e a rigide condizioni di temperatura.

Il sistema meccanico per ottenere le flessioni è costituito da due morsetti: il morsetto inferiore è rigido, mentre quello superiore è mobile. Il campione viene posizionato come indicato in Figura 60.

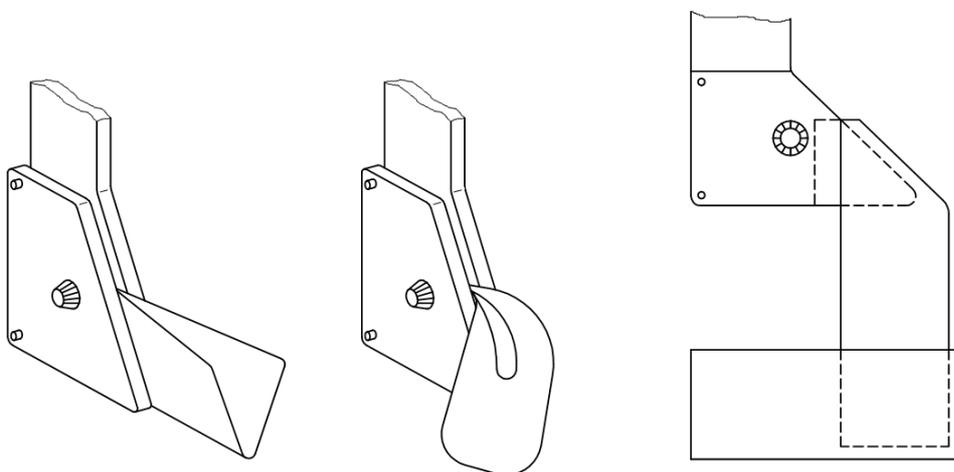


Figura 60: Metodo di posizionamento dei campioni per il test di resistenza a freddo

Le condizioni operative (temperatura e numero di cicli) possono variare in base alle specifiche esigenze.

Resistenza alla fiamma¹⁰

Per valutare l'infiammabilità si segue la norma ISO 3795 nella quale è descritta la combustione orizzontale: si pone la foglia plastificata, di dimensioni 110x254 mm, su un portacampione in una camera di combustione e si accende il bunsen in modo che la fiamma tocchi l'estremità sinistra del campione. Il portacampione presenta tre punti di riferimento. Dopo 15 secondi si spegne il bunsen e, quando la fiamma raggiunge il primo riferimento si fa partire il cronometro in modo da valutare la velocità di propagazione della fiamma. Il cronometro viene fermato quando la fiamma raggiunge l'ultimo riferimento o, nel caso di materiali autoestinguenti, quando si spegne.

Stabilità termica¹¹

la stabilità termica si valuta utilizzando un forno Mathis. I provini di dimensioni 20x250 mm vengono posti su un carrello mobile all'interno del forno Mathis. Ogni 2 minuti il carrello si muove di 15 mm verso l'esterno, in questo modo si può valutare come la foglia solida reagisce al calore nel tempo. La valutazione quantitativa della resistenza al calore viene seguita mediante la misura spettrofotometrica dell'indice di giallo, cioè la misura della variazione del colore della foglia rispetto al materiale tal quale.

Stabilità alla luce UV

Per la prova alla luce UV si utilizza uno strumento costruito appositamente per la Vulcaflex, dotato di 4 lampade UV che possono lavorare singolarmente o combinate, disposte ad una certa distanza da un piattello portacampioni rotante, sul quale vengono disposti i provini. La durata della prova in questo elaborato è di 200 ore, trascorse le quali si valuta la degradazione in termini di ingiallimento dei campioni.

Bibliografia

1. Richard F. Grossman, *Handbook of vinyl formulating*, secon edition, Wiley.
2. Hermann Eichholz, Daniel O. Martinz, *Paste PVC Handbook*, solvay, 2010
3. Hans Zweifel, Ralph D. Maier, Michael Schiller, *Plastics additives handbook*, 6thedition, Hanser, 2008
4. Antonio Rodolfo Jr., Luciano R. Nunes, Wagner Ormanji, *Tecnologia do PVC*, 2th edition, Braskem S.A., 2006
5. Norma UNI EN ISO 868, 2005
6. Normativa interna Vulcaflex
7. Norma DIN 75201, 1992
8. Norma ISO 5402
9. Norma UNI EN ISO 177, 2001
10. Norma ISO 3795, 1989
11. Norma UNI EN ISO 305-B, 2002
12. Norma UNI EN ISO 12280-1, 2000
13. Norma VDA 270, 1992