



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA MECCANICA**

# **INDUSTRIALIZZAZIONE DELLE SUOLE IN MANIFATTURA BERLUTI**

**Relatore**

**Prof. Luca Tomesani**

**Presentata da**

**Jad Rida**

**Correlatore**

**Stéphane Paumard**

---

**Sessione mese anno**

**Anno Accademico 2023/2024**



# Indice

|          |   |
|----------|---|
| <b>1</b> | <b>Introduzione</b> .....                               |
| 1.1      | BERLUTI.....  |
| 1.2      | Suola e la sua evoluzione.....                          |
| <b>2</b> | <b>Materiali per la realizzazione delle suole</b> ..... |
| 2.1      | Polimeri usati EVA, PU, TPU e Gomma.....                |
| 2.2      | Polimeri sostenibili.....                               |
| 2.2.1    | Riciclaggio dei polimeri.....                           |
| 2.2.2    | Polimeri BIOBASED.....                                  |
| <b>3</b> | <b>Industrializzazione delle suole</b> .....            |
| 3.1      | Il ciclo di industrializzazione.....                    |
| 3.2      | Tecnologie di produzione.....                           |
| 3.2.1    | Stampaggio ad iniezione.....                            |
| 3.2.2    | Calandratura .....                                      |
| 3.2.3    | Stampaggio a compressione .....                         |
| 3.2.4    | Termoformatura.....                                     |
| 3.3      | Test di conformità.....                                 |
| <b>4</b> | <b>Conclusioni</b> .....                                |
| <b>5</b> | <b>Bibliografia</b> .....                               |



# Capitolo 1

## 1 Introduzione:

L'industrializzazione delle suole rappresenta una pietra miliare nell'evoluzione dell'industria calzaturiera, un settore che ha subito trasformazioni significative nel corso degli ultimi due secoli. La produzione di calzature, un tempo caratterizzata da processi artigianali e manuali, ha visto l'introduzione di innovazioni tecnologiche e l'adozione di metodi produttivi di massa che hanno rivoluzionato il modo in cui le suole vengono concepite, fabbricate e integrate nelle scarpe.

Nel contesto di questa tesi, verranno analizzati i principali momenti storici che hanno segnato l'evoluzione della produzione delle suole. Verranno esaminati i materiali utilizzati nello stampaggio delle suole principalmente parleremo dei polimeri, e le relative implicazioni in termini di prestazioni e sostenibilità ambientale.

Uno degli aspetti cruciali che verranno esaminati è l'introduzione della produzione su larga scala, resa possibile grazie a innovazioni come lo stampaggio a iniezione e la vulcanizzazione della gomma. Queste tecniche hanno permesso di produrre suole in modo più rapido ed economico, senza compromettere la qualità. Inoltre, l'adozione di sistemi CAD/CAM (Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing) ha ulteriormente rivoluzionato il settore, consentendo una progettazione più precisa e la possibilità di realizzare prototipi in tempi ridotti.

La sostenibilità ambientale è un altro tema di grande rilevanza nell'industrializzazione delle suole. Con l'aumento della consapevolezza riguardo agli impatti ambientali della produzione industriale, molte aziende del settore calzaturiero stanno investendo in materiali ecocompatibili e in processi di produzione a basso impatto. Verranno esaminati i progressi in questo ambito, tra cui l'uso di materiali riciclati e biodegradabili, e le sfide ancora da affrontare per ridurre l'impronta ecologica dell'industria delle suole.

L'obiettivo di questa tesi è offrire una panoramica completa e dettagliata dell'industrializzazione delle suole, evidenziando come questo processo abbia trasformato l'industria calzaturiera e analizzando le sfide e le opportunità future in un settore in continua evoluzione. Attraverso un'analisi approfondita dei vari aspetti tecnologici, materiali, stampaggio, prestazione e sostenibilità, si cercherà di fornire una comprensione esaustiva delle dinamiche che hanno caratterizzato e continueranno a influenzare l'industrializzazione delle suole.

### 1.1 BERLUTI

Berluti è un marchio di origine italiana e di proprietà di LVMH che produce e vende al dettaglio abbigliamento per uomo. È conosciuto per le sue finiture uniche in pelle specialmente nella sua produzione di scarpe e stivali. Produce anche cinture, borse e portafogli di pelle e "ready-to-wear", offre anche il servizio special order e bispoke.



Fig. 1.1: L'emblema del brand Berluti.

Berluti  
Paris

Fig. 1.2: Logo del brand Berluti.

Fondata nel 1895 dall'italiano Alessandro Berluti che all'inizio del Novecento lascia le Marche per aprire un negozio a Parigi. Disegna di suo pugno una scarpa con le stringhe a cui darà il suo nome ed è realizzata con un pezzo unico di pelle senza cuciture visibili. La scarpa viene presentata all'Esposizione Universale di Parigi del 1900, ottenendo successo. Negli anni l'aziendina s'ingrandirà e dal 1990 sarà diretta, anche nel settore creativo, da Olga Squeri, conosciuta come Olga Berluti.

Nel 1993 Berluti è acquisito dal gruppo francese LVMH. L'azienda ha una sede a Parigi in rue du Faubourg Saint Honoré mentre la produzione manifatturiera di calzature è localizzata nel comune di Gaibanella, in provincia di Ferrara.



Fig. 1.3: Fast Track Leather Sneaker, create con la suola Fast Track usando tre polimeri diversi.

## 1.2 Suola e la sua evoluzione:

Epoca Preindustriale:

In epoca preindustriale, le soles delle calzature erano realizzate principalmente in cuoio, un materiale naturale e disponibile in abbondanza. La produzione delle soles era un processo manuale e artigianale, che richiedeva notevoli competenze e precisione. I calzolari tagliavano le soles da pelli conciate e le modellavano a mano per adattarle alle forme delle calzature. Le soles in cuoio erano robuste e offrivano una buona durabilità, ma richiedevano una manutenzione costante per mantenerle in buone condizioni.



Fig. 1.4: Suola in cuoio creata nel antico Egitto.

## Rivoluzione Industriale:

La Rivoluzione Industriale, iniziata nel XVIII secolo, ha introdotto cambiamenti radicali nella produzione delle soles. L'introduzione di macchinari e tecniche di lavorazione meccanizzata ha permesso di aumentare la velocità e l'efficienza della produzione. Uno dei primi cambiamenti significativi è stata l'invenzione delle macchine per cucire, che hanno automatizzato il processo di assemblaggio delle scarpe, riducendo il tempo e il costo del lavoro manuale.

## XIX Secolo: Innovazioni nei Materiali:

Nel XIX secolo, l'industria delle calzature ha visto l'introduzione della gomma come materiale per le soles. La vulcanizzazione della gomma, scoperta da Charles Goodyear nel 1839, ha rivoluzionato la produzione di soles, rendendole più resistenti e flessibili. La gomma vulcanizzata ha offerto vantaggi significativi rispetto al cuoio, come una migliore resistenza all'acqua e una maggiore durata. Questo ha portato alla diffusione di calzature con soles in gomma, particolarmente apprezzate per l'uso all'aperto e in condizioni umide.

## XX Secolo: La Plastica e i Polimeri Sintetici:

Il XX secolo ha visto un ulteriore progresso con l'introduzione di materiali sintetici come, poliuretano e EVA (etilene vinile acetato). Questi materiali hanno permesso la produzione di soles più leggere, economiche e con caratteristiche migliorate come ammortizzazione e resistenza agli urti. La scoperta del processo di stampaggio a iniezione ha ulteriormente rivoluzionato la produzione, consentendo di creare soles complesse e dettagliate con maggiore efficienza.



Fig. 1.5: Suola con tecnologie di stampaggio innovativi composta da 3 tipi di polimeri e 3 tipologie di stampaggio.

## Tecnologie di Produzione:

Con il passare degli anni, le tecnologie di produzione delle soles sono diventate sempre più avanzate. Lo stampaggio a iniezione, la compressione, a spruzzo e tanti altri sono diventati metodi comuni per la produzione di soles in materiali sintetici. Questi processi permettono di creare soles con diverse densità e strutture, migliorando il comfort e la performance delle calzature.



Fig. 1.6: Un robot che spruzza il polimero all'interno dello stampo.

## CAD/CAM e Automazione:

L'introduzione dei sistemi CAD/CAM (Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing) ha portato a un livello di precisione e personalizzazione senza precedenti ottimizzando il processo di sviluppo del prodotto. La produzione automatizzata e robotizzata ha ulteriormente aumentato l'efficienza, riducendo i costi e migliorando la qualità delle soles.

L'evoluzione delle soles delle calzature è un percorso ricco di innovazioni tecnologiche e cambiamenti significativi nei materiali e nei metodi di produzione. Dal cuoio lavorato a mano alle moderne soles sintetiche prodotte con tecnologie avanzate, il progresso ha trasformato radicalmente il settore calzaturiero. Guardando al futuro, la sostenibilità e l'innovazione tecnologica continueranno a guidare l'evoluzione delle soles, offrendo nuove opportunità per migliorare il comfort, la durabilità e l'impatto ambientale delle calzature.

Attualmente, il mercato delle soles per calzature è un segmento fondamentale dell'industria calzaturiera globale, influenzato da dinamiche produttive, innovazioni tecnologiche e fluttuazioni economiche.

La Cina possiede una bella parte di questo mercato, che ha sua volta è diventato molto competitivo rispetto ad altri mercati di cui quello italiano, e si manifesta attraverso una serie di fattori economici e tecnologici che hanno avuto un impatto sia sulle dinamiche produttive sia sulla competitività delle aziende italiane.

Nel 2023, il mercato globale delle soles per calzature è stato valutato a 21,97 miliardi di dollari, con previsioni di crescita fino a 31,95 miliardi di dollari entro il 2030, registrando un tasso di crescita annuale composto (CAGR) significativo. Parallelamente, il mercato dei materiali per soles è stato stimato a 25,56 miliardi di dollari nel 2023, con una proiezione di raggiungere 40,43 miliardi di dollari entro il 2030.

L'Italia vanta una lunga tradizione nella produzione di calzature di alta qualità, con circa 3.500 aziende e oltre 73.000 addetti nel settore. Questa expertise si estende anche alla produzione di soles,



con numerose aziende specializzate che combinano artigianalità e innovazione. Ad esempio, Finproject è leader nella produzione di soles in materiali avanzati come il poliuretano espanso, mentre aziende come Da.Mi. srl e Malaspina offrono una vasta gamma di soles in TPU, TR e materiali riciclati.

Secondo un rapporto del 2024, l'industria calzaturiera in Italia ha registrato un incremento del 7.4% nel fatturato e del 10.2% nelle esportazioni nel primo semestre del 2023. Tuttavia, nonostante l'aumento in valore, si è osservata una diminuzione in termini di volume, con riduzione della produzione del 5,7% e delle esportazioni in termini di paia del 6.8%

La Cina è il principale produttore mondiale di calzature, con una produzione che ha raggiunto 23,9 miliardi di paia nel 2022. Questo dominio si riflette anche nella produzione di componenti come le soles. Le esportazioni cinesi di calzature sono aumentate del 31,4% su base annua nella prima metà del 2022, raggiungendo 173,7 miliardi di yuan (circa 25,76 miliardi di dollari). La rapida adozione di tecnologie digitali e la capacità di produzione su larga scala hanno permesso alla Cina di offrire prodotti a costi competitivi, alcuni tecnologie di stampaggio per le soles vengono fatti in Cina solo per il fatto che la manodopera costa di meno, e quindi realizzare quelle tecnologie in Italia costa tanto e non conviene più dal punto di vista economico e questi fattori esercitano una pressione significativa sui produttori di altri paesi, inclusa l'Italia.

La Cina si distingue per i seguenti aspetti che hanno reso difficoltoso per l'Italia competere sul mercato:

- **Produzione su larga scala:** La Cina ha investito pesantemente nella costruzione di grandi impianti industriali per lo stampaggio di soles, beneficiando di economie di scala.
- **Costo della manodopera ridotto:** Il costo del lavoro in Cina è storicamente più basso rispetto a quello italiano, permettendo di mantenere prezzi più competitivi.
- **Materiali meno costosi:** Grazie al controllo diretto sulle filiere di approvvigionamento, la Cina offre materiali come gomma, TPU ed EVA a costi inferiori rispetto al mercato europeo.

## 2. Pressione sull'Industria Italiana

L'Italia, tradizionalmente leader nella produzione di soles di alta qualità e artigianale ha affrontato diverse sfide:

- **Declino dei produttori artigianali:** Molti piccoli e medi produttori italiani, non potendo competere sui costi, sono stati costretti a chiudere o a specializzarsi in nicchie di mercato.
- **Delocalizzazione:** Alcune aziende italiane hanno spostato parte della produzione in Cina per ridurre i costi, mantenendo però il design e la progettazione in Italia.
- **Collaborazione con partner cinesi:** In alcuni casi, le aziende italiane collaborano con produttori cinesi per ottenere componenti a costi inferiori, concentrandosi poi sulla fase finale di assemblaggio e rifinitura in Italia.

## 3. Adattamento delle Aziende Italiane

Per contrastare l'influenza cinese, le aziende italiane hanno adottato strategie mirate:

- **Innovazione nei materiali:** Focus su soles sostenibili e riciclabili, utilizzando materiali innovativi come TPU riciclato e biopolimeri.
- **Segmentazione di mercato:** Concentrazione su segmenti premium, dove qualità e design italiano hanno maggiore valore.

- Investimenti in macchinari avanzati: Aziende come Finproject e Vibram hanno introdotto tecnologie avanzate di stampaggio per mantenere la competitività.

#### 4. Esportazioni Cinesi in Italia

Le importazioni di soles dalla Cina verso l'Italia sono aumentate, in particolare per quanto riguarda i segmenti a basso costo:

- Settore della calzatura economica: La maggior parte delle soles importate dalla Cina viene utilizzata per calzature economiche destinate alla grande distribuzione.
- Settore sportivo: La Cina domina anche la produzione di soles in EVA e TPU utilizzate nelle scarpe sportive, spesso a discapito dei produttori italiani.

l'Italia mantiene una posizione di rilievo nel mercato delle soles per calzature, grazie alla sua tradizione artigianale e all'innovazione tecnologica. Tuttavia, la crescente influenza della Cina, con la sua capacità produttiva e l'adozione di tecnologie avanzate, rappresenta una sfida significativa, spingendo i produttori italiani a focalizzarsi su qualità, design e sostenibilità per mantenere la loro competitività sul mercato globale.

Manifattura Berluti, occupa un pezzo del mercato di lusso facendo parte del più grande gruppo dei beni lussuosi al mondo LVMH con un fatturato di 86,2 miliardi di € nel 2023, di cui manifattura Berluti a Ferrara in Emilia Romagna (Italia) con un fatturato di € 77.399.930 nel 2023, e manifattura Berluti a Milano in Lombardia (Italia) con un fatturato di € 6.326.613 nel 2023, invece il fatturato mondiale dei beni di lusso secondo il report di RetailX "Global Luxury" nel 2023 il mercato mondiale dei beni di lusso ha raggiunto i 354,81 miliardi di dollari.

# Capitolo 2

## 2.1 Polimeri usati EVA, PU, TPU e Gomma

Nella prima parte di questo capitolo, discuteremo i diversi tipi di polimeri con cui vengono progettate le soles in manifattura Berluti, analizzando le loro caratteristiche fisiche e meccaniche.

PU e TPU:

Il poliuretano (PU) è una famiglia di polimeri sintetici ottenuti attraverso la reazione chimica tra un diisocianato (tipicamente isocianato aromatico o alifatico) e un poliolo (un composto con gruppi alcolici multipli). Grazie alla sua versatilità e alle sue proprietà uniche, il poliuretano è utilizzato in numerose applicazioni, tra cui la produzione di soles per scarpe, isolamento termico, rivestimenti, e molto altro.



Fig. 2.1.1: Poliuretano espanso.

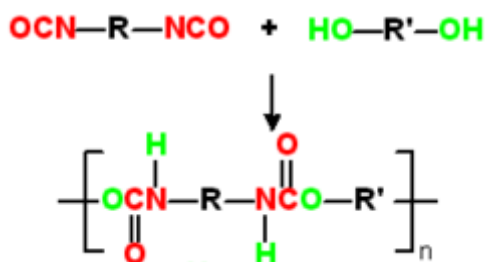


Fig. 2.1.2: Struttura del poliuretano (PU).

Caratteristiche del Poliuretano:

Le proprietà del poliuretano variano a seconda della composizione chimica dei diisocianati e polioli utilizzati nella sua sintesi, ma le caratteristiche principali includono:

- **Elasticità e resistenza alla deformazione:** Il PU ha una notevole elasticità, che lo rende resistente alla compressione e all'usura, specialmente nelle applicazioni come le soles delle scarpe.
- **Leggerezza:** Il poliuretano è relativamente leggero, importante per applicazioni che richiedono materiali con bassa densità.
- **Isolamento termico:** Offre ottime proprietà isolanti, specialmente nella sua forma espansa.
- **Resistenza chimica:** È resistente all'acqua, agli oli, ai solventi e ad altre sostanze chimiche.

- Flessibilità a basse temperature: Mantiene la sua flessibilità anche a basse temperature, caratteristica importante per scarpe sportive o invernali.

### Tipologie di Poliuretano:

Esistono diverse varianti di poliuretano, che differiscono principalmente per le materie prime e i processi di produzione:

- Poliuretano espanso: Si distingue per la sua struttura a celle aperte o chiuse, utilizzata principalmente come materiale isolante o imbottitura.
- Poliuretano rigido: Impiegato per realizzare schiume rigide, utilizzate per l'isolamento termico e nelle costruzioni.
- Poliuretano flessibile: Usato per prodotti che richiedono flessibilità, come sedili, imbottiture e soles per scarpe.
- Poliuretano integrale: Si trova in articoli con una superficie rigida e un nucleo leggero, come i volant delle automobili o le soles delle scarpe, che devono garantire resistenza e comfort.

### Poliuretano e Poliuretano Termoplastico (TPU):

Una delle varianti più importanti del poliuretano è il poliuretano termoplastico (TPU). La differenza principale tra il TPU e il poliuretano convenzionale riguarda la struttura chimica e il comportamento meccanico del materiale.

- Poliuretano (PU): I poliuretani standard sono polimeri termoindurenti. Ciò significa che, una volta che il materiale viene formato e polimerizzato, non può essere rimodellato o fuso nuovamente. Le soles di scarpe realizzate in poliuretano termoindurente sono durevoli e resistenti all'abrasione, ma non possono essere riciclate o fuse di nuovo.
- Poliuretano Termoplastico (TPU): A differenza del PU termoindurente, il TPU è un materiale termoplastico, il che significa che può essere fuso e rimodellato più volte sotto l'azione del calore. Il TPU offre una combinazione unica di elasticità, resistenza all'abrasione e durezza, mantenendo una buona flessibilità anche a basse temperature. Questa capacità di riciclare e rimodellare il TPU lo rende particolarmente interessante nelle applicazioni industriali e nella produzione di soles di scarpe.

### Produzione delle Soles in Poliuretano:

Le soles delle scarpe possono essere prodotte utilizzando sia PU tradizionale che TPU, e la scelta dipende dai requisiti di prestazione richiesti.

- Soles in PU espanso: Sono leggere, confortevoli e con un'elevata resistenza agli urti, ideali per scarpe sportive e casual. Vengono prodotte utilizzando la tecnica della colata o dell'iniezione di PU espanso in stampi. La reazione chimica genera bolle che danno alla suola una struttura cellulare leggera.
- Soles in TPU: Offrono maggiore resistenza all'usura e una finitura più brillante. Il TPU è usato in scarpe che devono combinare estetica e durabilità, come le scarpe da lavoro o alcune linee sportive di alta gamma. La lavorazione del TPU avviene per stampaggio a iniezione, e il materiale può essere riciclato se necessario.
- Soles ibride: In alcune applicazioni, le soles vengono realizzate combinando PU espanso per garantire leggerezza e comfort, con TPU nelle aree soggette a maggiore usura, come il tallone o la punta, per migliorarne la resistenza.
- Uno dei problemi del PU è la sua finitura superficiale e mostrare bene la definizione dei dettagli, e per questo problema, che molto importante per un'azienda di beni lussuosi, viene usato un film che viene messo al linterno dello stampo e succhiato in modo che si aderisce alla parete interna dello stampo prima di colare il PU in modo tale di migliorare la definizione dei dettagli e la finitura superficiale,

questa tecnica rende la suola meno flessibile e più pesante, per risolvere questi due fattori è stata inventata in altra tecnica che si chiama stampaggio a spruzzo nella quale il PU viene spruzzato sulla parete interna dello stampo tramite un robot dove viene calcolata l'angolazione, la pressione e la velocità del getto e dopo di che lo stampo viene riempito colando il PU al suo interno, questa nuova innovazione risolve il problema della definizione dei dettagli e rende la suola più leggera e più flessibile ed in più anche risparmia il costo del film di rivestimento.



Fig. 2.1.3: Suola ibrida con battistrada in poliuretano termoplastico (TPU) stampato ad iniezione e la zeppa in poliuretano (PU) stampaggio a colata con film di rivestimento in PU.



Fig. 2.1.4: Suola realizzata solo in TPU tramite lo stampaggio ad iniezione.

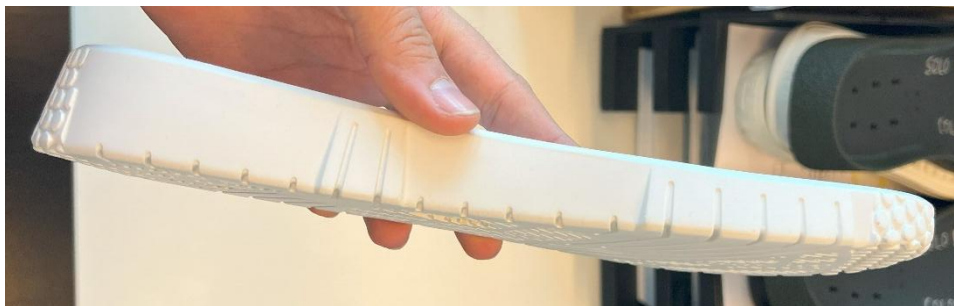


Fig. 2.1.5: Suole in PU realizzate tramite lo stampaggio a spruzzo.

Le caratteristiche fisiche del poliuretano possono variare notevolmente a seconda del tipo specifico (PU termoindurente o TPU termoplastico) e della formulazione chimica. Di seguito sono elencate le principali caratteristiche fisiche, includendo parametri come temperatura, pressione e densità, comuni nelle applicazioni ingegneristiche e nei processi di lavorazione.

#### 1. Temperatura di Lavorazione

Poliuretano Termoindurente (PU):

- La temperatura di lavorazione per il poliuretano termoindurente si aggira intorno ai 30-60°C durante la fase di miscelazione e reazione chimica.

- Una volta indurito, il PU ha una temperatura di decomposizione che varia da 150°C a 250°C, a seconda della composizione.

Poliuretano Termoplastico (TPU):

- La temperatura di fusione del TPU si trova tra 180°C e 220°C, il che lo rende un materiale facilmente stampabile.
- Il TPU mantiene la sua elasticità anche a temperature basse, con temperatura di transizione vetrosa (Tg) che può variare da -50°C a -30°C.

## 2. Pressione di Lavorazione

Poliuretano Termoindurente (PU):

- Nel processo di stampaggio a iniezione o colata per la produzione di soles in PU, la pressione di lavorazione può variare da 40 a 80 bar, in funzione del tipo di macchina e della formulazione del materiale.

Poliuretano Termoplastico (TPU):

- La pressione di stampaggio a iniezione per il TPU è più alta rispetto al PU espanso, e può arrivare fino a 120-150 bar durante il processo di fusione e iniezione.

## 3. Densità

Poliuretano Espanso:

- La densità del poliuretano espanso può variare significativamente, in funzione della struttura cellulare. Generalmente, si trova tra 0.02 g/cm<sup>3</sup> e 0.15 g/cm<sup>3</sup>, con schiume a bassa densità utilizzate per imbottiture e schiume ad alta densità per applicazioni più rigide.

Poliuretano Rigido:

- Il poliuretano rigido, usato per componenti strutturali o in ambito isolante, ha una densità tipica compresa tra 0.03 g/cm<sup>3</sup> e 0.06 g/cm<sup>3</sup>.

Poliuretano Flessibile:

- Il poliuretano flessibile, spesso utilizzato per le soles delle scarpe, ha una densità che varia da 0.25 g/cm<sup>3</sup> a 0.65 g/cm<sup>3</sup>, a seconda del tipo di applicazione (leggero e ammortizzante per scarpe sportive, più denso e resistente per scarpe da lavoro).

TPU:

- La densità del poliuretano termoplastico (TPU) è generalmente più alta rispetto al PU espanso, variando tra 1,10 g/cm<sup>3</sup> e 1,25 g/cm<sup>3</sup>. Questa densità relativamente elevata conferisce al TPU una maggiore resistenza e rigidità, utile per soles di scarpe tecniche o da lavoro.

## 4. Proprietà Termiche e Meccaniche:

- Resistenza alla temperatura: Come menzionato, il TPU mantiene la sua elasticità a temperature basse (fino a -40°C), mentre il PU termoindurente può deteriorarsi oltre i 150°C.
- Elasticità e resistenza alla trazione: Il TPU ha una resistenza alla trazione che può raggiungere i 30-40 MPa, con un allungamento a rottura del 300-600%. Il PU espanso, invece, ha valori più bassi di resistenza alla trazione (5-15 MPa).

## 5. Assorbimento d'Acqua:

- Poliuretano espanso: A causa della struttura a celle aperte, il PU espanso può assorbire una certa quantità di acqua, con valori che vanno dal 5 al 30% in peso.
- TPU: Ha una bassa assorbenza d'acqua, inferiore al 1-2%, rendendolo ideale per applicazioni che richiedono resistenza all'umidità.

## 6. Durata dell'Indurimento:

### Poliuretano Termoidurente (PU):

- Il tempo di indurimento dipende dalla formulazione chimica e dalla temperatura di lavoro, ma può variare da 30 secondi a diversi minuti per completare la reazione di polimerizzazione.

### TPU:

- Essendo un materiale termoplastico, il TPU non richiede un tempo di indurimento come il PU termoidurente. Una volta raffreddato dopo il processo di fusione, il TPU si solidifica rapidamente.

## 7. Coefficiente di Espansione Termica:

- PU: Il coefficiente di espansione termica lineare del poliuretano rigido è di circa  $50-100 \times 10^{-6}/K$ , a seconda del grado di flessibilità o rigidità del materiale.
- TPU: Il TPU ha un coefficiente di espansione termica simile, ma generalmente leggermente più elevato, intorno a  $90-160 \times 10^{-6}/K$ .

Questi parametri sono essenziali per comprendere come adattare il poliuretano (sia PU che TPU) alle specifiche applicazioni, come la produzione di soles per scarpe. Le diverse combinazioni di temperatura, pressione e densità consentono ai progettisti di scegliere il materiale ottimale per garantire durabilità, leggerezza e resistenza meccanica.

Durante il processo di espansione del poliuretano (PU) all'interno dello stampo, la viscosità è un parametro fondamentale che influisce sulla qualità finale del prodotto, in particolare per applicazioni come la produzione di soles per scarpe. La viscosità del sistema reagente influenza il riempimento dello stampo, la formazione della schiuma, l'omogeneità della struttura cellulare e, infine, le proprietà meccaniche e fisiche del prodotto.

### Processo di Espansione del PU:

Il poliuretano espanso viene generalmente prodotto attraverso la reazione tra un poliolo e un isocianato, spesso catalizzata con agenti espandenti come l'acqua o agenti chimici. Durante questa reazione, si sviluppa un gas (anidride carbonica nel caso dell'acqua come agente espandente) che provoca l'espansione del materiale e la formazione di una struttura cellulare, durante l'espansione del PU il materiale si riscalda rilasciando del calore.

Questo processo chimico può essere diviso in tre fasi principali:

- Fase di miscelazione iniziale: I componenti vengono miscelati in modo omogeneo prima di essere iniettati nello stampo. In questa fase, la viscosità è generalmente bassa.
- Fase di espansione: La reazione chimica inizia, la viscosità aumenta rapidamente, e il materiale si espande. La viscosità deve rimanere sufficientemente bassa da permettere al materiale di riempire lo stampo in modo uniforme.
- Fase di indurimento: Il PU si solidifica man mano che le reazioni chimiche si completano. La viscosità aumenta ulteriormente fino a quando il materiale non si indurisce completamente.

## Viscosità e Reazione Chimica:

- Fase iniziale (Bassa viscosità): Subito dopo la miscelazione, la viscosità del poliuretano è relativamente bassa, permettendo al sistema di fluire e distribuirsi uniformemente all'interno dello stampo. Il valore della viscosità iniziale varia a seconda della formulazione e della temperatura, ma può essere tipicamente compreso tra 200 e 2000 mPa·s.
- Fase intermedia (Crescita della viscosità): Quando la reazione tra il poliolo e l'isocianato procede, si formano legami chimici e il gas espandente viene liberato. A questo punto, la viscosità inizia a crescere rapidamente. Questa fase è critica, poiché una viscosità troppo alta comprometterebbe la capacità del materiale di riempire completamente lo stampo, creando difetti come vuoti o disomogeneità nella struttura cellulare. Tuttavia, se la viscosità è troppo bassa durante l'espansione, il materiale può espandersi in maniera incontrollata, portando a una struttura cellulare troppo debole o irregolare.
- Fase finale (Viscosità elevata): Durante l'indurimento finale, il poliuretano diventa sempre più viscoso e, infine, solidifica completamente. In questa fase, la viscosità è molto alta e il materiale assume una forma stabile.

## Fattori che Influenzano la Viscosità durante l'Espansione:

### 1. Temperatura:

- Un aumento della temperatura riduce generalmente la viscosità dei componenti liquidi iniziali, facilitando il riempimento dello stampo. Tuttavia, una temperatura troppo alta può accelerare eccessivamente la reazione chimica, aumentando troppo velocemente la viscosità prima che lo stampo sia completamente riempito.
- Per processi ottimali, la temperatura di lavoro è solitamente tra 20°C e 40°C, ma può variare a seconda della formulazione specifica.

### 2. Rapporto poliolo-isocianato:

- Il rapporto tra poliolo e isocianato influisce direttamente sulla velocità di reazione e, quindi, sull'aumento della viscosità. Rapporti sbilanciati possono portare a reazioni incomplete o a una schiuma poco omogenea.

### 3. Tipologia di agenti espandenti:

- L'agente espandente (spesso acqua o agenti chimici come HCFC o HFC) influisce sulla viscosità del sistema in espansione. Un agente espandente più efficace aumenta il volume della schiuma rapidamente, influenzando il controllo della viscosità durante il riempimento dello stampo.

### 4. Catalizzatori:

- L'aggiunta di catalizzatori accelera la reazione tra poliolo e isocianato, riducendo il tempo disponibile per il riempimento dello stampo. Ciò comporta una crescita più rapida della viscosità e richiede un controllo preciso del processo per evitare la solidificazione prematura.

### 5. Additivi e riempitivi:

- Additivi come plastificanti o riempitivi possono essere aggiunti per modificare la viscosità iniziale e migliorare la capacità del materiale di fluire all'interno dello stampo. Questi additivi possono anche influenzare le proprietà finali, come la flessibilità o la resistenza all'usura.



## Dinamica del Riempimento dello Stampo:

L'espansione del poliuretano all'interno dello stampo è un processo altamente dinamico che dipende dalla viscosità e dalla reologia del materiale. Un corretto bilanciamento della viscosità è essenziale per garantire che:

- Il materiale riempia completamente lo stampo senza lasciare vuoti.
- La schiuma si espanda uniformemente, creando una struttura cellulare omogenea.
- Non si verifichi un'eccessiva contropressione che potrebbe danneggiare lo stampo o il materiale.

Durante la fase di espansione, il materiale deve mantenere una viscosità relativamente bassa per scorrere in modo ottimale, ma deve anche acquisire rapidamente una certa consistenza (aumento di viscosità) per sostenere la formazione delle celle di gas, mantenendo la struttura. L'aumento della viscosità è un segnale che la schiuma sta "maturando", formando una rete tridimensionale stabile.

## Effetti di una Viscosità Errata:

- Viscosità troppo bassa: Se il poliuretano mantiene una viscosità troppo bassa per troppo tempo, si espanderà in modo incontrollato, con il rischio di formazione di celle troppo grandi e deboli, che riducono la resistenza meccanica della suola e creano bolle o pori.
- Viscosità troppo alta: Se la viscosità aumenta troppo rapidamente, il materiale non sarà in grado di espandersi uniformemente nello stampo. Questo può causare difetti come spazi vuoti, un'espansione incompleta o una densità non uniforme, che riducono le proprietà meccaniche della suola.

Il controllo della viscosità durante l'espansione del poliuretano è cruciale per ottenere soles di scarpe di alta qualità, con proprietà meccaniche e fisiche ottimali. La viscosità è governata da una serie di parametri, tra cui temperatura, catalizzatori, agenti espandenti e additivi. Un equilibrio corretto di questi fattori è essenziale per garantire un'espansione uniforme e un riempimento adeguato dello stampo.

## EVA:

L'Etilene Vinile Acetato (EVA) è un copolimero derivato da due monomeri principali: l'etilene e l'acetato di vinile. Questo materiale è largamente utilizzato in molteplici applicazioni industriali grazie alle sue proprietà fisico-meccaniche e chimiche, che lo rendono versatile e adattabile a vari processi produttivi. In particolare, è molto comune nella produzione delle soles per calzature, dove le sue caratteristiche principali lo rendono altamente performante.

## Composizione e Struttura dell'EVA

L'EVA è un copolimero a base di:

- Etilene: un idrocarburo saturo che conferisce flessibilità e leggerezza al materiale.
- Vinile Acetato (VA): la componente vinilica introduce caratteristiche di elasticità e resistenza.

Il rapporto tra questi due monomeri influenza direttamente le proprietà meccaniche del materiale. Un maggiore contenuto di vinile acetato (di solito variabile tra il 10% e il 40%) conferisce al materiale maggiore morbidezza, flessibilità ed elasticità. D'altra parte, un contenuto di acetato inferiore porta a un materiale più rigido, simile al polietilene.

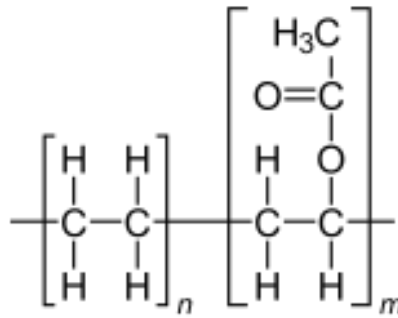


Fig. 2.1.6: Struttura dell'etilene vinile acetato (EVA).

#### Caratteristiche dell'EVA:

L'EVA possiede diverse caratteristiche che lo rendono ideale per la produzione di soles di scarpe:

- **Leggerezza:** L'EVA è un materiale molto leggero, caratteristica fondamentale per ridurre il peso delle calzature, migliorando il comfort durante l'uso prolungato.
- **Elasticità e flessibilità:** Grazie alla presenza di acetato di vinile, l'EVA offre ottime proprietà elastiche, che consentono un buon assorbimento degli urti e un'elevata capacità di ritorno elastico (resilienza).
- **Resistenza agli urti:** Le soles in EVA hanno eccellenti capacità ammortizzanti, riducendo il carico sull'articolazione del piede durante la camminata o la corsa.
- **Resistenza chimica:** L'EVA è resistente a oli, grassi e agenti chimici, il che lo rende adatto a diverse condizioni di utilizzo e ambienti.
- **Isolamento termico:** Il materiale ha buone proprietà di isolamento termico, mantenendo il piede caldo o fresco a seconda delle condizioni ambientali.
- **Facilità di lavorazione:** L'EVA può essere modellato facilmente attraverso processi di stampaggio a iniezione o per compressione, rendendolo adatto alla produzione di massa.

#### Tipologie di EVA:

Le principali tipologie di EVA si differenziano per il contenuto di vinile acetato, che influisce sulle proprietà del materiale:

- **EVA con basso contenuto di VA (fino al 15%):** Questa variante è più rigida, con proprietà simili al polietilene, ed è usata per applicazioni dove è richiesta maggiore resistenza all'usura.
- **EVA con medio contenuto di VA (15-30%):** Il miglior compromesso tra flessibilità e rigidità. Questo tipo è spesso usato per soles di scarpe casual o sportive.
- **EVA con alto contenuto di VA (30-40%):** Questo materiale è molto morbido ed elastico, ideale per applicazioni che richiedono massimo comfort, come soles per scarpe da running o da passeggio.

Le soles in EVA offrono quindi un'ottima combinazione di comfort, leggerezza e durabilità, rendendole ideali per scarpe casual e sportive. Tuttavia, l'EVA può presentare una limitata resistenza all'abrasione rispetto ad altri materiali (come la gomma), motivo per cui spesso si integra con strati di gomma nelle zone più soggette all'usura (come il tallone e la parte anteriore della suola).

#### Confronto con altri materiali:

Rispetto a materiali alternativi per soles, come la gomma o il poliuretano:

- **EVA vs Gomma:** L'EVA è più leggero e offre un maggiore comfort grazie alla sua capacità di assorbimento degli urti. Tuttavia, la gomma è più resistente all'usura e ha un'aderenza superiore, rendendola preferibile in ambienti umidi o scivolosi.

- EVA vs Poliuretano (PU): Il poliuretano ha una maggiore resistenza all'abrasione e una vita utile più lunga, ma è più pesante dell'EVA e meno confortevole in termini di ammortizzazione.

L'EVA è un materiale polimerico con caratteristiche uniche che lo rendono altamente versatile nel settore delle calzature. Grazie alla sua leggerezza, elasticità e capacità di assorbimento degli urti, è una scelta ideale per la produzione di soles per scarpe, in particolare quelle sportive e casual. Tuttavia, le sue limitazioni in termini di resistenza all'abrasione richiedono spesso l'integrazione con altri materiali più resistenti.

L'Etilene Vinile Acetato (EVA) è un materiale polimerico ampiamente utilizzato per le sue ottime proprietà fisiche e meccaniche, adattabili a diverse applicazioni. Di seguito ti fornisco un elenco delle principali caratteristiche ingegneristiche dell'EVA:

#### 1. Temperatura

- Temperatura di fusione: La temperatura di fusione dell'EVA varia in base al contenuto di acetato di vinile (VA), ma solitamente è compresa tra 85°C e 100°C.
- Temperatura di lavorazione: La temperatura di lavorazione (come lo stampaggio a iniezione) si attesta attorno ai 150°C - 200°C.

#### 2. Pressione

- Pressione di stampaggio: Durante il processo di stampaggio a iniezione, la pressione di iniezione varia tra 50 e 150 MPa, a seconda del tipo di prodotto e del processo utilizzato. Nello stampaggio per compressione, la pressione di lavoro è inferiore, intorno a 5 - 20 MPa.

#### 3. Densità

- La densità dell'EVA dipende dal contenuto di vinile acetato e dal grado di espansione. In generale, la densità dell'EVA solido è compresa tra 0.93 e 0.97 g/cm<sup>3</sup>.
- L'EVA espanso può avere una densità significativamente inferiore, spesso nell'intervallo di 0.1 - 0.3 g/cm<sup>3</sup> per soles leggere o materiali espansi.

#### 4. Proprietà termiche

- Conducibilità termica: Bassa conducibilità termica, generalmente compresa tra 0.034 e 0.038 W/m·K, rendendolo un buon isolante termico.
- Capacità termica specifica: Circa 2.0 J/g·K, che varia leggermente a seconda della composizione.
- Coefficiente di espansione termica: L'EVA ha un coefficiente di espansione termica medio, che varia tra 150 e 200 µm/m·K, a seconda della concentrazione di vinile acetato e del grado di espansione.

#### 5. Proprietà meccaniche

- Modulo elastico (a trazione): L'EVA ha un modulo elastico che varia da 1 MPa fino a circa 12 MPa, in funzione del contenuto di VA e del livello di espansione.
- Allungamento a rottura: L'EVA possiede un'elevata elasticità, con allungamenti a rottura che possono variare da 300% a 750%.
- Resistenza alla trazione: Solitamente tra 10 e 25 MPa, anche in questo caso dipendente dalla composizione del materiale e dal processo di produzione.

#### 6. Assorbimento d'acqua

- L'EVA è idrofobo, quindi ha un basso assorbimento d'acqua, generalmente inferiore a 0.1%, rendendolo adatto a condizioni di umidità o contatto con acqua.

## 7. Durata dell'indurimento

- Stampaggio a iniezione: Il tempo di ciclo dello stampaggio a iniezione varia in base alle dimensioni e alla complessità del prodotto, ma generalmente è tra 60 e 120 secondi.
- Stampaggio per compressione: Il tempo di indurimento può essere più lungo, con cicli di circa 5-15 minuti, a seconda dello spessore e della complessità della suola.

## 8. Viscosità durante l'espansione

- Durante il processo di espansione nello stampo, l'EVA mostra una viscosità relativamente bassa, che può variare tra 500 - 2000 Pa·s a seconda della temperatura e del contenuto di acetato di vinile. Questa bassa viscosità consente una facile lavorazione e distribuzione del materiale nello stampo.
- Il processo di espansione avviene in seguito all'aggiunta di agenti espandenti che liberano gas durante il riscaldamento, riducendo la densità e aumentando il volume.

## 9. Coefficiente di espansione termica

- Come già menzionato, il coefficiente di espansione termica lineare dell'EVA è relativamente alto, nell'ordine di 150 - 200  $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ . Questo alto valore riflette il fatto che l'EVA, soprattutto quando espanso, è sensibile alle variazioni di temperatura in termini di espansione o contrazione.

Queste proprietà fanno dell'EVA un materiale particolarmente adatto per la produzione di soles per scarpe, poiché offre una buona combinazione di elasticità, leggerezza e capacità ammortizzante. L'elevata deformabilità elastica e la bassa densità ne migliorano il comfort e le prestazioni, mentre le caratteristiche termiche lo rendono resistente a diverse condizioni ambientali.



Fig. 2.1.7: Suola in EVA realizzata tramite la termoformatura.

