

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria chimica e dei Materiali

*Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali*

Tesi di Laurea Magistrale

*Studio sull'invecchiamento degli elastomeri per
applicazioni automotive*



Candidato:

Rocco Marino

Relatore:

Prof. Marco Sangermano

Correlatore:

Graziano Brocani

Marzo 2018

Premessa

L'obiettivo principale di questa tesi è stato quello di effettuare uno studio sul comportamento di determinate tipologie di elastomeri soggette al fenomeno dell'invecchiamento alla luce. L'idea su cui si basa questo elaborato è stato frutto di una problematica riscontrata in applicazioni destinate al settore automotive. La quale riguarda prevalentemente il fenomeno di ingiallimento delle guarnizioni alloggiato sui vani porta, dell'esterno vettura, di alcuni veicoli in via di sviluppo. Da qui la proposta da parte del gruppo FCA tramite il CRF (Centro Ricerche Fiat) di avviare una collaborazione congiunta con il Politecnico di Torino al fine di effettuare uno studio su questo argomento, con lo scopo finale di gettare una linea guida per la soluzione a tale problematica. La tesi è stata sviluppata e condotta presso il Centro Ricerche Fiat di Mirafiori (TO), mentre parte delle analisi sono state effettuate presso i laboratori del Politecnico di Torino.

*Ai miei genitori,
l'essenza del tutto.*

Indice

1	Introduzione.....	6
1.1	La fotodegradazione	6
1.2	Descrizione del problema	6
1.3	Organizzazione del lavoro	7
2	Guarnizioni impiegate	9
2.1	Modelli considerati	9
2.2	Geometria delle guarnizioni	10
2.3	Mescole.....	10
3	Invecchiamenti	13
3.1	Stabilità alla luce	13
3.2	Lo spettro solare	14
3.3	Tipologie di invecchiamenti	14
3.4	Q-SUN Xenon Chamber Test.....	15
3.5	Effetto dei filtri	16
3.6	Tipologia dei filtri.....	17
3.7	Controllo dell'irradianza.....	21
3.8	Controllo dell'umidità	22
3.9	Metodologia.....	23
3.10	Discussione risultati.....	26
4	Analisi spettrofotometriche	27
4.1	Misurazione del colore tramite spettrofotometro	27
4.2	Coordinate CIE.....	27
4.3	Misurazioni effettuate.....	28
4.4	Grafici variazioni cromatiche	38
5	Analisi campioni invecchiati	43
5.1	Tga.....	43
5.2	ATR (Attenuated total reflectance)	49
5.3	DSC	54
5.4	Angolo di contatto	55
5.5	Analisi risultati	59
5.6	Considerazioni finali.....	60
6	Invecchiamenti singoli componenti.....	61
6.1	EPDM.....	61
6.2	Carbon black.....	66
6.3	Glicole propilenico	69
6.4	Stearina.....	70
6.5	Oli.....	72

6.6	Carbonato di calcio.....	75
6.7	Considerazioni generali.....	77
6.8	Analisi campioni invecchiati.....	77
7	Analisi risultati e conclusioni.....	80