## Gomma:

La gomma, sia naturale che sintetica, è un materiale elastico, ampiamente utilizzato in una varietà di applicazioni industriali. Nella produzione delle soles delle scarpe, la gomma gioca un ruolo cruciale grazie alla sua resistenza, elasticità e capacità di assorbire urti. Per un ingegnere, è essenziale comprendere le proprietà fisiche e chimiche delle diverse tipologie di gomma, nonché il loro comportamento meccanico sotto sollecitazioni.

### 1. Gomma Naturale

#### Origine e Produzione

La gomma naturale è un polimero estratto dal lattice degli alberi di *Hevea brasiliensis*, originario delle regioni tropicali. Il principale componente chimico della gomma naturale è il poliisoprene, un elastomero che si distingue per la sua eccezionale elasticità e resistenza alla lacerazione. La produzione di gomma naturale segue una serie di processi: estrazione del lattice, coagulazione e vulcanizzazione.

- Estrazione del lattice: il lattice è raccolto incidendo la corteccia dell'albero.
- Coagulazione: il lattice è trattato con acidi per ottenere coaguli di gomma solida.
- Vulcanizzazione: processo chimico che coinvolge l'aggiunta di zolfo alla gomma per migliorare la resistenza e ridurre la plasticità.

#### Proprietà principali

- Elasticità: eccellente elasticità grazie alla struttura reticolare del poliisoprene.
- Resistenza all'abrasione: alta resistenza, particolarmente utile nelle suole.
- Assorbimento degli urti: capacità di assorbire urti, riducendo l'usura.
- Biodegradabilità: è biodegradabile, una caratteristica ecologicamente rilevante.

#### Utilizzo nelle suole delle scarpe:

La gomma naturale è ampiamente utilizzata nelle suole delle scarpe, soprattutto in applicazioni dove è richiesta alta elasticità e comfort, come le scarpe sportive. Tuttavia, non è ideale per tutte le applicazioni a causa della sua sensibilità alle temperature estreme e all'ossidazione.

## 2. Gomma Sintetica

### Origine e Produzione

La gomma sintetica è ottenuta attraverso la polimerizzazione di monomeri derivati dal petrolio. Le tipologie più comuni di gomma sintetica utilizzate per le suole delle scarpe includono:

- SBR (Stirene-butadiene): la gomma sintetica più diffusa, che combina stirene e butadiene.
- Gomma nitrilica (NBR): resistente agli oli e ai carburanti, ma meno elastica.

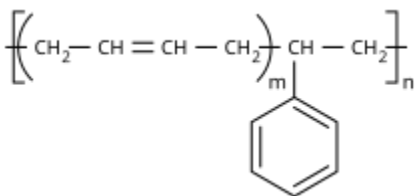


Fig. 2.1.8: Struttura chimica della gomma SBR.

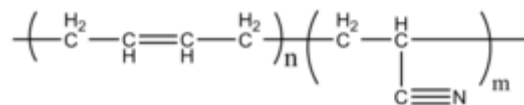


Fig. 2.1.9: Struttura chimica della gomma NBR.

### Tipologie principali e caratteristiche:

#### SBR (Stirene-butadiene):

- Elasticità e durezza: simile alla gomma naturale, ma con una maggiore resistenza all'abrasione.
- Resistenza agli agenti atmosferici: superiore alla gomma naturale.
- Utilizzo nelle suole: utilizzato nelle suole standard e nelle calzature da lavoro.

#### Gomma nitrilica (NBR):

- Resistenza agli oli e ai carburanti: impiegata in scarpe da lavoro in ambienti industriali.
- Elasticità inferiore: rispetto ad altre gomme sintetiche, ma offre una migliore resistenza chimica.

### Produzione della gomma sintetica

La gomma sintetica viene prodotta attraverso polimerizzazione a partire da monomeri come il butadiene, lo stirene e l'isoprene. I metodi principali di produzione includono la polimerizzazione in emulsione e la polimerizzazione in soluzione, con l'aggiunta di specifici additivi per ottenere le proprietà desiderate.

|                                    |                                    |                              |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| proprietà                          | Gomma naturale                     | Gomma sintetica (SBR, NBR)   |
| Elasticità                         | Eccellente                         | Buona                        |
| Resistenza all'usura               | Alta                               | Molto alta (SBR)             |
| Resistenza agli oli                | Bassa                              | Elevata (NBR)                |
| Resistenza agli agenti atmosferici | Media                              | Molto alta (SBR)             |
| Costo                              | Maggiore                           | Inferiore                    |
| Temperatura d'uso                  | Sensibile alle temperature estreme | Resistente (soprattutto SBR) |
| Biodegradabilità                   | Si                                 | No                           |

Tabella 2.1.1: Confronto tra le performance della gomma naturale e la gomma sintetica.

### 3. Processi produttivi delle soles in gomma

La produzione delle soles in gomma richiede una serie di processi ingegneristici e tecnici che combinano proprietà meccaniche e chimiche per garantire durata e prestazioni ottimali. I principali passaggi includono:

- **Mescolazione:** la gomma naturale o sintetica viene mescolata con additivi come acceleranti, riempitivi e plastificanti per migliorare le proprietà meccaniche.
- **Stampaggio:** il materiale viene stampato attraverso processi di compressione o iniezione per dare forma alla suola.
- **Vulcanizzazione:** fondamentale per migliorare la resistenza della gomma e la sua elasticità, viene ottenuta mediante riscaldamento e l'aggiunta di agenti vulcanizzanti (come lo zolfo).

### 4. Implicazioni per la scelta della gomma nelle soles delle scarpe

- **Scarpe sportive:** La gomma naturale è comune grazie all'elevata elasticità e alla capacità di assorbire gli urti.
- **Scarpe da lavoro:** Le soles devono essere resistenti agli agenti chimici e alle alte temperature. L'NBR è ideale per questo scopo.
- **Calzature generiche:** Il SBR è una scelta popolare per le calzature quotidiane grazie al suo costo inferiore e alla buona resistenza all'usura.

Le soles delle scarpe in gomma rappresentano un'applicazione avanzata delle proprietà meccaniche ed elastiche di questi materiali. La scelta tra gomma naturale e sintetica dipende dalle specifiche esigenze dell'applicazione, come la resistenza all'abrasione, la flessibilità, la resistenza chimica e il costo. La comprensione approfondita delle proprietà di queste gomme è cruciale per ottimizzare le prestazioni delle soles.

| Proprietà                         | Gomma naturale  | SBR   | NBR  |
|-----------------------------------|---|---|--|
| <b>Temperatura d'uso</b>          | -50°C a 80°C  | -40°C a 100°C   | -30°C a 120°C                                |
| <b>Punto di fusione</b>           | Si discompone a temperatura elevata, a partire da 180°C                                 | _____   | _____  |
| <b>Stabilità termica</b>          | Sensibilità a temperatura elevata, può subire ossidazione e degradazione                | Piu stabile della gomma naturale, con meno ossidazione e degradazione | Eccellente resistenza termica anche agli oli |
| <b>Pressione</b>                  | 10-30 MPa dipende dal design, del processo produttivo e del processo di vulcanizzazione | 20-40 MPa   | 20-40 MPa                                    |
| <b>Densità</b>                    | 0.92-0.93 g/cm <sup>3</sup>   | 0.94-0.98 g/cm <sup>3</sup>   | 1.00-1.20 g/cm <sup>3</sup>                  |
| <b>Conducibilità termica</b>      | 0.13-0.2 W/m.K  | 0.15-0.25 W/m.K   | 0.2-0.25 W/m.K                               |
| <b>Capacità termica specifica</b> | 1.8-2.0 J/g.K   | 1.7-1.9 J/g.K   | 1.5 J/g.K                                    |

|   |   |   |             |
|---|---|---|-------------|
| <b>Coefficiente di espansione termica</b> | 200x10 <sup>-6</sup> /°C  | 180-220x10 <sup>-6</sup> /°C            | —————       |
| <b>Modulo elastico</b>                    | 1 a 3 MPa gomma non vulcanizzata e fino a 10 MPa per gomma vulcanizzata | 1 a 10 MPa a seconda della formulazione | 5 a 12 MPa  |
| <b>Resistenza alla trazione</b>           | 15-30 MPa   | 10-25 MPa                               | 10-25 MPa   |
| <b>Allungamento alla rottura</b>          | 500-700%  | 300-500%                                | 250-500%    |
| <b>Resistenza all'abrasione</b>           | Alta  | Alta                                    | Alta        |
| <b>Assorbimento d'acqua</b>               | Bassa   | Bassa                                   | Molto bassa |

Tabella 2.1.2: Confronto tra le caratteristiche della gomma naturale, la gomma SBR e la gomma NBR.

Durata dell'indurimento:

Durata dell'indurimento L'indurimento della gomma è generalmente associato al processo di vulcanizzazione, che varia in base al tipo di gomma e agli additivi utilizzati (come lo zolfo o acceleranti).

Gomma Naturale:

- Durata dell'indurimento: il processo di vulcanizzazione della gomma naturale richiede generalmente tra 5 e 20 minuti a temperature di circa 140°C - 160°C, a seconda della composizione della miscela e del tipo di acceleranti utilizzati.
- Il processo può essere accelerato con l'uso di additivi chimici, riducendo il tempo di indurimento fino a pochi minuti, senza compromettere la qualità meccanica.

Gomme Sintetiche:

- SBR (Stirene-Butadiene): ha un tempo di vulcanizzazione simile a quello della gomma naturale, tra 5 e 25 minuti, a seconda degli additivi e del metodo utilizzato (compressione o iniezione).
- NBR (Gomma Nitrilica): richiede un po' più di tempo, tra 10 e 30 minuti, specialmente se deve resistere agli oli e ai solventi. La vulcanizzazione si effettua a temperature di 150°C - 180°C.

Coefficiente di espansione termica:

Il coefficiente di espansione termica (CET) descrive quanto un materiale si espande o contrae al variare della temperatura. Questo parametro è cruciale per la produzione delle soles, poiché la gomma può deformarsi durante il raffreddamento.

Gomma Naturale:

- CET della gomma naturale: varia tra 200 x 10<sup>-6</sup>/°C e 250 x 10<sup>-6</sup>/°C. Questo coefficiente è relativamente elevato, il che significa che la gomma naturale subisce un'espansione significativa quando riscaldata e si contrae sensibilmente quando raffreddata.

Gomme Sintetiche:

- SBR (Stirene-Butadiene): il CET è simile a quello della gomma naturale, oscillando tra 180 x 10<sup>-6</sup>/°C e 220 x 10<sup>-6</sup>/°C. L'espansione termica del SBR è leggermente inferiore rispetto alla gomma naturale, rendendola più stabile termicamente.
- NBR (Gomma Nitrilica): ha un CET più basso rispetto a SBR e gomma naturale, tipicamente compreso tra 100 x 10<sup>-6</sup>/°C e 150 x 10<sup>-6</sup>/°C, a seconda della composizione. Questo lo rende ideale per applicazioni in cui è richiesta una maggiore stabilità dimensionale alle variazioni di temperatura.

Viscosità durante l'espansione all'interno dello stampo:

La viscosità durante la lavorazione è un fattore chiave nella produzione delle suole in gomma, in particolare nel processo di stampaggio a compressione o a iniezione. La viscosità determina come il materiale fluisce all'interno dello stampo e influenza la qualità finale del prodotto.

Gomma Naturale:

- Viscosità durante lo stampaggio: la gomma naturale ha una viscosità relativamente alta a temperatura ambiente, ma diminuisce significativamente durante il riscaldamento per la vulcanizzazione. Generalmente, a una temperatura di vulcanizzazione di circa 140-160°C, la viscosità si riduce a valori che variano tra 1000 - 5000 Pa·s, permettendo al materiale di fluire bene all'interno dello stampo.
- Comportamento durante l'espansione: la gomma naturale ha una buona capacità di riempire lo stampo, ma può presentare problemi di formazione di bolle se il processo di degasaggio non viene gestito correttamente.

Gomme Sintetiche:

- SBR (Stirene-Butadiene): la viscosità dello SBR varia notevolmente in base alla temperatura e alla formulazione. A temperatura di stampaggio (circa 150-170°C), la viscosità può variare tra 1500 - 4000 Pa·s. Il flusso dello SBR è generalmente facile da gestire, ma potrebbe richiedere l'uso di plastificanti o oli per migliorare il riempimento dello stampo.
- NBR (Gomma Nitrilica): ha una viscosità iniziale più alta rispetto alla gomma naturale e allo SBR, a causa del contenuto di acrilonitrile. A temperature operative tipiche (150-180°C), la viscosità dell'NBR può variare tra 2000 - 6000 Pa·s. Tuttavia, la presenza di oli nella formulazione può ridurre la viscosità, facilitando l'espansione e il riempimento dello stampo.

Le caratteristiche ingegneristiche di durata dell'indurimento, coefficiente di espansione termica e viscosità durante lo stampaggio variano sensibilmente tra gomma naturale e sintetica:

- La gomma naturale richiede tempi di indurimento relativamente brevi, con un'elevata espansione termica e una viscosità moderata durante la lavorazione.
- Le gomme sintetiche come SBR, NBR offrono maggiore stabilità termica, tempi di indurimento variabili e una viscosità che varia in base alla formulazione e alla temperatura.

Ogni materiale ha vantaggi specifici a seconda dell'applicazione finale delle suole, ed è fondamentale scegliere il materiale adatto per ottimizzare il processo produttivo e la qualità del prodotto.



Fig. 2.1.10: Suola in gomma sintetica realizzata tramite lo stampaggio a compressione.



## 2.2 Polimeri sostenibili

Nella seconda parte di questo capitolo discuteremo le varie tipologie di riciclaggio e le loro caratteristiche, dopo di che nel secondo paragrafo parleremo dei polimeri Bio-Based cioè i polimeri di origine vegetale e la sintesi di questi polimeri.

### 2.2.1 Il riciclaggio dei polimeri:

Riciclo primario:

per il riciclo primario si intende il riciclo di materiali post-industriali, tipo sfridi o scarti di lavorazione, omogenei e non contaminati, che vengono rigenerati tal quali o aggiunti al polimero vergine nello stesso processo. Questo tipo di riciclo viene considerato il più semplice da effettuare. Infatti, se si considerano processi di lavorazione delle materie plastiche quali lo stampaggio ad iniezione o la produzione di film, è facile intuire che quelli che sono scarti di lavorazione possono essere semplicemente macinati e reinseriti nello stesso ciclo produttivo. Tuttavia, è comunque necessario tenere conto della progressiva perdita di proprietà del materiale sottoposto a più cicli di lavorazione. Il campo del riciclo dei poliesteri, ad esempio, è particolarmente interessante, perché può interessare molti processi industriali nei quali gli sfridi di lavorazione sono recuperati e reintrodotti nell'impianto dopo le necessarie operazioni che consistono:

- Nella macinazione, perché solo un materiale omogeneo di definita pezzatura può essere introdotto negli impianti di estrusione e stampaggio ad iniezione;
- Di essiccamento, perché è necessario far sì che il contenuto di umidità sia basso per limitare, durante la lavorazione, la reazione di idrolisi, che porta ad una diminuzione del peso molecolare del polimero.

I poliesteri, in particolare il PET, sono ampiamente utilizzati nel settore del packaging, dove sono impiegati nella produzione di bottiglie per bevande e anche nel settore tessile.

Nella produzione di bottiglie la prima fase del processo consiste nella produzione di preforme, che poi sono sottoposte a stampaggio per soffiaggio nella seconda fase. La produzione delle preforme avviene mediante stampaggio ad iniezione e si possono produrre scarti di lavorazione (ad esempio provette con imperfezioni, sbavature o il materiale contenuto nei canali di adduzione, detto materozza, anch'esso stampato ad iniezione, ma che non fa parte del pezzo e deve quindi essere rimosso). Questi scarti sono facilmente sottoposti alle operazioni descritte sopra e reintrodotti nel ciclo produttivo. Anche piccole aziende di stampaggio ad iniezione possono dotarsi di macinatore ed impianto di essiccamento e reintrodurre il materiale nel ciclo produttivo.

Nel caso del recupero del poliestere molto importante è il settore tessile, nel quale il prodotto consiste in filamenti dette bave. L'impianto consiste in un estrusore nel quale il materiale fuso passa attraverso una filiera costituita da orifici circolari di specifico grandezza, dai quali escono quindi dei filamenti. I fili utilizzati nel settore tessile sono spesso costituiti da parecchie bave riunite insieme e sono detti filamenti multi-bava. Gli scarti industriali delle bave costituiscono un materiale a bassa densità, fioccoso, ed è necessario trasformarlo in granuli, mediante estrusione prima di poterlo reinserire nel processo per produrre nuovi filamenti. Inoltre nel processo di estrusione il peso molecolare del PET si riduce e quindi è necessario adottare un metodo per aumentarlo. Quindi industrie tessili che lavorano il PET si sono dotate di impianti SPP (solid phase polymerization) nei quali i granuli di PET mantenuti in camera prive di umidità, in predefinite condizioni di temperatura e pressione, vengono introdotti. Grazie al fatto che durante questo trattamento parte dei terminali -COOH ed -OH del PET possono condensare, il peso molecolare aumenta e quindi le caratteristiche iniziali del materiale vengono ripristinate.

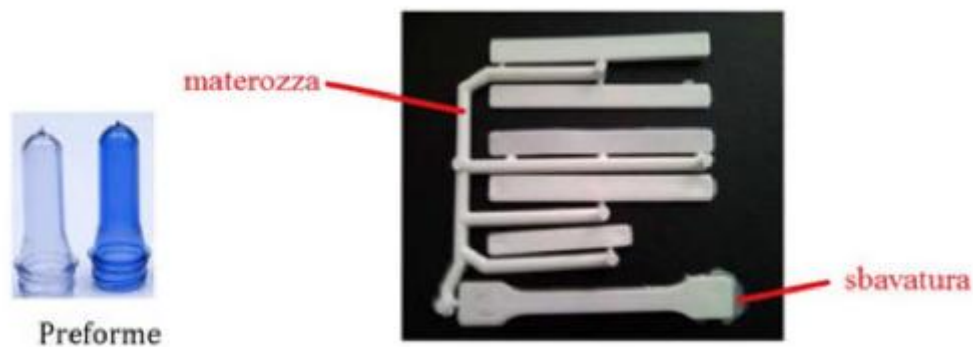


Fig. 2.2.1: Preforme per produzione di bottiglie, pezzi stampati in cui si mostra la materozza ed una sbavatura.

Nel presente paragrafo sono stati riportati solo due esempi di riciclo primario, ma è evidente che, sebbene questo tipo di riciclo sia il più semplice e conveniente, richiede specifiche operazioni che tengano conto delle modifiche strutturali dei polimeri lavorati. Inoltre, la necessità di predisporre idonei impianti di trattamento, può richiedere notevoli investimenti nelle aziende che scelgono di effettuare questo tipo di riciclo.

#### Riciclo secondario:

per il riciclo secondario si intende il riciclo che si effettua a partire da un materiale selezionato che viene reimpiegato per produrre nuovamente beni di consumo in un impianto diverso da quello di produzione primaria.

Il riciclo secondario può essere classificato in riciclo post-industriale e riciclo post-consumo.

Il riciclo secondario post-industriale comporta la raccolta di scarti e/o sfridi di lavorazione presso aziende e la trasformazione delle stesse tramite estrusione. Questo tipo di riciclo si diversifica dal primario solo perché il processo di trasformazione è effettuato in un impianto diverso rispetto a quello in cui è stato generato. Nel settore delle materie plastiche, infatti, le aziende che hanno scarti ma non possono trattarli nel loro stesso impianto, possono fornirli ad aziende trasformatrici, un caso particolare è quello della termoformatura, che viene effettuata a partire da lastre di matrice plastiche. Gli sfridi del processo, che possono essere reimmessi nel ciclo produttivo di termoformatura. Quindi questi scarti possono essere raccolti ed alimentare produzione di granuli, lastre o prodotti finiti.

Il riciclo secondario post-industriale è effettuato su materiali non contaminati e di composizione molto spesso costante e controllabile. Il riciclatore fornisce ai clienti granuli di materiale che rispondano alle loro esigenze applicative. La conoscenza diretta del flusso di materiale, e quindi la gestione del collegamento tra le aziende di produzione primaria e l'azienda di riciclo permette di mantenere un controllo diretto sui materiali recuperati e riciclati.

Il riciclo secondario post-consumo è quello che si effettua a partire da materiali recuperati dopo l'uso dai prodotti finiti. A questo gruppo appartengono tutte le tecnologie di riciclo delle plastiche dalla raccolta differenziata degli imballaggi, quelle delle plastiche recuperati da veicoli a fine vita e da rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), nonché quelle basate su frazioni plastiche selezionate (esempio: plastiche derivanti dalle cassette per ortofrutta o plastiche derivanti dalle batterie al piombo). Il riciclo secondario post-consumo si distingue dunque dal primario perché prevede una fase di "utilizzo" dal materiale da parte di un consumatore, e quindi è sottinteso che prevede a monte una fase di selezione e recupero, gli esempi possono essere molteplici. Per esempio, il PET in scaglie derivante dalle bottiglie post consumo dell'acqua minerale viene acquistato da aziende che fabbricano lastre e da queste si ottengono vaschette. Oppure questo materiale può essere utilizzato nella produzione di fibre.

I limiti del riciclo secondario post consumo sono legati al fatto che durante la sua prima vita il materiale potrà subire invecchiamento poiché, ad esempio la radiazione luminosa potrebbe innescare reazioni volte a modificare la struttura superficiale del manufatto. Inoltre, si può avere un altro grado di eterogeneità dei materiali polimerici diversi, sono immiscibili durante la lavorazione allo stato fuso e pertanto alla preparazione di miscele polimeriche caratterizzate da una cattiva dispersione di un materiale polimerico nell'altro e dunque da scarse proprietà meccaniche. Quindi è necessario gestire i rifiuti plastici in modo da minimizzare questo effetto. Prendendo come esempio ancora quello delle bottiglie post consumo in PET, le aziende che preparano le scaglie possiedono impianti dove le scaglie ottenute dalla macinatura delle bottiglie vengono sottoposte a flottazione in modo da eliminare il polietilene derivante dai tappi, che galleggia, dal PET che va sul fondo, sfruttando semplicemente le diverse densità dei due materiali. Questo passaggio fa sì che il polietilene venga rimosso dal PET e questo rappresenta un notevole vantaggio in quanto, durante l'effettivo impiego delle scaglie per la produzione di manufatti il polietilene potrebbe creare dei domini dispersi di grosse dimensioni nella matrice di PET che rappresenterebbero difetti ove il materiale potrebbe dare origine a rotture o cedimenti inseguito a sollecitazione meccanica. Un altro aspetto importante è quello della presenza di additivi, quali antiossidanti e cariche inorganiche. Ogni materiale vergine contiene additivi specifici, quindi, anche se i polimeri vengono raggruppati in frazione merceologicamente omogenee, gli additivi presenti sono diversi. Tutte queste caratteristiche del riciclo secondario fanno sì che esso spesso porti a non utilizzare il materiale per le stesse applicazioni dell'uso primario, ma per applicazioni dove questi fattori non sono rilevanti. Si distinguono comunque quei metodi di riciclo che intercettano un particolare prodotto, sempre costituito dallo stesso materiale.

Quale esempio si può riportare degli imballaggi secondari gestito dal consorzio CONIP (consorzio nazionale imballaggi in plastica). Il consorzio si occupa di cassette in plastica a fine ciclo vita raccolte su superficie privata. Il consorzio gestisce il riciclo di questi manufatti che sono costituiti essenzialmente da polipropilene, cercando un ciclo chiuso che garantisce buone proprietà e buon controllo. Nella tabella 2.2.1 si riposta un confronto tra riciclo secondario post-industriale e post-consumo utile per sintetizzare quanto descritto nel presente paragrafo e focalizzare gli aspetti di impatto delle due diverse tipologie di riciclo. I vantaggi della produzione post-industriale sono quelli della composizione costante e dell'assenza di contaminazione o modifica derivante dall'uso del bene. Per prodotti durevoli, che quindi per numerosi anni sono esposti all'azione degli agenti ambientali, quali la radiazione UV, l'ossigeno e gli stress termici tipici dell'uso (si pensi ad un materiale plastico utilizzato ad esempio in un veicolo), questo porterà ad una modifica strutturale, quanto meno sulla superficie esposta, del materiale recuperato. Inoltre, poiché il riciclo secondario post consumo è frutto di operazioni di raccolta e selezione su larga scala, è normale che materiali polimerici di composizione e struttura diversa siano presenti nella frazione avviata a riciclo. Possono poi essere presenti frazioni di natura diversa, generalmente polimerica (per esempio parti in polistirene nelle plastiche da monitor in ABS/PC), metallica (accoppiati polietilene/alluminio dai multistrato) o cellulosa (per esempio residui di etichette nelle plastiche da imballaggi).

La raccolta su vasta scala tipiche del riciclo secondario post-consumo non permettono di mantenere generalmente la conoscenza di tutti i flussi di materiale. Inoltre, spesso esistono fluttuazioni di composizione nei materiali selezionati. Nel caso del riciclo secondario post consumo quindi lo stoccaggio in silos agitati in modo da mediare i flussi in ingresso negli impianti può essere una strategia per far fronte alla variabilità dei materiali in entrata.

Il grosso vantaggio del riciclo secondario post-consumo è legato alla elevata disponibilità del materiale.

| <b>RICICLO SECONDARIO</b> | <b>vantaggi</b>   | <b>svantaggi</b>  |
|---------------------------|---|---|
| Post-industriale          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiale a composizione costante</li> <li>• Assenza di contaminazione/modifica</li> <li>• Conoscenza filiera</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumi limitati (ca 10-100 tonn/anno)</li> </ul>   |
| Post-consumo              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumi elevati (ca 1000-10000 tonn/anno)</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Contaminazione/modifica</li> <li>• Perdita conoscenza filiera</li> <li>• Composizione variabile</li> </ul> |

Tabella 2.1: Vantaggi e svantaggi del riciclo secondario.

### Riciclo terziario:

il riciclo terziario consiste nel recupero attraverso processi chimici o fisici di monomeri, oligomeri o altri composti. Il riciclo terziario comporta quindi l'utilizzo di agenti chimici e fisici per ottenere dei derivati dai materiali polimerici che possono essere reintrodotti nello stesso ciclo produttivo o utilizzati in altri. Da un punto di vista razionale sembra il più interessante, in quanto il valore "chimico" dei polimeri dovuto al fatto che sono ottenuti da preziosi composti di origine petrolchimica viene preservato e dunque i materiali polimerici verrebbero ad essere una riserva di composti. Esempi di questo tipo sono svariati, in quanto molti ricercatori e aziende stanno cercando di mettere a punto questo tipo di tecniche. È possibile sottoporre il materiale polimerico a scissione di catena in modo controllato così da ottenere composti chimici reimpiegabili come combustibili o nell'industria chimica. I metodi di solvolisi permettono di ottenere dal PET dei monomeri o oligomeri reimpiegabili per la sintesi di svariati poliesteri. Si distinguono generalmente l'alcolisi, l'acidolisi e l'esterolisi che comportano reazione da parte del PET rispettivamente con alcoli, acidi carbossilici o esteri.

Per quanto riguarda l'alcolisi, in letteratura vengono riportati diversi metodi che prevedono l'uso di metanolo o altri derivanti alcolici in presenza di catalizzatori, la reazione procede grazie all'attacco nucleofilo del gruppo idrossilico sul carbonio elettrofilico del gruppo C=O dell'estere. L'uso di acidi o basi catalizza l'alcolisi. Infatti, le basi rendono maggiormente nucleofilo l'OH alcolico determinando una minima deprotonazione dello stesso, mentre gli acidi rendono maggiormente elettrofilico il carbonio del gruppo C=O. In genere si utilizzano per la catalisi acida degli acidi di Lewis, cioè dei composti metallici che presentano un atomo centrale di Zn, Ti, Mn, Pb o che può coordinare l'ossigeno del gruppo C=O aumentando il carattere elettrofilico del carbonio ad esso legato. La metanolisi base catalizzata si effettua con metanolo sotto pressione ad una temperatura di 300°C. I prodotti che si ottengono sono dimetil tereftalato (DMT) e glicole etilenico. Il DMT viene purificato, EG può essere riutilizzato per una grande varietà di applicazioni, tra le quali la produzione di PET e fluidi antigelo. Questo processo è applicabile anche a poliesteri colorati o misti però la necessità di impianti di larga scala ha determinato una mancata affermazione industriale.

Il processo di alcolisi industrialmente più importante e sviluppato è quello di glicolisi, che può essere effettuata con glicole etilenico (EG) per ottenere come principale prodotto il BHET (bis-idrossietil tereftalato), cioè intermedio dal quale si ottiene industrialmente il PET. Il vantaggio di questo tipo di riciclo risiede nel fatto che il BHET viene purificato sotto pressione direttamente della massa fusa attraverso filtrazione, per rimuovere le impurità fisiche, e poi viene trattato con carbone attivo, per rimuovere eventuali impurità chimiche. Il PET che si può quindi ottenere dal BHET "riciclo" è quindi indistinguibile dal PET vergine.

I catalizzatori che possono essere impiegati per la glicolisi sono simili a quelli impiegati per la metanolisi. Nei primi anni del terzo millennio lo zinco acetato è stato sostituito dal fosfato di titanio (IV), che mostra un impatto

minore sulla salute e sull'ambiente. Sono ancora in corso studi mirati a ottenere un ottimale bilancio tra alte rese di BHET e basso impatto del processo. In questo senso possiamo annoverare:

- Studi che mirano ad utilizzare derivati quali solfato di sodio, idrossido di litio o acido acetico glaciale.
- Studi che hanno investigato la possibilità di impiegare nano-ossidi, quali ossido di Zn, di Mn o di Ce.
- Studi che hanno mirato ad utilizzare liquidi ionici come l'1-butil-3-metilimidazolio bromuro (Br) per ottenere una più semplice separazione dei prodotti della glicolisi; recentemente è stato studiato il complesso  $ZnCl_2$  ed è stato proposto un meccanismo di reazione; questo catalizzatore è utilizzato l'EG in condizione supercritiche ( $T_c=446,70^\circ C$ ,  $P_c=7.7$  Mpa) con il vantaggio dell'eliminazione dei catalizzatori.
- Studi che hanno utilizzato la tecnologia a microonde (MW) per ottenere alte rese in tempo notevolmente ridotti.

È possibile sottoporre i poliesteri ad idrolisi utilizzando acqua e si effettua catalisi basica impiegando soda caustica o acida impiegando acido solforico. L'idrolisi è generalmente più lenta rispetto alla metanolisi e glicolisi. Inoltre, i prodotti, che sono acido tereftalico (TA) ed EG, richiedono un'ulteriore purificazione prima del loro utilizzo. Dunque, questo sistema richiede alti investimenti a causa del numero elevato di stadi di lavorazione industriale. L'idrolisi in presenza di alcali in alta concentrazione viene chiamata saponificazione.

Sono così definiti i processi "Recopet" francese e "Unpet". Il primo è un processo multifase nel quale i fiocchi di PET vengono saponificati e filtrati, formando dei Sali dell'acido tereftalico da cui si recupera il TA per acidificazione. Nel precipitato è presente non solo TA, ma anche solfato di sodio ( $Na_2SO_4$ ) ed EG. Il secondo processo produce EG e di-sodio tereftalato. Questi sono poi scaldati in successione per far evaporare EG e ridurre le impurità organiche, mentre attraverso filtrazione della soluzione acquosa si ottiene di-sodio tereftalato.

In generale sia polimeri di condensazione come il PET, il nylon ed i poliuretani, che polimeri ottenute per poliaddizione, quali polietilene e resine fenoliche, possono essere depolimerizzati grazie all'uso di acqua o di alcool allo stato supercritico, cioè a pressione e temperature superiori rispetto ai valori critici.

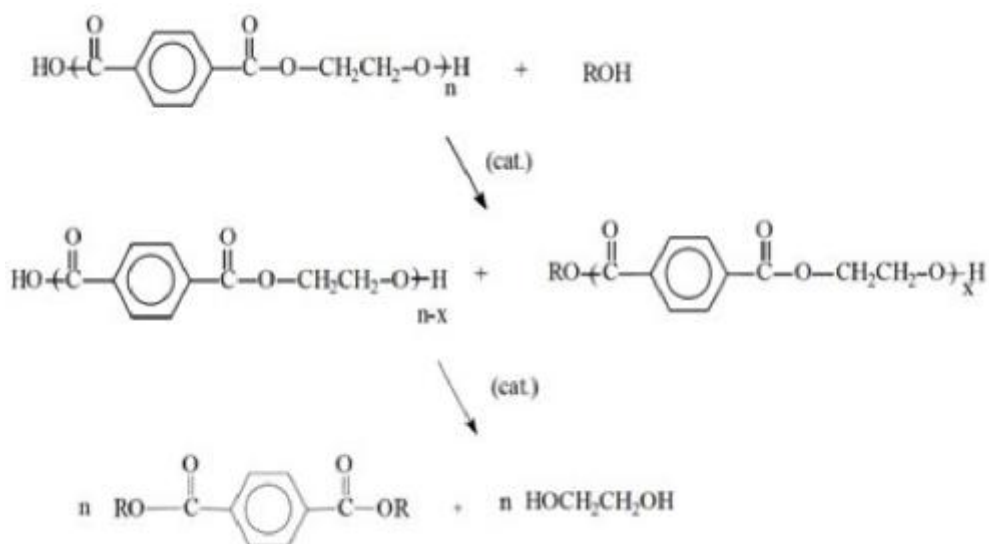


Fig. 2.2.2: Alcolisi del PET.

I composti chimici derivanti dalla solvolisi di polimeri di condensazione quali i poliesteri possono essere facilmente impiegati nella produzione di resine quali le poliesteri insature, le poliuretaniche o le epossidiche. Possono essere anche utilizzate nella sintesi di polimeri da impiegare nel settore degli smalti e rivestimenti.

La pirolisi consiste nel riscaldamento del materiale polimerico ad alta temperatura in atmosfera inerte per ottenere prodotti gassosi o liquidi che possono essere purificati ed impiegati sia nell'industria chimica che come combustibile. Questo approccio riveste particolare importanza per il riciclo delle poliolefine miste perché il processo in gas inerte permette di ottenere olefine a diverso peso molecolare, non ossidate, e quindi utilizzabili sia come combustibile che come monomero. Nel caso delle poliolefine, catalizzatori simili a quelli per la sintesi del polietilene sono stati studiati inizialmente da Kaminsky et al. Per ottenere monomeri olefinici. Più recentemente sono stati effettuati studi su miscele contenenti HDPE, LDPE e PP in reattore a letto fluido in quarzo figura 2.2.3 utilizzando catalizzatore commerciale Ziegler Natta ( $ZnCl_2/MgCl_2$ ). Ottimizzando le variabili di processo la resa in monomero (etilene e propilene) è aumentata fino al 55%. La pirolisi è promettente di recuperare molecole (quali benzene e toluene) impiegabili nell'industria petrolchimica. Tuttavia, i prodotti sono molto numerosi, e quindi spesso il limite di queste tecnologie sono i passaggi di separazione e purificazione necessari per ottenere miscele più semplici (e quindi più facili da impiegare in successivi processi) a partire dall'insieme dei prodotti iniziali.

La gassificazione è un processo che, a differenza della pirolisi, che avviene in atmosfera inerte, si effettua in presenza di una concentrazione controllata di ossigeno e permette la trasformazione di un materiale polimerico in una miscela di gas con proprietà reattive. Lo scopo è quello di ottenere alte rese nella miscela di  $H_2$  e  $CO$ , detto syngas. Il syngas può essere utilizzato per alimentare turbine per la produzione di energia elettrica oppure essere convertito cataliticamente in metanolo, dimetiletere, idrocarburi (tramite il processo Fischer-Trops) e altri prodotti. I prodotti gassosi e liquidi possono essere sottoposti a cracking termico o catalitico. Lo scopo è quello di determinare ulteriore scissione nei composti a più alto peso molecolare presenti nella miscela di prodotti per aumentare la resa in prodotti a basso peso molecolare. La temperatura raggiunta e il tempo di permanenza in condizioni di alta temperatura influenzano notevolmente la miscela di prodotti ottenuti. Nel caso del cracking catalitico il gas prodotto nella pirolisi o gassificazione viene fatto passare attraverso un letto contenente il catalizzatore in modo tale da convertire le molecole più pesanti in gas leggeri. Il vantaggio di questo tipo di cracking è di non ridurre il potere calorifico del gas, come invece accade quando si ricorre al cracking termico. Nel caso di cracking catalitico, il catalizzatore può essere utilizzato nel reattore di gassificazione o pirolisi o all'interno di un reattore secondario a valle del gassificatore. Si possono usare catalizzatori naturali o sintetici. I primi sono costituiti da sostanze minerali quali dolomite ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), olivina (ossido di ferro, silice e magnesio), materiali argillosi o materiali ferrosi. I catalizzatori sintetici sono a base di metalli alcalini, allumina attivata, catalizzatori a base di metalli di transizione (Pb, Zr, Rh, Ru, Fe e Ni). I metalli di transizione così come altri catalizzatori sintetici sono più costosi di quelli minerali.

La trasformazione del PET in una miscela di gas, tra cui  $H_2$  e  $CO$ , può avvenire ad esempio in flusso di gas inerte a temperature tra 500 e 1000°C presenza di catalizzatori a base di NiO e di  $Ca(OH)_2$  come reagente. Il gas di sintesi ha un potere calorifico elevato e può essere utilizzato per produrre energia, oltre che per la sintesi di dimetil etere.

L'applicazione effettiva dei metodi di riciclo terziario fatica ad affermarsi perché richiede costi impiantistici elevati per la presenza di solventi o di numerosi prodotti che è necessario separare e purificare alla fine del processo. Inoltre, l'applicazione di tali metodi può essere inficiata dalla presenza di contaminanti derivanti dall'uso primario.

Si noti inoltre come il confine tra riciclo terziario e quaternario sia poco netto. Infatti, quando lo scopo del riciclo terziario è ottenere miscele complesse di combustibili, il cui fine è quindi di recupero energetico, la differenza con il riciclo quaternario è estremamente ridotta.

A differenza del riciclo primario e secondario, che permettono di impiegare tecnologie tradizionali per la lavorazione allo stato fuso dei materiali polimerici, questo tipo di riciclo richiede notevoli investimenti

impiantistico. Inoltre, spesso questi processi sono poco flessibili e la loro resa è notevolmente abbattuta pe la presenza di contaminanti e variabilità dell'alimentazione.

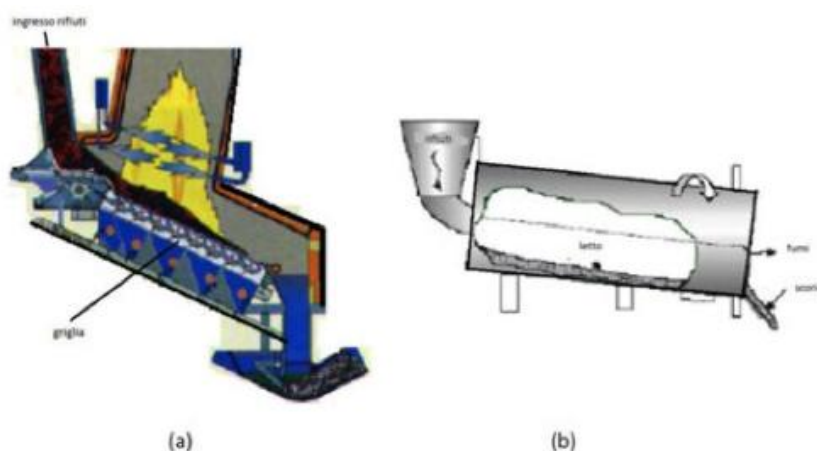


Fig. 2.2.3: (a) schema semplificata di forno a griglia; (b) schema semplificato di forno rotativo.

### Riciclo quaternario:

Il riciclo quaternario consiste nel recupero energetico attraverso la combustione. La termovalorizzazione dei materiali plastici è possibile soprattutto se questi vengono utilizzati per preparare combustibile da rifiuti (CDR), attualmente denominato CSS (combustibile solido secondario). Il combustibile da rifiuti è stato introdotto con il decreto Ronchi (1997) ma le sue specifiche caratteristiche sono state descritte nell'allegato 2 sub allegato 1 del D.M. 5.02.98. Vista la necessità di evitare di utilizzare la discarica quale via per lo smaltimento dei rifiuti indifferenziati - principio ispiratore anche dei più recenti decreti legislativi in tema ambientale quale il D.M. 152/2006 -, è stato definito combustibile da rifiuti il materiale proveniente da tale frazione che ha subito rimozione della frazione umida e degli inerti. La frazione restante, ad alto potere calorifico, può alimentare termovalorizzatori fornendo un recupero energetico. In tabella 2.2.2 è riportata la composizione media di un CDR. Si osserva che questo CDR contiene una frazione rilevante di gomma e plastica. Quindi, eventuale plastica non riciclabile può essere utilizzata per alimentare gli impianti esistenti utilizzandola nella preparazione del CDR, che deve avere un potere calorifico superiore ai 15 MJ/Kg.

| Parametri                   | u.m. | Valore Medio | Deviazione Standard |
|-----------------------------|------|--------------|---------------------|
| plastica                    | %    | 75,9         | 14,3                |
| gomma                       | %    | 1,3          | 1,7                 |
| carta e cartone             | %    | 12,7         | 11,0                |
| legno                       | %    | 0,6          | 1,0                 |
| tessile                     | %    | 2,6          | 2,9                 |
| altro (metalli, vetri, ecc) | %    | 6,9          | 9,0                 |

Tabella 2.2.2: composizione merceologica media del CDR (fonte COREPLA).



Il cuore di un impianto di termovalorizzazione è il forno. Le tipologie di forno disponibili sono:

- A griglia: in questi impianti alla base della camera di combustione è posta una griglia che ha la funzione di supportare e movimentare i rifiuti dalla zona di ingresso fino alla zona di uscita delle scorie. La griglia è quindi dotata di elementi mobili o combinazioni di elementi fissi e mobili (Figure 2.2.3a).
- A forno rotativo: in questi impianti il forno è un cilindro rotante lungo l'asse di rotazione principale. Tale asse è inclinato dell'1-3% per favorire il movimento del materiale (figure 2.2.3b).
- A letto fluido: il forno presenta al suo interno un letto di sabbia (bollente o circolante) sul quale avviene la termovalorizzazione.

La tipologia di termovalorizzatore più diffusa sul territorio nazionale è quella a griglia, che ammette l'ingresso di rifiuti aventi potere calorifico di 8,3 + 10,5 MJ/kg. Gli impianti a forno rotativo, ormai in disuso, ammettono un potere calorifico simile. Invece un impianto a letto fluido ammette potere calorifico più elevato, di circa 12,5 + 14,6 MJ/kg.

Il forno a griglia ha elevata capacità e flessibilità e permette di trattare rifiuti di diverse dimensioni. La combustione può essere ottimizzata agendo sul movimento delle griglie. È inadatto al trattamento di rifiuto liquidi o fangosi e si possono verificare intasamenti della griglia.

Anche il forno rotativo è piuttosto flessibile, ma ha come svantaggio minore rese energetiche a causa di un minore recupero termico nella camera di combustione.

Il forno a letto fluido offre innumerevoli vantaggi quali elevate efficienze di combustione, la possibilità di trattare rifiuti liquidi o fangosi e l'elevato recupero termico, ma presenta lo svantaggio di ammettere solo un combustibile previamente selezionato e di pezzatura omogenea. Inoltre, si può verificare instabilità del letto e la superficie interna del forno, a contatto con il letto, può subire erosione.

I materiali plastici potrebbero alimentare anche impianti di termovalorizzazione dedicati. Tuttavia, a causa dell'elevato potere calorifico delle plastiche stesse (tabella 2.2.3), sarebbe necessario optare per la tecnologia a letto fluido, che nel nostro paese non è molto diffusa. Infatti, il nostro paese, come molti altri paesi europei, presenta impianti prettamente con tecnologia a griglia, più adatti ad accogliere i rifiuti solidi urbani dopo semplice preselezione e senza pretrattamenti onerosi.

| Potere calorifico (MJ/Kg) | Polimeri                    | Combustibili (esempi)                 |
|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 43                        | polietilene (PE)            | olio combustibile, benzina            |
| 44                        | polipropilene (PP)          | olio combustibile, benzina            |
| 40                        | polistirene (PS)            | olio combustibile, benzina            |
| 17                        | polivinilcloruro (PVC)      | carbone, carta, mattonelle di lignite |
| 22                        | polietilentereftalato (PET) | carbone, carta, mattonelle di lignite |
| 29                        | policarbonato (PC)          | carbon fossile                        |

Tabella 2.2.3. Potere calorifico di polimeri comparato con comuni combustibili.

Ad ogni modo la tecnologia a letto fluido risulta estremamente interessante ed il ruolo chiave è giocato dalla fluidodinamica". Infatti, il combustore a letto fluido è costituito da una camera di combustione all'interno della quale viene mantenuto un certo quantitativo di materiale inerte (il "letto"), di solito sabbia, tenuto in sospensione ("fluido") da una corrente ascendente di aria (che funge anche da comburente), immessa attraverso una griglia di distribuzione posta sul fondo. Il movimento del letto di sabbia garantisce un buon contatto comburente-combustibile, oltre a una notevole uniformità di temperatura e di miscelazione, che contribuiscono a garantire una combustione costante e completa. Il letto può essere di tipo bollente o ricircolante (Figura 2.2.4).



Nel primo caso (bubbling fluidized beds, BFB) le bolle di gas coalescono e crescono in volume mentre risalgono la sommità del letto. Nel secondo caso (circulating fluidized beds, CFB) il letto fuoriesce dalla testa e viene separato dai gas. Quest'ultimamodalità permette una maggiore agitazione trasversale ed una minore presenza di incombusti solidi.

Tutti gli impianti di termovalorizzazione producono scorie solide e rifiuti volatili. Questi ultimi possono essere gas o solidi sospesi. Per il loro trattamento i termovalorizzatori sono dotati di idonei sistemi di abbattimento (tabella 2.2.4).



Fig. 2.2.4: combustore a letto fluido bollente (sinistra) e circolante (destra).

| Inquinanti volatili                | Descrizione più specifica   | Tecnica/e di abbattimento   |
|------------------------------------|---|---|
| Polveri                            | Sali, carbonio incombusto, alluminati, silicati, ossidi metallici       | Cicloni, lavatori ad umido, precipitatori elettrostatici, filtri a maniche  |
| Microinquinanti acidi              | Acido cloridrico, acido fluoridrico, ossidi di zolfo                    | Sistemi ad umido (scrubber) o a secco (bicarbonato o calce)   |
| Ossidi di azoto                    | Monossido (NO) e Biossido (NO <sub>2</sub> )                            | Reazione con ammoniaca (o urea) a H <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> (e CO <sub>2</sub> ) catalitica o non catalitica. |
| Metalli pesanti                    | Mercurio, Piombo, Arsenico, Cadmio                                      | Adsorbimento su carboni attivi  |
| Composti aromatici e policlorurati | Idrocarburi policiclici aromatici (IPA); diossine e furani (PCDD, PCDF) | Degradazione termica in camera di post-combustione e adsorbimento su carboni attivi                                   |

Tabella 2.2.4: Inquinanti e sistemi di abbattimento dei termovalorizzatori.

Lo scopo dei trattamenti è quello di immettere in atmosfera flussi gassosi con concentrazione nei limiti di legge. Del resto, gli impianti sono dotati di sistemi di monitoraggio che effettuano analisi in linea per avere un controllo costante delle emissioni.

Altre classificazioni delle tecniche di riciclo:

Un altro tipo di classificazione verte essenzialmente sul tipo di processo e cioè se esso avviene attraverso trasformazione allo stato fuso (riciclo meccanico) con tecniche convenzionali per la lavorazione dei materiali plastici o per via reattiva (riciclo chimico). Il riciclo meccanico è dunque quello più diffuso in quanto comporta la semplice rilavorazione dei materiali post-industriali o post-consumo. Quando possibile, il riciclo meccanico (sia primario che secondario) è generalmente la strada da preferire, in quanto esso consente di recuperare il massimo valore contenuto nel rifiuto. Tuttavia, questa tecnologia non è sempre praticabile in

quanto una serie di fattori, quali ad esempio una eccessiva contaminazione, un elevato scadimento di proprietà meccaniche, una fluttuazione nel tempo delle caratteristiche della plastica da riciclare, una saturazione dei mercati di collocamento dei prodotti di riciclo, ecc., possono di fatto limitarne la reale applicabilità.

Definire cosa si intende esattamente per riciclo chimico non è una cosa ovvia; ogni processo tecnologico che prevede una o più reazioni chimiche controllate può essere incluso tra i processi di riciclo chimico. Una definizione di questo tipo però includerebbe processi che prevedono reazioni a catena di depolimerizzazione a monomero (unzipping), depolimerizzazioni con meccanismo a stadi, ma anche l'impiego di 'chain-extender' per ottenere incrementi di peso molecolare, reazioni di pirolisi ad alta temperatura, miscelazione reattiva, con formazione in sito di copolimeri di varia struttura molecolare, e volendo anche biodegradazione e combustione. Quindi è più adeguato definire processi di riciclo chimico quelli che portano, attraverso processi fattibili ed economici, alla produzione di intermedi chimici (monomeri, oligomeri, altri prodotti reattivi) che abbiano un valore. Questa definizione esclude naturalmente processi di biodegradazione e combustione. Così, anche i processi di pirolisi parziale o totale, che portano a miscele complesse di prodotti di basso valore, non vengono generalmente considerati processi di riciclo chimico. Si riscontra in generale un elevato livello di soggettività nella classificazione dei processi di riciclo che prevedono reazioni chimiche controllate. Vista questa seconda definizione, si osserva una certa sovrapposizione concettuale tra riciclo terziario e chimico, benché il primo abbracci anche le tecniche di pirolisi.

Un'altra classificazione delle tecnologie e dei metodi di riciclo verte sul valore dei prodotti di riciclo rispetto a quelli di partenza. Si parla dunque di riciclo open loop, down-cycling o riciclo a cascata quando le applicazioni finali risultano a più basso valore rispetto a quelle iniziali. Un esempio, considerando nuovamente il PET, è l'uso delle scaglie per produrre fibre per riempimenti. Altri esempi sono quelli di plastiche miste da film post-consumo che vengono utilizzati per produrre oggetti di grossa pezzatura, quali profilati per arredi urbani. Questo tipo di riciclo è molto diffuso nel campo delle materie plastiche, a causa delle numerose problematiche di incompatibilità tra polimeri o materiali diversi.

Quando da un prodotto post-consumo si passa al riciclo mediante riciclo o riuso nello stesso processo si ha che il valore iniziale e finale del prodotto coincidono. Si parla allora di riciclo closed loop. Dalle bottiglie di PET post-consumo in alcuni paesi è possibile ottenere nuove bottiglie di PET. Il processo viene chiamato bottle to bottle.

C'è poi il caso, abbastanza raro nel campo delle materie plastiche, in cui si ottengano dai materiali recuperati altri materiali con prestazioni superiori, e quindi adatti anche per applicazioni a più alto valore. In questo caso si parla di up-cycling. Un esempio è materiale antiurto adatti per lo stampaggio di caschi da montagna fatti con scaglie di bottiglia post-consumo opportunamente additivate, oppure l'auto presentata al salone di Detroit del 2008, fatta con un materiale ottenuto dalle scaglie di bottiglie. È ovvio che il riciclo chimico, per la sua capacità di dare intermedi o reagenti utili è quello che può portare più facilmente ad up-cycling, ma d'altra parte rimangono gli svantaggi legati alle questioni impiantistiche e quindi al costo complessivo dell'operazione di riciclo.

Selezione delle BAT tramite LCA e strategie di mercato:

Il riciclo ha in generale un positivo impatto sull'ambiente in quanto si evita l'uso di risorse non rinnovabili e si prolunga il ciclo di vita del materiale. In particolare, però, qualora uno specifico processo comportasse un elevato dispendio di energia, o impiego di notevoli quantità di acqua e produzione di notevoli quantità di rifiuti, potremmo non avere un bilancio così favorevole. Per stabilire quanto un processo di riciclo migliori l'impatto ambientale è dunque necessario effettuare dei precisi bilanci sul ciclo di vita del materiale, con un metodo denominato Life Cycle Assessment (LCA) (ISO 14040 and ISO 14044). L"LCA è quindi un procedimento oggettivo di valutazione dei carichi energetici e ambientali relativi ad un processo o ad un'attività, effettuato

attraverso l'identificazione dell'energia, dei materiali usati e dei rifiuti rilasciati nell'ambiente. Il metodo prevede 4 differenti steps:

1. Goal and scope definition: nel quale si definisce il processo studiato e, nel caso di studi comparativi, si definiscono processi di riferimento. Si definiscono poi gli indicatori che vogliamo considerare nello studio. Gli indicatori considerati in generale per valutare l'impatto ambientale di un processo sono, ad esempio:

- CED (Cumulative energy demand), un indicatore relativo al consumo energetico
- Consumo di risorse abiotiche
- Riscaldamento globale
- Acidificazione
- Tossicità umana
- Formazione fotochimica di ozono

Si definiscono anche le metodologie di calcolo dei diversi indicatori. Ad esempio, nel caso del calcolo relativo al riscaldamento globale si usa la formula:

$$impatto = \sum_i GWP_i * m_i$$

Nella quale la massa in Kg di gas emessi viene moltiplicata per il fattore GWP (global warming potential) del gas. Ad ogni gas è infatti assegnato un GWP espresso in Kg di CO<sub>2</sub> equivalente. Questo fattore vale dunque 1 per la CO<sub>2</sub> e vale ad esempio 23 per il metano.

- LCI, Life cycle inventory: nella fase di LCI devono essere raccolti i dati necessari ad effettuare i calcoli necessari per la valutazione di impatto secondo i criteri e le metodologie definite al punto 1.
- LCIA, Life Cycle Impact assessment: in questa fase: nella fase LCIA si effettuano i calcoli necessari.
- Life Cycle interpretation: nella fase di interpretazione si sintetizzano i dati ottenuti estrapolando le indicazioni sull'impatto e quindi le indicazioni relative alle migliori tecnologie disponibili (BAT).

Questo tipo di studio è stato effettuato da Lucia Rigamonti e Mario Grosso nel libro "Riciclo dei rifiuti" nel quale, per tutti i materiali utilizzati negli imballaggi (metalli, vetro, carta, legno e plastica) è stato effettuato uno specifico studio LCA per stabilire se il riciclo è conveniente dal punto di vista ambientale. Perché questo si verifichi dal confronto fra processi primari e secondari devono risultare indicatori che siano ambientalmente ed energeticamente convenienti.

Effetto della presenza di polimeri diversi ed impurezze:

Dal momento che in molti settori applicativi sono utilizzati polimeri aventi diversa struttura, anche in seguito ad operazioni di selezione si può verificare, in funzione dell'accuratezza dei metodi prescelti, significativa presenza di un materiale polimerico in un altro. Qualora si proceda tramite riciclo meccanico, se la temperatura di lavorazione permette la fusione di tutti i polimeri presenti si ha la produzione di una miscela (blend). Abbiamo già evidenziato che per questioni termodinamiche generalmente i polimeri sono poco solubili o del tutto insolubili gli uni negli altri. Si possono quindi sviluppare sistemi polifasici in cui la componente polimerica principale fa da matrice e le componenti minori risultano disperse.

Nel caso in cui si verifichi che le componenti polimeriche siano presenti in quantità simili, quando cioè nel caso di miscela bifasica, siamo ad una composizione che si approssima al 50% dei due componenti, si può avere un materiale polimerico a morfologia bi-continua.

Nella Figura 2.2.5 si mostrano le micrografie ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM) di una miscela binaria 1/2 a morfologia dispersa (A) ed a morfologia bi-continua (B).

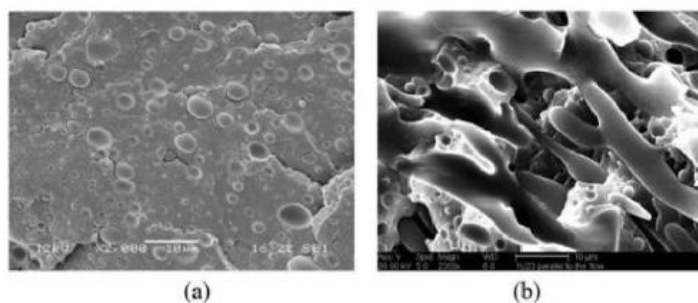


Fig. 2.2.5: Esempio di morfologia dispersa (a) e bi-continua (b).

Se si riporta la percentuale di continuità in funzione della composizione di una miscela binaria  $\frac{1}{2}$  (costituita dal polimero 1 e dal polimero 2) si ottiene l'andamento riportato in Figura 2.2.6. Nel grafico si evidenzia che per alcuni intervalli di composizione un polimero può essere presente sia come disperso che come continuo. La composizione al di sopra della quale il componente 2 inizia ad essere presente sia come fase dispersa che, come continua, viene denominata soglia di percolazione del componente 2 nel componente 1.

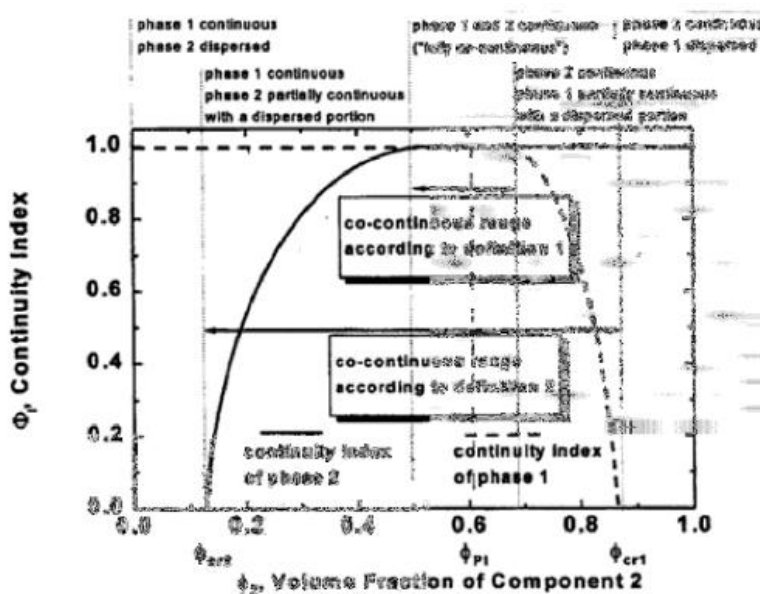


Fig. 2.2.6: Indice di continuità in funzione della composizione di una miscela polimero 1/ polimero2.

Se tra la matrice e la fase dispersa c'è scarsa adesione le miscele vengono definite incompatibili, se invece, sebbene il materiale risulti polifasico, c'è una buona adesione tra matrice e fase dispersa e quest'ultima tende a disperdersi molto finemente, tanto che le proprietà meccaniche del materiale sono modulabili. La miscela si definisce compatibile.

Si ha generalmente un sistema compatibile quando la struttura dei polimeri che costituiscono la miscela è simile. Le miscele di poliolefine rispondono molto spesso a questo caso. Del resto, miscele di polietilene ad alta densità e polipropilene sono spesso raccolte e riciclate meccanicamente senza ulteriori separazioni, grazie a questa buona compatibilità. Anche miscele di poliesteri possono essere compatibili. È stato verificato tuttavia che il poli (acido lattico) (PLA) può essere presente in quantità limitate (1% in peso) nel PET senza pregiudicare la stampaggio ad iniezione di oggetti (ad esempio preforme) e successivo soffiaggio. Questo aspetto è importante nel recupero e riciclo delle bottiglie in PET, in quanto bottiglie in PLA potrebbero essere presenti in questo tipo di materiale.

Non sono invece compatibili il polietilene ed il PET. I tappi in HDPE e le bottiglie post-consumo dell'acqua minerale vengono separate proprio a causa di questa incompatibilità. L'incompatibilità è quindi le

caratteristiche morfologiche tipiche delle miscele incompatibili sono tipiche di materiali aventi scarse proprietà meccaniche. La presenza di scarsa adesione tra le fasi fa sì che le superfici che le delimitino risultino delle difettosità durante la sollecitazione meccanica del materiale. Si comportano da punti di concentrazione degli stress in corrispondenza dei quali si origina la rottura del materiale.

Un altro problema derivante dalla presenza di diversi polimeri è quella legata alla presenza di plastiche che, durante il riciclo meccanico, non fondono perché hanno temperatura di lavorazione superiore rispetto a quella del materiale plastico raccolto o perché sono reticolate. Un esempio può essere fornito da residui di PET presenti nelle poliolefine da imballaggi. Se le poliolefine recuperate sono estruse a temperature inferiori a 250°C il PET presente non fonde e dunque le scaglie presenti rimangono tal quali e costituiscono dei difetti del materiale la cui dimensione dipende essenzialmente dalle operazioni di macinazione subite prima dell'estrusione, ma sono comunque di dimensioni tali da compromettere il comportamento tensile e all'urto del materiale.

Materiali estranei, quali cellulosa, legno, metalli o vetro, costituiscono spesso impurezze di materiali plastici recuperati e sottoposti ad operazioni di lavaggio non efficaci. Se tali impurezze sono presenti nel materiale recuperato e macinato, anche dopo lavorazione nel fuso del materiale plastico permangono come discontinuità di dimensioni micrometriche. Tali impurezze sono quindi alla base del comportamento fragile di molti materiali post-consumo.

Nel caso degli imballaggi la cellulosa delle etichette adesive, talvolta difficile da rimuovere anche con il lavaggio, può rimanere nel materiale plastico macinato e, dopo lavorazione nel fuso, costituire una impurezza micrometrica. Anche polvere o terra possono dare origine a questo problema. In Figura 2.2.7 si riporta un'immagine ottenuta allo stereo-microscopio di alcuni granuli ottenuti da una frazione residuale non purificata di poliolefine post-consumo da imballaggi, trasformata in granuli tramite estrusione. Sono visibili impurezze di dimensioni di decine di micrometri. L'analisi elementare effettuata con SEM permette di identificare facilmente il vetro e l'alluminio.

Le proprietà di miscele polimeriche o di sistemi polifasici contenenti impurezze possono essere notevolmente migliorate utilizzando degli agenti compatibilizzanti, che permettono di migliorare l'adesione interfacciale.

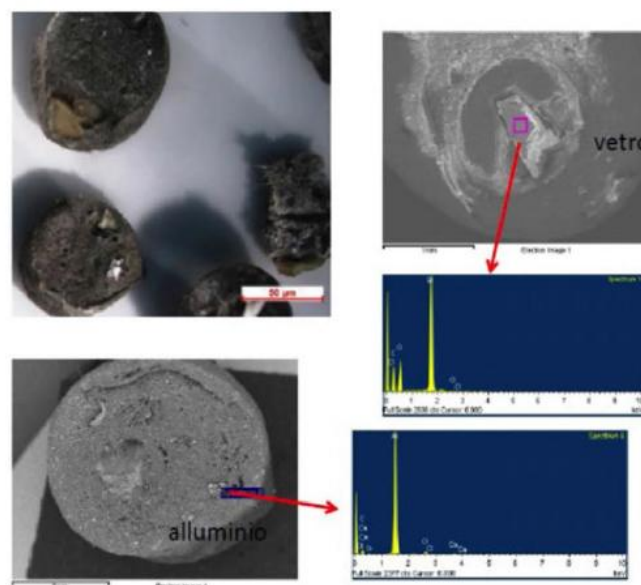


Fig. 2.2.7: Analisi con stereomicroscopio, SEM e microanalisi delle impurezze con tenute in alcuni granuli ottenuti per scopo di ricerca da poliolefine post-consumo non purificate.



Fig. 2.2.8: Suola in TPU con 50% del materiale riciclato usando il riciclo primario e secondario.

### 2.2.2 Polimeri Bio-Based:

#### Introduzione:

I progressi nei combustibili e nei polimeri a base di petrolio hanno portato numerosi benefici all'umanità. Le plastiche derivate dal petrolio possono essere sia usa e getta che altamente durevoli, a seconda della loro composizione e delle specifiche applicazioni. Tuttavia, le risorse petrolifere sono finite e i prezzi probabilmente continueranno a salire in futuro. Inoltre, il riscaldamento globale, causato in parte dall'anidride carbonica rilasciata dal processo di combustione dei combustibili fossili, è diventato un problema sempre più rilevante, e lo smaltimento di oggetti realizzati con plastiche derivate dal petrolio, come posate da fast-food, contenitori per imballaggi e sacchetti della spazzatura, crea anch'esso un problema ambientale. I solventi e le sostanze chimiche a base di petrolio o sintetiche contribuiscono anche al peggioramento della qualità dell'aria. È necessario trovare nuove strade per garantire uno sviluppo sostenibile a livello mondiale. I biomateriali rinnovabili che possono essere utilizzati sia per la bioenergia che per i bioprodotto rappresentano una possibile alternativa ai prodotti derivati dal petrolio e a quelli sintetici.

L'agricoltura offre una vasta gamma di materie prime, inclusi prodotti forestali, vegetali/colture, animali da fattoria e marini, che hanno molti usi. I materiali di origine vegetale sono stati tradizionalmente utilizzati per l'alimentazione umana e animale e stanno trovando un utilizzo crescente nei settori farmaceutico e nutraceutico. L'uso industriale delle materie prime agricole per combustibili e prodotti di consumo è iniziato negli anni '20, ma è stato presto sostituito da prodotti chimici derivati dal petrolio dopo la Seconda Guerra Mondiale a causa del basso costo e della durata dei petrolchimici. Questo paragrafo si concentra sui polimeri di origine biologica derivati da risorse rinnovabili di origine vegetale, sul loro potenziale di mercato e sulla sostenibilità dell'industria agricola del futuro.

I tre principali polimeri di origine vegetale sono proteine, oli e carboidrati. L'amido e la cellulosa, anche chiamati polisaccaridi, sono i principali polimeri naturali appartenenti alla grande famiglia dei carboidrati. Anche le fibre agricole fanno parte della famiglia dei carboidrati. Le fibre naturali come lino, canapa, paglia, kenaf, juta e cellulosa sono composte principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina, ma sono solitamente elencate come materiali quando utilizzate come fibre nei compositi.

Mais, soia, grano e sorgo sono le quattro principali colture coltivate negli Stati Uniti, con una produzione totale annua di circa 400 milioni di tonnellate metriche (800 miliardi di libbre) nell'anno 2000. Ogni anno, il 10-15% di questi cereali viene utilizzato per alimenti, il 40-50% per mangimi e il resto potrebbe essere destinato a vari usi industriali. In base alle statistiche del Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti, il totale delle terre destinate alle colture è di circa 455 milioni di acri, ovvero circa il 20% del totale delle terre utilizzabili. Includendo altre colture, come riso, orzo, arachidi e colza, gli Stati Uniti hanno il potenziale di produrre circa

550 milioni di tonnellate metriche di cereali e legumi. Almeno 150 milioni di tonnellate metriche di cereali e legumi sono disponibili per usi industriali non alimentari. In generale, i semi rappresentano circa il 45-52% della massa secca di una pianta. Ciò significa che esiste il potenziale per produrre circa 400 milioni di tonnellate metriche di biomassa a base di zuccheri cellulosici (residui di fibre agricole) ogni anno solo negli Stati Uniti, basandosi sulla produzione totale di mais, soia, grano e sorgo. Includendo altre colture, piante e prodotti forestali, la produzione annua totale di biomassa a base di zuccheri cellulosici negli Stati Uniti potrebbe essere di circa 800 milioni di tonnellate secche.

### Biopolimeri:

I biopolimeri possono essere materiali di origine naturale: la maggior parte dei materiali formati in natura durante i cicli vitali delle piante verdi, degli animali, dei batteri e dei funghi sono polimeri o composti a matrice polimerica. Ad esempio, tutte le proteine sono copolimeri specifici con disposizioni regolari di diversi tipi di  $\alpha$ -amminoacidi. Questa sintesi naturale è un processo estremamente complesso che coinvolge molti tipi diversi di enzimi e non è ancora praticabile come via completa di produzione per i polimeri di uso comune.

I biopolimeri includono polisaccaridi come la cellulosa, l'amido, i polimeri di carboidrati prodotti da batteri e funghi, e biopolimeri a base di proteine animali come la lana, la seta, la gelatina e il collagene: i biopolimeri, in particolare quelli fibrosi, sono stati utilizzati dall'uomo fin dai primi giorni della civiltà.

Più recentemente, sono stati sviluppati biopolimeri sintetici, principalmente in risposta all'incertezza percepita nella continua disponibilità di materie prime fossili a partire dalla crisi petrolifera degli anni '70, più recentemente, alla necessità di una via di smaltimento responsabile dal punto di vista ambientale che non comporti l'incenerimento o l'interramento. Per questo motivo, l'industria dei polimeri ha iniziato a cercare fonti alternative di materie prime e ha optato per percorsi biologici nella produzione di polimeri, nella convinzione che ciò li avrebbe protetti da future crisi di approvvigionamento di materie prime. Va notato che in alcuni casi ciò ha comportato il ritorno a materiali di origine biologica già noti, piuttosto che una ricerca rivoluzionaria: la resina caseinica a base di latte è stata utilizzata come adesivo o legante per pigmenti per secoli.

Un esempio di materiale innovativo è il programma avviato dalla Imperial Chemical Industries (ICI), poi proseguito da Monsanto, che ha portato alla produzione di un polimero termoplastico biodegradabile chiamato 'Biopol', realizzato coltivando microrganismi su zucchero (saccarosio).

### Polimeri Biodisintegrabili o Biodeteriorabili:

La prima generazione di polimeri progettati per avere un basso impatto ambientale sono i polimeri Biodisintegrabili o biodeteriorabili. Un esempio di tale materiale è una miscela di polietilene (PE) con il 6% di amido: quando esposto a condizioni di compostaggio, l'amido viene consumato dai microrganismi e l'articolo si disintegra, ma il 94% del PE rimane intatto. Yoon e i suoi collaboratori hanno preparato miscele fotodegradabili di PE e amido per creare polietileni che si disintegrano dopo una certa quantità di esposizione alla luce UV. Va tuttavia notato che, secondo i dati del 1998 di Frost e Sullivan, questi materiali più vecchi hanno ottenuto una significativa penetrazione del mercato e rappresentano, in termini di materie prime, il 74% del mercato europeo dei materiali biodegradabili. Tuttavia, questi materiali non risolvono i problemi fondamentali legati allo smaltimento a fine vita e all'uso di materie prime non rinnovabili. Si prevede quindi che, sotto la pressione delle varie normative sul fine vita, la quota di mercato di questi materiali diminuirà.

### Biodegradabilità:

La terminologia specifica per i biopolimeri e lo smaltimento a fine vita, offerta da varie autorità di standard europee e americane, è stata esaminata da Riggle, il quale adotta la definizione di biodegradabilità preferita dal Degradable Polymers Council della Society of the Plastics Industry. Secondo questa definizione, affinché gli articoli possano essere dichiarati biodegradabili e compostabili, devono soddisfare i test ASTM che

dimostrano la "conversione in anidride carbonica al 60% per un singolo polimero e al 90% per altri materiali in 180 giorni o meno, e non devono lasciare più del 10% del peso originale su uno schermo di 3/8 di pollice dopo 12 settimane (84 giorni)."

Albertsson e Karlsson discutono a lungo la morfologia e la chimica dei polimeri e dei biopolimeri, nonché l'effetto sulla biodegradazione, elencando i seguenti tipi di polimeri come quelli con una degradazione ambientale migliorata:

- Polimeri direttamente biodegradabili
- Polimeri auto ossidabili che poi si biodegradano
- Polimeri idrosolubili
- Nuove forme di polimeri naturali
- Polimeri fotodegradabili

Sono i primi quattro tipi di questa lista quelli più significativi ai fini di questa recensione.

Impatto ambientale:

Si può sostenere che, sin dall'introduzione popolare dei polimeri, la sfida tecnica sia stata quella di garantire una sufficiente stabilità e durata ambientale degli articoli in plastica. L'industria ha raggiunto un livello soddisfacente di stabilità ambientale, giusto in tempo per essere criticata a causa di essa, poiché i polimeri altamente stabili risultavano difficili da smaltire. Kitch osserva che le discariche saranno chiuse in Corea entro il 2005, in Nuova Zelanda entro il 2010 e in Germania entro il 2030. Inoltre, il recupero energetico o l'incenerimento sono impopolari tra il pubblico a causa della percezione dei polimeri combustibili come una fonte principale di inquinamento da diossine, e altrettanto impopolari tra gli operatori dei siti a causa degli elevati costi operativi dovuti alla separazione dei rifiuti e degli alti costi di capitale per i nuovi o aggiornati impianti di incenerimento "puliti".

I biopolimeri hanno il potenziale di evitare sia i problemi di smaltimento a fine vita, sia i problemi futuri associati alla scarsità delle materie prime di origine fossile. Il basso impatto ambientale dei biopolimeri può essere osservato sia alla fine che all'inizio del ciclo di vita del prodotto. Nel caso ideale, un biopolimero dovrebbe essere realizzato con materiali derivanti dalla biomassa (di origine non fossile). Al termine del suo ciclo di vita, il biopolimero dovrebbe essere biodegradabile e biodegradabile, ovvero in grado di essere consumato dai microrganismi e restituito al suolo, per ricominciare il processo dall'inizio.

Durante la sua vita, un articolo in biopolimero sequestra CO<sub>2</sub> atmosferica tramite le materie prime vegetali o animali, e alla fine della vita del prodotto, viene compostato, fornendo le materie prime per la prossima generazione di materiali. I vantaggi dei materiali di origine naturale rispetto ai polimeri convenzionali possono includere i seguenti:

- Origine non fossile delle materie prime
- Sequestro di CO<sub>2</sub> atmosferica
- Durata utile equivalente ai polimeri di origine fossile (le condizioni richieste per la biodegradazione sono molto specifiche)
- Nessuna necessità di un'infrastruttura di recupero e separazione complessa e costosa per il riciclo.



## Sintesi dei Biopolimeri:

Esistono due tipi di processi di sintesi dei polimeri: quelli che avvengono naturalmente e i polimeri sintetici creati dall'uomo, esempi di entrambi verranno discussi in questa sezione. Un polimero naturale è una macromolecola presente in un organismo vivente, formata dall'unione di diverse molecole più piccole, come avviene nella formazione delle proteine dagli amminoacidi o nella sintesi del DNA dai nucleotidi. La sintesi dei polimeri naturali coinvolge reazioni di polimerizzazione a crescita catena catalizzate da enzimi, utilizzando monomeri attivati che tipicamente si formano all'interno delle cellule attraverso un complesso processo metabolico.

I biopolimeri che si verificano naturalmente includono i carboidrati, le proteine e gli oli e grassi (lipidi). Nella categoria dei biopolimeri rientrano anche i carboidrati derivati chimicamente, così come i poliesteri biodegradabili derivati da batteri e funghi, come l'acido polilattico (PLA). La gamma dei materiali è illustrata nella Figura 2.2.9.

I polisaccaridi animali includono l'ialuronato del tessuto connettivo, i solfati di condroitina, il solfato di dermatan e il solfato di cheratan. Un'ampia varietà di microrganismi produce polisaccaridi. I materiali di origine fossile non verranno trattati in questa sezione.

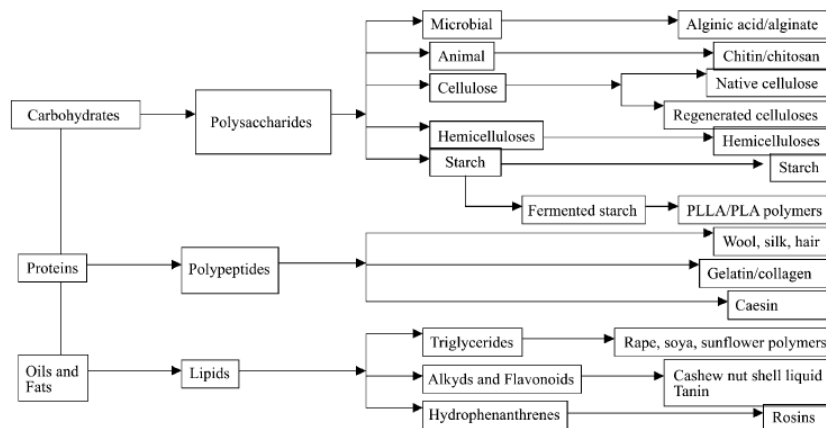


Fig. 2.2.9: Classificazione dei biopolimeri naturali.

## Cellulosa:

La cellulosa è un polisaccaride strutturale onnipresente nel regno vegetale ed è uno dei polimeri cristallini naturali più comuni. Solitamente si presenta in forma fibrosa e funge da rinforzo per la lignina amorfa e le emicellulose, contribuendo a formare una struttura legnosa composita. La struttura primaria della cellulosa è essenzialmente una sequenza lineare regolare non ramificata di  $\beta$ -D-glucosio collegato in posizione 1 $\rightarrow$ 4, come mostrato nella Figura 2.2.10. Le catene vicine possono formare legami idrogeno, portando alla formazione di microfibrille.

La cellulosa è il biopolimero più abbondante e rinnovabile, costituendo circa il 40% di tutta la materia organica.

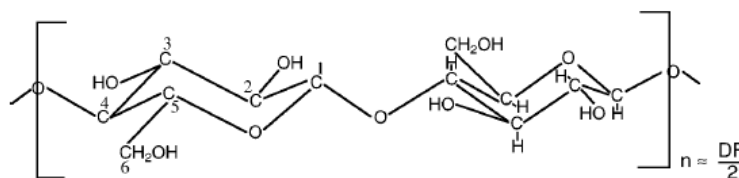


Fig. 2.2.10: Diagramma schematico della cellulosa (DP è il grado di polimerizzazione).

Esempi di prodotti a base di cellulosa ottenuti sotto forma di fibre includono il cotone. Si trova anche in forma di fibre di fusto e foglia, come nei fasci di fibre di canapa, lino, juta, sisal e henequén. Un'altra fonte di fibre

di cellulosa è il legno. Talvolta la cellulosa viene degradata (depolimerizzata) per produrre cellulosa rigenerata. Questo processo prevede l'immersione della cellulosa in una soluzione di idrossido di sodio, seguita da una reazione con il solfuro di carbonio per ottenere xantato di sodio (Figura 2.2.11). Lo xantato di cellulosa sodica viene poi immerso in un bagno di coagulazione acquoso contenente acido solforico e solfati di sodio e zinco, anche se si utilizzano anche altri sali come i bicarbonati. Il solfuro di carbonio viene eliminato, producendo cellulosa rigenerata con una lunghezza della catena di polimerizzazione di circa 600 unità. I prodotti ottenuti da questo processo sono sotto forma di fibre di rayon viscosa o film di cellophane.

Lo sviluppo dei termoplastici a base di cellulosa e suoi derivati risale al XIX secolo, quando i lavori di Braconnot e Schönbein sulla preparazione del nitrato di cellulosa furono seguiti dall'introduzione della canfora come plastificante, ottenendo così il nitrato di cellulosa termoplastico. Questo primo polimero a base di cellulosa, che poteva essere prodotto solo modellando in film, fu seguito dall'acetato di cellulosa stampabile a iniezione. La produzione di acetato di cellulosa prevede la depolimerizzazione della molecola di cellulosa seguita dall'acetilazione, tentata per la prima volta da Schutzenberger nel 1865. Tuttavia, la reazione risultava instabile, e i successivi tentativi utilizzarono acido acetico e anidride acetica per produrre triacetato, comunemente usato per i filtri delle sigarette. Nei primi anni del 1900 fu prodotto un polimero di diacetato in cui due gruppi idrossilici per anello venivano acetilati, lasciando un gruppo idrossilico per i legami a idrogeno. Controllando la sostituzione dei gruppi idrossilici con gruppi acetilici, almeno il 74% e non più del 92% dei gruppi idrossilici vengono acetilati. La disponibilità di un gruppo idrossilico potrebbe essere di grande utilità per lo sviluppo di materiali compositi utilizzando matrici di resine polari come le epossidiche e le fenoliche. Il diacetato viene prodotto in un processo in due fasi: l'acetilazione con anidride acetica contenente un catalizzatore di acido solforico produce il triacetato, seguito da un'idrolisi parziale controllata con acido solforico diluito che porta al diacetato (Figura 2.2.12).

Lo sviluppo del diacetato di cellulosa fu sfruttato per la produzione di aerei ricoperti di "tela" trattata con doppiature, usati sin dall'inizio dell'aviazione. Ciò è dovuto al fatto che il diacetato di cellulosa si dissolve in acetone, e questa caratteristica consente di rafforzare la tela: spruzzando acetone sulle ali di tela e lasciando evaporare il solvente, si forma una struttura composita forte. Il diacetato di cellulosa divenne il principale materiale per lo stampaggio a iniezione termoplastico all'inizio del XX secolo, e viene ancora utilizzato per oggetti come pettini di plastica e spazzolini da denti.

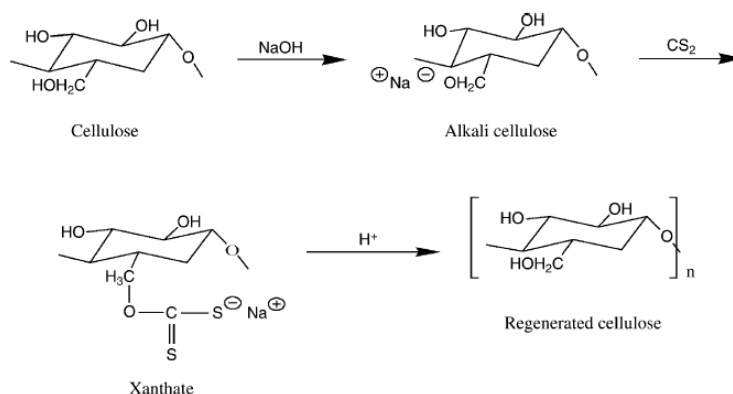


Fig. 2.2.11: conversione della cellulosa in cellulosa rigenerata (viscosa) utilizzando soda caustica.

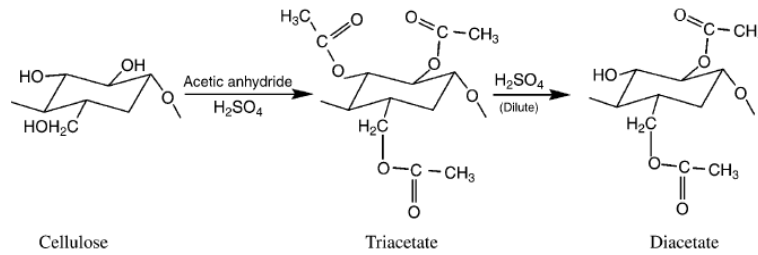


Fig. 2.2.12: conversione della cellulosa in cellulosa rigenerata (triacetato e diacetato) utilizzando anidride acetica in ambiente acido solforico.

### Amido:

L'amido è una particolare forma di carboidrato ed è un biopolimero di unità di anidroglicosio legate da legami  $\alpha \rightarrow 4$ . È uno dei polimeri biodegradabili naturalmente più abbondanti, composto principalmente da due polisaccaridi, ossia l'amilosio (peso molecolare fino a 2.000.000) e l'amilopectina (100-400.000.000). L'amilosio è un  $\alpha$ -D-glucano lineare legato in modo 1 $\rightarrow$ 4 (Figura 2.2.13) che si presenta in forma cristallina nei granuli di amido, mentre l'amilopectina è un polimero  $\alpha$ -1,6-branched  $\alpha$ -1,4 glucano (Figura 2.2.14). Le molecole di amilosio e amilopectina sono disposte in modo ordinato all'interno del granulo di amido, il che conferisce cristallinità al granulo. I granuli di amido presentano proprietà idrofile e una forte associazione intermolecolare tramite legami idrogeno, dovuta ai gruppi idrossilici sulla superficie del granulo. Questa forte associazione da legame idrogeno e cristallizzazione porta a una scarsa lavorabilità termica, poiché la temperatura di fusione è superiore alla temperatura di decomposizione termica e la degradazione inizia prima della fusione termica. L'idrofilicità e la sensibilità termica rendono la molecola di amido inadeguata per applicazioni termoplastiche. L'amido può essere utilizzato da solo o combinato con polimeri sintetici in quantità superiori al 50%.