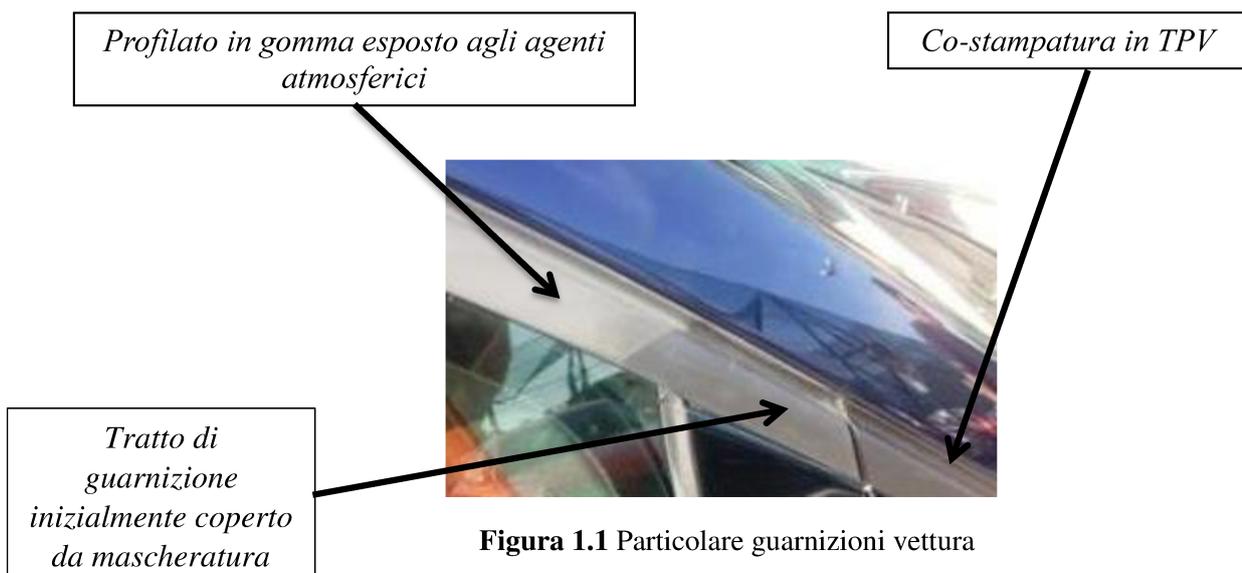
1 Introduzione

1.1 La fotodegradazione

L'esposizione di alcuni materiali, in particolare di plastiche, polimeri o elastomeri, alle radiazioni solari possono portare a una mutazione intrinseca della composizione del materiale stesso. Tali mutazioni comportano una modifica nelle proprietà meccaniche, conformazionali ed estetiche. Dal punto di vista meccanico, un cambiamento indotto dalle radiazioni UV, può causare ad esempio, un peggioramento del comportamento del materiale a trazione. Dal punto di vista delle proprietà estetiche invece, tale fenomeno porta a risultati che vanno dal cambiamento di colore del campione, fino all'affioramento di macchie e aloni in superficie. [1]

1.2 Descrizione del problema

L'idea di sviluppo di questa tesi, nasce dalla presenza di una problematica, riscontrata su alcuni modelli in via di sviluppo del gruppo FCA. Questa, riguarda principalmente le guarnizioni *guida-vetro* alloggiato sulle portiere laterali dell'autovettura. Si è riscontrato che, in un tempo relativamente breve, tali guarnizioni, soggette alle condizioni e agli agenti atmosferici, mutano il loro aspetto superficiale cambiando colore, o addirittura portando all'affioramento di macchie e aloni. Un problema quindi estetico e di impatto immediato. Nella figura 1.1, è riportato il problema sopracitato.



In questo caso il problema riguarda sostanzialmente un cambiamento di colorazione macroscopico della guarnizione. Tale effetto si può apprezzare considerando il contrasto tra materiale vergine (mantenuto tale tramite mascheratura) e materiale esposto agli agenti

atmosferici. Si nota facilmente che nel tratto esposto, la colorazione del profilato è notevolmente cambiata, difatti la colorazione è migrata verso una tonalità di grigio più chiara. Inoltre nel tratto di co-stampatura in TPV (*Thermoplastic vulcanizates*) tale effetto non si è manifestato. Un altro effetto parallelo, riguarda la presenza in superficie di difetti macroscopici sotto forma di macchie o aloni.



Figura 1.2 Profilati in gomma con macchie e scolorimenti

Il profilato dopo esposizione, presenta un comportamento peggiore del precedente in quanto qui, oltre al cambiamento di colorazione, si nota anche la presenza di macchie superficiali.