Si ritiene che l'amido non sia un vero polimero termoplastico, ma in presenza di plastificanti come acqua, glicerina e a temperature più elevate (90-180 °C) e sotto sforzo si fonde e fluisce facilmente. L'amido "termoplastico" presenta due principali svantaggi rispetto alla maggior parte delle plastiche attualmente in uso. È solubile in acqua e quindi presenta scarsa stabilità ambientale, ha scarse proprietà meccaniche e lavorabilità. Per migliorare alcune di queste proprietà sono state considerate varie modifiche fisiche e chimiche della molecola di amido, inclusi la miscelazione, la derivazione chimica e la copolimerizzazione per innesto. La sua resistenza all'acqua può essere migliorata mescolandolo con determinati polimeri sintetici e aggiungendo agenti di reticolazione come sali di calcio e zirconio e lignina. Alcuni dei primi lavori in questo senso hanno coinvolto la sintesi di copolimeri per innesto come amido-g-polimetilacrilato e amido-g-polistirene. Il processo comporta la generazione di radicali liberi sull'amido e la reazione di questi radicali liberi con i rispettivi monomeri vinilici. I copolimeri a base di amido ottenuti potrebbero essere stampati a iniezione o estrusi in film con proprietà simili al polietilene a bassa densità. Tuttavia, questi copolimeri con ramificazioni di polimeri vinilici hanno anche una biodegradabilità limitata a causa della presenza di queste unità ramificate non degradabili. Carvalho e collaboratori riportano che la prima plastica a base di amido sul mercato era il polietilene miscelato con amido. Questo era solo biodegradabile e non completamente biodegradabile entro un periodo di tempo limitato. I dati mostrano che solo l'amido superficiale si è biodegradato, lasciando indietro polietilene resistente. In stato granulare, è stato utilizzato come riempitivo per poliolefine e come componente in miscele di polimeri sintetici. La maggior parte dei copolimeri a base di amido è stata realizzata con l'idea che potessero essere compostati. Aziende come Novamont, Novon International e National Starch and Chemical commercializzano una gamma di bioplastiche commerciali basate su amido termoplastico destrutturato. Questo amido è utilizzato come sostituto dei pellet di polistirene espanso nei materiali da imballaggio.

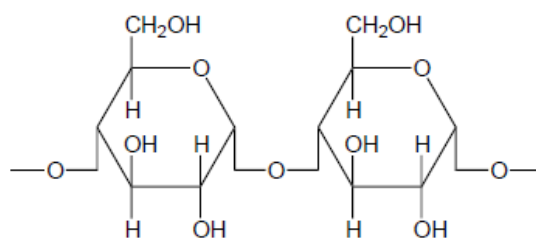


Fig. 2.2.13: Amiloio lineare  $\alpha$ -1,4-glucano (da 200 a 2000 unità di anidroglucosio).

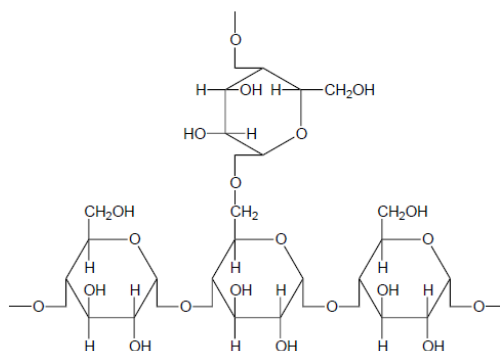


Fig. 2.2.14: Polimero ramificato – amilopectina ( $\alpha$ -1,4-glucano con ramificazioni legate da legami 1,6-glicosidici contenenti 20-30 unità di anidroglucosio).

La modifica dei gruppi idrossilici dell'amido tramite esterificazione per formare esteri di amido con un grado di sostituzione appropriato di 1,5-3 conferisce termoplasticità e resistenza all'acqua. L'amido non modificato non presenta transizioni termiche, ad eccezione dell'inizio della degradazione termica intorno ai 260 °C. L'acetato di amido con un grado di sostituzione di 1,5 mostra una temperatura di transizione vitrea netta a 155 °C, mentre il propionato di amido dello stesso grado di sostituzione presenterebbe una transizione vitrea di 128 °C. I plastificanti come l'acetato di glicerolo triacetato e il succinato di dietile sono completamente miscibili con gli esteri di amido (Figura 2.2.15) e possono essere utilizzati per migliorare il processo produttivo. La resistenza all'acqua degli esteri di amido è notevolmente migliorata rispetto all'amido non modificato. La resina di estere di amido rinforzata con fibre vegetali ha dimostrato di possedere proprietà meccaniche comparabili a quelle del polistirene per uso generale. Un copolimero casuale di amido esterificato mono, di e tri-sostituito è mostrato nella Figura 2.2.16. Le plastiche biodegradabili basate su esteri di amido (Figura 2.2.16) e miscele di amido con poliesteri alifatici sono disponibili commercialmente. Esteri di amido opportunamente formulati, con plastificanti e altri additivi, forniscono composizioni di resina che possono essere utilizzate per produrre articoli stampati a iniezione e per la laminazione diretta su substrati come la carta Kraft. Gli acetati di amido fino a un grado di sostituzione di circa 2,5 subiscono una biodegradazione completa e rapida. Ad esempio, circa il 70% del carbonio presente negli acetati di amido triacetati può essere convertito in anidride carbonica a 58 °C in 45 giorni.

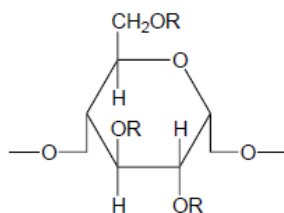


Fig. 2.2.15: Tri estere dell'amido (R rappresenta  $-\text{COOCH}_3$  e  $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  n=2-18).

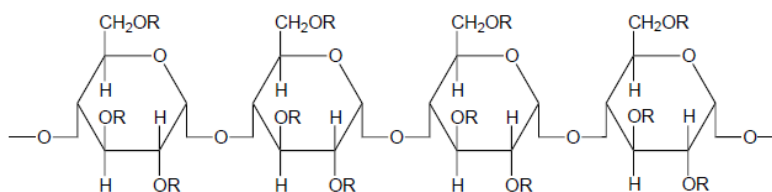


Fig. 2.2.16: copolimero casuale di estere dell'amido mono-, di- e tri-sostituito.

## Emicellulosa:

L'emicellulosa è il secondo polisaccaride più abbondante dopo la cellulosa, costituendo un quarto a un terzo della maggior parte dei materiali vegetali, e negli ultimi venti anni le emicellulose sono state utilizzate come materia prima per la produzione di zuccheri. Le emicellulose sono per lo più eteropolisaccaridi classificati in base ai residui zuccherini presenti, ossia xilani, manni, arabinani e galattani, e possono essere polimeri lineari o ramificati. Il  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4-D-xilano è l'emicellulosa più abbondante (Figura 2.2.17), costituito da residui di  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4-legati D-xilopiranosil, che formano la struttura lineare del polimero.

Le emicellulose non sono presenti nella parete cellulare come fasci distinti, come nel caso dell' $\alpha$ -cellulosa (cellulosa pura), ma appaiono invece come molecole individuali. Le emicellulose sono più strettamente associate alla lignina rispetto alla cellulosa e si trovano in uno stato amorfo. Lo stato amorfo delle emicellulose è evidentemente dovuto alla presenza di molti gruppi laterali, che impediscono la stretta associazione tra molecole necessaria per la formazione di regioni cristalline.

Polimeri idrofobici sono stati sintetizzati utilizzando emicellulose tramite eterificazione o esterificazione dei gruppi idrossilici. Fredon e collaboratori hanno estratto emicellulose dalla crusca di mais attraverso un processo di apertura del ciclo sintetizzato seguito da legami con la laurilamina e il cianoboridrato, entrambi i passaggi sono stati effettuati in acqua per produrre un polimero. Il polimero è stato estruso in un film che mostrava caratteristiche idrofobiche.

Questo monomero, emicellulosa estratta tramite apertura del ciclo, è facilmente purificato mediante distillazione sotto vuoto. La polimerizzazione per apertura del ciclo del dimero avviene sotto calore, senza la necessità di un solvente. Controllando la purezza del dimero, è possibile produrre un'ampia gamma di pesi molecolari del polimero.

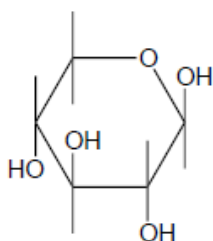


Fig. 2.2.17:  $\beta$ -D-Xylopyranose (xylose).

## Lignina:

La lignina è un polimero aromatico amorfo tridimensionale composto da unità di oxyfenilpropano. Per massa, la lignina rappresenta circa un terzo della parete cellulare del legno. Essa deriva dalla polimerizzazione casuale a radicali liberi di tre alcoli cinnamiliici sostituiti: *p*-cumarilico, coniferilico e sinapilico (Figura 2.2.18). Le proporzioni di questi blocchi di costruzione variano a seconda della fonte.

La lignina si polimerizza attraverso un processo a radicali liberi per produrre una rete tridimensionale casuale, un esempio è mostrato nella Figura 2.2.19.

Diverse gruppi nella lignina formano monomeri e reagiranno ulteriormente. Alcuni estenderanno semplicemente la catena polimerica, mentre altri formeranno legami incrociati. Il monomero, contrassegnato con A (Figura 2.2.19), ha tre dei suoi gruppi funzionali legati ad altri monomeri, quindi sta iniziando un ramo o un legame incrociato. Le grandi molecole di lignina occupano tre dimensioni e sono fortemente reticolate.

A volte la lignina viene isolata come una polvere marrone, ma più spesso è una miscela appiccicosa di lignine con una vasta gamma di pesi molecolari. La lignina resiste all'attacco della maggior parte dei microrganismi e i processi anaerobici tendono a non attaccare gli anelli aromatici. La degradazione aerobica della lignina è lenta e può richiedere diversi anni. La lignina, insieme alla emicellulosa, è un materiale di legante che conferisce flessibilità alle fibre di cellulosa presenti nelle piante. A differenza dei carboidrati, la lignina è idrofoba e ha una temperatura di transizione vetrosa compresa tra 140 e 177 °C.

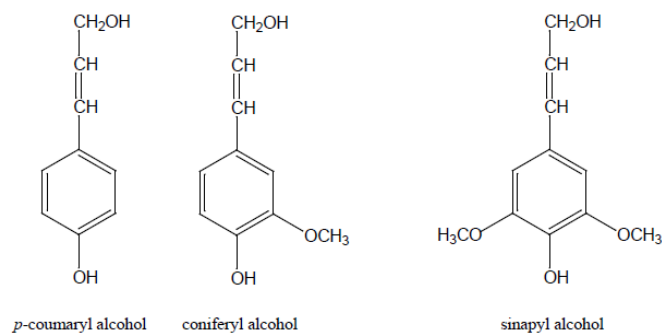


Fig. 2.2.18: I tre alcoli cinnamiliici nella lignina.

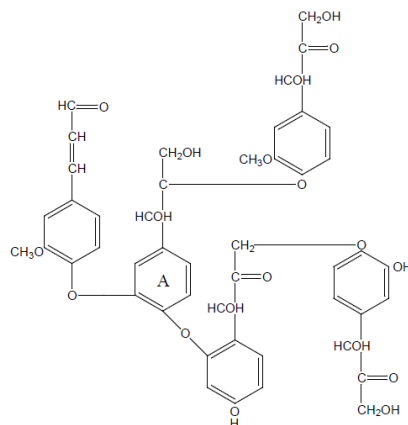


Fig. 2.2.19: Polimero lignina.

## Piante di proteine:

Le proteine vegetali sono polimeri di amminoacidi derivati principalmente dai semi oleosi (ad es. soia) e dai cereali (ad es. grano e mais), e vengono generalmente prodotte come sottoprodotti della lavorazione di oli e amidi. La potenziale produzione di proteine negli Stati Uniti è di circa 120 miliardi di libbre di farina di soia contenente circa il 50% di proteine, circa 20 miliardi di libbre di glutine di grano contenente circa il 70% di proteine e circa 40 miliardi di libbre di glutine di mais contenente circa il 65% di proteine. Di queste proteine del mais, circa il 30% è una proteina funzionale chiamata zeina del mais. Le proteine vegetali sono ampiamente utilizzate come ingredienti principali per alimenti, mangimi, prodotti farmaceutici, nutraceutici, rivestimenti per carta, dimensionamento per tessuti e, sempre più spesso, adesivi.

Le proteine vegetali sono macromolecole complesse che contengono un certo numero di monomeri di amminoacidi chimicamente legati, i quali insieme formano catene polipeptidiche, costituendo la struttura primaria. I modelli a elica e a foglio delle catene polipeptidiche sono chiamati strutture secondarie. Un certo numero di catene laterali è collegato ai monomeri di amminoacidi. Queste catene laterali e i gruppi associati interagiscono tra loro, principalmente attraverso legami a idrogeno e ponti disolfuro, per formare strutture terziarie o quaternarie. Queste proteine hanno spesso grandi pesi molecolari, nell'intervallo di 100.000-600.000 Dalton (Da) (Dalton = grammi per mole), il che le rende adatte per polimeri e adesivi.

Le proteine possono essere modificate mediante metodi fisici, chimici ed enzimatici. La modifica comporta cambiamenti strutturali o conformazionali rispetto alla struttura nativa, senza alterare la sequenza degli amminoacidi. Le modifiche che alterano la struttura secondaria, terziaria o quaternaria di una molecola proteica sono denominate modifiche di denaturazione. Durante la denaturazione, la struttura compatta della proteina si svolge, accompagnata dalla rottura e riformazione delle interazioni intermolecolari e intramolecolari.

I metodi di modifica fisica coinvolgono principalmente trattamenti termici e a pressione. Il calore fornisce alla proteina energia termica sufficiente per rompere le interazioni idrofobiche e dissociare le subunità. La dissociazione e il conseguente svolgimento espongono i gruppi idrofobici, precedentemente chiusi nelle aree di contatto tra le subunità o all'interno delle molecole piegate. Ad esempio, la proteina della soia si dissocia e coagula ad alta pressione, mostrando ampie regioni idrofobiche e alta viscosità.

I metodi di modifica chimica possono alterare le proprietà funzionali, che sono strettamente legate alla dimensione della proteina, alla conformazione strutturale e al livello e distribuzione delle cariche ioniche. Inoltre, i trattamenti chimici potrebbero provocare reazioni tra gruppi funzionali, con il risultato di aggiungere un nuovo gruppo funzionale o rimuovere un componente dalla proteina. I metodi di modifica chimica includono acetilazione, succinilazione, fosforilazione, idrolisi limitata e idrolisi specifica del legame ammidico. L'acetilazione è la reazione tra un gruppo amminico o un gruppo idrossilico di una proteina e il gruppo carbossilico di un agente acetilante. La reazione di acetilazione può modificare l'idrofobicità superficiale di una proteina. La succinilazione converte i gruppi amminici cationici nella proteina in un residuo anionico, il che aumenta la carica netta negativa, portando a un incremento dell'idrofobicità in condizioni specifiche di succinilazione. Questo trattamento aumenta anche la viscosità.

La fosforilazione è un altro metodo efficace per aumentare le cariche negative, influenzando così la capacità di formare gel e di reticolazione. Anche la capacità di formare gel può essere aumentata tramite trattamento con alchilazione. L'idrolisi chimica è uno dei metodi più diffusi per le modifiche delle proteine mediante agenti acidi. Ad esempio, i legami peptidici su entrambi i lati dell'acido aspartico possono essere scissi a una velocità maggiore rispetto ad altri legami peptidici durante l'idrolisi acida blanda. L'idrofobicità di una proteina aumenta notevolmente in condizioni specifiche di idrolisi acida blanda.

## Piante di oglio:

Gli oli vegetali, come l'olio di soia, l'olio di mais e l'olio di lino, possono essere ottenuti da molte colture. Gli Stati Uniti hanno il potenziale di produrre circa 30 miliardi di libbre di olio di soia, 25 miliardi di libbre di olio di mais e molti miliardi di libbre di oli da altri semi oleosi. Gli oli vegetali sono trigliceridi e contengono vari acidi grassi. La soia, una delle principali piante oleaginose, contiene circa il 20% di olio. L'olio di soia è economico negli Stati Uniti, con un prezzo di circa 0,20 dollari per libbra. L'olio di soia raffinato contiene oltre il 99% di trigliceridi e circa otto principali acidi grassi, tra cui acido linoleico, oleico, linolenico, palmitico e stearico. Questi acidi grassi differiscono per lunghezza della catena, composizione, distribuzione e posizione. Alcuni sono saturi e altri insaturi, il che determina differenze nelle proprietà fisiche e chimiche dell'olio. Il controllo della funzione di distribuzione degli acidi grassi è essenziale per ottimizzare le proprietà polimeriche. Gli oli vegetali possono essere trattati fisicamente e modificati chimicamente per soddisfare applicazioni industriali specifiche.

Adesivi e resine possono essere derivati da oli di origine biologica utilizzando tecniche sintetiche simili a quelle impiegate per i polimeri derivati dal petrolio. Molti siti attivi dei trigliceridi, come doppi legami, carboni allilici e gruppi esteri, possono essere usati per introdurre gruppi polimerizzabili. Wool e collaboratori hanno preparato resine a base di olio di soia funzionalizzando i trigliceridi. Questo è stato ottenuto attaccando gruppi chimici polimerizzabili, come maleinati e acido acrilico, o convertendo i siti insaturi in epossidi o gruppi idrossilici, rendendo i trigliceridi capaci di polimerizzare tramite reazioni di apertura dell'anello, radicali liberi o di policondensazione.

Il secondo metodo per produrre resine da olio è ridurre i trigliceridi in monogliceridi. A questi monogliceridi possono essere attaccati gruppi polimerizzabili, come semiestere di maleato, permettendo loro di polimerizzare attraverso la polimerizzazione radicalica.

Il terzo metodo consiste nel funzionalizzare i siti insaturi e ridurre i trigliceridi a monogliceridi, che possono formare monomeri reagendo con anidride maleica, permettendo la polimerizzazione attraverso radicali liberi. Queste reazioni producono polimeri a base biologica con proprietà e costi comparabili a quelli degli adesivi e delle resine composite a base di petrolchimici. Questi processi saranno discussi in maggiore dettaglio nei capitoli successivi.

### Bio-Based schiume polimeriche:

Le schiume polimeriche sono materiali strutturati complessi a base di gas/solido, composti da una moltitudine di celle gassose all'interno di una matrice polimerica solidificata. Questa architettura a due fasi offre numerosi vantaggi fisici e meccanici rispetto ai polimeri semplici, come un rapporto peso/resistenza più elevato, maggiore flessibilità, minore conducibilità termica ed elettrica, oltre a migliori proprietà di assorbimento degli urti e smorzamento acustico. L'industria delle schiume polimeriche è matura; si prevede che la domanda complessiva di plastiche espanse negli Stati Uniti crescerà di circa il 3% annuo, raggiungendo 8 miliardi di libbre nel 2005, con un valore stimato di 18 miliardi di dollari. Le densità delle schiume polimeriche solide variano tipicamente da 1,6 a 960 kg/m<sup>3</sup>, in funzione delle esigenze di un'ampia gamma di applicazioni che comprendono mobili, costruzioni, trasporti (schiume ad alta densità), imbottiture, imballaggi (schiume flessibili), isolamento e filtrazione (schiume a bassa densità), suole di scarpe (sia con bassa che alta densità).

Finora, alcune schiume polimeriche sono state prodotte utilizzando poliuretani a base di olio di soia e amido. Le plastiche a base di amido sono utilizzate in applicazioni industriali specifiche dove è richiesta la biodegradabilità. Nel 1999, il mercato dei biopolimeri a base di amido è stato stimato in circa 20.000 tonnellate/anno, con una forte incidenza di schiume solubili per imballaggi e film. I poliuretani (PU) si formano dalla reazione tra un diolo o triolo e un diisocianato, in proporzioni 1:1. Molti trigliceridi di oli vegetali sono stati funzionalizzati con successo per la produzione di polioli utilizzati per schiume o plastiche PU (Figura 2.2.20). Nel gennaio 2004, il United Soybean Board ha stimato che 400 milioni di libbre di olio di soia vengono utilizzate annualmente per sintetizzare polioli destinati alla produzione di schiume PU. I PU e le schiume PU



a base biologica mostrano proprietà meccaniche e termiche comparabili a quelle basate sul petrolio. Inoltre, i polioli a base di soia sono più economici rispetto ai polioli a base di petrolio. Tuttavia, a causa della stechiometria 1:1 della reazione di poliuretano, le schiume PU a base vegetale utilizzano ancora una grande proporzione di sostanze chimiche prodotte dall'industria petrolchimica (diisocianati).

Il gruppo ACRES ha progettato diversi nuovi polimeri termoindurenti da oli vegetali. Le indagini iniziali sono state condotte sui parametri di processo e sugli additivi per l'espansione di AESO con anidride carbonica pressurizzata (CO<sub>2</sub>) in schiume. Polimeri rigidi come AESO reticolato generalmente formano materiali a celle chiuse (ad esempio, poliuretani, resine epossidiche, siliconi, cloruro di polivinile o schiume di polistirene). Si prevede che le schiume reticolate AESO/CO<sub>2</sub> risultanti avranno un contenuto bio-based maggiore rispetto alle schiume di poliuretano a base di soia già prodotte, e saranno più resistenti e meno biodegradabili rispetto alle schiume a base di amido.

Durante la polimerizzazione, AESO forma un gel grazie al suo elevato potenziale di reticolazione; in media, possono essere teoricamente creati 6,8 legami reticolati per monomero. Il risultato sono resine termoindurenti rigide. AESO e i suoi derivati hanno mostrato moduli elastici intorno a 1 GPa e temperature di transizione vetrosa nel range di 70-150°C. Le schiume polimeriche utilizzando queste resine a base di oli vegetali dovrebbero produrre materiali sufficientemente resistenti per essere impiegati in applicazioni strutturali.

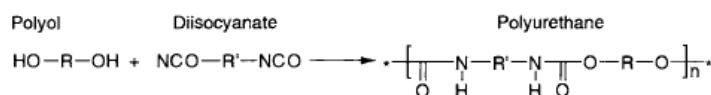


FIGURE 5.21 General polyurethane formation reaction.

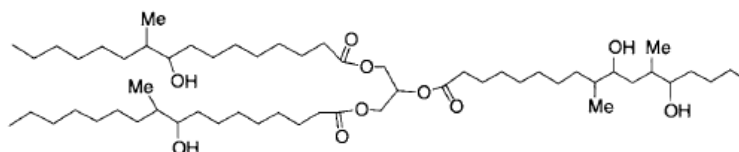


Fig. 2.2.20: La struttura del poliolo ottenuto dal trigliceride dell'olio di soia è prima epossidata con perossido di idrogeno, poi gli anelli epossidati vengono aperti con metanolo.

### Agenti nucleanti di schiuma:

L'introduzione di particelle solide nella miscela AESO fornisce un'interfaccia solido-liquida con una tensione superficiale locale inferiore rispetto alla massa, dove le bolle generate dal gas disciolto possono nucleare facilmente. Il miglior agente nucleante deve soddisfare i seguenti criteri: (a) produrre la tensione superficiale locale più bassa, ovvero avere poca affinità con AESO; (b) offrire la massima area superficiale possibile, ovvero essere finemente macinato; e (c) rimanere omogeneamente sospeso nella miscela, cioè avere una densità vicina a quella del monomero. Alla luce di queste considerazioni, sono stati testati quattro candidati:

1. **Polvere di amido:** un biomateriale macinato che aumenterebbe il contenuto bio della schiuma. La sua densità è simile a quella di AESO.
2. **Fibre di cheratina sciolte** (provenienti da piume di pollo): queste si mescolano molto bene con AESO e non solo permettono la nucleazione eterogenea, ma forniscono anche un supporto strutturale alla schiuma.
3. **Polveri metalliche:** comunemente utilizzate come agenti nucleanti industriali. La polvere di alluminio è la più leggera.
4. **Polvere di cobalto:** mostra una compatibilità di bagnatura estremamente scarsa con AESO. Inoltre, le particelle minuscole offrono una grande superficie specifica.

## Conclusione di bio-based foams:

Le schiume a base biologica sono un settore in rapida crescita, con un contributo significativo da polistireni a base di oli vegetali nel campo delle costruzioni e da schiume di amido nelle applicazioni di imballaggio. L'industria delle schiume a base di petrolio si trova ad affrontare diversi problemi, e le schiume a base biologica hanno mostrato proprietà che le rendono idonee a sostituire alcune delle schiume a base di petrolio sul mercato. Tuttavia, un sistema di schiuma termoindurente resiliente con un contenuto biologico superiore al 50% deve ancora essere progettato.

In questo lavoro, abbiamo implementato un processo termostatico ad alta pressione utilizzando anidride carbonica come agente espandente per schiumare polimeri reticolati a base di olio di soia. Abbiamo esaminato la compatibilità dell'anidride carbonica con il monomero acrilato epossidato dell'olio di soia (AESO) e le dinamiche delle schiume CO<sub>2</sub>/AESO. Additivi come agenti nucleanti (polvere di amido, fibre di chertina macinate, ecc.) e tensioattivi si sono dimostrati utili per la creazione di schiume con un'elevata concentrazione di piccole celle e una bassa densità volumetrica. Queste schiume possono essere facilmente polimerizzate in schiume morbide o rigide, ma resistenti e strutturali, con un contenuto biologico superiore rispetto a quello attualmente disponibile in commercio.

Essendo derivate da trigliceridi, queste schiume possono anche essere utilizzate come biomateriali compatibili con i tessuti, come supporti per tessuti, pelle artificiale e materiali per la guarigione delle ferite.

## Elastomeri Bio-based:

Gli elastomeri sono ampiamente utilizzati in componenti automobilistici, nastri trasportatori, trasporti, costruzioni, calzature e altri settori. Il mercato globale degli elastomeri e dei prodotti correlati vale circa 40 miliardi di dollari. Una piccola quantità di elastomeri è naturale, ottenuta principalmente da piantagioni e piccoli appezzamenti in Malesia, Indonesia e altri paesi asiatici. Sebbene in passato la maggior parte degli elastomeri fosse derivata dall'albero della gomma, oggi la maggior parte viene sintetizzata dal petrolio.

Gli elastomeri sono materiali soffici (rigidezza  $E \sim 1$  MPa), altamente estensibili (fino al 400%) ed elastici. Queste proprietà uniche derivano dalla loro struttura reticolare polimerica leggermente reticolata. La catena polimerica deve essere lineare per essere sufficientemente flessibile e deformarsi in qualsiasi direzione. Allo stato rilassato, le molecole si presentano avvolte in maniera casuale. I legami di reticolazione limitano l'estensione della catena polimerica ma, allo stesso tempo, consentono al materiale di recuperare la sua forma originale grazie alla forza entropica generata durante la deformazione.

Le proprietà di un elastomero sono governate dalla natura della rete reticolata. La durezza, il modulo elastico, la resistenza alla trazione, e il recupero elastico sono tutti influenzati dalla densità dei legami di reticolazione. La densità di reticolazione nella maggior parte delle gomme leggermente reticolate si trova nell'intervallo compreso tra  $10^{10}$  e  $10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>. Gli elastomeri possono essere ulteriormente rinforzati con riempitivi particolati, come il nerofumo e le nanoclays, che ne migliorano proprietà meccaniche come resistenza allo strappo e alla trazione, resistenza all'abrasione e modulo di elasticità.

Alcuni sistemi a rete interpenetrante (IPN) sono stati sviluppati per applicazioni di elastomeri a base di oli vegetali. Athawale e Kolekar hanno modificato l'olio di ricino con olio di lino e olio di tung per preparare poliuretani e i loro IPN con polimetilmetacrilato (PMMA). Inoltre, Athawale e Raut hanno sviluppato nuovi elastomeri basati su resine uralchidee miscelate con polistirene, PMMA o polibutylmetacrilato.

I trigliceridi possono essere facilmente scomposti in OME (oli metilesterificati). Dopo epossidazione e acrilazione, si ottiene AOME (olio metilesterificato acrilato). Il doppio legame nel gruppo acrilato è reattivo e può facilmente subire una polimerizzazione radicalica libera, come osservato per gli adesivi sensibili alla pressione (PSA). Le lunghe catene di acidi grassi introducono un ostacolo sterico alla rotazione della catena

principale. Tuttavia, la loro elevata flessibilità consente loro di agire come plastificanti, rendendo il polimero più flessibile.

Pertanto, Zhu e Wool hanno considerato l'AOME un promettente materiale di partenza per lo sviluppo di nuovi elastomeri a base biologica. Diverse strategie di progettazione molecolare sono state sviluppate utilizzando l'AOME come monomero di partenza. La densità di reticolazione è stata controllata variando il rapporto di reticolazione, l'agente reticolante e le condizioni di reazione. In questo modo, si possono ottenere diverse proprietà meccaniche e termiche, rendendo il materiale adatto a diverse applicazioni.

#### Tecnologie di Produzione per Biopolimeri:

I metodi di produzione per i biopolimeri sono tutte tecniche di produzione di polimeri consolidate, ma il controllo e l'applicazione di questi metodi devono essere variati per affrontare alcuni fattori associati all'uso dei vantaggi dei biopolimeri. Affinché un polimero di origine biomassa possa essere utilizzato al massimo delle sue potenzialità, deve essere biodegradabile al termine della sua vita utile. Ciò significa che una parte sufficiente della sua struttura molecolare deve assomigliare a una struttura biologica per consentire ai microrganismi di digerirlo. Le condizioni in cui le strutture biologiche possono sopravvivere sono piuttosto limitate in termini di temperatura (la degradazione può iniziare con la "cottura" – denaturazione della struttura terziaria delle proteine a circa 45 °C), e alle temperature raggiunte durante la lavorazione dei polimeri è necessario prestare attenzione a non distruggere completamente le strutture molecolari primarie. Tuttavia, alcuni processi di produzione sfruttano ciò che potrebbe essere considerato come degradazione dei biopolimeri; ad esempio, la produzione di “arachidi” per imballaggio a partire da amido, dove l'amido di amilosio umido viene fuso all'interno di un estrusore e, poiché la pressione nell'estruso diminuisce mentre esce dallo stampo, l'acqua presente nell'amido si trasforma in vapore e fa espandere la fusione in una schiuma a bassa densità. Questo metodo è stato brevettato negli Stati Uniti dalla National Starch & Chemical Investment Corporation nel 1991 e può essere osservato anche nel pop-corn e nell'espansione dei poppadoms e dei crackers di gamberi.



Fig. 2.2.21: Suola realizzata con 65% di EVA Bio-Based e 35% di EVA sintetica.

# Capitolo 3

## 3.1 Il ciclo di industrializzazione

l'industrializzazione delle suole è una fase molto importante per la nascita delle nuove suole, in cui vengono definiti tanti criteri e caratteristiche su cui bisogna basarsi per riuscire a fare un prodotto che rispetta le standard di qualità del brand.

Nella fase di industrializzazione sono coinvolti diversi settari e aziende per riuscire ad arrivare alla conclusione del lavoro. Iniziando dal designer, passando alle modellerie per la realizzazione delle maquette sia in legno che in silicone, per poi dopo passare all'azienda stampatrice della suola per la progettazione dello stampo, dopo di che il coinvolgimento delle officine metalmeccaniche per la realizzazione degli stampi usando le diverse tecnologie meccaniche stampo a colata, laser, fresature ed infine le procedure di rettifica e di finitura per lo stampo tipo lucidatura, dopo le prime stampato ed il rispetto della qualità che richiede manifattura BERLUTI.

Si fanno coinvolgere le aziende chimiche per fare delle prove sulla resistenza della suola ed il mantenimento tra suola e tomaia, dopo le prove ci generano la procedura di incollaggio.

In questo paragrafo discuteremo i vari step che compongono l'industrializzazione delle suole:

### 1. Il disegno:

Come primo passo il designer fornisce il disegno 2D fatto sul pc "render", oppure degli schizzi fatti a mano, e questo aiuta l'ufficio di industrializzazione di avere un'idea della suola che deve essere realizzata, dopo di che il designer fornisce i disegni da diversi lati con le misure/quotature che permettono di capire l'intensione stilistica su cui si basa lo sviluppo e l'industrializzazione per la realizzazione dei prototipi.

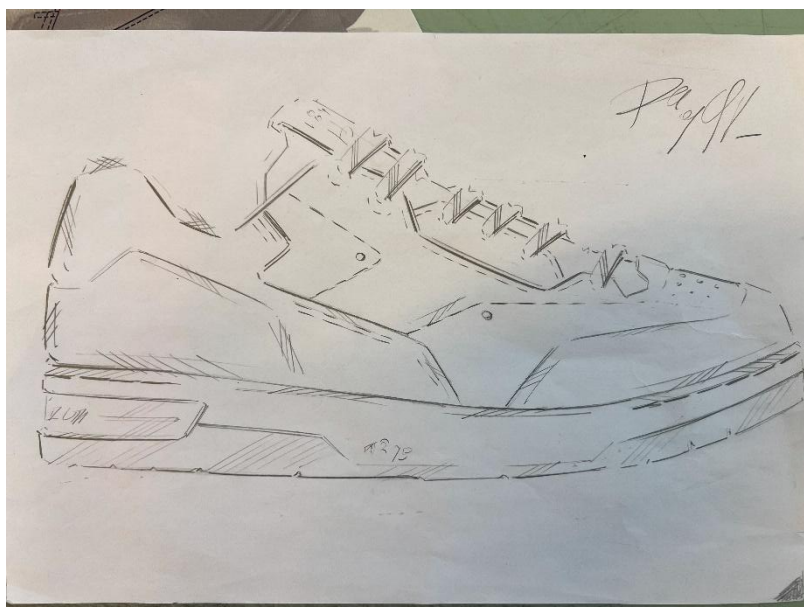


Fig. 3.1.1: Un schizzo fatto a mano da parte del designer.

Questa prima fase dà la possibilità di passare al secondo step in cui discuteremo la realizzazione della prima maquette.

## 2. La maquette:

Dopo che l'ottenimento dei disegni si parte con la realizzazione della prima maquette in legno riportando le dimensioni indicati dal designer come profondità, altezza, dimensione della texture se esiste incisione lettere e numeri sporgenti ecc.

E questo lavoro viene fatto tramite dei modellisti specializzati che riportano il disegno in un oggetto fisico fatto di legno usando anche delle lastre in pvc che riportano la texture che viene applicata dove ce bisogno, oppure queste lastre in pvc riportano il negativo della texture, e tutto questo lavoro viene fatto nelle modellerie con dei attrezzi basici e qualche macchinario e non è un lavoro automatizzato, le seguenti foto rappresentano esempio di una maquette.

La maquette viene visionata dal designer ed in caso di necessità vengono fatte delle modifiche a livello estetico/tecnico.



Lato anteriore



Lato laterale interno



Lato frontale



Lato laterale esterno

Fig. 3.1.2: Foto che rappresentano i diversi lati di una maquette fatta in legno.

Una volta viene confermata la maquette a livello estetico e tecnico si passa alla fase successivo per la realizzazione della maquette in silicone.

## 3. La maquette in silicone:

Una volta la maquette in legno viene confermata, si procede alla realizzazione di una maquette in silicone, e questo perché abbiamo la necessita di simulare maggiormente la realtà, ed il silicone ci aiuta a realizzare una suola che imita il materiale con cui verrà stampata la suola, simula anche l'estetica reale ed anche si può applicare la suola in silicone alla tomaia per valutare i diversi fattori tecnici tipo l'abbattuta del piede e l'accoppiamento fra forma e fondo. Dopo tutti le valutazioni richieste in caso di necessita vengono fatte delle modifiche sulla maquette in legno di seguito la realizzazione della nuova maquette in silicone.

La procedura della realizzazione della maquette in silicone:

- La maquette in silicone viene realizzata facendo uno stampo in resina, usando la resina liquida che si solidifica intorno alla maquette in legno, dopo di che si apre lo stampo in due e si crea il canale di colata per riuscire a colare il silicone liquido all'interno dello stampo, una volta il silicone si solidifica viene estratto dallo stampo e subisce lavori di finitura tipo togliere le bave.

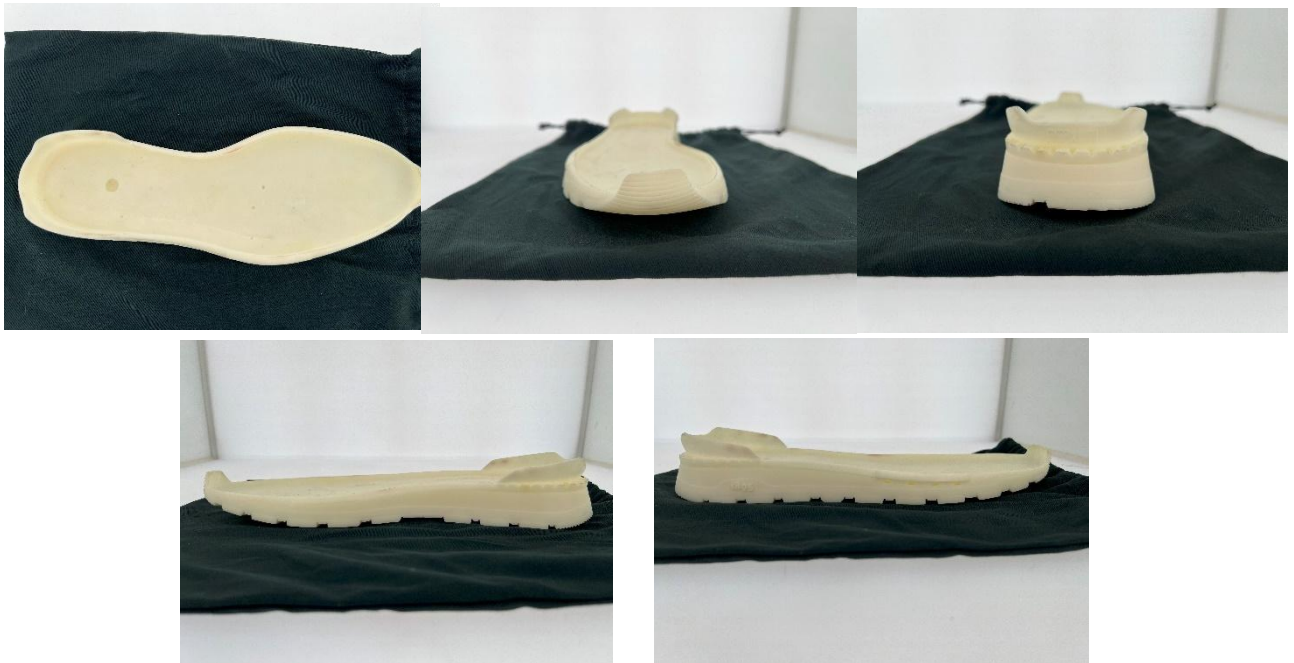


Fig. 3.1.4: Foto da diversi lati di una maquette in silicone.

Una volta viene conclusa la fase della maquette in silicone, si inizia con la scelta del materiale con cui verrà stampata la suola che a sua volta influenza la progettazione dello stampo.

#### 4. Scelta del materiale:

La scelta del materiale con cui deve essere stampata la suola può avvenire in parallelo alla realizzazione delle maquette oppure dopo, questo argomento è molto importante perché influenza il risultato finale della scarpa intera siccome porta delle caratteristiche estetiche e tecniche, ecco alcune caratteristiche che influenzano la scelta del materiale nel nostro caso stiamo parlando di polimeri ed elastomeri:

- I fattori economici, prezzo di acquisto del fondo e l'investimento sugli stampi.
- La leggerezza, visto che sempre bisogna avere delle scarpe che hanno un peso più leggero possibile, per rendere il prodotto più comodo possibile per la soddisfazione del cliente.
- Uno dei fattori su cui sta concentrando l'azienda ultimamente e la morbidezza dei suoi prodotti ed il comfort e questi fattori sono influenzati da diversi fattori di cui il tipo di materiale e la densità del materiale stesso, però il vincolo sarebbe che cambiando la densità del materiale non deve influenzare le caratteristiche tecniche, chimiche e meccaniche del materiale visto l'importanza di mantenere un certo standard di qualità.
- La qualità tecnica, chimica e meccanica del materiale, l'importanza di mantenere una certa qualità alta con cui si rappresenta l'azienda, e questa qualità deve essere mantenuta a prescindere del fattore estetico che potrebbe essere oggettivo visto che ogni cliente ha il suo gusto ma tutti i clienti vogliono la qualità alta. Nel paragrafo 3.3 ne parleremo delle prove che vengono fatti per verificare se le soles sono conformi allo standard dell'azienda oppure no.



- Un altro fattore che influenza la scelta del materiale è la qualità estetica ed il risultato estetico delle soles ed anche la quantità dei dettagli che esistono nella suola, perché più ci sono dei dettagli più sarebbe importante scegliere un materiale che mostra ed evidenzia in maniera molto chiara i dettagli e la texture usato.

Dopo aver preso in considerazione tutti questi fattori la scelta cade su uno dei materiali elencati nel capitolo 2 che sono di utilizzo comune da parte del brand (TPU, PU, EVA, Gomma naturale, Gomma sintetica), il brand è sempre alla ricerca dei materiali innovativi. Molto spesso capita il caso in cui bisogna usare diversi polimeri nella stessa suola che può arrivare fino a 3 materiali insieme o anche di più per soddisfare i tre parametri qualità, estetica, comfort, alcune soles contengono degli accessori e quest'ultimi devono essere industrializzati da parte del reparto di accessori.

Nelle foto riportati sotto possiamo vedere alcune soles composti da un monomateriale e altri da più materiali.



Fig. 3.1.5: Poliuretano.

Dopo la scelta del materiale possiamo passare alla scelta della tipologia di stampaggio della suola che a sua volta è anche influenzata dal tipo del materiale e dal fattore estetico e tecnico della suola.

### 5. Tecnologia di stampaggio:

Uno degli argomenti importantissimi nel ciclo dell'industrializzazione delle soles è la scelta della tecnologia di stampaggio che influenza il risultato finale della suola sia estetico che tecnico visto l'importanza di questo argomento a volte vengono uniti due o tre tecnologie di stampaggio e anche lavori di finitura per ottenere il risultato richiesto dipende anche da quanti pezzi è composta la suola. Elenco alcuni delle tecnologie di stampaggio più usati:

- Iniezione: è la tecnologia più diffusa nella produzione delle soles spesso usata per il TPU, PU, e a volte anche per la gomma e l'EVA, durante lo stampaggio ad iniezione il materiale a forma di granuli viene mescolato all'interno di un serbatoio dove dopo passano alla fase di miscelamento e riscaldamento del materiale finché arriva alla temperatura desiderata e poi viene iniettato all'interno dello stampo. Spesso questa tecnologia viene adottata perché

risulta molta buona nella definizione dei dettagli ed anche adatta per grandi lotti di produzione. Lo stampaggio ad iniezione verrà approfondito nel paragrafo 3.2.

Riporto qualche foto dello stampaggio ad iniezione con anche foto di stampi ad iniezione.

- **Compressione:** è una delle tecnologie più usata per lo stampaggio in gomma non perché la gomma non è adatta allo stampaggio a compressione è semplicemente dipende dalla complessità della suola, perché lo stampaggio ad iniezione da definizione migliore per la suola ed anche dipende dalla quantità di produzione che verrà richiesta. Da prendere in considerazione il fattore economico e anche quante taglie di stampi devono essere fatti, e questo fattore importante perché la gomma ci dà la possibilità di raggruppare le taglie in maniera tale che fresando la taglia più grande posso ottenere le altre taglie più piccole così da dividere tutta la seria in 4 taglie di stampi/sole che fresandoli otteniamo i sotto taglie più piccoli, bisogna prendere in considerazione il fatto che bisogna mantenere il buon risultato estetico della suola, lo stampaggio a compressione sarà anche approfondito.

Le foto sotto riportati rappresentano lo stampo a compressione e una suola fatta a compressione.

- **Colata:** spesso questa tecnologia viene utilizzata come processo secondario dopo la compressione o l'iniezione che permette di riempire la suola con del materiale espanso (tipo il PU, l'EVA) che sono dei polimeri che possono espandere durante la solidificazione. Il materiale viene colato a caldo all'interno della suola messa in uno stampo aperto e il materiale inizia a solidificarsi espandendo e occupando più volume, ovviamente la quantità di materiale è calcolata in funzione al tasso di espansione del materiale che varia in funzione alla densità e la temperatura di espansione e altri vari parametri, esempio; un PU colato a 65°C espandendo può superare i 100°C riporto una foto che rappresenta l'espansione di un PU all'interno di un bicchiere.

Alcune soles contengono un film in PU che viene succhiato all'interno di uno stampo aperto a colata per farlo aderire alle parete del stampo, dopo di che il PU liquido viene colato all'interno dello stampo che espande durante la solidificazione. Sotto vediamo un esempio di una suola con film in PU+colata all'interno in PU espanso, con un battistrada in TPU fatto a compressione.

- **Termoformatura:** è una tecnologia usata per la realizzazione delle zeppe/soles in EVA è una delle tecnologie molto diffuse in Cina visto il costo basso della manodopera, in effetti tutte le zeppe/soles che vengono prodotte con questa tecnologia vengono ordinate dalla Cina.
- **Spruzzo:** è una delle tecnologie nuove adottate che dà la possibilità di ottenere una suola flessibile e leggerà con delle buoni definizioni e buon risultato superficiale, visto che una delle problematiche del PU e la scarsa definizione dei dettagli e l'obbligo del uso di un film che copre i difetti superficiali del PU e anche per rendere la suola più bella esteticamente soprattutto nel modo lussuoso e la resistenza all'UV, in questa tecnologia bisogna mantenere sotto controllo il flusso di materiale che esce dal ugello, la pressione con cui esce, la velocità e la distanza dal parete dello stampo. Durante questa tecnologia di produzione la prima miscela di PU viene spruzzata su tutta la parete dello stampo in modo tale che si crea un guscio che legge i dettagli della suola, dopo di che viene colato all'interno dello stampo del PU fuso che si solidifica nel giro di un minuto e dopo si procede all'estrazione della suola dallo stampo.



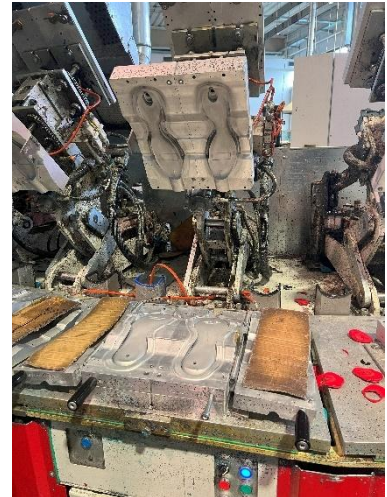


Fig. 3.1.6: Diverse tecnologie per la produzione delle soles.

Tutti i seguenti parametri: tipo materiale, estetica finale, qualità tecnica sia meccanica che chimica e la tecnologia che viene adottata per la produzione influenzano la progettazione dello stampo che vera discusso nel punto 6.



Fig. 3.1.7: Diverse tecnologie di finitura per le soles.

## 6. Progettazione dello stampo:

Questo argomento è molto importante e ampio dove si fanno tanti calcoli e studi per la realizzazione dello stampo dove il progetto inizia a vedere la vita creando il primo stampo in taglia centrale per poi passare alla realizzazione degli stampi in altre taglie, per le suole che vengono fresate si realizza lo stampo da cui si può fresare la taglia centrale.

Lo studio per, la progettazione dello stampo è un argomento approfondito nei dettagli nel punto 3.2 dove si parla dei calcoli e del flusso del materiale all'interno dello stampo spiegando i vari tipi di stampi con i loro componenti.

La progettazione dello stampo è influenzata da diversi parametri che possono portare al cambiamento delle caratteristiche dello stampo. Elenco alcuni di questi parametri:

- Il materiale: la scelta del materiale influenza la lega con cui viene realizzato lo stampo che cambia variando la temperatura e la pressione con cui viene lavorato il materiale questi due fattori possono influenzare su altri dettagli e caratteristiche dello stampo. Il tipo materiale influenza la progettazione dello stampo perché ogni materiale durante la solidificazione o fa un ritiro oppure espande dopo l'estrazione dello stampo.
- La temperatura a cui lavorerà lo stampo: visto che la variazione della temperatura a cui lavorerà lo stampo influenza la scelta del materiale dello stampo, il tipo di raffreddamento dello stampo e i canali di raffreddamento.
- La tecnologia di stampaggio: visto che la tecnologia di stampaggio varia con la variazione del materiale oppure la politica di industrializzazione seguita per ogni tipo di suola e anche per la qualità e la finitura desiderata; quindi, la scelta della tecnologia di stampaggio influenza il metodo in cui viene fatta la progettazione dello stampo perché cambia tra stampo ad iniezione, stampo a compressione, stampo per colata e stampo per termoformatura.

I vari tecnologie e tipologie di stampaggio verranno discussi nel punto 3.2.

Dopo la fase di progettazione dello stampo, si parte con la fase della realizzazione dello stampo.



Fig. 3.1.8: La base stampo ad iniezione per battistrada.



## 7. La realizzazione dello stampo:

Per la realizzazione dello stampo si parte con la creazione della maquette in gesso che crea la cavità all'interno dello stampo.

I lingotti di alluminio G AL CU 4.5 Ti vengono fusi all'interno di un forno a circa 750°C (questo fattore dipende dalla tipologia dei forni e dalle leghe usate) (gli stampi possono essere fatti in diverse leghe ho preso alluminio come lega diffusa tra stampatori di soles), dopo di che con il materiale fuso viene colato all'intorno della maquette in gesso per creare la cavità.

Lo stampo viene messo in un bagno di acqua e questo passaggio viene fatto per diversi motivi: per raffreddare lo stampo, per aiutare al distacco della maquette dallo stampo, e per dare altre caratteristiche meccaniche al materiale di aumentare la rigidità e la durezza visto che lo stampo è soggetto a compressione interna e compressione esterna.

Infine, vengono fatte delle ulteriori lavorazioni di finitura per togliere la bava, togliere le imperfezioni, lucidatura superficiale.

- Ci sono altri tipi di lavorazione per creare lo stampo che possono essere fresatura meccanica con fresatrice a 5 assi oppure anche con il laser, la scelta della tecnologia con cui viene realizzato lo stampo è influenzata dai dettagli esistenti nella suola, la qualità estetica e superficiale da ottenere, fattore economico, tempo, la qualità dello stampo in generale, anche la lega di metallo con cui viene fatto lo stampo influenza il risultato e la qualità finale sia dello stampo che della suola.

Dopo la realizzazione dello stampo si parte con le prove di stampaggio che discuteremo nel punto 8



Fig. 3.1.9: Lingotti di alluminio che vengono fusi all'interno di un forno per la realizzazione dello stampo.



Fig. 3.1.10: Disegno 3D di un stampo ad iniezione.

## 8. Prove di stampaggio:

Dopo la realizzazione dello stampo base in tg9 si passa alle prove di stampaggio che sono utili e fondamentali per il lancio della produzione.

- Il primo motivo importante per cui si fa la prova di stampaggio è per controllare bene il risultato estetico della suola e la qualità superficiale, in caso di impurità e difetti che riguardano la definizione dei dettagli e della texture bisogna intervenire sullo stampo facendo dei ritocchi e dei lavori di finitura per ottimizzare la qualità estetica, lo stampo viene anche modificato per ottimizzare la chiusura e per limitare al massimo la bava, soprattutto nel mondo dei marchi lussuosi, che hanno l'esigenza di mantenere un certo livello di qualità estetica. Questi tentativi di stampaggio e di modifiche sullo stampo continuano ad essere fatte fino alla conferma da parte del ufficio di industrializzazione e R&D.
- Il secondo motivo molto importante per cui si fa la prova di stampaggio è di riuscire ad ottimizzare i parametri di stampaggio con cui viene stampata la suola e questo un fattore molto importante perché influisce sul risultato fisico e meccanico della suola e nel mondo delle aziende lussuose bisogna rispettare uno standard minimi di qualità per il comportamento della suola, alcuni fattori che influenzano i parametri di stampaggio:
  - Tipo di stampaggio.
  - Tipo di materiale.
  - Condizione della macchina generale.
  - Condizione dello stampo generale.
  - Aditivi all'interno del materiale (i polimeri contengono tanti additivi).
  - Condizione climatica dell'immagazzinamento della materia prima.

Invece i principali parametri che sono da ottimizzare e monitorare sono:

- Temperatura di iniezione del materiale.
- Temperatura dello stampo.
- Forza di chiusura dello stampo.
- Pressione di iniezione del materiale.

- Velocità di raffreddamento che influisce sulla frequenza di stampaggio, che può variare da stampo a stampo, e dal tipo di materiale ecc., questo tempo di raffreddamento influisce anche l'intero tempo del ciclo
- Il volume del materiale da iniettare all'interno dello stampo incluso il materiale in eccesso (tipo bavature, materozze, ecc.)
- Il tempo di miscelazione e omogenizzazione del materiale all'interno della macchina

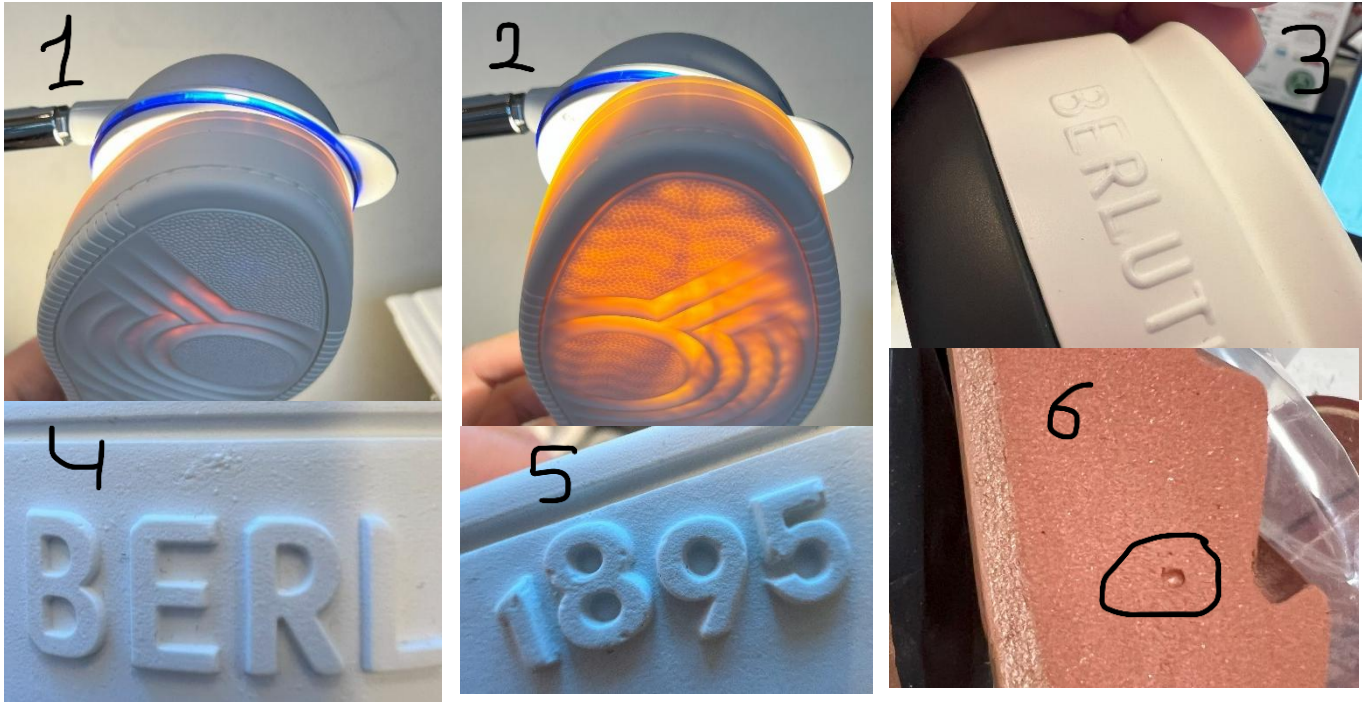


Fig. 3.1.11: Alcuni errori di produzione che vengono rilevati durante le prove di stampaggio.

Gli errori che vediamo nelle foto 3, 4 e 5 sopra riportate sono dovuti a diversi fattori, di cui la finitura superficiale che a sua volta dipende dalle lavorazioni meccaniche e rettifiche ma anche dall'età dello stampo e quante volte a subito manutenzione, questo porta a compromessi sul fattore estetico che molto importante per un brand lussuoso, ma non solo la finitura superficiale influisce sul fattore estetico, anche la pressione, temperatura, viscosità e velocità dell'iniezione del materiale all'interno dello stampo che possa influenzare sul ottimo riempimento dello stampo e questo porta alla mancanza della definizione e dei dettagli, e al posto del riempimento completo rimangono delle bolle d'aria.

Invece nelle foto 1 e 2, abbiamo un errore molto importante dovuto alla mancanza del riempimento adeguato dello stampo che influenza le proprietà meccaniche della suola di cui usura, abrasione, comfort e la durata della vita della suola, è un fattore molto importante per un'azienda di qualità alta che vuole soddisfare i suoi clienti di certa fascia.

Infine nella foto 6, abbiamo un errore collegato al tipo di materiale e la tipologia di produzione, visto che un materiale espanso, una volta la suola di taglia unica viene stampata di conseguenza viene fresata per ottenere la taglia desiderata, e questo processo evidenzia tutte le bolle d'aria e le porosità dovute all'espansione del materiale e la formazione di bolle d'aria al suo interno, che non ci devono essere di quella dimensione rappresentata nella foto.



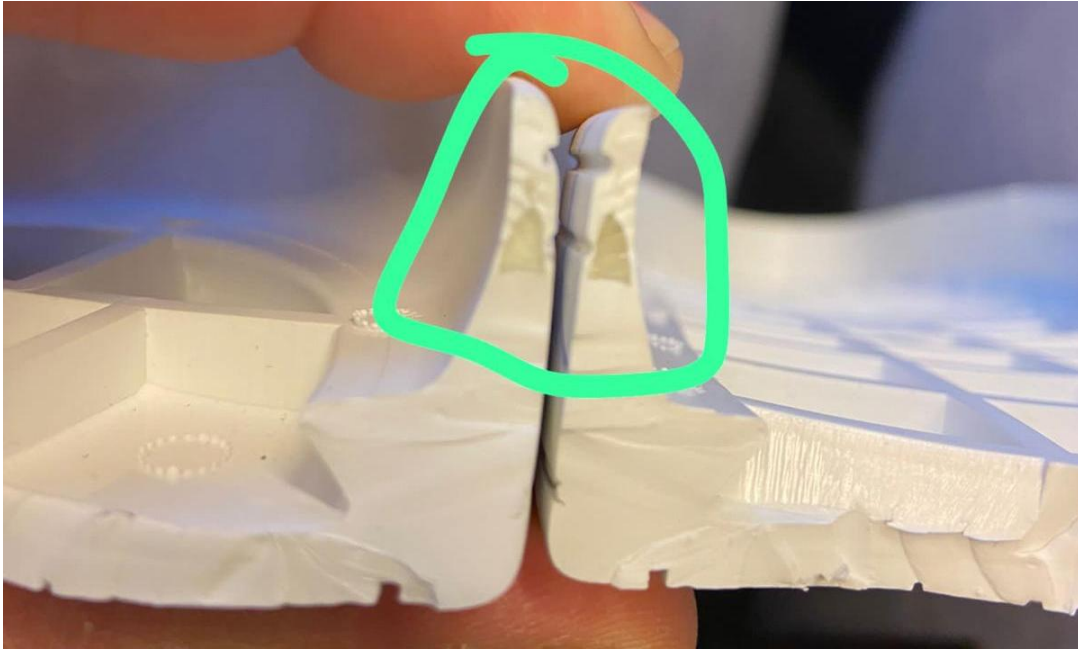


Fig. 3.1.12: Errore dovuto allo stampaggio con materiale riciclato.

Nella fig. 3.1.12 è rappresentato un errore importante per lo stampaggio con del materiale riciclato, il materiale da cui realizzata la suola è il TPU riciclato, che vengono raccolti da diverse aziende di conseguenza i materiali raccolti hanno additivi e durezze diverse tra di loro. Per risolvere questo problema i materiali raccolti vengono macinati il più possibile, ma comunque non è una soluzione ottima perché la disomogeneità all'interno del materiale porta a delle particelle che hanno una temperatura di fusione diversa tra di loro dovuta alle diverse durezze, dopo la fusione, questi pezzi non si amalgamano bene con la miscela, immergono all'interno dello stampo finché arrivano alle zone periferiche e/o lontano dal punto di iniezione, dove la miscela è di temperatura più bassa dovuta allo scambio termico tra miscela e stampo, e sia la pressione che la velocità di iniezione sono più basse e quindi questi pezzettini si fermano in quelle zone. Nel nostro caso questi pezzettini più duri si sono fermati in una zona critica dove l'ago di cucitura deve passare per cucire la suola con la tomaia.

Per risolvere questo problema possono essere adottati diversi soluzioni, di cui fare una doppia o tripla macinazione dipende dal caso, e dopo fare una estrusione del materiale a forma di spaghetti per dopo riuscire a realizzare i granuli di dimensioni piccoli come se fosse materiale vergine da fonti fossili. In più si può reagire sullo stampo alzando la sua temperatura in modo tale di abbassare lo scambio termico fra miscela e stampo, così la miscela rimane fluida per più tempo e le impurità finiscono nelle bavatura che vengono rimossi in un step successivo.

Tutti questi soluzioni adottati hanno un costo e aumentano il costo di produzione, quindi bisogna vedere quanto l'azienda stampatrice è disponibile ad investire e migliorare il suo servizio.

In parallelo alle prove di stampaggio si inizia con la realizzazione degli stampi nelle taglie rimanenti.

### 9. Accertamento di qualità:

Durante questa fase vengono realizzate dei campioni della suola che vengono usati per un controllo estetico e un controllo in laboratorio del performance del fondo. Elenco le prova che vengono fatte da parte del brand:

- Cambiamento del colore con l'invecchiamento.
- Stabilità dimensionale.
- Resistenza alla flessione
- Resistenza all'abrasione
- Resistenza all'abrasione del sopratacco

- Delaminazione degli strati
- Tenuta del guardolo
- Resistenza all'idrolisi + lacerazione
- Solidità del colore agli UV

L'azienda stampatrice continua a modificare le mescola del materiale finché otteniamo una mescola che rispetta tutti valori richiesti dello standard del brand.

Dopo la conferma estetico e di performance della suola, si passa a fare delle prove di incollaggio per valutare la resistenza della tenuta della tomaia alla suola.

### 10. Approvazione della serie:

a questo punto dopo aver realizzato anche tutte le taglie degli stampi vengono stampate più paia di ogni taglia per un controllo più estetico che tecnico visto che in precedenza sono state fatte tutte le prove in laboratorio, e questo primo lotto di tutte le taglie è chiamato testa di serie, dove viene fatto un controllo generale su tutte le taglie ed in caso di necessità vengono fatte delle modifico sugli stampi e delle lavorazioni di rettifica per ottimizzare il lato estetico. Dopo questo controllo, vengono pescate delle paia ottimali per creare quello che si chiama il master che praticamente non è altro che una suola che ha tutte le conformità richieste dall'azienda che viene firmata e spedita all'azienda stampatrice come riferimento da rispettare, ovviamente una coppia del master la mantiene il reparto controllo qualità e un'altra coppia rimani in ufficio industrializzazione e R&D.

### 11. Prove di incollaggio:

le prove di incollaggio vengono fatte sulla suola per capire la sua resistenza massima a trazione, l'azienda ha il suo standard da rispettare, e per riuscire a ottenere la resistenza massima del materiale il laboratorio fa delle prove di incollaggio usando dei diversi tipi di colla e solventi, dopo di che il laboratorio comunica all'azienda la procedura di incollaggio migliore.

Di solito vengono fatte diverse prove, una tra suola e PVC (visto che ha una resistenza di circa 22 N) questa prova viene fatta per capire la capacità massima della resistenza della procedura di incollaggio in confronto al materiale della suola. la seconda prova viene fatta tra il materiale di cui composta la tomaia (tessuto, pelle, ecc.) e la suola, e anche qua viene definita la procedura di incollaggio migliore e dopo viene comunicata all'azienda.



Fig. 3.1.13: Lo strumento che viene usato per effettuare la prova di trazione.

Dopo di che viene definita la procedura di primerizzazione che è molto utile per la suola, serve a ritardare la degradazione del materiale e serve anche a riattivare la colla quando arriva il momento dell'incollaggio tra tomaia e suola, di solito la primerizzazione dura tra 3 e 6 mesi, anche viene fatta la cardatura della suola all'interno per renderla più ruvida in maniera che favorisce l'attacco fra tomaia e suola.



Fig. 3.1.14: La prova di trazione.

Questa fase viene fatta in parallelo alla fase di approvazione della serie.

## 12. Lancio della produzione:

durante questo step viene fatta una comunicazione interna e anche esterna con lo stampatore che la suola intesa può essere prodotta in quantità alta e l'ufficio acquisti può iniziare lanciare degli ordini di produzione.



Fig. 3.1.15: Prodotto finito di una suola stampata usando diversi tecnologie di stampaggio.



## 3.2 Tecnologie di produzione

Una delle caratteristiche più notevoli delle materie plastiche è la facilità con cui possono essere lavorate. In alcuni casi vengono prodotti articoli semilavorati come lastre o barre, che successivamente vengono modellati in forma utilizzando metodi convenzionali come la saldatura o la lavorazione meccanica. Nella maggior parte dei casi, tuttavia, l'articolo finito, che può avere una forma piuttosto complessa, viene prodotto in un'unica operazione. Le fasi di lavorazione di riscaldamento, modellazione e raffreddamento possono essere continue o un ciclo ripetuto di eventi ma nella maggior parte dei casi i processi possono essere automatizzati e quindi sono particolarmente adatti per la produzione di massa. Esiste una vasta gamma di metodi di lavorazione che possono essere utilizzati per le materie plastiche. Nella maggior parte dei casi la scelta del metodo si basa sulla forma del componente e sul fatto che sia termoplastico o termoindurente. È quindi importante che durante tutto il processo di progettazione, il progettista deve avere una conoscenza di base della gamma di metodi di lavorazione per le materie plastiche poiché una forma o un dettaglio di progettazione mal concepiti possono limitare la scelta dei metodi di stampaggio.

In questo capitolo andrò a descrivere i principali metodi e tecnologie di lavorazione per la realizzazione delle soole, dove viene sviluppata un'analisi del processo.

### 3.2.1 stampaggio ad iniezione

#### Introduzione:

Uno dei metodi di lavorazione più comuni per le materie plastiche è lo stampaggio a iniezione. Oggi ogni casa, ogni veicolo, ogni ufficio, ogni fabbrica ed ognuno di noi potrebbe avere delle scarpe con la suola stampata ad iniezione. Le originali macchine per lo stampaggio a iniezione erano basate sulla tecnica di pressofusione per i metalli. Si ritiene che la prima macchina sia stata brevettata negli Stati Uniti nel 1872, specificamente per l'uso con il Celluloide. Questa è stata un'invenzione importante ma probabilmente prima del suo tempo perché negli anni successivi sono state segnalate pochissime sviluppi nei processi di stampaggio a iniezione e non è stato fino agli anni '20, in Germania, che si è rinnovato l'interesse per il processo. Le prime macchine tedesche erano pezzi di attrezzatura molto semplici e si basavano totalmente sull'operazione manuale. Le leve venivano utilizzate per bloccare lo stampo e iniettare la plastica fusa con il risultato che le pressioni che potevano essere raggiunte non erano molto alte. I miglioramenti successivi hanno portato all'uso di cilindri pneumatici per bloccare l'iniezione che non solo hanno sollevato parte del carico dall'operatore ma hanno anche significato che potevano essere utilizzate pressioni più alte. Il successivo grande sviluppo nello stampaggio a iniezione, cioè l'introduzione di macchine azionate idraulicamente, non si è verificato fino alla fine degli anni '30 quando è iniziata a diventare disponibile una vasta gamma di termoplastici. Tuttavia, queste macchine tendevano ancora ad essere ibridi basati sulla tecnologia di pressofusione e la progettazione di macchine per lo stampaggio a iniezione per le materie plastiche non è stata presa davvero sul serio fino agli anni '50 quando è stata sviluppata una nuova generazione di attrezzature. Queste macchine si adattavano più da vicino alle particolari proprietà dei flussi di polimeri e le macchine moderne sono dello stesso design di base anche se ovviamente i sistemi di controllo sono molto più sofisticati al giorno d'oggi.

In linea di principio, lo stampaggio a iniezione è un processo semplice. Un termoplastico, sotto forma di granuli o polvere, passa da una tramoggia di alimentazione nel cilindro dove viene riscaldato in modo da diventare morbido. Viene poi forzato attraverso un ugello in uno stampo con temperatura monitorata, che è bloccato strettamente chiuso. Quando la plastica ha avuto sufficiente tempo per diventare solida lo stampo si apre, l'articolo viene espulso e il ciclo si ripete. I principali vantaggi del processo includono la sua versatilità nello stampaggio di una vasta gamma di prodotti, la facilità con cui può essere introdotta l'automazione, la possibilità di altri ritmi di produzione e la fabbricazione di articoli con tolleranze strette. Il concetto di base dello stampaggio a iniezione può anche essere adattato per l'uso con materiali termoindurenti.

### Dettagli del processo:

Le prime macchine per lo stampaggio a iniezione erano del tipo a stantuffo, come illustrato nella Fig. 3.2.1, e molte di queste macchine sono ancora in uso oggi. Una quantità predefinita di materiale per lo stampaggio cade dalla tramoggia di alimentazione nel cilindro. Lo stantuffo trasporta quindi il materiale lungo il cilindro dove viene riscaldato per conduzione dagli scaldatori esterni. Il materiale viene così plastificato sotto pressione in modo che possa essere forzato attraverso l'ugello nella cavità dello stampo. Per dividere la massa di materiale nel cilindro e migliorare il trasferimento di calore, un siluro (torpedo) è montato nel cilindro come mostrato.

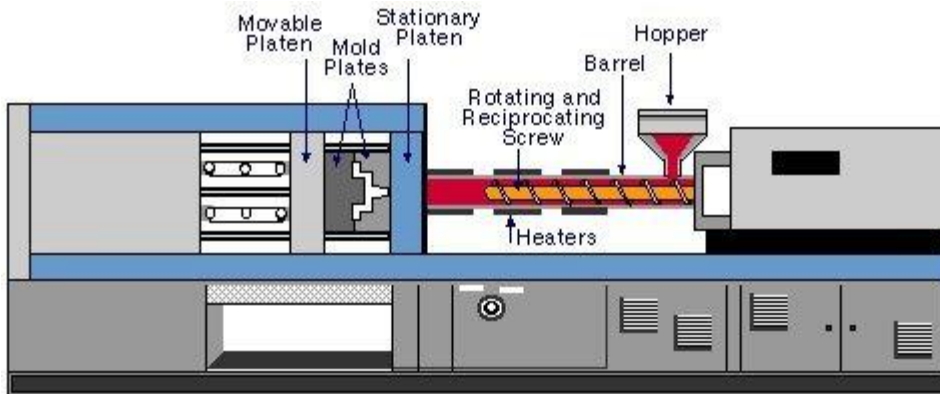


Fig. 3.2.1: Macchina per lo stampaggio ad iniezione del tipo stantuffo.

Sfortunatamente, ci sono una serie di svantaggi intrinseci con questo tipo di macchina che possono rendere difficile produrre stampaggio coerente. I principali problemi sono:

- C'è poca miscelazione o omogeneizzazione della plastica fusa.
- È difficile misurare con precisione la dimensione dello shot. Poiché la misurazione è su base volumetrica, qualsiasi variazione nella densità del materiale altererà il peso dello shot.
- Poiché lo stantuffo sta comprimendo materiale che si trova in una varietà di forme (variando da un granulo solido a un fuso viscoso) la pressione all'ugello può variare notevolmente da ciclo a ciclo.
- La presenza del siluro causa una significativa perdita di pressione.
- Le proprietà di flusso del fuso sono sensibili alla pressione e poiché la pressione è erratica, ciò amplifica la variabilità nel riempimento dello stampo.

Alcuni degli svantaggi della macchina a stantuffo possono essere superati utilizzando un sistema di pre-plastificazione. Questo tipo di macchina ha due cilindri. Il materiale grezzo viene alimentato nel primo cilindro dove una vite estrusore o uno stantuffo plastificano il materiale e lo alimentano attraverso una valvola di non ritorno nell'altro cilindro. Uno stantuffo nel secondo cilindro poi forza il fuso attraverso un ugello nello stampo. In questo sistema c'è una migliore omogeneizzazione perché il fuso deve passare attraverso la piccola apertura che collega i due cilindri. La dimensione dello shot può anche essere misurata con maggiore precisione poiché il volume di materiale alimentato al secondo cilindro può essere controllato da un interruttore di limite sul suo stantuffo. Un altro vantaggio è che non c'è più bisogno del siluro sul cilindro di iniezione principale.

Tuttavia, al giorno d'oggi questo tipo di macchina è raramente utilizzato perché è considerevolmente più complicato e più costoso del necessario. Un'area di applicazione in cui è ancora in uso è per grandi stampaggi perché un grande volume di plastica può essere plastificato prima dell'iniezione utilizzando lo stantuffo del cilindro primario.

Per lo stampaggio a iniezione standard attuale, tuttavia, il mercato è ora dominato dal tipo di macchina per lo stampaggio a iniezione a vite reciprocante. Questo è stato un grande passo avanti nella progettazione delle macchine; eppure, il principio è semplice. Una vite di tipo estrusore in un cilindro riscaldato svolge un ruolo

doppio. Da un lato ruota nel modo normale per trasportare, fondere e pressurizzare il materiale nel cilindro, ma è anche capace, mentre non ruota, di muoversi in avanti come uno stantuffo per iniettare il fuso nello stampo. Un tipico ciclo di macchina per lo stampaggio a iniezione è illustrato nella Fig. 3.2.2. Coinvolge le seguenti fasi:

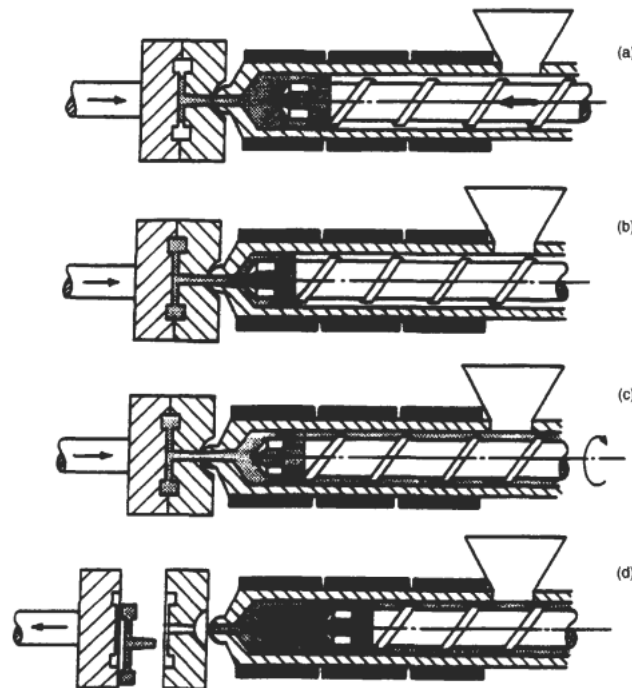


Fig. 3.2.2: Ciclo tipico in macchina per lo stampaggio ad iniezione a vite alternativa.

- a) Dopo che lo stampo si chiude, la vite (non ruotante) spinge in avanti per iniettare il materiale fuso nello stampo raffreddato. L'aria all'interno dello stampo verrà espulsa attraverso piccole aperture agli estremi più lontani del percorso di flusso del materiale fuso.
- b) Quando la cavità è riempita, la vite continua a spingere in avanti per applicare una pressione di mantenimento (vedi Fig.3.2.2). Questo ha l'effetto di spremere materiale fuso extra nella cavità per compensare la contrazione della plastica durante il raffreddamento. Questa pressione di mantenimento è efficace solo finché il gate rimane aperto.
- c) Una volta che il gate si congela, non può più entrare altro materiale fuso nello stampo e quindi inizia il ritorno della vite. A questo punto la vite inizia a ruotare e a prelevare nuova plastica dalla tramoggia. Questa viene convogliata alla parte anteriore della vite ma poiché la cavità dello stampo è riempita di plastica, l'effetto è quello di spingere la vite all'indietro. Questo prepara il prossimo colpo accumulando la quantità desiderata di plastica davanti alla vite. In un punto prestabilito nel tempo, la vite smette di ruotare e la macchina si ferma in attesa che la solidificazione del sistema di stampaggio e di alimentazione sia completata.
- d) Quando lo stampaggio si è raffreddato a una temperatura tale da essere abbastanza solido da mantenere la sua forma, lo stampo si apre e lo stampaggio viene espulso.

**Viti:** La plastica, solitamente sotto forma di granuli o polvere, viene alimentata da una tramoggia sulla vite. Viene poi convogliata lungo il cilindro dove viene riscaldata per conduzione dai riscaldatori del cilindro e per taglio a causa del suo movimento lungo i voli della vite. La profondità del canale della vite viene ridotta lungo la lunghezza della vite per compattare il materiale. Fondamentalmente, una vite di iniezione ha tre diverse zone.

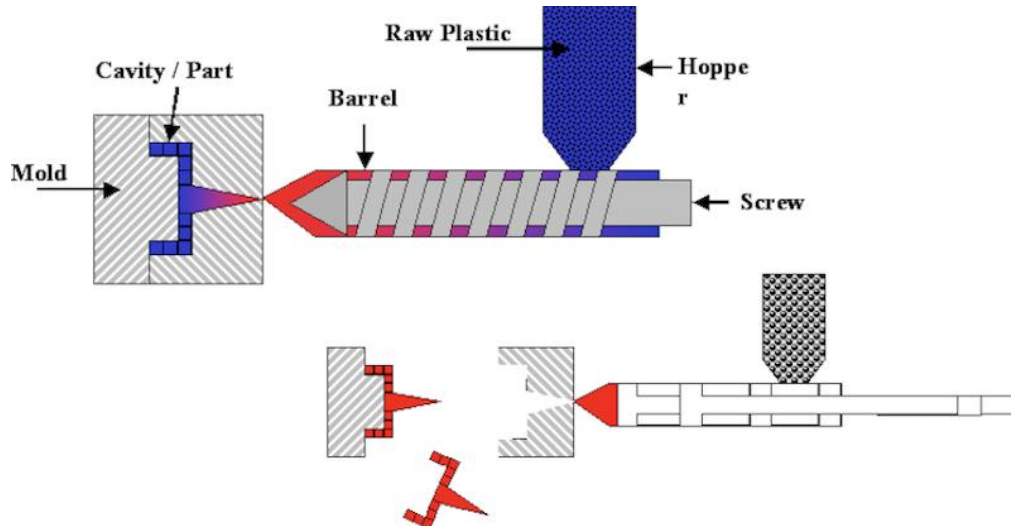


Fig. 3.2.3: Sistema di alimentazione con vite di estrusione.

**Zona di alimentazione (feed zone):** La funzione di questa zona è di preriscaldare la plastica e trasportarla alle zone successive. Il design di questa sezione è importante poiché la profondità costante della vite deve fornire materiale sufficiente alla zona di dosaggio in modo da non affamarla, ma d'altra parte non fornire così tanto materiale che la zona di dosaggio venga superata. Il design ottimale è correlato alla natura e alla forma della materia prima, alla geometria della vite e alle proprietà di attrito della vite e del cilindro in relazione alla plastica. Il comportamento di attrito del materiale di alimentazione ha un'influenza considerevole sul tasso di fusione che può essere raggiunto.

**Zona di compressione:** In questa zona la profondità della vite diminuisce gradualmente per compattare la plastica. Questa compattazione ha il doppio ruolo di spremere eventuali sacche d'aria intrappolate nella zona di alimentazione e migliorare il trasferimento di calore attraverso lo spessore ridotto del materiale.

**Zona di dosaggio:** In questa sezione la profondità della vite è nuovamente costante ma molto inferiore rispetto alla zona di alimentazione. Nella zona di dosaggio il materiale fuso viene omogeneizzato in modo da fornire, a una velocità costante, materiale a temperatura e pressione uniformi alla matrice. Questa zona è la più semplice da analizzare poiché coinvolge un materiale fuso viscoso che scorre lungo un canale uniforme.

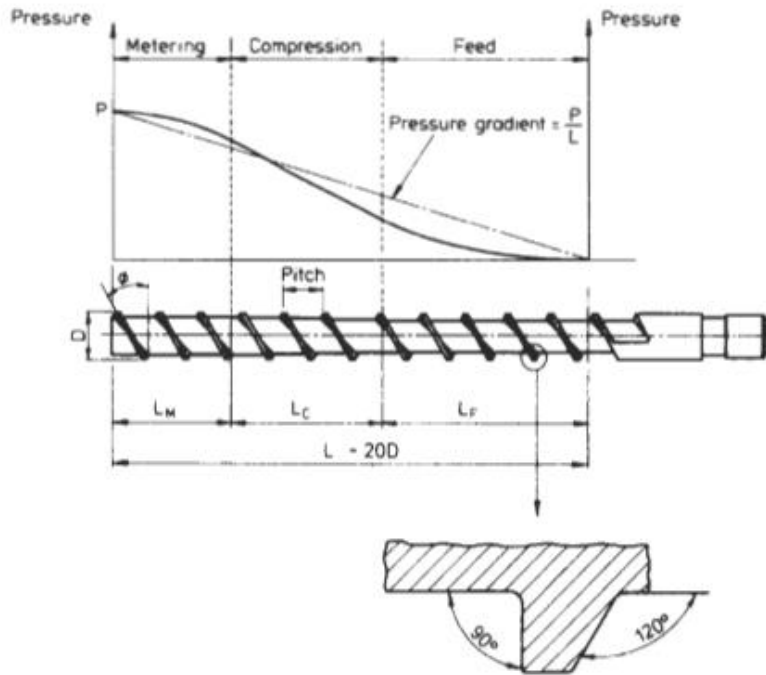


Fig. 3.2.4: Zone tipiche su una vite di estrusione.

L'aumento di pressione che si verifica lungo una vite è illustrato nella Figura 3.2.4. Le lunghezze delle zone su una particolare vite dipendono dal materiale da estrudere. Con il nylon, ad esempio, la fusione avviene rapidamente in modo che la compressione del materiale fuso possa essere eseguita in una singola passata della vite. Il PVC, d'altra parte, è molto sensibile al calore e quindi è preferibile una zona di compressione che copra l'intera lunghezza della vite. Poiché le plastiche possono avere viscosità molto diverse, tenderanno a comportarsi in modo diverso durante l'iniezione.

Possono essere incluse zone aggiuntive per migliorare la qualità dell'output. Ad esempio, potrebbe esserci una zona di miscelazione composta da eliche della vite con passo ridotto o invertito. Lo scopo di questa zona è garantire l'uniformità della fusione ed è posizionata nella sezione di dosaggio. La Figura 3.2.5 mostra alcuni disegni delle sezioni di miscelazione nelle vite.

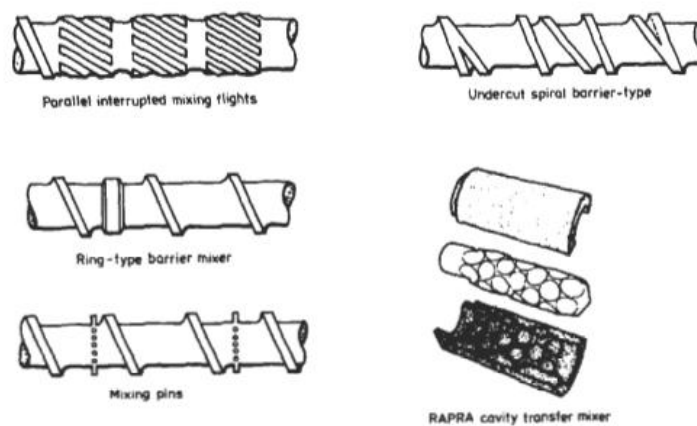


Fig. 3.2.5: Progettazione tipica delle zone di miscelazione.