1.3 Organizzazione del lavoro

Partendo da questi casi si è deciso di sviluppare un percorso parallelo di studio e investigazione sul fenomeno dell'invecchiamento, prendendo come campioni da analizzare, differenti combinazioni di mescole a composizione differente. Sono stati presi in considerazione ***cinque differenti tipi di guarnizioni***, costituite da differenti accoppiamenti di mescole. Trattandosi di ricette realizzate da fornitori esterni, per ovvie ragioni di segretezza aziendale, la composizione e la ricetta completa sono rimaste incognite per tutta la durata del periodo di lavoro. Tuttavia, il fornitore ha messo a disposizione solo alcuni dei parametri composizionali principali, in modo da riuscire a differenziare le varie mescole. Scelti i campioni, si è passati alla fase di invecchiamento alla luce, tecnica che riproduce (come sarà spiegato in seguito) con estrema affidabilità le condizioni atmosferiche naturali. Dopodiché prima di avviare la fase di analisi, si è condotta una valutazione qualitativa degli invecchiati, tramite l'utilizzo di uno spettrofotometro. Tecnica rivelatasi di notevole utilità per stimare la variazione colorimetrica dei profilati stessi. Terminata così la fase degli invecchiamenti, si è passati dunque, alla parte di analisi. Da qui i risultati estrapolati dalle varie prove di TGA,ATR, DSC hanno permesso di mettere maggiormente a fuoco la situazione, dettando una linea guida su cui sviluppare e terminare il lavoro. Ha fatto seguito un'ultima fase di invecchiamento, volta ad esaminare questa volta non più le mescole, bensì il foto-degrado dei singoli componenti costitutivi delle mescole stesse. Da qui si sono sommati tutti i risultati ottenuti, per la formulazione di una conclusione al lavoro.

2 Guarnizioni impiegate

2.1 Modelli considerati

I campioni scelti da analizzare derivano da due modelli attualmente in via di sviluppo. Infatti, questo problema è stato principalmente riscontrato nella fase di sviluppo a cui sono sottoposti tutti i veicoli prima di entrare in catena di produzione. In accordo con il fornitore delle mescole, sono state considerate 5 differenti casistiche di guarnizioni. Ognuna di queste ha composizione incognita per ragioni di riservatezza aziendale. Al fine di risolvere questo problema sono state fornite un primo set di guarnizioni, seguito poi da una nuova produzione volta a valutare le migliorie, nell'impiego di formulazioni differenti per l'invecchiamento delle guarnizioni stesse. I modelli considerati sono i seguenti:

1. Modello sperimentale *Segmento D*.
2. Modello sperimentale *Segmento C*.

A questo è stata fatta una sotto divisione in 5 categorie di mescole denominate nell'elenco sottostante:

1. Segmento D prima produzione.
2. Segmento D seconda produzione.
3. Segmento C prima produzione.
4. Segmento C seconda produzione.
5. Segmento C terza produzione.

Ad ogni categoria corrisponde un accoppiamento differente di diverse mescole. In più ognuna delle 5 casistiche presenta composizioni delle mescole differenti. Lo scopo è stato quello di andare a valutare con le diverse produzioni, il grado di resistenza all'invecchiamento delle guarnizioni. E stimare come in funzione delle diverse ricette, potesse cambiare il comportamento all'invecchiamento alla luce.

2.2 Geometria delle guarnizioni

LA struttura delle guarnizioni ha una geometria abbastanza complessa sia nella forma che nella composizione. Le parti più importanti sono riportate nell'elenco sottostante:

1. Core interno
2. Pelle esterna
3. Labbro flessibile floccato.
4. Lamierino interno
5. Labbro in gomma espansa.

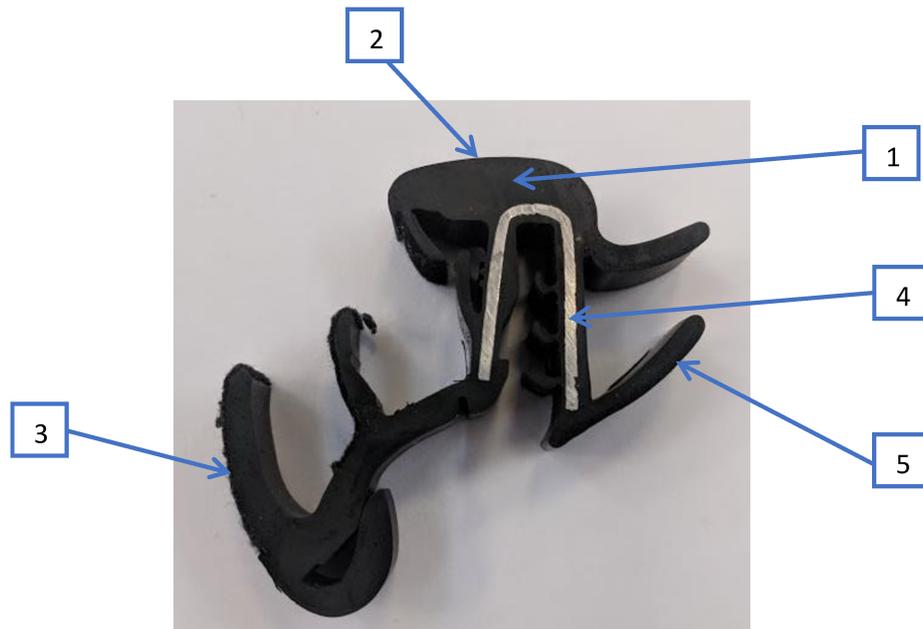


Figura 1.3 Struttura della sezione della guarnizione con le diverse composizioni.

Nella Figura 1.3, è riportata la sezione delle guarnizioni alloggiato sui vani porta delle autovetture considerate. Ciascuna di queste parti ha ruoli, nonché composizioni, differenti. Le parti considerate ai fini di questo lavoro sono state principalmente *il core interno e la pelle esterna*. Tale scelta deriva dall'osservazione dei materiali degradati, si è ritenuto sensato andare a concentrare l'attività di studio su queste due categorie di componenti, piuttosto che sulle altre. Sia il core che la pelle esterna, hanno composizione differente, ciò è dovuto a una moltitudine di fattori, è importante considerare che ogni miscela è fatta ad hoc per andare a soddisfare specifici requisiti e determinati costi. Ad esempio, la pelle superficiale viene concepita per andare a proteggere il materiale dalla degradazione derivante dall'esposizione diretta, agli agenti atmosferici. Discorso differente per il core, il quale, esercitando più una funzione di sostegno e di riempimento, permette discorsi differenti in termini di composizione. Questo si traduce in una differenza finale sui costi di produzione delle diverse mescole.

2.3 Mescole

Riguardo al tema delle mescole utilizzate poco si può dire, in quanto essendo formulazioni prodotte da aziende esterne al gruppo FCA queste mantengono, per ragioni di riservatezza

aziendale, tali formulazioni ignote. Tuttavia, tutte le mescole hanno una matrice polimerica identica, ossia il polimero costitutivo è principalmente un EPDM. Dato che sarà poi confermato dai risultati ottenuti dalle analisi di laboratorio. Nella Tabella 1.1, sono elencate le diverse formulazioni.

Tabella 1.1 Mescole impiegate nell'attività di analisi

Campioni	Core	Copertura
Segmento D prima produzione	MSC330C	MSC27S
Segmento D seconda produzione	MSC330C	MSC65P
Segmento C prima produzione	MSC65	MSC 70
Segmento C seconda produzione	MSC75	MSC65P
Segmento C terza produzione	MSC 83	MSC65P

Si nota che nel segmento D prima e seconda produzione la copertura è differente, invece il core rimane lo stesso. Mentre per il segmento C, rispetto alla prima produzione, cambiano sia il core sia la copertura, rispettivamente per la seconda e la terza produzione. Lo scopo di tale alternanza di ricetta, risiede nel fatto di andare a valutare le differenze in termini di resistenza all'invecchiamento per le diverse formulazioni delle mescole.

3 Invecchiamenti

3.1 Stabilità alla luce

La luce solare rappresenta una delle maggiori cause di degradazione dei materiali. Sono particolarmente soggetti a tale degrado materiali come, plastica, tessili e materiali di rivestimento. Tale sensibilità si ripercuote sul materiale generando trasformazioni come cracking, peeling o cambiamenti di colorazione. A seconda poi dell'intensità della radiazione stessa, si avranno mutazioni differenti. [3]