Alcuni dispongono anche di una zona di sfiato. Ciò è principalmente dovuto al fatto che diverse plastiche sono igroscopiche, cioè assorbono umidità dall'atmosfera. Se questi materiali vengono iniettati bagnati in attrezzature convenzionali, la qualità dell'output non è buona a causa del vapore d'acqua intrappolato nella

fusione. Una possibilità è quella di pre-asciugare la materia prima, ma ciò è costoso e può causare contaminazione. I cilindri ventilati sono stati sviluppati per superare questi problemi. Come mostrato nella Figura 3.2.6, nella prima parte della vite i granuli vengono presi e fusi, compressi ed omogeneizzati nel modo consueto. La pressione della fusione viene quindi ridotta alla pressione atmosferica nella zona di decompressione. Ciò consente ai componenti volatili di fuoriuscire dalla fusione attraverso un'apposita apertura nel cilindro. La fusione viene poi trasportata lungo il cilindro verso una seconda zona di compressione che impedisce l'incapsulamento di bolle d'aria.

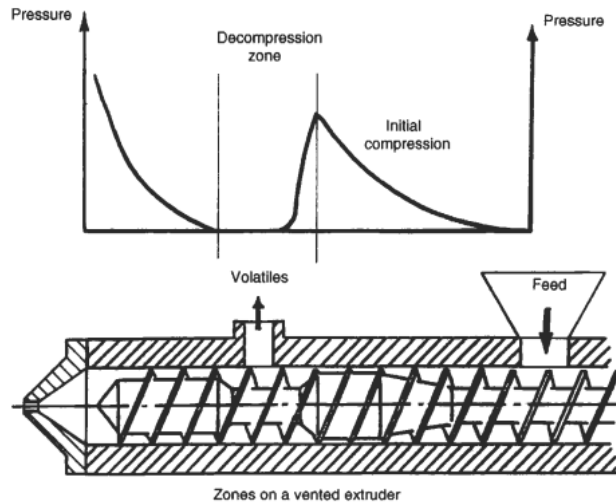


Fig. 3.2.6: Zone su un estrusore ventilato.

Il sistema di sfiato funziona perché a una temperatura tipica di iniezione di  $250^{\circ}\text{C}$ , l'acqua nella plastica esiste come vapore a una pressione di circa  $4 \text{ MN/m}^2$ . A questa pressione, passerà facilmente fuori dalla fusione e attraverso l'orifizio di uscita. È da notare che poiché la pressione atmosferica è di circa  $0,1 \text{ MN/m}^2$ , l'applicazione di un vuoto all'orifizio di uscita avrà poco effetto sulla rimozione dei componenti volatili.

I rapporti di compressione sono solitamente nell'intervallo 2.5:1 a 4:1 e i rapporti L/D più comuni sono nell'intervallo 15 a 20. Alcune vite sono in grado di iniettare la plastica a pressione fino a  $200 \text{ MN/m}^2$ . Una differenza importante rispetto a una vite di estrusione è la presenza di una valvola di controllo del flusso inverso alla fine della vite come illustrato in Fig. 3.2.7. Lo scopo di questa valvola è di fermare qualsiasi flusso inverso attraverso i voli della vite quando sta agendo come stantuffo. Quando il materiale viene convogliato in avanti dalla rotazione della vite, la valvola si apre come mostrato. Un'eccezione si verifica quando si effettua la stampa ad iniezione. Materiali sensibili al calore come il PVC. In tali casi non c'è valvola di non ritorno perché ciò fornirebbe punti in cui il materiale potrebbe ostruirsi e degradare.

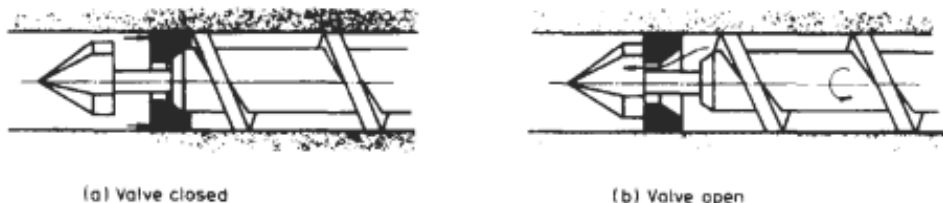


Fig. 3.2.7: Tipica valvola di ritegno.

La sensibilità all'acqua nelle plastiche può assumere diverse forme. Se la plastica assorbe acqua, si verificheranno cambiamenti dimensionali, proprio come con il legno o la carta. La plastica sarà anche plastificata dall'acqua, quindi ci saranno cambiamenti di proprietà come una riduzione nel modulo e un

aumento nella tenacità. Tutti questi effetti prodotti dall'assorbimento d'acqua sono reversibili. Un altro evento che può verificarsi è l'idrolisi. Questa è una reazione chimica tra la plastica e l'acqua. Si verifica estremamente lentamente a temperatura ambiente, ma può essere significativa a temperature di stampaggio.

**Ugelli:** L'ugello è avvitato alla fine del cilindro e fornisce il mezzo con cui il materiale fuso può lasciare il cilindro ed entrare nello stampo. È anche una regione dove il materiale fuso può essere riscaldato sia per attrito che per conduzione da una fascia riscaldante prima di entrare nei canali relativamente freddi nello stampo. Il contatto con lo stampo provoca il trasferimento di calore dall'ugello e nei casi in cui questo è eccessivo, è consigliabile ritirare l'ugello dallo stampo durante la parte di ritorno della vite del ciclo di stampaggio. Altrimenti la plastica potrebbe congelarsi nell'ugello.

Ci sono diversi tipi di ugello. Il più semplice è un ugello aperto come mostrato in Fig. 3.2.8 (a). Questo viene utilizzato ogni volta che è possibile perché le cadute di pressione possono essere ridotte al minimo e non ci sono punti di ritenzione dove il materiale fuso può ristagnare e decomporre. Tuttavia, se la viscosità del materiale fuso è bassa, si verificherà una perdita da questo tipo di ugello, in particolare se l'assemblaggio del cilindro/ugello si ritrae dallo stampo ad ogni ciclo. La soluzione è utilizzare un ugello di chiusura di cui esistono molti tipi. La Fig. 3.2.8 (b) mostra un ugello che viene chiuso da mezzi esterni. La Fig. 3.2.8 (c) mostra un ugello con una valvola ad ago caricata a molla che si apre quando la pressione del materiale fuso supera un certo valore o alternativamente quando l'ugello è premuto contro lo stampo. La maggior parte degli ugelli di chiusura hanno lo svantaggio di restringere il flusso del materiale e di fornire siti di ristagno indesiderati. Per questo motivo, non dovrebbero essere utilizzati con materiali sensibili al calore come il PVC.

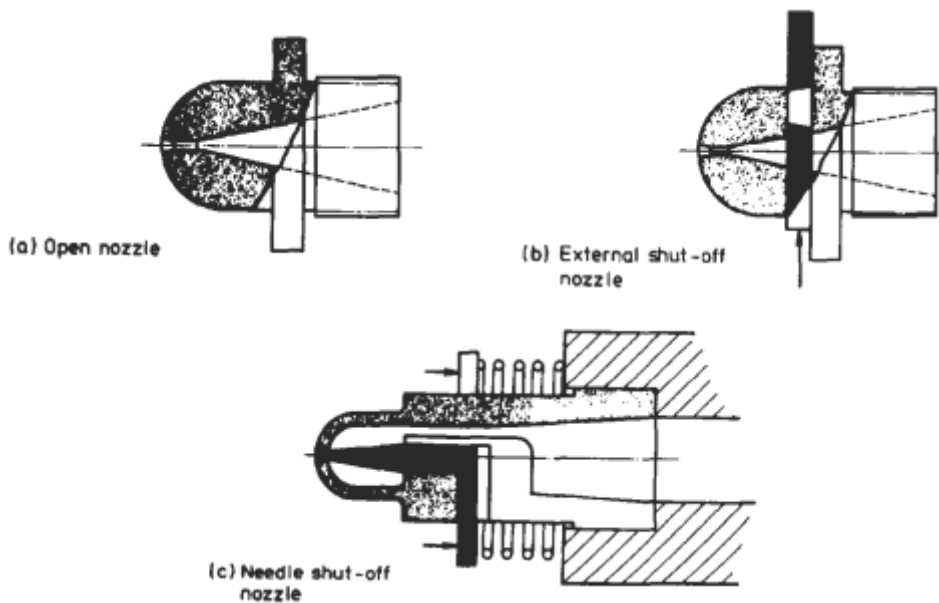


Fig. 3.2.8: Tipo di ugelli.

**Sistemi di serraggio:** per mantenere le metà dello stampo ben chiuse quando il materiale fuso viene iniettato ad alte pressioni, è necessario avere un sistema di serraggio. Questo può essere (a) idraulico o (b) meccanico (a leva) - o una combinazione dei due.

Nel sistema idraulico, l'olio sotto pressione viene introdotto dietro un pistone collegato al piatto mobile della macchina. Questo fa chiudere lo stampo e la forza di serraggio può essere regolata in modo che non ci sia perdita di plastica fusa dallo stampo.

La leva è un dispositivo meccanico utilizzato per amplificare la forza. I meccanismi a leva tendono ad essere preferiti per le macchine ad alta velocità e dove la forza di serraggio è relativamente piccola. I due principali vantaggi del sistema a leva sono che è più economico far funzionare il piccolo cilindro idraulico e poiché la

leva è autobloccante, non è necessario mantenere la pressione idraulica durante tutto il ciclo di stampaggio. D'altra parte, il sistema a leva ha gli svantaggi che non c'è indicazione della forza di serraggio e le parti mobili aggiuntive aumentano i costi di manutenzione.

## **Stampi per lo stampaggio ad iniezione:**

Nel caso più semplice, uno stampo per iniezione (o “utensile”) è composto da due metà in cui viene incisa l'impressione della parte da stampare. Le superfici di accoppiamento delle due metà dello stampo sono lavorate con precisione in modo che non possa verificarsi alcuna perdita di plastica sulla linea di divisione. Se si verifica una perdita, la bava sulla stampa è antiestetica e costosa da rimuovere. Uno stampo per iniezione tipico è illustrato nella Fig. 3.2.9. Si può notare che, per facilitare il montaggio dello stampo nella macchina e il raffreddamento e l'espulsione della stampa, vengono apportate diverse aggiunte alle metà base dello stampo. In primo luogo, le piastre di supporto permettono di fissare lo stampo alle piastre della macchina. In secondo luogo, vengono fresati dei canali nello stampo per permettere il controllo della temperatura dello stampo. In terzo luogo, vengono inclusi dei perni di espulsione in modo che la parte stampata possa essere liberata dallo stampo. Nella maggior parte dei casi, i perni di espulsione sono azionati dalla vite a spalla che colpisce un arresto quando lo stampo si apre. La cavità dello stampo è collegata all'ugello della macchina tramite lo spruzzo. Il perno di ancoraggio dello spruzzo ha quindi la funzione di tirare lo spruzzo lontano dall'ugello e di garantire che la parte stampata rimanga sulla metà mobile dello stampo, quando lo stampo si apre. Per gli stampi multi-cavità, le impressioni sono collegate allo spruzzo tramite runners - canali fresati in una o entrambe le metà dello stampo attraverso i quali la plastica può fluire senza restrizioni. Una stretta costrizione tra il corridoio e la cavità permette alla stampa di essere facilmente separata dal runner e dallo spruzzo. Questa costrizione è chiamata “gate”. Uno stampo per iniezione di produzione è un pezzo di ingegneria di alta precisione realizzato con tolleranze molto strette da artigiani qualificati. Uno stampo tipico può essere considerato composto da (i) la cavità e il nucleo e (ii) il resto dello stampo (spesso definito “rinforzo”). Di questi due, quest'ultimo è il più semplice perché, sebbene debba essere realizzato con precisione, in generale, possono essere utilizzati utensili a macchina convenzionali. La cavità e il nucleo, tuttavia, possono essere piuttosto complessi nella forma e quindi spesso necessitano di tecniche speciali. Queste possono includere la fusione, l'elettrodeposizione, la fresatura, la pressofusione, l'erosione a scintilla e la lavorazione NC.

La rifinitura e la lucidatura delle superfici dello stampo sono estremamente importanti perché il materiale fuso tenderà a riprodurre ogni dettaglio sulla superficie dello stampo. Infine, lo stampo dovrà essere indurito per resistere al trattamento che riceve in servizio. A causa di tutto il tempo e lo sforzo che vanno nella fabbricazione dello stampo, a volte si scopre che uno stampo molto complesso costa più della macchina per lo stampaggio su cui viene utilizzato. Diverse caratteristiche dello stampo meritano una menzione speciale.



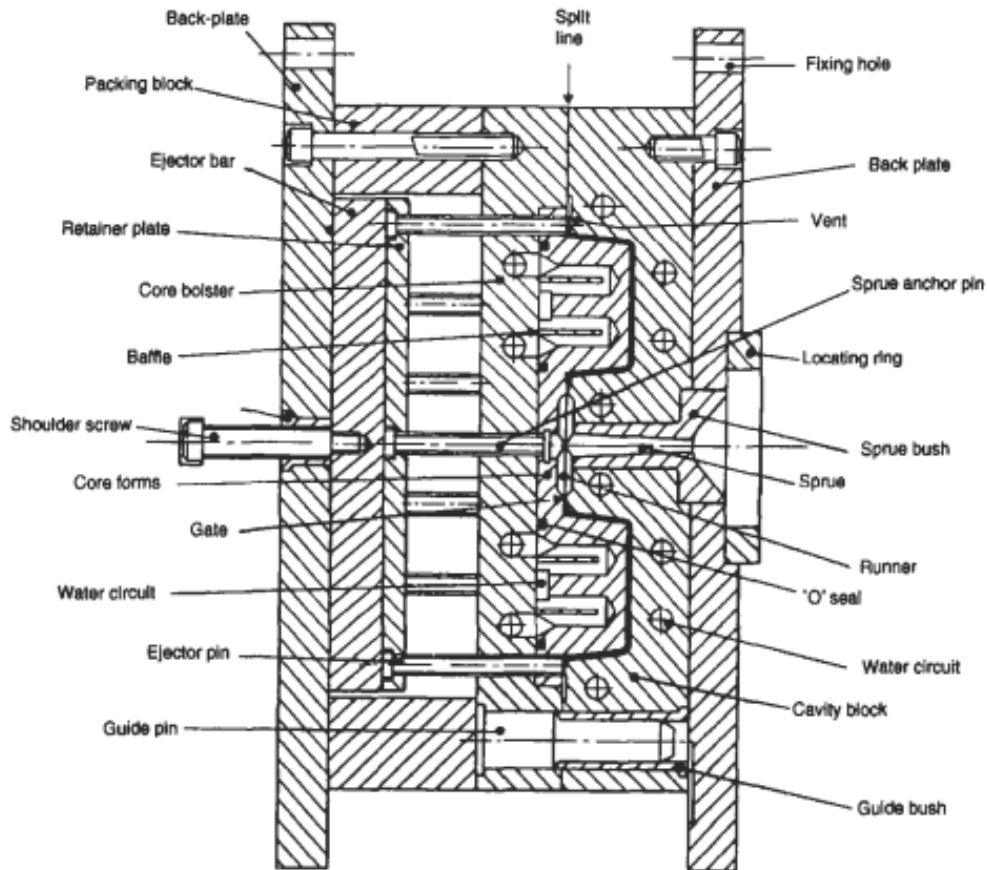


Fig. 3.2.9: Dettagli di un stampo ad iniezione.

**Gates:** Come accennato in precedenza, il gate è il piccolo orifizio che collega il runner alla cavità. Ha una serie di funzioni. In primo luogo, fornisce un debole collegamento conveniente con cui la stampa può essere staccata dal sistema di runner. In alcuni stampi, la degating può essere automatica quando lo stampo si apre. Il gate funziona anche come una valvola in quanto permette alla plastica fusa di riempire lo stampo ma essendo piccolo di solito si congela per primo. La cavità è quindi sigillata dal sistema di runner, il che impedisce che il materiale venga aspirato fuori dalla cavità durante il ritorno della vite. Come regola generale, i gate piccoli sono preferibili perché non è necessaria alcuna finitura se la stampa viene separata in modo pulito dal runner. Quindi, per le prove iniziali su uno stampo, i gate vengono realizzati il più piccoli possibile e vengono aperti solo se ci sono problemi di riempimento dello stampo. In uno stampo multi-cavità non è sempre possibile disporre in modo che la lunghezza del runner per ogni cavità sia la stessa. Questo significa che le cavità vicine allo sprue verrebbero riempite rapidamente mentre le cavità lontane dallo sprue ricevono il fuso più tardi e a una pressione ridotta. Per alleviare questo problema è comune utilizzare gate piccoli vicino allo sprue e aumentare progressivamente le dimensioni dei gate lungo i runners. Questo ha l'effetto di bilanciare il riempimento delle cavità. Se uno stampo a cavità singola e multi-gated, anche in questo caso può essere vantaggioso bilanciare il flusso utilizzando varie dimensioni di gate. Esempi di gate comunemente utilizzati sono mostrati nella Fig. 3.2.10. I gate dello sprue sono utilizzati quando il bocchettone dello sprue può alimentare direttamente la cavità dello stampo come, ad esempio, con una stampa simmetrica singola come i secchi. I gate a perno sono particolarmente efficaci perché causano alti tassi di taglio che riducono la viscosità della plastica e quindi lo stampo si riempie più facilmente. Il gate laterale è il tipo di gate più comune ed è una semplice sezione rettangolare che si alimenta nel lato della cavità. Un particolare attrattiva di questo tipo di gate è che il riempimento dello stampo può essere migliorato aumentando la larghezza del gate ma il tempo di congelamento non è influenzato perché la profondità rimane invariata.

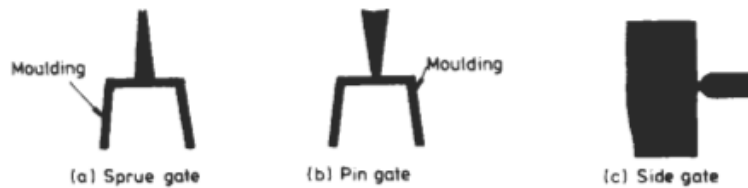


Fig. 3.2.10: Tipi di gate.

**Runners:** Il runner è il percorso di flusso attraverso il quale la plastica fusa viaggia dallo sprue (cioè la macchina per lo stampaggio) ai gate (cioè la cavità). Per prevenire che il runner si congeli prematuramente, la sua superficie dovrebbe essere piccola in modo da minimizzare il trasferimento di calore allo stampo. Tuttavia, l'area della sezione trasversale del corridoio dovrebbe essere grande in modo che presenti poca resistenza al flusso della plastica, ma non così grande che il tempo di ciclo debba essere esteso per permettere al runner di solidificare per l'espulsione. Un buon indicatore dell'efficienza di un runner è quindi il rapporto tra la sua area di sezione trasversale e la sua area di superficie. Ad esempio, un canale semicircolare fresato in una metà dello stampo è comodo da lavorare ma ha solo un rapporto di area di  $0.153 D$  dove  $D$  è il diametro del semicerchio. Un runner tondo pieno, d'altra parte, ha un rapporto di  $0.25 D$ . Anche una sezione quadrata ha questo rapporto ma è raramente utilizzata perché è difficile da espellere. Un compromesso è una sezione trapezoidale (fresata in una metà dello stampo) o una sezione esagonale.

**Sprue:** Lo sprue è il canale lungo il quale la plastica fusa entra per la prima volta nello stampo. Consegna il fuso dall'ugello al sistema di runners. Lo sprue è incorporato in un bocchettone di acciaio temprato che ha un sedile progettato per fornire una buona tenuta con l'ugello. Poiché è importante che lo sprue venga estratto quando lo stampo si apre, è rastremato come mostrato nella Fig. 3.2.9 e c'è un dispositivo di estrazione dello sprue montato direttamente di fronte all'ingresso dello sprue. Questo può assumere molte forme ma tipicamente sarebbe un sotto-taglio o un cono rovesciato per fornire una chiave per la plastica sulla metà mobile dello stampo. Poiché lo sprue, come il sistema di corridoio, è effettivamente un rifiuto, non dovrebbe essere fatto eccessivamente lungo.

**Venting:** Prima che il fuso di plastica venga iniettato, la cavità nello stampo chiuso contiene aria. Quando il fuso entra nello stampo, se l'aria non può sfuggire diventa compressa. Nel peggiore dei casi questo può influire sul riempimento dello stampo, ma in ogni caso la compressione improvvisa dell'aria provoca un notevole riscaldamento. Questo può essere sufficiente per bruciare la plastica e la superficie dello stampo nei punti caldi locali. Per alleviare questo problema, le prese d'aria sono fresate nelle superfici di accoppiamento dello stampo per permettere all'aria di sfuggire. Il canale di ventilazione deve essere piccolo in modo che la plastica fusa non scorra lungo di esso e causi una bava antiestetica sull'articolo stampato. Tipicamente una presa d'aria è profonda circa  $0.025$  mm e larga diversi millimetri. Lontano dalla cavità, la profondità della presa d'aria può essere aumentata in modo che ci sia una resistenza minima al flusso dei gas fuori dallo stampo.

**Controllo della temperatura dello stampo:** Per un efficace stampaggio, la temperatura dello stampo dovrebbe essere controllata e questo viene normalmente fatto facendo passare un fluido attraverso un canale opportunamente disposto nello stampo. La velocità con cui la stampa si raffredda influisce sul tempo totale del ciclo così come sulla finitura superficiale, le tolleranze, la distorsione e le tensioni interne dell'articolo stampato. Alte temperature dello stampo migliorano la lucentezza superficiale e tendono a eliminare i vuoti. Tuttavia, la possibilità di lampeggiamento aumenta e sono probabili segni di affondamento. Se la temperatura dello stampo è troppo bassa, il materiale può congelare nella cavità prima che sia riempita. Nella maggior parte dei casi, le temperature dello stampo utilizzate sono un compromesso basato sull'esperienza.

**Stampi Multi-Daylight:** Questo tipo di stampo, spesso chiamato anche stampo a tre piastre, viene utilizzato quando si desidera avere il sistema di alimentazione su un piano diverso rispetto alla linea di separazione dello stampaggio. Questo sarebbe il caso in uno stampo multi-cavità dove sarebbe desiderabile avere

un'alimentazione centrale per ogni cavità (vedi Fig. 3.2.11). In questo tipo di stampo c'è una separazione automatica e il sistema di alimentazione e l'imbuto vengono espulsi separatamente dallo stampaggio.

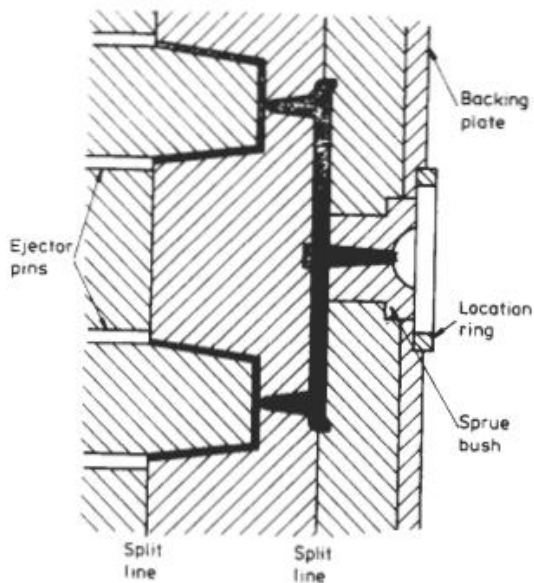


Fig. 3.2.11: Esempio di uno stampo a 3 piastre.

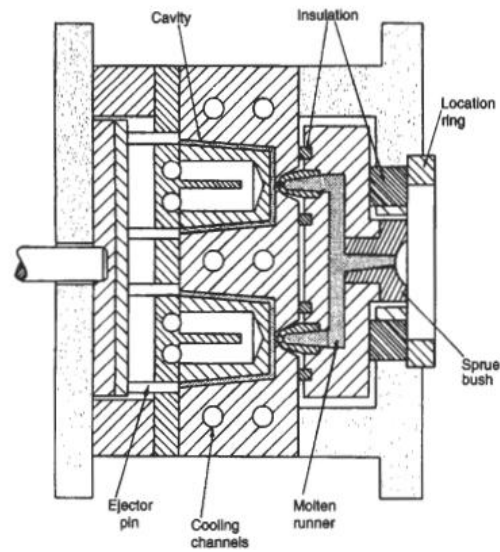


Fig. 3.2.12: Disposizione dello stampo a canale caldo.

**Stampi a Canale Caldo:** I canali di alimentazione e gli imbuto sono necessari in uno stampo ma non fanno parte del prodotto finale. Sfortunatamente, non è economicamente conveniente scartarli quindi devono essere rigenerati per la successiva rielaborazione. La rigenerazione è costosa e può introdurre contaminazioni nel materiale; quindi, qualsiasi sistema che evita l'accumulo di canali di alimentazione e imbuto è attraente. È stato sviluppato un sistema per fare questo ed è davvero un'estensione logica dello stampaggio a tre piastre. In questo sistema, riscaldatori e isolamenti posizionati strategicamente nello stampo mantengono la plastica nel canale di alimentazione alla temperatura di iniezione. Durante ogni ciclo, quindi, il componente viene espulso ma il materiale fuso nel canale di alimentazione viene trattenuto e iniettato nella cavità durante il colpo successivo. Un

I vantaggi aggiuntivi degli stampi a canale caldo sono:

(i) l'eliminazione della rifilatura e (ii) la possibilità di tempi di ciclo più rapidi perché il sistema di alimentazione non deve congelare. Tuttavia, questi devono essere pesati rispetto agli svantaggi del sistema. Poiché lo stampo a canale caldo è più complesso di uno stampo convenzionale, sarà più costoso. Inoltre, ci sono molte aree nel collettore a canale caldo dove il materiale può rimanere intrappolato. Ciò significa che possono essere riscontrati problemi durante i cambi di colore o di grado perché è difficile rimuovere tutto il materiale precedente. Come punto pratico, dovrebbe anche essere realizzato che il sistema funziona solo finché il canale di alimentazione rimane fuso. Se il sistema di alimentazione si congela, il collettore a canale caldo deve essere smontato per rimuovere i canali di alimentazione. Si noti anche che il sistema a canale caldo non è adatto per materiali termosensibili come il PVC.

**Stampi a Canale Isolato:** Questo è simile in concetto al sistema di stampo a canale caldo. In questo caso, invece di avere un collettore riscaldato appositamente nello stampo, vengono utilizzati canali di grande diametro (13 -25 mm). Lo stampo relativamente freddo fa formare una pelle congelata nel canale che poi isola il suo nucleo in modo che questo rimanga fuso. Come nel caso precedente, il canale rimane nello stampo quando lo stampaggio viene espulso e la parte fusa del canale viene poi iniettata nella cavità per il colpo successivo. Se un ritardo eccessivo fa congelare tutto il canale, allora può essere espulso e quando lo stampaggio viene riavviato, lo strato di isolamento si forma presto di nuovo. Questo tipo di sistema è ampiamente utilizzato per lo stampaggio di prodotti a ciclo rapido come vasi di fiori e beni monouso. Il principale svantaggio del sistema è che non è adatto per polimeri o pigmenti che hanno una bassa stabilità termica o alta viscosità, poiché parte del materiale può rimanere in forma semi-fusa nel sistema di canale per lunghi periodi di tempo.

Un recente sviluppo del principio del canale isolato è il sistema di distribuzione del tubo. Questo supera la possibilità di congelamento inserendo tubi riscaldati nei canali. Tuttavia, questo sistema si basa ancora su uno spesso strato di polimero che forma uno strato di isolamento sulla parete del canale e quindi questo sistema non è adatto per materiali termosensibili.

Si noti che sia il sistema di canale isolato che il sistema di distribuzione del tubo si basano su un riscaldatore a cartuccia nell'area del cancello per prevenire il congelamento prematuro al cancello (vedi Fig. 3.2.13).

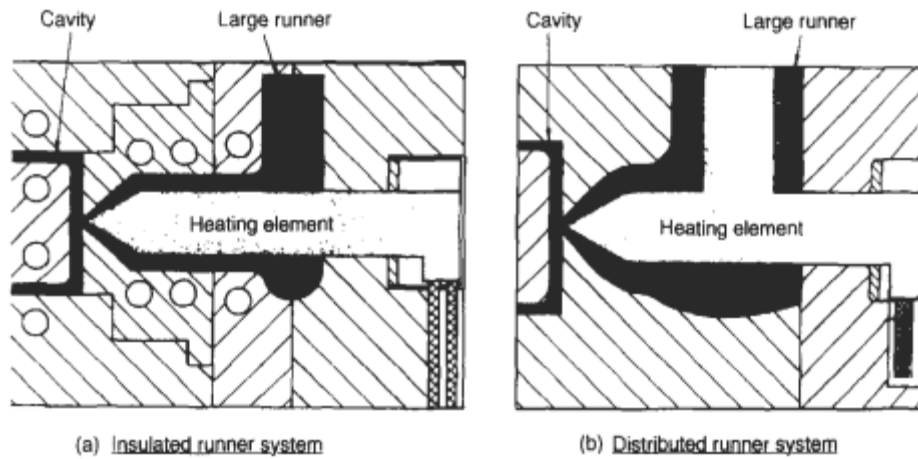


Fig.3.2.13: Sistema di canalizzazione isolato e distribuito.

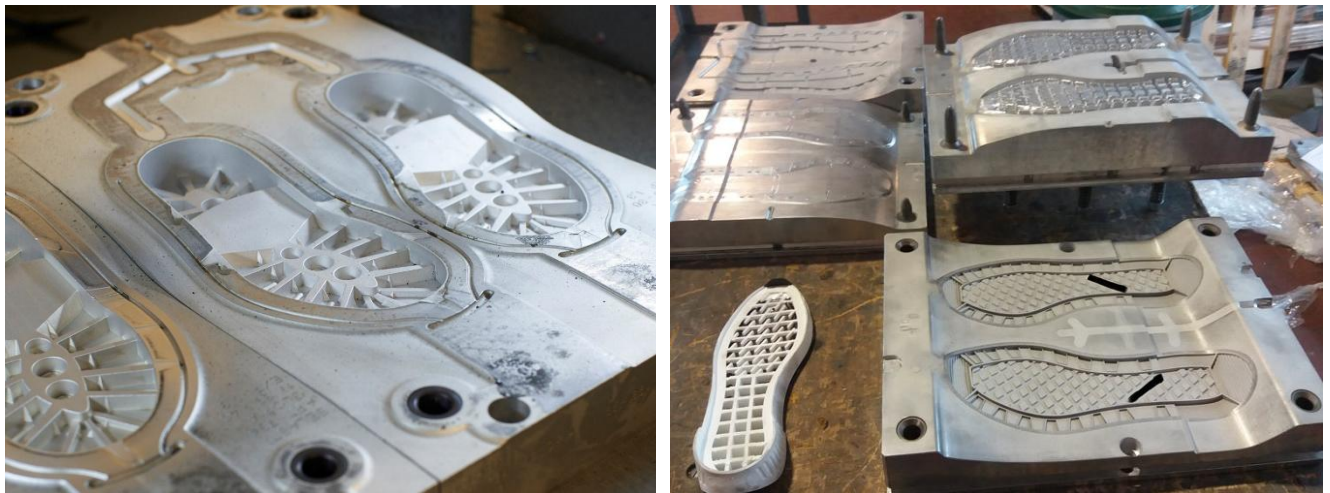


Fig. 3.2.14: Esempi di stampi ad iniezione per le suola



Fig. 3.2.15: Un altro tipo di stampi a colata che vengono montati su una giostra che vengono riempiti una volta passano sotto l'erogatore di materia prima

**Forza di Chiusura dello Stampo:** Per prevenire il “flashing”, cioè un sottile film di plastica che fuoriesce dalla cavità dello stampo lungo la linea di separazione, è necessario mantenere lo stampo ben chiuso durante l'iniezione della plastica fusa. Prima di impostare uno stampo su una macchina, è sempre utile verificare che ci sia sufficiente forza di chiusura disponibile sulla macchina. Per fare questo, è necessario essere in grado di stimare quale forza di chiusura sarà necessaria. La relazione tra l'area dello stampo e i requisiti di chiusura ha occupato le menti degli stampatori per molti anni. L'esperienza pratica suggerisce che la pressione di chiusura sull'area proiettata dello stampaggio dovrebbe essere tra 10 e 50 MN/m<sup>2</sup> a seconda di fattori come forma, spessore e tipo di materiale. La forza di chiusura dello stampo può anche essere stimata nel seguente modo. Considera lo stampaggio di un disco che è centrato come mostrato in Fig. 3.2.14 (a). La forza sull'elemento ombreggiato è data da:

$$\text{Forza, } F = \int_0^R P_r 2\pi r dr \quad (1)$$

La pressione della cavità varierà attraverso il disco ed è necessario fare qualche ipotesi su questa variazione. Studi sperimentali hanno suggerito che una relazione empirica della forma

$$P_r = P_0 \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^m \right) \quad (2)$$

è la più soddisfacente.  $P_0$  è la pressione al cancello e  $n$  è una costante che di solito è tra 0.3 e 0.75. Sarà mostrato più tardi (Capitolo 5) che ‘ $n$ ’ è in realtà uguale a  $(1 - n)$  dove ‘ $n$ ’ è l'indice nell'espressione della Legge di Potenza per il flusso di fusione del polimero.

Sostituisco la (1) nella (2) quindi:

$$F = \int_0^R P_0 \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^m \right) 2\pi r dr$$

$$F = \pi R^2 P_0 \left( \frac{m}{m+2} \right)$$

Questa è un'espressione semplice e comoda per stimare la forza di chiusura necessaria per il disco. La stessa espressione può essere utilizzata anche per forme più complesse dove l'area proiettata può essere approssimata come un cerchio. Fornirà anche stime sufficientemente accurate per una piastra quadrata quando il raggio, R, in Fig. 3.2.16 (a) viene preso come metà della diagonale.

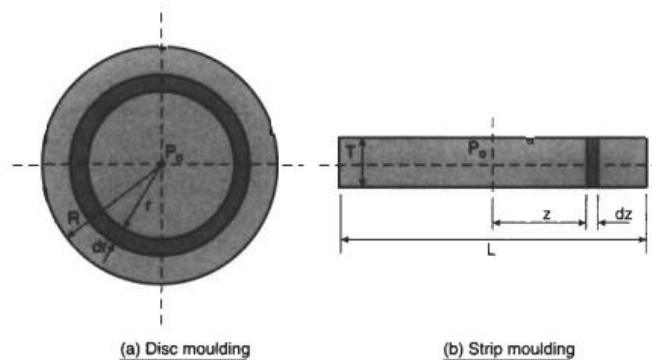


Fig. 3.2.16: Analisi della forza di serraggio.

Un modo alternativo di guardare a questa equazione è che la pressione di serraggio, basata sull'area proiettata della modellazione, è data da

$$\text{Pressione di serraggio} = \left( \frac{m}{m+2} \right) \times \text{Pressione di iniezione}$$

Per qualsiasi materiale particolare, il rapporto  $(m/(m+2))$  può essere determinato dalle curve di flusso e sarà dipendente dalla temperatura e (in qualche misura) dalla pressione. Nella pratica, la pressione di serraggio dipenderà anche dalla geometria della cavità. In particolare, il rapporto di flusso (lunghezza del flusso/dimensione laterale del canale) è importante. La Fig. 3.2.17 illustra le tipiche variazioni della Pressione Effettiva Media nella cavità per diversi spessori e rapporti di flusso. I dati utilizzati qui sono tipici per materiali di facile flusso come polietilene, polipropilene e polistirene. Per calcolare la forza di serraggio, basta moltiplicare la Pressione Effettiva Media appropriata per l'area proiettata della modellazione. Nella pratica è prudente aumentare questo valore del 10-20% a causa delle incertezze associate a stampi specifici.

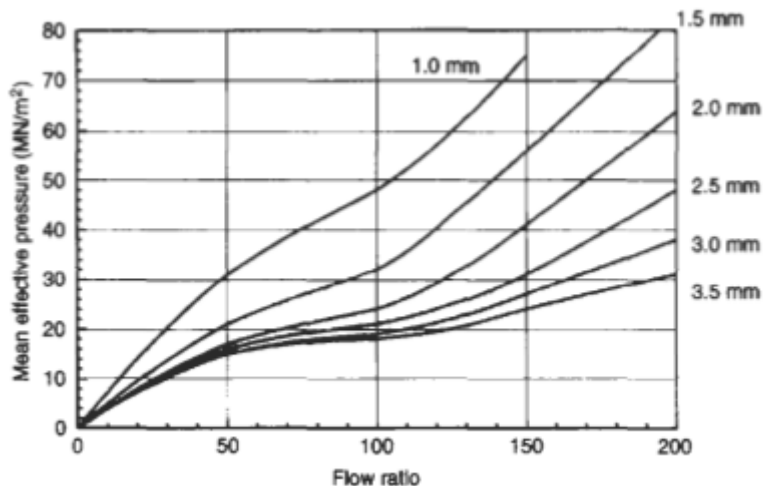


Fig. 3.2.17: Il grafico illustra le tipiche variazioni della Pressione Effettiva Media nella cavità per diversi spessori e rapporti di flusso

Per le plastiche diverse dai materiali di facile flusso citati sopra, sarebbe normale applicare un fattore per consentire una viscosità più alta. Di seguito sono riportati i tipici fattori di viscosità.

| Material                                 | Viscosity Factor |
|--|------------------|
| Polyethylene, polypropylene, polystyrene | 1                |
| Nylon 66                                 | 1.2 → 1.4        |
| ABS                                      | 1.3 → 1.4        |
| Acrylic                                  | 1.5 → 1.7        |
| PVC                                      | 1.6 → 1.8        |
| Polycarbonate                            | 1.7 → 2.0        |

Fig. 3.2.18: Tabella che mostra i tipici fattore di viscosità per alcuni polimeri.

### Stampaggio ad Iniezione di Materiali Termoindurenti:

In passato, l'idea dello stampaggio ad iniezione di termoindurenti non era molto attraente. Ciò era dovuto al fatto che i primi tentativi avevano dimostrato che il materiale di alimentazione non era di qualità costante, il che significava che erano necessarie continue modifiche alle impostazioni della macchina. Inoltre, eventuali ritardi eccessivi potevano causare la polimerizzazione prematura della resina e conseguenti ostruzioni nel sistema che potevano essere difficili da rimuovere. Tuttavia, negli ultimi anni le caratteristiche di lavorazione dei termoindurenti sono notevolmente migliorate, tanto che lo stampaggio ad iniezione è destinato a diventare uno dei principali metodi di produzione per questi materiali. Lo stampaggio ad iniezione di termoindurenti rinforzati con fibre, come ad esempio il DMC, sta diventando molto comune.

Oggi, lo stampatore ad iniezione può essere fornito con granuli di qualità uniforme composti da resina parzialmente polimerizzata, riempitivi e additivi. La formulazione del materiale è tale che possa fluire facilmente nel cilindro con un tasso di polimerizzazione lento. La polimerizzazione viene quindi completata rapidamente nello stampo. Per la maggior parte degli aspetti, il processo è simile allo stampaggio ad iniezione di termoplastici e la sequenza di operazioni in un singolo ciclo è come descritto in precedenza. Per i termoindurenti viene utilizzato un cilindro e una vite speciali. La vite ha una profondità approssimativamente costante su tutta la sua lunghezza e non c'è valvola di ritegno che potrebbe causare ostruzioni del materiale (vedi Figura 3.2.19). Il cilindro viene mantenuto solo caldo (80-110°C) anziché molto caldo come nei termoplastici perché il materiale non deve polimerizzarsi in questa sezione della macchina. Inoltre, l'aumentata



viscosità dei materiali termoindurenti significa che sono necessari torques della vite e pressioni di iniezione più elevate (fino a 200 MN/m<sup>2</sup>).

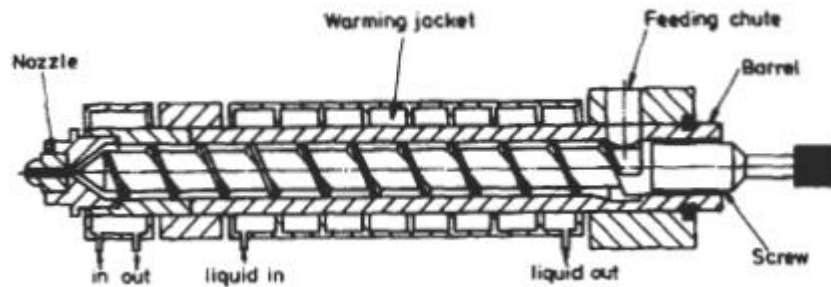


Fig. 3.2.19: Stampaggio a iniezione di termoindurenti e gomme.

Sul lato dello stampo della macchina, la differenza principale è che lo stampo è mantenuto molto caldo (150-200°C) anziché essere raffreddato, come nel caso dei termoplastici. Questo serve ad accelerare la polimerizzazione del materiale una volta che ha assunto la forma della cavità. Un'altra differenza è che, poiché i materiali termoindurenti sono abrasivi e richiedono pressioni di iniezione più elevate, per la fabbricazione dello stampo dovrebbero essere utilizzati acciai più duri con una resistenza all'usura extra. A causa della natura abrasiva dei termoindurenti, il serraggio dello stampo idraulico è preferibile a un sistema a bascula perché la polvere inevitabile dello stampaggio aumenta l'usura nei collegamenti di quest'ultimo.

Nello stampaggio di articoli termoindurenti, il problema dello spreco di materiale nei canali di alimentazione e nei runner è molto più grave perché questi non possono essere riutilizzati. È pertanto auspicabile mantenere le sezioni del canale di alimentazione e del runner dello stampo fresche in modo che queste non si polimerizzino insieme allo stampaggio. Possono quindi essere trattenute nello stampo durante la fase di espulsione e quindi iniettate nella cavità per formare il successivo stampaggio. Questo è analogo al sistema di canali caldi descritto in precedenza per i termoplastici.

I vantaggi dello stampaggio ad iniezione di termoindurenti sono i seguenti:

- tempi di ciclo veloci
- dosaggio efficiente del materiale
- preriscaldamento efficiente del materiale
- flash più sottile - finitura più facile
- costi dello stampo inferiori (meno impressioni).