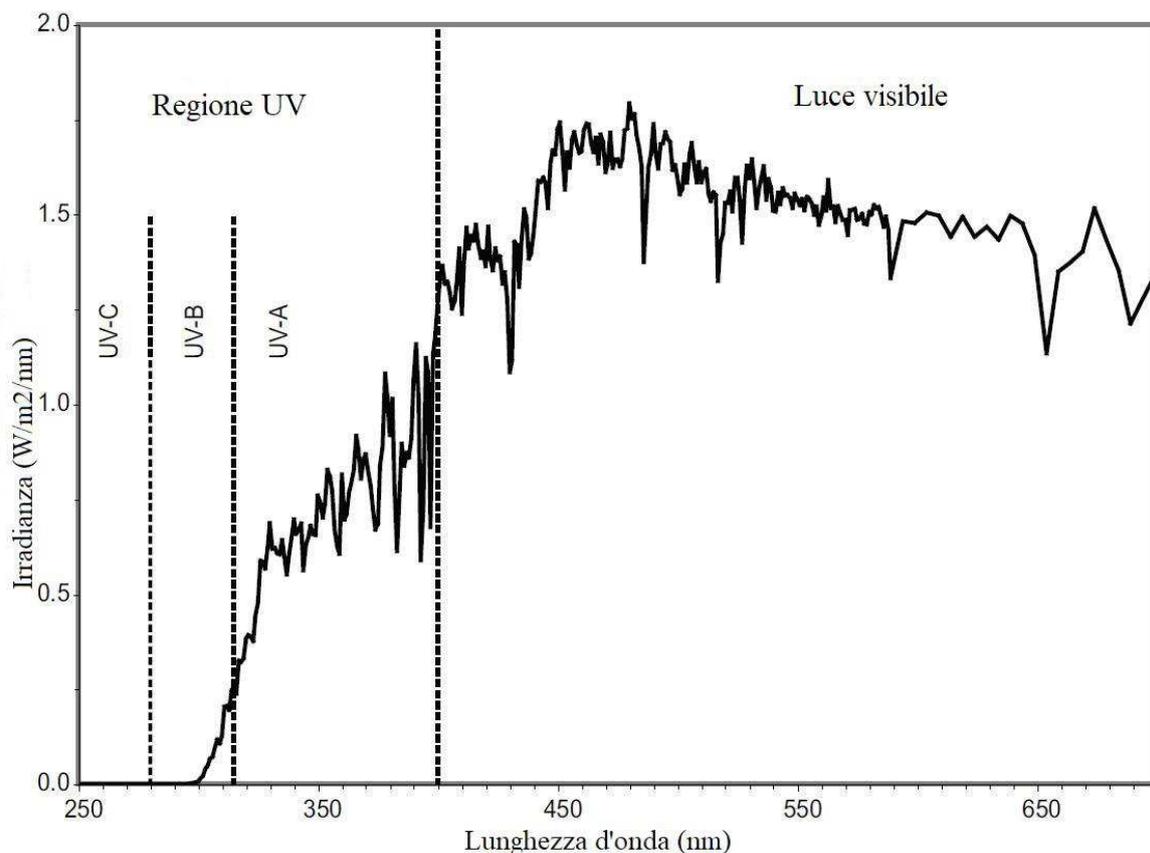


Figura 3.1 Andamento dello spettro della radiazione solare, immagine modificata da [3]

Per molti produttori di mescole, uno degli obiettivi è quello di progettare materiali che resistano agevolmente e in modo duraturo all'esposizione, e quindi all'effetto degli agenti atmosferici, inclusa la radiazione solare. Per fare ciò, sono stati costituiti dei test di laboratorio accelerati, che riproducono fedelmente le condizioni ambientali. Tali test sono diventati una linea guida importante nella ricerca e nello sviluppo della produzione dei materiali. [3]

3.2 Lo spettro solare

La luce solare è il maggiore responsabile dei fenomeni di degradazione, essa è divisa principalmente in tre sezioni tra cui ultravioletta, luce visibile, e zona infrarossa. La suddivisione è rappresentata nella Figura 3.1. Bisogna considerare che lo spettro della luce solare è una grandezza estremamente variabile, poiché dipende principalmente da fattori come, quantità di aria, periodo dell'anno, inquinamento atmosferico e posizione geografica. Per meglio comprendere questo concetto, nella Figura 3.2 è riportata la variazione giornaliera dell'irradianza in una determinata posizione geografica.