### 3.2.2 Calandratura

La calandratura è un metodo per produrre pellicole e lastre di plastica spremendo la plastica attraverso lo spazio tra due cilindri controrotanti. L'arte di formare una lastra in questo modo può essere rintracciata nelle industrie della carta, tessile e metallica. Il primo sviluppo della tecnica per materiali polimerici risale alla metà del XIX secolo quando veniva utilizzata per mescolare additivi nella gomma. La successiva applicazione alle plastiche non fu un completo successo perché le prime macchine non avevano sufficiente precisione o controllo su cose come la temperatura del cilindro e lo spazio tra i rulli. Pertanto, l'accettazione della tecnica come metodo di produzione valido fu lenta fino agli anni '30 quando furono sviluppate attrezzature speciali appositamente per i nuovi materiali plastici. Oltre alla capacità di mantenere con precisione la temperatura del rullo nella regione di 200°C, queste nuove macchine avevano un sistema di regolazione dello spazio assistito da energia e la possibilità di regolare la velocità di rotazione di ciascun rullo indipendentemente. Questi sviluppi sono ancora le principali caratteristiche delle attrezzature di calandratura moderne. Le calandre variano per quanto riguarda il numero di rulli e la disposizione dei rulli tra loro. Una tipica disposizione è mostrata nella Fig. 3.2.20 - il tipo a L rovesciata. Anche se l'operazione di calandratura illustrata qui sembra molto semplice, non è proprio così semplice. Nella fabbrica di produzione è necessaria molta attrezzatura ausiliaria per preparare il materiale plastico per i rulli calandrati e gestire la lastra dopo l'operazione di calandratura. Un'unità di produzione tipica di lastre inizierebbe con la premiscelazione del polimero, del plastificante, del pigmento, ecc. in un miscelatore a nastro seguita dalla gelificazione della premiscelazione in un miscelatore di Banbury e/o in un estrusore a vite corta. In diverse fasi, setacci e rilevatori di metalli vengono utilizzati per rimuovere eventuali corpi estranei. Queste operazioni preliminari portano a un materiale con una consistenza simile alla pasta che viene poi fornito ai rulli calandrati per la formazione delle lastre.

Tuttavia, anche in quel caso il processo non è completo. Poiché la plastica calda tende ad aderire ai rulli calandrati, è necessario staccarla utilizzando un rullo ad alta velocità di diametro più piccolo posizionato come mostrato in Fig. 3.2.20. Quando la lastra esce dalla calandra passa tra rulli di sbalzo e poi su tamburi di raffreddamento prima di essere rifilata e immagazzinata su tamburi. Per lastre sottili la velocità del tamburo di avvolgimento può essere regolata per controllare il ritiro. Le velocità di uscita variano nell'intervallo 0,1-2 m/s a seconda dello spessore della lastra. La calandratura può raggiungere una sorprendente precisione dello spessore di una lastra. Tipicamente la tolleranza è di  $\pm 0,005$  mm, ma per ottenere questo è essenziale avere un controllo molto preciso sulle temperature dei rulli, sulle velocità e sulla prossimità. Inoltre, le dimensioni dei rulli devono essere molto precise. La produzione dei rulli è simile alla fabbricazione di uno stampo per stampaggio ad iniezione nel senso che sono necessarie competenze di lavorazione molto elevate. Le caratteristiche particolari di un rullo calandrato sono una finitura superficiale specificata uniforme, un'eccentricità minima e un profilo del barilotto speciale ("corona") per compensare la deflessione del rullo sotto le pressioni molto elevate sviluppate tra i rulli. Poiché la calandratura è un metodo per produrre film in lastra, deve essere considerata in diretta concorrenza con processi basati sull'estrusione. In generale, i metodi di soffiaggio del film e di estrusione tramite dado sono preferiti per materiali come polietilene, polipropilene e polistirene, ma la calandratura ha il vantaggio principale di causare una minima degradazione termica e quindi è ampiamente utilizzata per materiali sensibili al calore come il PVC.

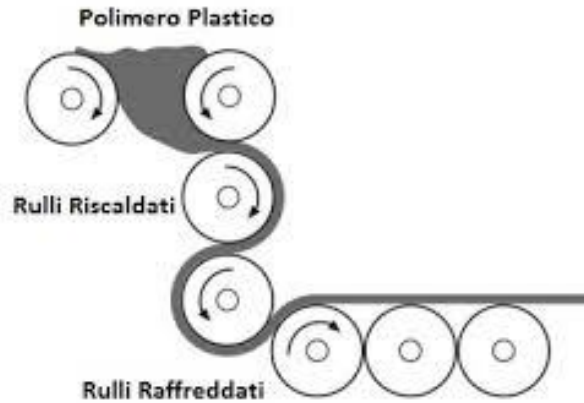


Fig. 3.2.20: Disposizione tipica dei rulli della calandratura.

Un'analisi dettagliata del flusso di plastica fusa tra due rulli rotanti è molto complessa, ma fortunatamente una precisione sufficiente per molti scopi può essere ottenuta utilizzando un semplice modello newtoniano. Le ipotesi fatte sono che:

- (a) il flusso sia stazionario e laminare
- (b) il flusso sia isotermico
- (c) il fluido sia incomprimibile
- (d) non ci sia slittamento tra il fluido e i rulli.

Se lo spazio tra i rulli è piccolo rispetto al loro raggio, allora in qualsiasi sezione  $x$  il problema può essere analizzato come il flusso tra due piastre parallele distanti  $h$ . Il profilo di velocità in qualsiasi sezione è quindi composto da una componente di flusso di trascinamento e una componente di flusso di pressione.

Per un fluido tra due piastre parallele, ognuna che si muove a una velocità  $V_d$ , la velocità del flusso di trascinamento è uguale a  $V_d$ . Nel caso di una calandra con rulli di raggio  $R$ , che ruotano a una velocità  $N$ , la velocità di trascinamento sarà quindi data da  $2\pi RN$ .

La componente di velocità dovuta al flusso di pressione tra due piastre parallele è:

$$V_p = \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dx} (y^2 - (h/2)^2)$$

Pertanto, la velocità totale in qualsiasi sezione è data da:

$$V = V_d + \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dx} [y^2 - (h/2)^2]$$

Considerando una larghezza unitaria dei rulli calandrati, la portata totale,  $Q$ , è data da:

$$\begin{aligned}
Q &= 2 \int_0^{h/2} V dy \\
&= 2 \int_0^{h/2} \left[ V_d + \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dx} (y^2 - (h/2)^2) \right] dy \\
&= h \left( V_d - \frac{h^2}{12\eta} \frac{dP}{dx} \right)
\end{aligned}$$

Poiché l'output è dato da  $V_d H$ , Quindi:

$$V_d H = h \left( V_d - \frac{h^2}{12\eta} \frac{dP}{dx} \right) \quad (3)$$

Da ciò si può vedere che  $dp/dx = 0$  quando  $h = H$ . Per determinare la forma del profilo di pressione è necessario esprimere  $h$  come funzione di  $x$ . Dall'equazione di un cerchio si può vedere che:

$$h = H_0 + 2(R - (R^2 - x^2)^{1/2})$$

Tuttavia, nell'analisi della calandratura, questa equazione risulta difficile da gestire e si ottiene un'approssimazione utile espandendo  $(R^2 - x^2)^{1/2}$  utilizzando la serie binomiale e mantenendo solo i primi due termini. Ciò fornisce

$$h = H_0 \left( 1 + \frac{x^2}{H_0 R} \right) \quad (4)$$

Quindi, come mostrato in precedenza,  $dP/dx$  sarà zero a

$$\begin{aligned}
H &= H_0 \left( 1 + \frac{x^2}{H_0 R} \right) \\
x &= \pm \sqrt{(H - H_0) R}
\end{aligned} \quad (5)$$

Questo fornisce un profilo di pressione della forma generale mostrata nella Figura 3.2.21. Il valore della pressione massima può essere ottenuto riarrangiando l'equazione (3) e sostituendo il valore di  $h$  dall'equazione (4)

$$\frac{dP}{dx} = \frac{12\eta V_d \left( H_0 - H + \frac{x^2}{R} \right)}{\left( H_0 + \frac{x^2}{R} \right)^3}$$

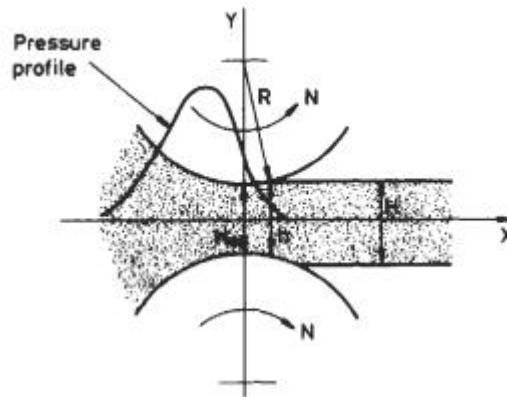


Fig. 3.2.21: Flusso del fuso tra i rulli.

Se questa equazione viene integrata e il valore di  $x$  dall'equazione (5) viene sostituito, allora la pressione massima può essere ottenuta come

$$P_{\max} = \frac{3\eta V_d}{H_0} \left( 2\omega - \frac{(4H_0 - 3H)}{H_0} \left( \omega + \sqrt{\frac{R}{H_0} \tan^{-1} \sqrt{\left( \frac{H - H_0}{H} \right)}} \right) \right)$$

Dove:

$$\omega = \frac{\sqrt{(H - H_0)R}}{H}$$

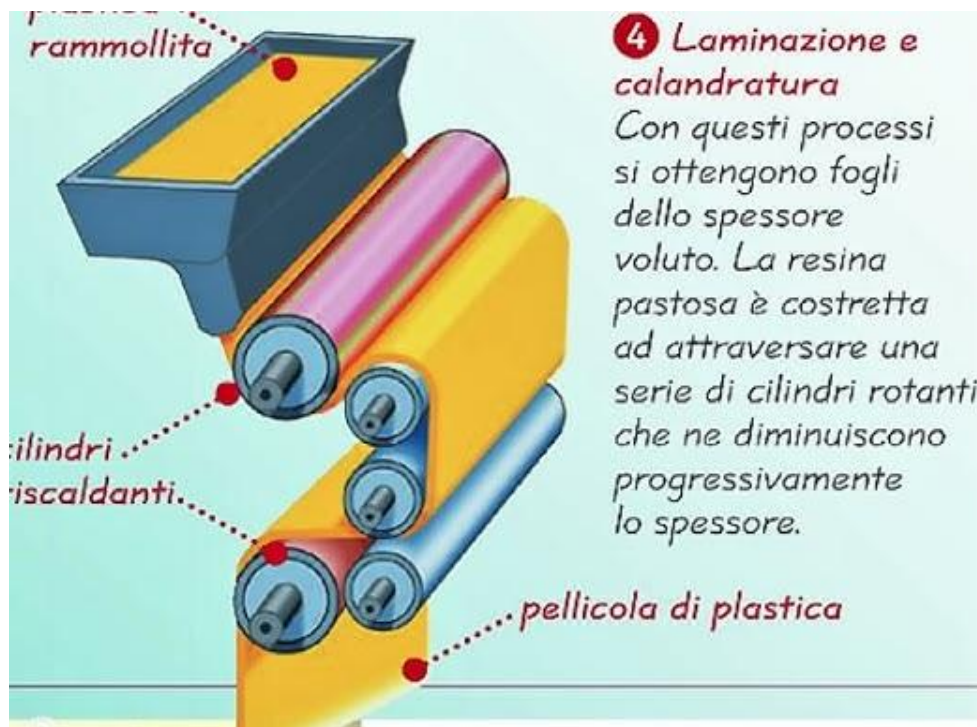


fig. 3.2.22: Calandratura.

### 3.2.3 Stampaggio a compressione

Lo stampaggio a compressione è uno dei metodi più comuni utilizzati per produrre articoli da plastiche termoindurenti. Il processo può anche essere utilizzato per termoplastici ma questo è meno comune - l'esempio più familiare è la produzione di dischi in vinile. L'operazione di stampaggio come usata per i termoindurenti è illustrata nella Figura 3.2.23. Una carica pre-pesata di termoindurente parzialmente polimerizzato viene posizionata nella metà inferiore di uno stampo riscaldato e quindi la metà superiore viene spinta verso il basso. Ciò provoca la fuoriuscita del materiale per assumere la forma dello stampo. L'applicazione del calore e della pressione accelera la polimerizzazione del termoindurente e una volta completata la reticolazione ('cura'), l'articolo è solido e può essere espulso mentre è ancora molto caldo. Le temperature dello stampo sono generalmente nell'intervallo di 130-200°C. I tempi di ciclo possono essere lunghi (possibilmente diversi minuti) quindi è auspicabile avere stampi multi-cavità per aumentare i tassi di produzione. Di conseguenza, gli stampi di solito hanno un'ampia area proiettata, quindi la forza di chiusura necessaria potrebbe essere nell'ordine di 100-500 tonnellate per fornire la pressione della cavità di

7-25 MN/m<sup>2</sup> necessaria. Va anche notato che lo stampaggio a compressione viene utilizzato anche per i composti di stampaggio a pasta (DMC).

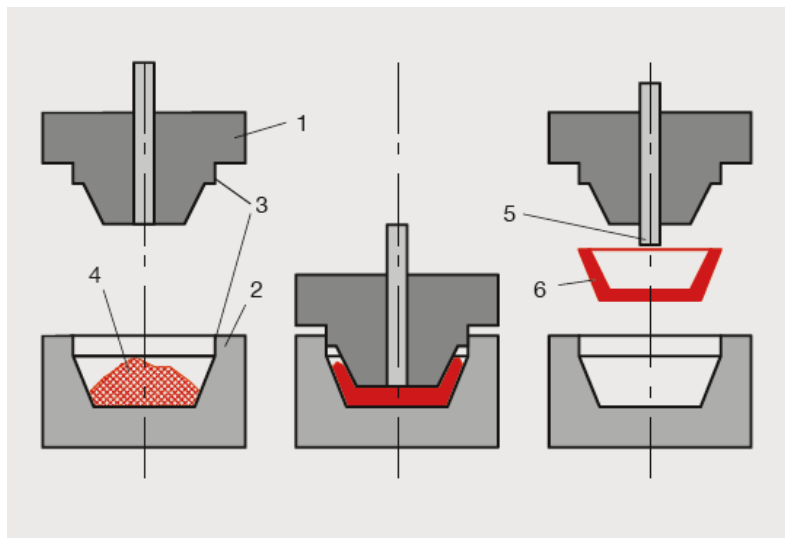


Fig. 3.2.23: Principio dello stampaggio a compressione.

Durante lo stampaggio a compressione, la carica di materiale può essere inserita nello stampo sia come polvere che come "torta" preformata. In entrambi i casi, il materiale viene preriscaldato per ridurre la differenza di temperatura tra esso e lo stampo. Se il materiale è a temperatura uniforme nello stampo, allora il processo può essere analizzato come segue.

Si consideri una "torta" di resina da stampaggio tra le piastre di compressione come mostrato nella Figura 3.2.24. Quando una forza costante,  $F$ , viene applicata alla piastra superiore, la resina fluisce a causa di un gradiente di pressione. Se si assume che il flusso sia newtoniano, allora si può utilizzare l'equazione di flusso di pressione

Tasso di flusso,

$$Q_p = \frac{1}{12\eta} \left( \frac{dP}{dz} \right) TH^3$$

Per "l'elemento annulare" di raggio  $r$  nella Figura 3.2.21, è più conveniente utilizzare le coordinate cilindriche; quindi, questa equazione può essere riscritta come:

$$Q_p = \frac{1}{12\eta} \left( \frac{dP}{dr} \right) \cdot (2\pi r)H^3$$

Ora, se la piastra superiore si muove verso il basso di una distanza,  $dH$ , il volume spostato è  $(\pi r^2 dH)$  e il tasso di flusso volumetrico è  $\pi r^2 (dH/dt)$ .

Quindi,

$$\pi r^2 \left( \frac{dH}{dt} \right) = \frac{1}{12\eta} \left( \frac{dP}{dr} \right) \cdot (2\pi r)H^3$$

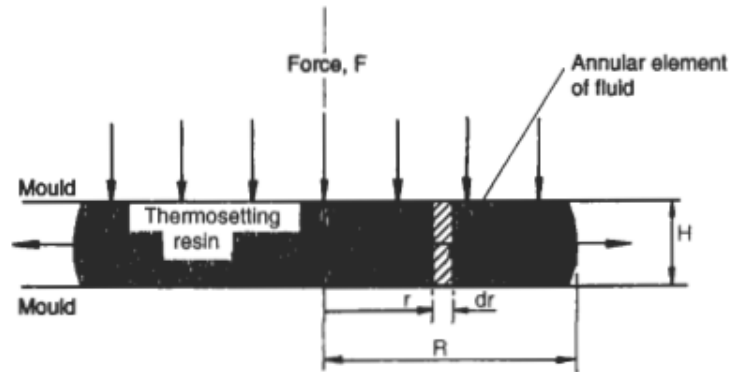


Fig. 3.2.24: Analisi dello stampaggio a compressione.

$$\frac{12\eta}{H^3} \cdot \frac{dH}{dt} = \frac{2}{r} \frac{dP}{dr} \quad (6)$$

Questa semplice equazione differenziale è separabile e quindi ciascun lato può essere risolto a turno.

Poniamo,

$$\frac{2}{r} \frac{dP}{dr} = A \text{ where } A = f(H)$$

Allora,

$$\int_0^P dP = \frac{A}{2} \int_R^r r dr$$

Oppure,

$$P = \frac{A}{4} (r^2 - R^2)$$

Ora la forza sull'elemento è  $2\pi r dr(P)$ , quindi la forza totale,  $F$ , è data dall'integrazione lungo la superficie della piastra.

$$F = \int_0^R 2\pi r \left( \frac{A}{4} \right) (r^2 - R^2) dr = -\frac{\pi A R^4}{8}$$

Questo può essere riorganizzato per ottenere,

$$A = -\frac{8F}{\pi R^4} = -\frac{8\pi F H^2}{V^2}$$

dove  $V = \pi R^2 H$ . Sostituendo per  $A$  in (6)

$$-\frac{8\pi F H^2}{V^2} = \frac{12\eta}{H^3} \frac{dH}{dt}$$

Quindi,

$$-\int_0^t \frac{2\pi F}{3\eta V^2} dt = \int_{H_0}^H \frac{dH}{H^5}$$

$$\frac{2\pi F t}{3\eta V^2} = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{H^4} - \frac{1}{H_0^4} \right)$$

Poiché  $H_0 \gg H$ , allora  $(1/H_0^4)$  può essere trascurato. Di conseguenza, la forza di compattazione  $F$  è data da

$$F = \frac{3\eta V^2}{8\pi t H^4}$$

Dove  $H$  è la separazione delle piastre al tempo  $t$ .

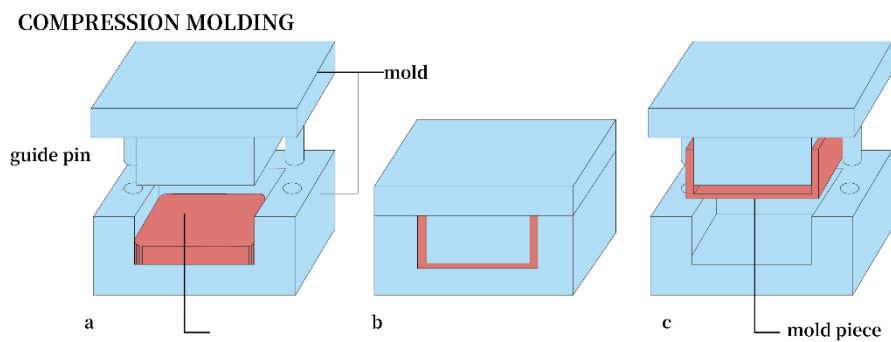


Fig. 3.2.25: Stampaggio a compressione.



### 3.2.4 Termoformatura

Quando un foglio termoplastico viene riscaldato diventa morbido e plasmabile e le tecniche per modellare questo foglio sono note come termoformatura. Questo metodo di produzione di articoli in plastica si è sviluppato negli anni '50, ma limitazioni come una distribuzione povera dello spessore delle pareti e grandi sprechi periferici ne hanno limitato l'uso alle semplici applicazioni di imballaggio. Negli ultimi anni, tuttavia, ci sono stati progressi significativi nel design delle macchine e nella disponibilità dei materiali, con il risultato che, sebbene l'imballaggio sia ancora il settore di mercato principale per il processo, una vasta gamma di altri prodotti viene realizzata tramite termoformatura. Questi includono rivestimenti per finestre di aeromobili, rivestimenti per frigoriferi, vasche da bagno, pannelli di commutazione, paraurti per auto, carenature per motociclette, ecc. Il termine "termoformatura" incorpora una vasta gamma di possibilità per la formatura dei fogli, ma fondamentalmente ci sono due sottodivisioni: termoformatura sottovuoto e termoformatura sotto pressione.

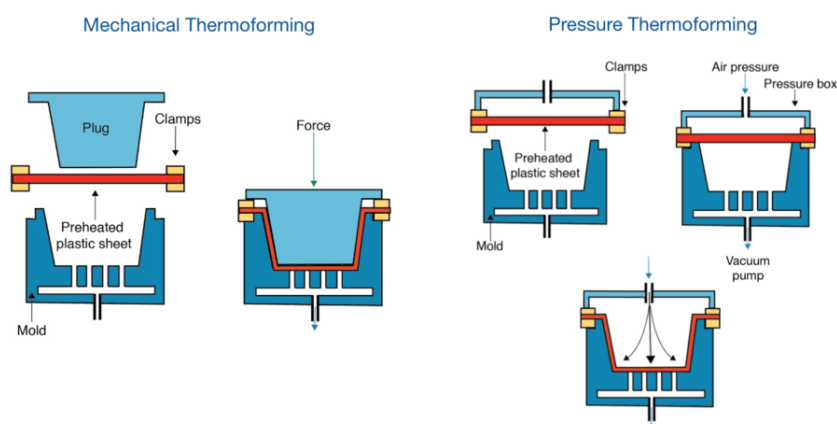


Fig. 3.2.26: Stampaggio per termoformatura.

#### Formatura sottovuoto:

In questo metodo di lavorazione, un foglio di materiale termoplastico viene riscaldato e poi plasmato riducendo la pressione dell'aria tra esso e uno stampo. Il tipo più semplice di formatura sottovuoto è illustrato nella Fig. 3.2.26. Questo è chiamato Formatura Negativa ed è in grado di fornire una profondità di formatura che è di 1/3-1/2 della larghezza massima. Il principio è molto semplice. Un foglio di plastica, che può variare in spessore da 0,025 mm a 6,5 mm, viene serrato sopra lo stampo aperto. Poi viene posizionato un pannello riscaldante sopra il foglio e quando si è verificata una sufficiente ammorbidimento il riscaldatore viene rimosso e viene applicato il vuoto. Per i fogli più spessi è essenziale avere il riscaldamento da entrambi i lati. In alcuni casi, la Formatura Negativa potrebbe non essere adatta perché, ad esempio, la forma formata nella Fig. 3.2.26 avrebbe uno spessore delle pareti negli angoli molto inferiore rispetto a quello vicino alla pinza. Se ciò non fosse accettabile, la stessa forma di base potrebbe essere prodotta con la Formatura Positiva. In questo caso, uno stampo maschio (positivo) viene spinto nel foglio riscaldato prima che venga applicato il vuoto. Questo fornisce una migliore distribuzione del materiale e possono essere formate forme più profonde: rapporti profondità-larghezza di 1:1 sono possibili. Questo metodo di termoformatura è anche chiamato Formatura a Drappo. Un'altra alternativa sarebbe avere uno stampo femmina come nella Fig. 3.2.26, ma dopo la fase di riscaldamento e prima che venga applicato il vuoto, un tappo scende e guida il foglio nella cavità. Quando viene applicato il vuoto, la base del pezzo stampato è soggetta a una minor deformazione e il risultato è una distribuzione dello spessore delle pareti più uniforme. Questo è chiamato Formatura Assistita da Tappo. Si noti che sia la Formatura Positiva che la Formatura Assistita da Tappo applicano efficacemente una pretensione al foglio di plastica che migliora le prestazioni del materiale oltre alla migliorata distribuzione dello spessore delle pareti.

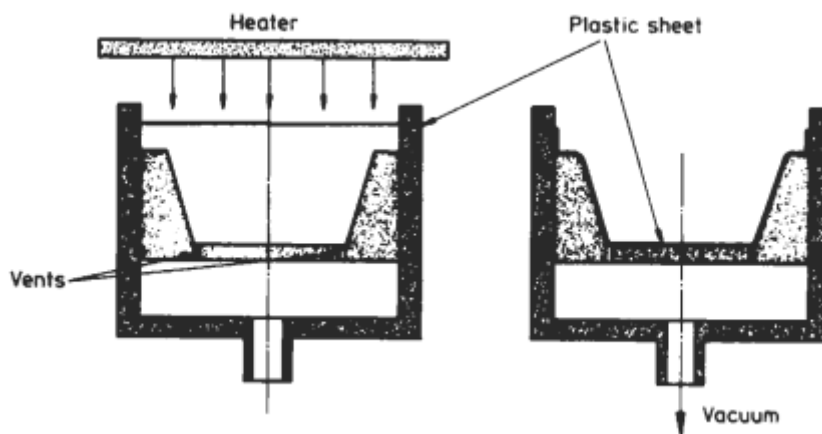


Fig. 3.2.27: Processo di formatura sotto vuoto.

Nell'industria dell'imballaggio vengono utilizzate macchine sottovuoto per la skin packaging e per le blister packs. La skin packaging implica l'incapsulamento di articoli tra una pellicola trasparente stretta e flessibile e un supporto rigido, di solito in cartone. Le blister packs sono fogli preformati che vengono sigillati su una scheda di supporto rigida una volta inseriti i prodotti.

I riscaldatori utilizzati nella termoformatura sono di solito del tipo infrarosso, con carichi tipici compresi tra 10 e 30 kW/m<sup>2</sup>. Di solito il calore aggiuntivo è concentrato sui bordi serrati del foglio per compensare le perdite di calore aggiuntive in questa regione. La chiave per una termoformatura riuscita è ottenere un riscaldamento uniforme sul foglio. Uno dei principali vantaggi della termoformatura sottovuoto è che poiché viene utilizzata solo la pressione atmosferica per dare forma, gli stampi non devono essere molto resistenti. Materiali come gesso, legno e resine termoindurenti sono stati tutti utilizzati con successo. Tuttavia, in produzioni lunghe il raffreddamento dello stampo diventa essenziale, in tal caso uno stampo metallico è necessario. L'esperienza ha dimostrato che il metallo più soddisfacente è senza dubbio l'alluminio. È facilmente sagomabile, ha una buona conducibilità termica, può essere altamente lucidato e ha una vita quasi illimitata.

Materiali che possono essere termoformati con successo includono polistirolo, ABS, PVC, acrilico, policarbonato, polipropilene e polietilene ad alta e bassa densità. Oggi sono ampiamente utilizzati anche fogli coestrusi di plastica diversa e laminati multicolori. Uno degli sviluppi più recenti è la termoformatura del PET cristallizzabile per applicazioni ad alta temperatura come vassoi per forni. Il foglio di PET è prodotto nella forma amorfa e quindi durante la termoformatura viene permesso di cristallizzare. Il pezzo ottenuto è quindi in grado di rimanere rigido a temperature elevate.

### **Formatura sotto pressione:**

Questo è generalmente simile alla formatura sottovuoto tranne che la pressione viene applicata sopra il foglio anziché il vuoto sotto di esso. Questo vantaggio è che possono essere utilizzate pressioni più elevate per formare il foglio. Un sistema tipico è illustrato nella Figura 3.2.27 e recentemente questa tecnica è diventata interessante come alternativa all'iniezione di stampaggio per stampare articoli di grandi dimensioni come alloggiamenti di macchine.

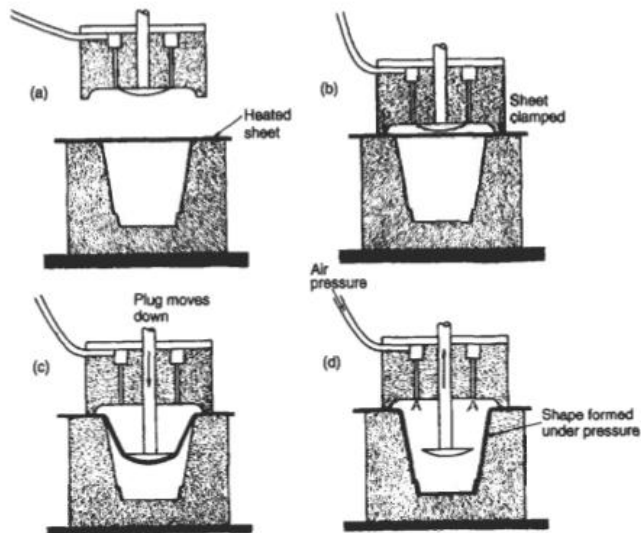


Fig. 3.2.28: Processo di formatura sotto pressione

### Formatura con stampo coordinato:

Una variazione della termoformatura che non coinvolge pressione gassosa o vuoto è la formatura con stampo coordinato. Il concetto è molto semplice e è illustrato nella Figura 3.2.28. Il foglio di plastica viene riscaldato come descritto in precedenza e quindi viene posizionato tra due metà di uno stampo. Con questo metodo di termoformatura è possibile riprodurre dettagli molto precisi, ma gli stampi devono essere più robusti rispetto al processo più convenzionale che coinvolge pressione gassosa o vuoto.

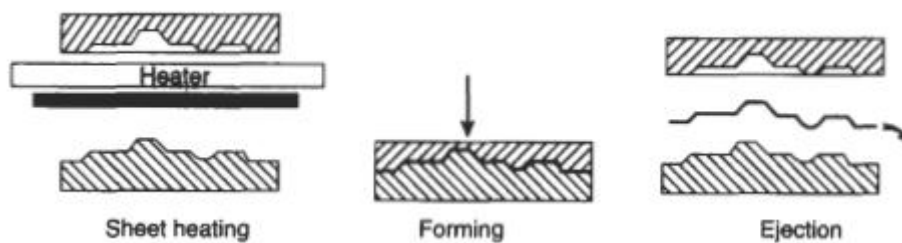


Fig. 3.2.29: Termoformatura con stampi coordinati.

### Termoformatura a doppio foglio:

Questa tecnica, nota anche come Formatura a Doppio Foglio, è un recente sviluppo. Essenzialmente è un ibrido tra la soffiatura e la termoformatura. Due fogli riscaldati vengono posizionati tra due metà dello stampo e serrati come mostrato nella Figura 3.2.29. Un tubo di gonfiaggio alla linea di separazione inietta quindi gas sotto pressione in modo che i fogli vengano spinti contro lo stampo. In alternativa, può essere creato un vuoto tra il foglio di plastica e lo stampo in ciascuna metà del sistema. Questa tecnica offre interessanti possibilità per ulteriori sviluppi e concorrerà con la soffiatura, l'iniezione di stampaggio e lo stampaggio rotazionale in diversi settori di mercato. Si può notare che le due metà dello stampo possono avere forme diverse e i due fogli di plastica potrebbero essere di materiali diversi, purché si possa ottenere una buona saldatura alla linea di separazione.

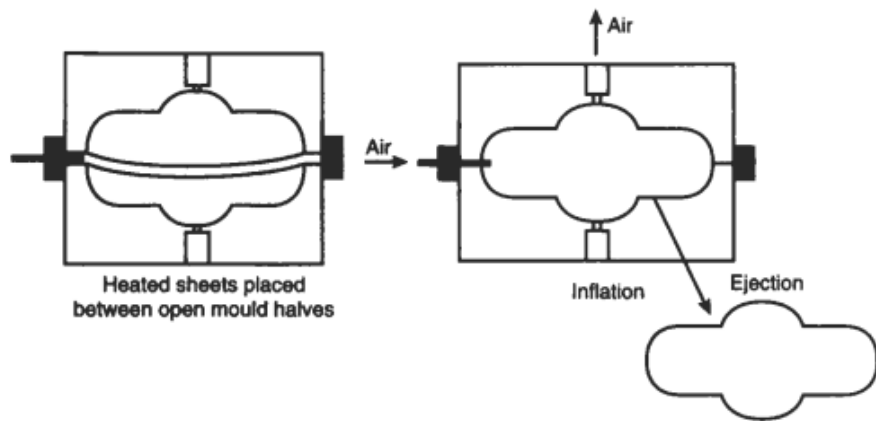


Fig. 3.2.30: Termoformatura a doppio foglio.

### 3.3 Test di conformità

Ogni azienda di lusso si basa su un standard di qualità da mantenere, visto che in manifattura BERLUTI i prezzi di suoi prodotti sono di una fascia alta, la direzione ci tiene per offrire la migliore qualità possibile, la procedura di verifica è basata su norme standardizzate che le descrive la norma europea.

La funzione fondamentale della suola è quella di isolare il contatto tra il piede e il suolo ed evitare che il piede venga ferito da oggetti appuntiti a terra, impedire un eccessivo scivolamento nel processo di movimento. Il carico esercitato dal peso umano sulla suola può essere approssimato come un carico concentrato sulla pianta del piede camminando sul suolo, la suola in questo caso gioca un ruolo fondamentale per assorbire una parte della forza esercitata dal suolo verso il piede, quindi in generale svolgono un ruolo protettivo e aumentano il comfort durante il cammino.

In questo paragrafo parleremo delle prove che vengono fatte sulle soles composte da polimeri ed elastomeri, dove entreremo nel dettaglio di come viene fatta la prova in laboratorio e per quale motivo viene fatta.

Nella tabella 3.3.1 abbiamo l'elenco delle prove che vengono fatte, ogni prova ha un intervallo di valori minimi e massimi da rispettare fissati e standardizzati che devono essere rispettate per farsi che il prodotto va nel mercato.

| Descrizione della prova  | Metodo                      | Suole in materiale polimerico denso (Gomma, PVC, TPU...) $d \geq 0.9 \text{ g/cm}^3$ | Suole in materiale polimerico cellulare (EVA, Micro, PU...) $d < 0.9 \text{ g/cm}^3$ |
|--|-----------------------------|--|--|
| Cambiamento del colore con l'invecchiamento (SIMULAZIONE TRASPORTO IN CONTAINER) | UNI EN ISO 17228-7A         |  |  |
| Stabilità dimensionale   | UNI EN 12772                | N.A  |  |
| Resistenza alla flessione della suola (TAGLIA MINIMA TESTABILE 36)               | UNI EN ISO 17707            |  |  |
| Resistenza all'abrasione della suola   | UNI EN 12770                |  |  |
| Delaminazione degli strati (SOLO PER SUOLE MULTISTRATTO)                         | UNI EN 12774                |  |  |
| Resistenza all'idrolisi  | UNI EN 12749 + UNI EN 12771 |  |  |
| Solidità del colore agli UV  | ISO 4892-3                  |  |  |

Tab. 3.3.1: Test e prove che vengono fatte in laboratorio.

## Cambiamento del colore con l'invecchiamento:

La prova consiste nel sottoporre le soles a condizioni ambientali simulate, simili a quelle di un trasporto prolungato in container, attraverso un'esposizione a calore e umidità in una camera climatica. Successivamente, le soles trattate vengono confrontate esteticamente e funzionalmente con soles non sottoposte al test per rilevare eventuali cambiamenti.

La procedura si articola in diverse fasi:

1. **Preparazione del campione:** vengono selezionati campioni rappresentativi delle soles da testare.
2. **Condizionamento preliminare:** stabilizzazione dei campioni a temperatura e umidità controllate.
3. **Esposizione al calore:** i campioni vengono posti in un forno a temperatura elevata (es. 70 °C) per un tempo specifico (es. 7 giorni) per simulare l'invecchiamento.
4. **Raffreddamento e stabilizzazione:** dopo il riscaldamento, i campioni vengono raffreddati a temperatura ambiente.
5. **Valutazione delle proprietà fisico-meccaniche:** si eseguono test su resistenza alla trazione, allungamento a rottura, resistenza all'abrasione e durezza per verificare variazioni nelle caratteristiche del materiale.

Infine, i risultati ottenuti dai campioni invecchiati vengono confrontati con quelli di campioni non sottoposti al test. Una significativa riduzione delle proprietà meccaniche indica una scarsa resistenza all'invecchiamento, mentre variazioni minime suggeriscono buona durabilità. La norma UNI EN ISO 17228-7A supporta questo tipo di prova, che aiuta a garantire la qualità e la longevità delle soles, permettendo ai produttori di migliorare i materiali usati.

## Stabilità dimensionale:

La prova di stabilità dimensionale secondo la norma UNI EN 12772 verifica la capacità dei materiali delle soles di mantenere le proprie dimensioni dopo l'esposizione a temperature elevate. Si misura la riduzione della distanza tra due punti di riferimento su un campione prima e dopo il riscaldamento. Questa prova, espressa in percentuale, è particolarmente rilevante per i polimeri a bassa densità (es. EVA) poiché questi materiali tendono a subire maggiori variazioni dimensionali sotto stress.

Procedura della prova:

1. Preparazione e condizionamento dei campioni: vengono selezionati campioni da testare e condizionati per 24 ore.
2. Misurazione iniziale ( $L_0$ ): si misura la distanza tra incisioni di riferimento sul campione con un'accuratezza di  $\pm 0.2$  mm.
3. Trattamento termico: il campione è posto in una stufa a  $70 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$  per 24 ore, simulando l'invecchiamento termico.
4. Misurazione post-riscaldamento ( $L$ ): dopo un raffreddamento in atmosfera normalizzata, si misura nuovamente la distanza tra le incisioni.

La contrazione S (%) deve essere calcolata secondo la formula:

$$\text{Contrazione S (\%)} = \frac{\text{dimensione finale } L - \text{dimensione iniziale } L_0}{\text{dimensione iniziale } L_0} \times 100$$

Dove:

$L_0$  è la distanza iniziale, in millimetri, tra le incisioni di riferimento.

$L$  è la distanza, in millimetri, tra le incisioni di riferimento dopo il trattamento termico.

**Interpretazione dei risultati:** Alta stabilità dimensionale: Una variazione dimensionale minima indica che il materiale della suola è stabile e poco soggetto a deformazioni sotto le condizioni di prova. Bassa stabilità dimensionale: Una variazione dimensionale significativa indica che il materiale potrebbe deformarsi o cambiare forma, compromettendo le prestazioni delle calzature.

La prova di stabilità dimensionale secondo la norma UNI EN 12772 è fondamentale per garantire che i materiali delle soles delle calzature mantengano le loro proprietà dimensionali quando esposti a diverse condizioni ambientali. Questo assicura che le calzature mantengano la loro forma, comfort e prestazioni durante l'uso.

## Resistenza alla flessione:

La norma europea descrive un metodo per misurare la resistenza alla flessione delle soles, che valuta come i materiali delle soles e i loro motivi superficiali resistano alla formazione di crepe e tagli durante flessioni ripetute. Questo test è fondamentale per garantire la durabilità delle soles sotto l'uso quotidiano e si applica a soles con rigidità longitudinale inferiore a 30 N.

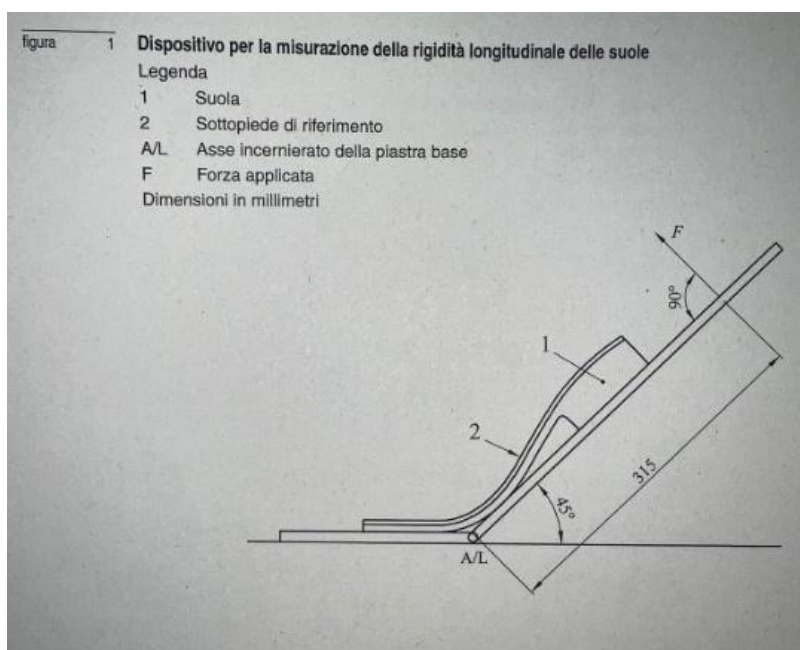


Fig. 3.3.1: dispositivo per la misurazione della rigidità longitudinale delle soles.

Per la prova di rigidità si procede con la preparazione dei provini, contrassegnare l'asse longitudinale della suola, XY, come illustrato nella figura4, la linea di flessione è definita come la linea a 90° rispetto all'asse longitudinale che lo attraversa a un terzo della distanza XY dalla punta X. La linea di flessione AC.

Contrassegnare un punto per il successivo inserimento di un taglio come segue:



trovare il centro della linea AC; questo è il punto in cui è praticato il taglio. Per le suole intagliate identificare due intagli adiacenti che siano il più vicino possibile al centro della linea AC. Contrassegnare la suola a metà tra questi intagli fig. 3.3.2.

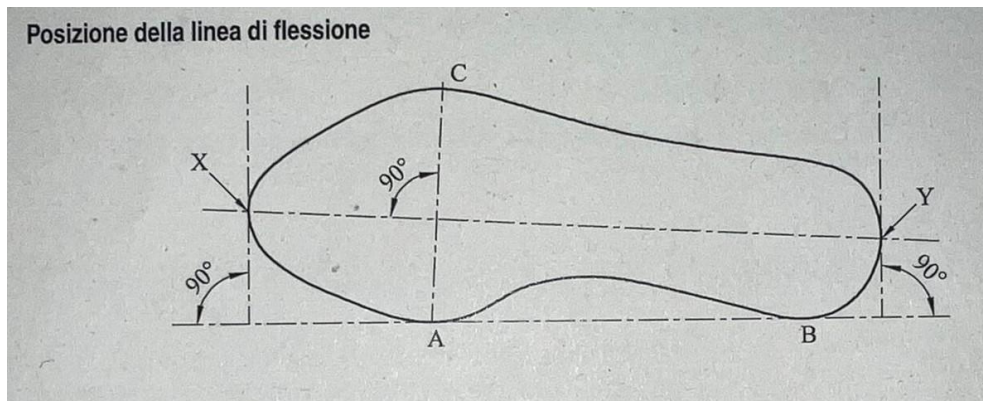


Fig. 3.3.2: Foto che rappresenta la posizione della linea di flessione.

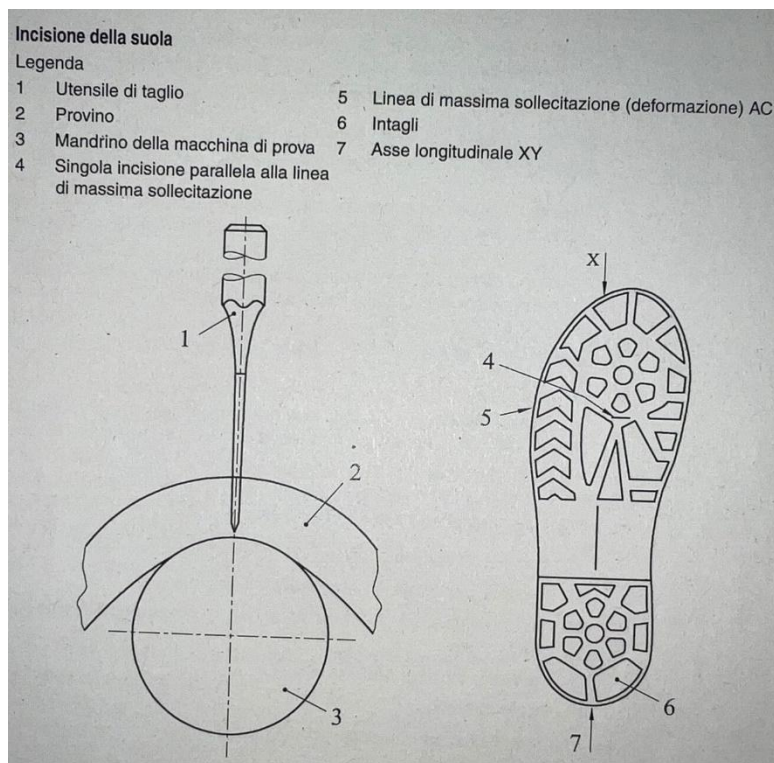


Fig. 3.3.3: Foto che rappresenta come deve essere fatta l'incisione della suola.

### Procedimento della prova di rigidità:

bloccare la parte anteriore della suola alla base rigida in modo che la linea di flessione AC sia allineata con l'asse incernierato della piastra base.

Flettere la suola alla velocità di flessione di  $100 \pm 10$  mm/min fino a raggiungere un angolo di  $45^\circ$  e registrare la forza in  $N \pm 1$  N.

È possibile aggiungere lubrificante sotto il tacco per facilitare la prova.

## **Metodo di prova della resistenza alla flessione:**

Rimuovere il tacco della suola, se necessario, lasciando una quantità sufficiente della parte anteriore e centrale per bloccarla nella macchina di flessione con la linea di flessione della suola AC situata sopra il centro del mandrino di flessione nella flessione massima fig. 3.3.2.

Regolare il dispositivo di prova in modo che la suola sia completamente flessa. Ricontrollare l'allineamento nella posizione di massima flessione. Manipolare la macchina finché la suola è nello stato di massima flessione, estensione o allungamento.

Lubrificare lo scalpello con sapone e acqua. Spingere lo scalpello attraverso l'intero spessore della suola bloccata al centro del punto marcato precedentemente. Il taglio fatto dallo scalpello dovrebbe essere parallelo alla linea di flessione.

Con la suola ancora nella sua posizione completamente flessa, misurare la lunghezza del taglio utilizzando il dispositivo di misurazione. Registrare questa lunghezza come  $L_0$  al più vicino 0,1 mm.

Accendere il dispositivo e sottoporre la suola a 30000 flessioni. Dopo il completamento dei 30000 cicli, il dispositivo di prova non dovrebbe essere lasciato nella posizione completamente flessa. Regolare il dispositivo in modo che la suola sia completamente flessa e misurare di nuovo la lunghezza del taglio utilizzando il dispositivo di misurazione. Registrare questa lunghezza come  $L_f$  al più vicino 0,1 mm.

Calcolare la quantità di sviluppo dell'intaglio come  $L_f - L_0$ .

Con la suola ancora completamente flessa, esaminare la superficie alla ricerca dell'eventuale sviluppo di altre fessure, registrarne il numero e la lunghezza al più vicino 0,5 mm della fessura più lunga. Controllare anche la presenza di eventuali fessure spontanee e registrare quella più lunga.

Buona resistenza alla flessione: Se i campioni mostrano poche o nessuna crepa o altro danno significativo, il materiale della suola è considerato resistente alla flessione ripetuta.

Scarsa resistenza alla flessione: Se i campioni mostrassero crepe, rotture o delaminazioni significative, il materiale potrebbe non essere adeguato all'uso in soles di calzature soggette a flessioni ripetute.

Questa prova è cruciale per i produttori di calzature in quanto aiuta a garantire che le soles siano sufficientemente robuste per resistere all'uso quotidiano. La resistenza alla flessione è una caratteristica essenziale per il comfort e la longevità delle calzature, e un'adeguata resistenza alla flessione aiuta a prevenire fallimenti prematuri della suola. Essa assicura che le soles mantengano le loro proprietà meccaniche e funzionali sotto le sollecitazioni ripetute dell'uso quotidiano, garantendo così il comfort e la durata delle calzature.

## **Resistenza all'abrasione della suola:**

La resistenza all'usura è la capacità di un materiale di opporsi all'abrasione causata da un'azione meccanica su una superficie. Nel caso delle soles delle calzature, la resistenza all'abrasione è una proprietà essenziale che influisce sulla durata della scarpa e, in caso di usura irregolare, può causare stress non uniforme sulla pianta del piede, potenzialmente influenzando lo sviluppo osseo. Per questo motivo, nei prodotti calzaturieri, specialmente per quelli destinati all'importazione ed esportazione, è obbligatorio eseguire test di resistenza all'abrasione.

**Perdita di massa relativa:** si misura la quantità di materiale persa dalla suola (in milligrammi) dopo l'abrasione su una tela abrasiva, rapportandola a una perdita standard di 200 mg di una gomma di riferimento, simulando condizioni ideali di abrasione su un percorso di 40 metri sotto un carico di 10 N, con provino fisso.

**Perdita di volume relativa:** rappresenta la riduzione di volume del campione (in millimetri cubi) a seguito di abrasione e viene anch'essa comparata con la perdita di volume standard della gomma di riferimento nelle stesse condizioni descritte per la massa.

**Strumenti e materiali necessari:**

- **Abrasimetro:** questo dispositivo include un tamburo rotante rivestito di tela abrasiva e un supporto mobile per il provino. Il tamburo ha un diametro di 150 mm e gira a una velocità di 40 giri/min.
- **Porta provino:** cilindrico e regolabile, è montato su un braccio oscillante che scorre lateralmente su una slitta. Durante il test, il provino è pressato contro il tamburo con una forza di 10 N grazie a un peso aggiuntivo.

La tela abrasiva è fissata al tamburo con nastro biadesivo, assicurando una superficie uniforme e senza spazi tra le estremità della tela, che devono essere ben allineate. L'abrasione automatica è impostata per un percorso di 40 metri (84 giri) o, in caso di perdite elevate, per 20 metri (42 giri). Un dispositivo di blocco automatico arresta il movimento del provino prima che possa danneggiare la tela.

Queste procedure di test sono indispensabili per verificare che le suole siano sufficientemente resistenti per l'uso quotidiano e per mantenere stabilità e comfort delle calzature anche sotto sforzi meccanici ripetuti.

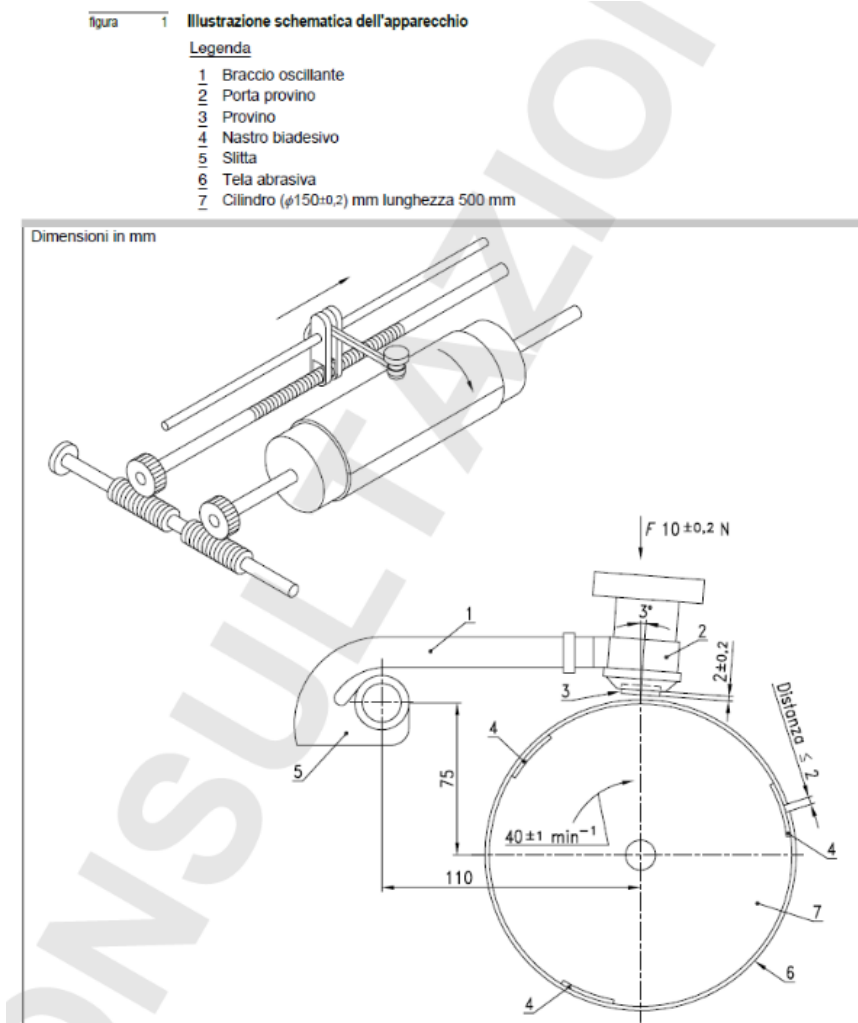


Fig. 3.3.4: Foto che mostra l'illustrazione schematica dell'apparecchio che viene usato per la prova di abrasione.

**Tela abrasiva:** una tela abrasiva di ossido di alluminio con grana 60, larga almeno 400 mm, lunga 473 mm, con uno spessore medio di 1 mm deve essere impiegata come mezzo abrasivo.

Questa superficie abrasiva deve provocare una perdita di massa compresa tra 180 mg e 220 mg su un percorso di abrasione di 40 m.

Quando ogni nuova tela è usata per la prima volta, la direzione del movimento deve essere indicato sulla tela in quanto è importante che la stessa direzione sia impiegata per le prove successive.

**Fustella rotante:** i requisiti per la fustella rotante sono indicati in dettaglio in figura 2.

È necessario che la velocità di rotazione della fustella sia almeno  $1000 \text{ min}^{-1}$  per la maggior parte dei materiali per suole.

Bilancia: la bilancia deve avere una accuratezza tale da poter valutare una perdita di massa per un provino fino a  $\pm 1 \text{ mg}$ .

### **Campionamento e condizionamento:**

I campioni per il test devono avere forma cilindrica, con un diametro di  $16 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$  e un'altezza minima di 6 mm. Se non si dispone di campioni con tale spessore, è possibile ottenere lo spessore richiesto incollando un pezzo della suola su una base con durezza minima di 80 IRHD, mantenendo uno spessore della suola di almeno 2 mm. È necessario disporre di almeno tre campioni.

I campioni devono essere prelevati in conformità agli standard prEN 13400:1998 e condizionati secondo la norma EN 12222 per almeno 24 ore prima della prova.

### **Procedura:**

Prima di ogni prova, è necessario rimuovere eventuali residui di gomma sulla tela abrasiva derivanti da test precedenti, utilizzando una spazzola rigida con diametro di circa 55 mm e larghezza di 70 mm. In alcuni casi, una prova con una gomma di riferimento può garantire una pulizia ottimale della tela abrasiva.

1. Pesare il campione con una precisione di 1 mg.
2. Fissare il campione nel porta campione, facendo sì che sporga di  $2,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$  (misura verificata con calibro).
3. Premere il campione con una forza verticale di  $10 \text{ N} \pm 0,2 \text{ N}$ .
4. Muovere lateralmente il porta campione fino al punto di partenza, posizionarlo sulla tela abrasiva e avviare la rotazione del tamburo. Verificare che non vi siano vibrazioni anomale nel porta campione, poiché questo potrebbe compromettere i risultati.

La prova termina automaticamente dopo un percorso di 40 metri di abrasione. In caso di elevata perdita di massa, si può interrompere la prova per riportare la sporgenza del campione a  $2,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ , consentendo di riprendere e completare il test.

Durante la prova, il campione non deve essere completamente abraso, per evitare che il porta campione entri in contatto con la tela abrasiva. Se ciò accade, la prova va ripetuta con un percorso ridotto (ad esempio 20 m) e i risultati vanno poi estrapolati a 40 m, indicando questa modifica nel rapporto di prova.

Infine, la massa volumica del materiale deve essere misurata secondo la norma ISO 2781 o ISO 2420, e i risultati della gomma in prova vengono confrontati con quelli della gomma di riferimento.

Dopo di che si misura la perdita in mm<sup>3</sup> ed il valore del volume perso non deve superare un certo numero di mm<sup>3</sup>, l'unica cosa è che per i materiali con una densità inferiore a 0.9 g/cm<sup>3</sup> la perdita di materiale si misura con mg il motivo è la maggiore abrasione nei polimeri a densità bassa.

- Alta resistenza all'abrasione: Se la suola mostra una bassa perdita di massa o una bassa profondità di usura, il materiale della suola è considerato altamente resistente all'abrasione.
- Bassa resistenza all'abrasione: Se la suola mostra una perdita di massa significativa o una grande profondità di usura, il materiale potrebbe non essere adeguato ad applicazioni che richiedono alta durabilità.

La resistenza all'abrasione è una caratteristica fondamentale per le soles delle calzature, poiché le soles sono la parte più esposta all'usura durante l'uso quotidiano. Un'elevata resistenza all'abrasione significa che la suola può mantenere le sue prestazioni e proteggere il piede per un periodo di tempo più lungo.

### **Delaminazione degli strati:**

La norma UNI EN 12774 definisce la prova di delaminazione degli strati, che è un test standard per valutare l'adesione degli strati protettivi o decorativi applicati su un substrato metallico. Questa prova è particolarmente importante per i rivestimenti utilizzati in ambienti aggressivi o dove è richiesta una lunga durata del materiale.

La presente norma europea specifica un metodo per valutare la resistenza alla delaminazione e al distacco tra gli strati delle soles.

Ai fini della presente norma si applicano le definizioni seguenti:

resistenza alla delaminazione: forza media necessaria alla propagazione della delaminazione di uno strato di colla o di uno degli strati incollati se la suola è composta da più strati, diviso per la lunghezza del provino.

Forza di distacco tra gli strati: forza media necessaria alla propagazione di un intaglio in un provino, causato dalla lacerazione dello strato adesivo.

Si devono utilizzare le seguenti apparecchiature e materiali:

Apparecchio per la prova di trazione deve essere conforme ai requisiti della EN 10002-2, a una precisione corrispondente alla classe 2, con una velocità di separazione costante di 100mm/min ± 10 mm/min. è essenziale l'utilizzo di un apparecchio a bassa inerzia, con un registratore grafico della forza.

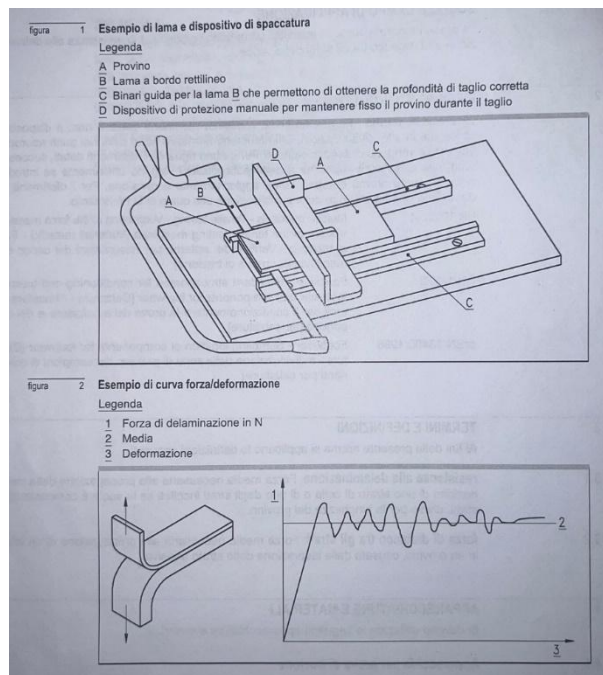


Fig. 3.3.5: Dispositivo di spaccatura e lama utilizzati per effettuare gli intagli iniziali

### Campionamento e condizionamento:

I provini devono essere strisce di almeno 75 mm di lunghezza e di 25 mm ± 0,2 mm di larghezza.

I provini da sottoporre a prova devono essere prelevati in conformità al prEN 13400:1998. Tutti i provini devono essere condizionati alla EN 12222, per almeno 24 h, prima della prova. Sono necessari almeno 3 provini.

### Metodo di prova:

Mediante il dispositivo di spaccatura e la lama, spaccare a metà una delle estremità di ciascun provino in modo che la superficie superiore e quella inferiore siano equidistanti approssimativamente di 15 mm. In caso di soles multistrato separare gli strati di suola per una lunghezza di 10 mm inserendo una lama riscaldata nello strato di collante. Ripiegare i due lembi così ottenuti sulle estremità del provino, quindi inserirli e fissarli in ciascun morsetto del dinamometro. Azionare l'apparecchio in modo tale che i morsetti si allontanino l'uno dell'altro a una velocità di 100 mm/min e registrare la forza per tutta la durata della prova.

### Espressione dei risultati:

La resistenza alla delaminazione,  $D_s$  espressa in newton al millimetro di larghezza, è data dalla formula:

$$D_s = F/d$$

Dove:

$F$  è la forza media in newton

$D$  è la larghezza del provino in millimetri.

Il risultato è il valore medio di 3 misurazioni.

### Valutazione del Risultato:

La superficie del campione viene esaminata per valutare la quantità di rivestimento che si è delaminato. Questo può essere fatto visivamente o utilizzando strumenti specifici per misurare l'area di delaminazione.

## **Criteri di Valutazione:**

I risultati della prova vengono classificati in base alla quantità di rivestimento che si è staccato. La norma UNI EN 12774 fornisce una scala di valutazione che va da 0 (nessuna delaminazione) a 5 (grave delaminazione), permettendo una classificazione chiara delle performance del rivestimento.

## **Importanza della Prova:**

La prova di delaminazione è cruciale per diversi motivi:

**Affidabilità:** Garantisce che il rivestimento aderisce saldamente al substrato, prevenendo la corrosione e altri danni.

**Durata:** Aiuta a predire la longevità del rivestimento in condizioni operative reali.

**Qualità:** Fornisce un metodo standardizzato per valutare e confrontare la qualità dei rivestimenti prodotti da diversi fornitori o con diverse tecniche di applicazione.

In sintesi, la norma UNI EN 12774 è uno strumento essenziale per valutare l'adesione dei rivestimenti su substrati metallici, assicurando che i materiali utilizzati in costruzioni, infrastrutture e prodotti vari siano di alta qualità e durata.

## **Resistenza all'idrolisi:**

Prova di idrolisi e resistenza alla lacerazione:

La prova di idrolisi è composta da due test specifici: la resistenza alla lacerazione secondo la norma UNI EN 12771 e la resistenza all'idrolisi secondo la norma UNI EN 12749.

### **1. Prova di idrolisi (UNI EN 12749):**

Questa norma europea definisce i metodi di laboratorio per simulare le reazioni naturali di invecchiamento. Le proprietà fisiche dei materiali vengono misurate sia prima che dopo l'applicazione dei trattamenti, permettendo di valutare l'effetto dell'invecchiamento su queste caratteristiche.

## **Riferimenti Normativi:**

La norma include riferimenti a regolamenti esterni, elencati nei punti specifici del testo. Per i riferimenti datati, solo aggiornamenti esplicitamente inclusi nella norma sono validi; per quelli non datati, si utilizza la versione più recente della pubblicazione citata.

- EN 12222: Atmosfere standard per il condizionamento e il test delle calzature.
- prEN 13400:1998: Luoghi di campionamento dei componenti per calzature.

## **Attrezzature e Materiali:**

- Stufa a ventilazione forzata: per l'invecchiamento a caldo, che mantiene una temperatura di  $70\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ .
- Apparecchiatura per invecchiamento a umido: con un volume tale che i campioni non superino il 10% dello spazio disponibile, esponendoli uniformemente all'atmosfera umida e mantenendo l'umidità relativa al 100%.

## **Procedimento:**

I campioni devono essere sottoposti a trattamento termico e umido per  $168 \pm 2$  ore. Dopo il trattamento, devono essere condizionati per 24 ore secondo la norma EN 12222 prima di eseguire le misurazioni.

## Risultati:

La variazione percentuale della proprietà sottoposta a prova è fornita dalla formula seguente:  $\bar{X}$

$$\frac{\bar{X}a - \bar{X}o}{\bar{X}o} \times 100$$

$\bar{X}o$  è il valore medio della proprietà prima dell'invecchiamento;

$\bar{X}a$  è il valore medio della proprietà dopo l'invecchiamento.

## 2. Resistenza alla Lacerazione (UNI EN 12771):

Questa norma specifica il metodo per misurare la resistenza alla lacerazione delle soles, indipendentemente dal materiale, utilizzando campioni "a pantalone".

Terminologia:

- Resistenza alla lacerazione dei campioni "a pantalone": Forza necessaria a propagare un taglio su un campione con intaglio "a pantalone", divisa per lo spessore del campione stesso.

### Attrezzature e Materiali:

- Fustella: per tagliare i campioni secondo le dimensioni specificate.
- Dinamometro: conforme alla norma EN 10002-2, con una precisione di classe 2 e velocità di separazione di 100 mm/min  $\pm$  10 mm/min.
- Morsetti: dotati di sistema di fissaggio automatico per mantenere il campione allineato.
- Calibro per misurare lo spessore: con piede pressore da 10 mm di diametro, capace di esercitare una pressione di 10 kPa  $\pm$  3 kPa.

### Campionamento e Condizionamento:

Tre campioni devono essere prelevati e condizionati per 24 ore secondo la norma EN 12222 prima del test.

Lo spessore dei campioni dovrebbe essere:

- 2,0 mm  $\pm$  0,2 mm per soles polimeriche compatte;
- 4,0 mm  $\pm$  0,2 mm per soles in materiali semi-espansi;
- L'intero spessore per soles in cuoio.

### Metodo di prova:

misurare lo spessore dei provini usando il calibro per la misura dello spessore. Montare il provino nel dinamometro; applicare una forza di trazione costantemente crescente a una velocità di separazione dei morsetti di 100 mm/min  $\pm$  10 mm/min fino a rottura del provino. Registrare la forza per tutta la durata del processo di lacerazione.

### Espressione dei risultati:

la resistenza alla lacerazione  $T_s$  espresso in newton per millimetro di spessore è data dalla formula

$$T_s = F/d$$



Dove:

$F$  : è la forza mediana in newton, calcolata secondo il seguente procedimento: dai valori picco di forza rilevati per produrre la lacerazione, il picco mediano di forza tra i valori picco di forza è determinato mediante lo specifico metodo riportato qui di seguito.

Metodo A (per tracce che presentano meno di cinque picchi) determinare il valore mediano dei picchi di forza nella traccia. Se si registra un solo picco considerare il suo valore come mediano.

Metodo B (per tracce che presentano da cinque a venti picchi) considerare solo i valori picco dell'80% centrale di tutto e determinare il picco mediano di forza di tali valori.

$d$  : È lo spessore mediano del provino, in millimetri. Il risultato è espresso come valore medio di tre determinazioni.

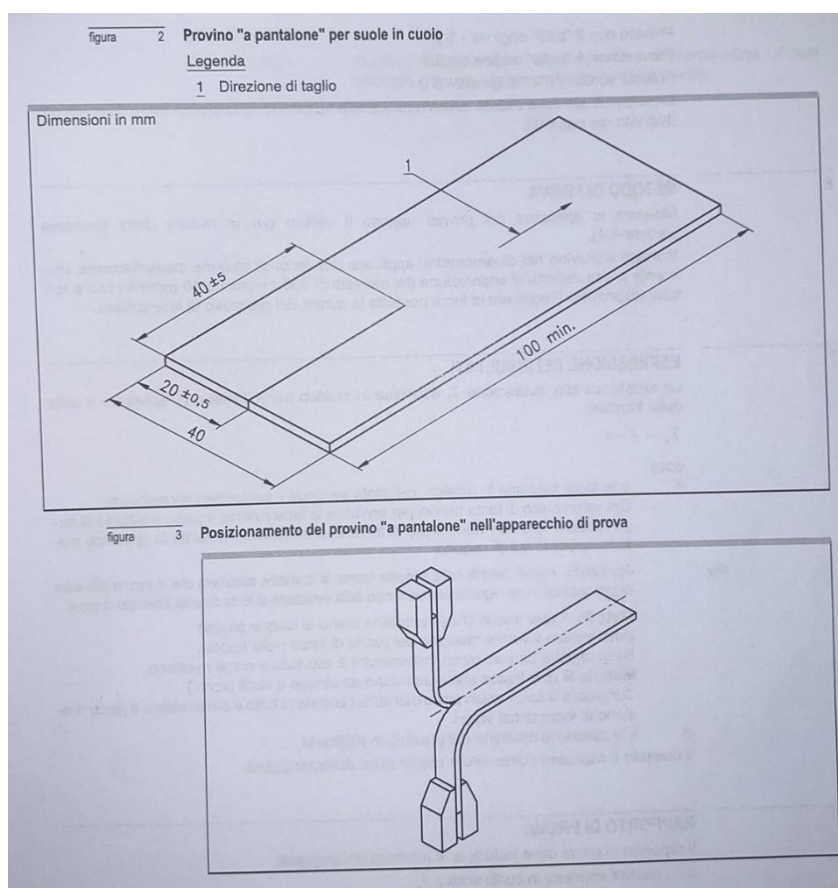


Fig. 3.3.6: Foto che mostra come deve essere preso il provino.

### Solidità del colore agli UV:

Questa sezione della norma ISO 4892 stabilisce i metodi per esporre campioni di materiale a radiazioni UV fluorescenti, calore e umidità, utilizzando dispositivi progettati per replicare i processi di invecchiamento ambientale. Tali processi di deterioramento si verificano quando i materiali sono esposti, nella loro applicazione finale, alla radiazione solare diretta o attraverso vetri di finestre. I campioni vengono irradiati da lampade UV fluorescenti in condizioni controllate (temperatura, umidità e acqua). Diverse tipologie di lampade possono essere impiegate per soddisfare i requisiti di test dei vari materiali, consentendo una simulazione precisa e ripetibile. La preparazione dei campioni e la valutazione dei risultati seguono altre norme internazionali per specifiche categorie di materiali.

### **Riferimenti normativi:**

I documenti normativi seguenti sono essenziali per l'applicazione di questa parte della ISO 4892. I riferimenti datati devono essere applicati nell'edizione specificata; per quelli non datati, si applica la versione più recente:

- ISO 4582: Metodi per valutare le variazioni di colore e proprietà di plastiche esposte a luce solare e sorgenti di laboratorio;
- ISO 4892-1: Linee guida generali per l'esposizione a sorgenti di luce di laboratorio.

### **Principio:**

1. Le lampade UV fluorescenti, se mantenute e gestite come prescritto, simulano la radiazione solare UV a corta lunghezza d'onda.
2. I campioni sono esposti a vari livelli di radiazione UV, calore e umidità in ambienti controllati.
3. Le condizioni di esposizione variano selezionando i seguenti parametri:
  - tipo di lampada,
  - intensità della radiazione,
  - temperatura,
  - modalità di bagnatura (condensa o spruzzo),
  - ciclo di bagnatura e temperatura,
  - alternanza UV/buio.

La condensa si ottiene attraverso vapore acqueo, mentre il campione può essere irrorato con acqua demineralizzata. L'irradianza e la dose radiante sono spesso monitorate per migliorare l'affidabilità del test. Campioni di riferimento sono raccomandati per confronti e controllo qualità.

### **Apparecchiature:**

1. **Sorgente di luce UV:** Le lampade fluorescenti utilizzate devono emettere radiazione UV minima dell'80% totale; le opzioni includono:
  - Lampada UVA-340 per radiazione solare globale (spettro 300-340 nm);
  - Lampada UVA-351 per radiazione dietro vetro di finestre (picco 353 nm);
  - Lampada UVB-313 per radiazioni intense (picco 313 nm), previa concordanza tra le parti.
2. **Camera di prova:** Deve essere costruita in materiali inerti, permettendo uniformità d'irradianza e controllo di temperatura, condensa e spruzzo d'acqua.
3. **Strumenti di misura:** Il radiometro e il termometro a pannello nero sono usati per monitorare l'irradianza e la temperatura.

### **Condizioni di test:**

L'irradianza UV, la temperatura e i cicli di condensazione e spruzzo possono essere adattati secondo il materiale e il tipo di esposizione. La temperatura di esposizione influenza significativamente la degradazione del materiale.

**Procedure di test:**

Durante l'esposizione, i campioni vengono periodicamente monitorati e riposizionati per assicurare uniformità nelle condizioni di prova. Le modifiche delle proprietà del materiale post-esposizione sono verificate secondo ISO 4582.

**Rapporto di test:**

Il report deve contenere dettagli sulle condizioni di esposizione, i parametri selezionati e i risultati ottenuti, in conformità con ISO 4892-1.

| <b>Method A: Artificial accelerated weathering with UVA-340 lamps</b>   |  |                   |   |  |
|---|--|-------------------|---|--|
| <b>Cycle No.</b>  | <b>Exposure period</b>                               | <b>Lamp type</b>  | <b>Irradiance</b>   | <b>Black-panel temperature</b>                 |
| 1   | 8 h dry<br>4 h condensation                          | UVA-340 (type 1A) | 0,76 W·m <sup>-2</sup> × nm <sup>-1</sup> at 340 nm<br>UV lamps off                 | 60 °C ± 3 °C<br>50 °C ± 3 °C                   |
| 2   | 8 h dry<br>0,25 h water spray<br>3,75 h condensation | UVA-340 (type 1A) | 0,76 W·m <sup>-2</sup> × nm <sup>-1</sup> at 340 nm<br>UV lamps off<br>UV lamps off | 50 °C ± 3 °C<br>Not controlled<br>50 °C ± 3 °C |
| 3   | 5 h dry<br>1 h water spray                           | UVA-340 (type 1A) | 0,83 W·m <sup>-2</sup> × nm <sup>-1</sup> at 340 nm<br>UV lamps off                 | 50 °C ± 3 °C<br>Not controlled                 |
| 4   | 5 h dry<br>1 h water spray                           | UVA-340 (type 1A) | 0,83 W·m <sup>-2</sup> ·nm <sup>-1</sup> at 340 nm<br>UV lamps off                  | 70 °C ± 3 °C<br>Not controlled                 |
| <b>Method B: Artificial accelerated weathering with UVA-351 lamps</b>   |  |                   |   |  |
| 5   | 24 h dry<br>(no moisture)                            | UVA-351 (type 1B) | 0,76 W·m <sup>-2</sup> × nm <sup>-1</sup> at 340 nm                                 | 50 °C ± 3 °C                                   |
| <b>Method C: Artificial accelerated weathering with UVB-313 lamps</b>   |  |                   |   |  |
| 6   | 8 h dry<br>4 h condensation                          | UVB-313 (type 2)  | 0,48 W·m <sup>-2</sup> × nm <sup>-1</sup> at 310 nm<br>UV lamps off                 | 70 °C ± 3 °C<br>50 °C ± 3 °C                   |
| NOTE 1 Higher-irradiance tests may be conducted if agreed upon by all interested parties. When high-irradiance conditions are used, lamp life may be significantly shortened.   |  |                   |   |  |
| NOTE 2 The ±3 °C variation shown for the black-panel temperature is the allowable fluctuation of the indicated black-panel temperature around the given black-panel temperature set point under equilibrium conditions. This does not mean that the set point can vary by ±3 °C from the given value. |  |                   |   |  |
| NOTE 3 Black-panel temperature during the water spray cycle is not controlled but should not exceed 30 °C. Spray water temperature might have a significant effect on the test result.  |  |                   |   |  |

Tab. 3.3.2: Cicli di esposizione.

# Capitolo 4

## Conclusione:

In questa tesi abbiamo approfondito diversi temi che riguardano la produzione delle soles facendo un collegamento tra i diversi tipi di materiali e la progettazione dello stampo e come viene influenzata la scelta del materiale e con quale criteri viene scelto.

Partendo da un lato stilistico che riguarda la bellezza e la moda che viene collegato a tutta la tecnologia dei materiali e di stampaggio, perché non basta che la suola sia bella, ma deve avere le caratteristiche di fattibilità sia di prestazione per mantenere il livello di qualità fissato da parte del brand e anche la fattibilità tecnologica per riuscire ad industrializzare e standardizzare il prodotto. Questo collegamento è molto importante, perché la parte della progettazione degli stampi è influenzata dalle caratteristiche della suola, del materiale scelto e del risultato che si vuole ottenere. Anche la scelta del materiale è influenzata dal lato estetico, dalla finitura superficiale e il performance fissato dal brand da mantenere per i suoi prodotti in generale e in specifico per le soles visto che fa parte del loro top di gamma siccome Berluti e un'azienda nata e conosciuta per le scarpe di lusso.

Come già spiegato nel capitolo 3, l'industrializzazione delle soles è composta da diversi step che possono essere divisi in tre macrocategorie: la parte stilistica, studio di fattibilità e la progettazione sono da seguire per arrivare ad un prodotto che soddisfa tutti i requisiti del brand e le aspettative del cliente. Lo studio di fattibilità è collegato non solo al fatto che la suola può essere realizzata con diverse tecnologie ma anche deve mantenere i criteri di qualità e questo vincolo può mettere il designer in difficoltà e si trova costretto a fare dei compromessi a favore della fattibilità e della qualità da mantenere, il che è fissata da parte del brand. Invece con progettazione si può ottenere risultati più efficaci nello stampaggio della suola partendo da un disegno tecnico della suola usando i sistemi CAD (computer aided design) per poi passare alla progettazione dello stampo per riuscire a fare delle simulazioni di stampaggio così per verificare e simulare i criteri e condizioni di stampaggio (temperatura, pressione, pressione/forza di chiusura del stampo, velocità del flusso all'interno dello stampo, volume di materiale, ecc.) questo ci aiuta a capire la distribuzione del materiale all'interno dello stampo, ottimizzare i punti di iniezione dello stampo, il raffreddamento all'interno dello stampo e anche riuscire a fissare i parametri di stampaggio, ovviamente dopo l'uso di questi software vengono anche fatte delle prove di stampaggio dall'azienda stampatrice che a sua volta fa anche le sue prove.

Questa importante fase di progettazione e prove di stampaggio può ottimizzare le standard di qualità fissate da parte del brand visto che le soles vengono soggette a prove di diversi tipi di sollecitazione (umidità, temperature, UV, flessione, trazione, abrasione, ecc.) per valutare le loro prestazioni a livello chimico e meccanico, e questo può anche definire la durabilità delle soles a lungo termine.

Durante la scelta del materiale per lo stampaggio il brand si impegna sempre nella scelta o l'introduzione del materiale sostenibile, che potrebbe essere sia materiale riciclato usando il riciclaggio primario o secondario, mischiando il materiale riciclato con altro materiale vergine questo per è sempre collegato al performance e lo standard di qualità fissato da parte del brand, oppure potrebbe anche essere una plastica bio che deriva da fonte vegetale che comunque viene mischiata con altro materiale vergine per lo stesso motivo di prima.

Oggi, la sostenibilità è diventata una priorità crescente nell'industria delle soles. Molte aziende stanno sperimentando materiali ecocompatibili come bioplastiche, soles riciclabili e materiali biodegradabili. L'uso di soles riciclate e la riduzione dei rifiuti di produzione sono diventati obiettivi importanti per ridurre l'impatto ambientale.

Un'ulteriore area di indagine sarà l'analisi delle tendenze future nell'industrializzazione delle soles. Con l'avvento delle tecnologie avanzate come la stampa 3D e i materiali intelligenti, il settore è destinato a subire ulteriori trasformazioni. Queste innovazioni promettono di rendere la produzione ancora più flessibile e personalizzabile, aprendo nuove possibilità per il design delle calzature e migliorando ulteriormente le prestazioni delle soles.

Le prospettive per il futuro, anche da questo punto di vista, sono veramente importanti. Potremmo assistere, per esempio, anche alla produzione di soles che cambiano forma per adattarsi a differenti superfici, a dei materiali che si autoriparano o che sono capaci di adeguarsi automaticamente alle condizioni climatiche.

Le innovazioni sono davvero tante. Si possono prevedere, per esempio, delle soles integrate con tecnologia smart, per monitorare e migliorare la salute e le prestazioni atletiche dell'individuo.

Tutte queste evoluzioni da un lato migliorano il prodotto finale, ma sono capaci di avere un impatto positivo in generale, su vari fronti, sull'ambiente, sull'economia e sulla società, oltre al fatto di intraprendere la possibilità di collaborazioni e partnership strategiche tra le aziende produttrici di calzature. Per esempio, le aziende produttrici stanno sempre più collaborando con startup tecnologiche e centri di ricerca, per arrivare ad altre innovazioni nella produzione di soles.

# Bibliografia

- 1- Injection molding handbook third edition edited by Dominick V. Rosato, P.E; Donald V. Rosato, PhD; Marlene G. Rosato, P.E.
- 2- Plastics engineering third edition R.J. Crawford, BSc, PhD, DSc, FEng, FIMEchE, FIM department of mechanical, aeronautical and manufacturing engineering the Queen's University of Belfast.
- 3- Biopolymers R.M. Johnson, L.Y. Mwaikambo and N. Tucker (Warwick Manufacturing Group).
- 4- Pritchard, G. Polyurethanes: Chemistry and Technology. Springer Science & Business Media, 1991.
- 5- Hepburn, C. Polyurethane Elastomers. Elsevier, 1991.
- 6- Sonnenschein, M. F. Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends. John Wiley & Sons, 2014.
- 7- Oertel, G. Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties. Hanser Publishers, 1993.
- 8- Nasiri, A., & Shokri, A. (2018). Mechanical and morphological properties of EVA/natural rubber blends. *Journal of Elastomers & Plastics*.
- 9- Randall, D., Lee, S. "The Polyurethanes Book". John Wiley & Sons, 2002.
- 10- Bhaskar, A. (2012). Polymeric foams: Mechanisms and materials. *Polymer Chemistry*.
- 11- Sorrentino, A., & De Santis, F. (2014). Review of recent developments in the processing and applications of ethylene vinyl acetate (EVA) copolymers. *Polymers*.
- 12- Wypych, G. (2013). *Handbook of Polymers*. ChemTec Publishing.
- 13- Hepburn, C. (1997). *Rubber Technology and Manufacture*. Butterworth-Heinemann.
- 14- Gent, A. N. (2012). *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*. Hanser Publications.
- 15- Morton, M. (1999). *Rubber Technology*. Springer Science & Business Media.
- 16- Rodrigue, D. & Brisson, J. (2015). *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*. CRC Press.
- 17- Blow, C. M., & Hepburn, C. (1982). *Rubber Technology and Manufacturing*. Butterworth-Heinemann.
- 18- Stephens, H. L., & James, K. B. (1993). *Polyurethane Processing*. Springer.

- 19- Polyurethane Footwear Applications. Polyurethanes Association. (<https://www.polyurethanes.org/>)
- 20- [https://www.google.it/books/edition/Riutilizzo\\_dei\\_materiali\\_polimerici/mkOGCgAAQBAJ?hl=it&gbpv=1&dq=il%20riciclo%20dei%20polimeri&pg=PA39&printsec=frontcover](https://www.google.it/books/edition/Riutilizzo_dei_materiali_polimerici/mkOGCgAAQBAJ?hl=it&gbpv=1&dq=il%20riciclo%20dei%20polimeri&pg=PA39&printsec=frontcover).
- 21- <https://it.wikipedia.org/wiki/Berluti>
- 22- <https://it.wikipedia.org/wiki/Bioplastica>
- 23- [https://www.reportaziende.it/manifattura\\_berluti\\_srl\\_fe\\_11351490153](https://www.reportaziende.it/manifattura_berluti_srl_fe_11351490153)
- 24- [https://mglobale.promositalia.camcom.it/analisi-di-mercato/tutte-le-news/mercato-globale-beni-di-lusso-2024.kl#:~:text=Secondo%20il%20report%20di%20RetailX,312%2C63%20nel%202022\).](https://mglobale.promositalia.camcom.it/analisi-di-mercato/tutte-le-news/mercato-globale-beni-di-lusso-2024.kl#:~:text=Secondo%20il%20report%20di%20RetailX,312%2C63%20nel%202022).)
- 25- [https://www.reportaziende.it/berluti\\_italia\\_srl\\_mi\\_11885750965](https://www.reportaziende.it/berluti_italia_srl_mi_11885750965)
- 26- <https://it.wikipedia.org/wiki/LVMH>
- 27- UNI ente Italiano di normazione.