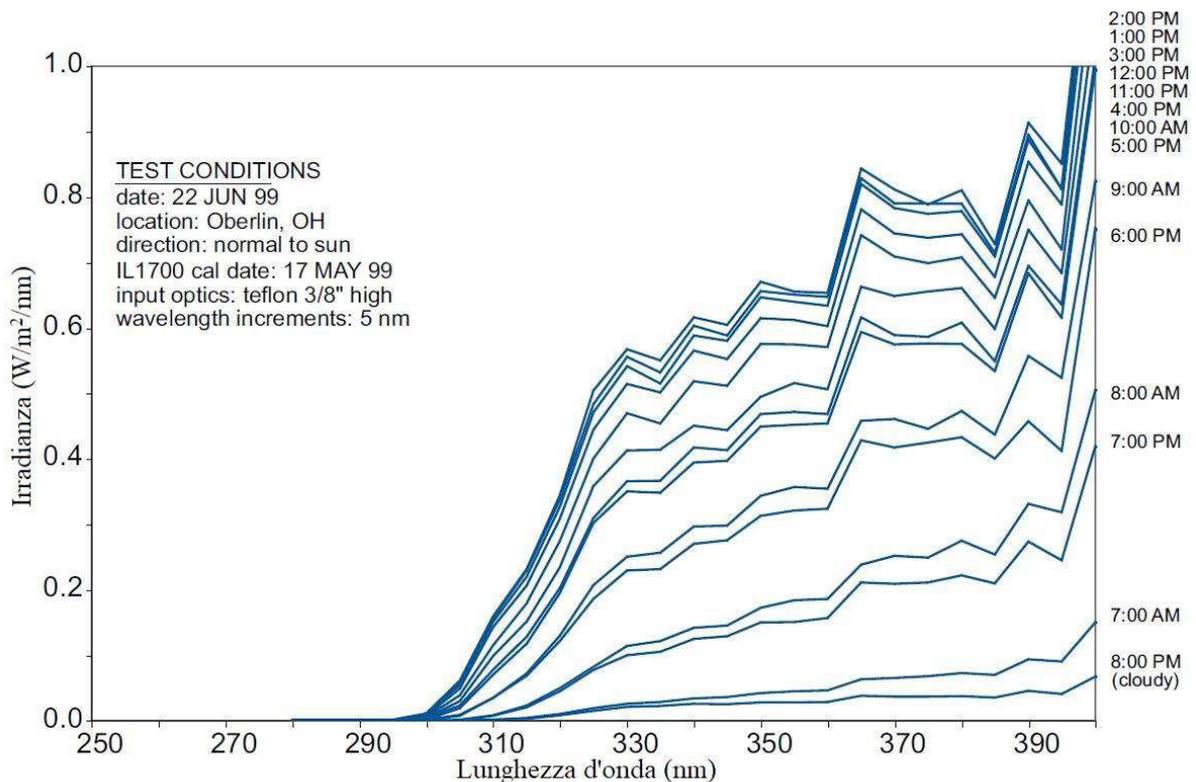


Figura 3.2 Variazione giornaliera dell'irradianza dello spettro solare in una singola posizione geografica, immagine modificata da [3]

Si comprende quindi, l'estrema variabilità di tale grandezza considerando in aggiunta, che questo grafico è stato realizzato per una sola posizione geografica fissa. Ciò comporta quindi che su scala globale si avranno spettri totalmente differenti tra di loro. Nonostante ciò la ricerca ha permesso di ottenere dei sistemi in grado di riprodurre con ottima fedeltà le condizioni di esposizione naturale, in laboratorio.

3.3 Tipologie di invecchiamenti

Le tecniche per l'invecchiamento accelerato messe a punto, ed oggi più utilizzate, sono sostanzialmente due, la *QUV Accelerated Weathering Tester* e la tecnologia *Xenon Arc*. Entrambe sono basate su due tipologie di funzionamento differente; la *Xenon arc*, permette di avere uno spettro luminoso completo, e quindi l'UV, l'infrarosso e la luce visibile. In pratica si cerca di riprodurre l'intero spettro solare. [3] La *QUV* invece, mira non tanto alla riproduzione dello spettro, bensì al danno causato dalle radiazioni luminose. Infatti, la tecnica

sopracitata taglia le radiazioni a bassa lunghezza d'onda, le quali sono le principali responsabili del degrado dei materiali per applicazioni esterne. Nella Figura 3.3, è riportato un grafico con la comparazione tra le due tecniche, utile per confrontare queste con lo spettro della luce solare. [3]

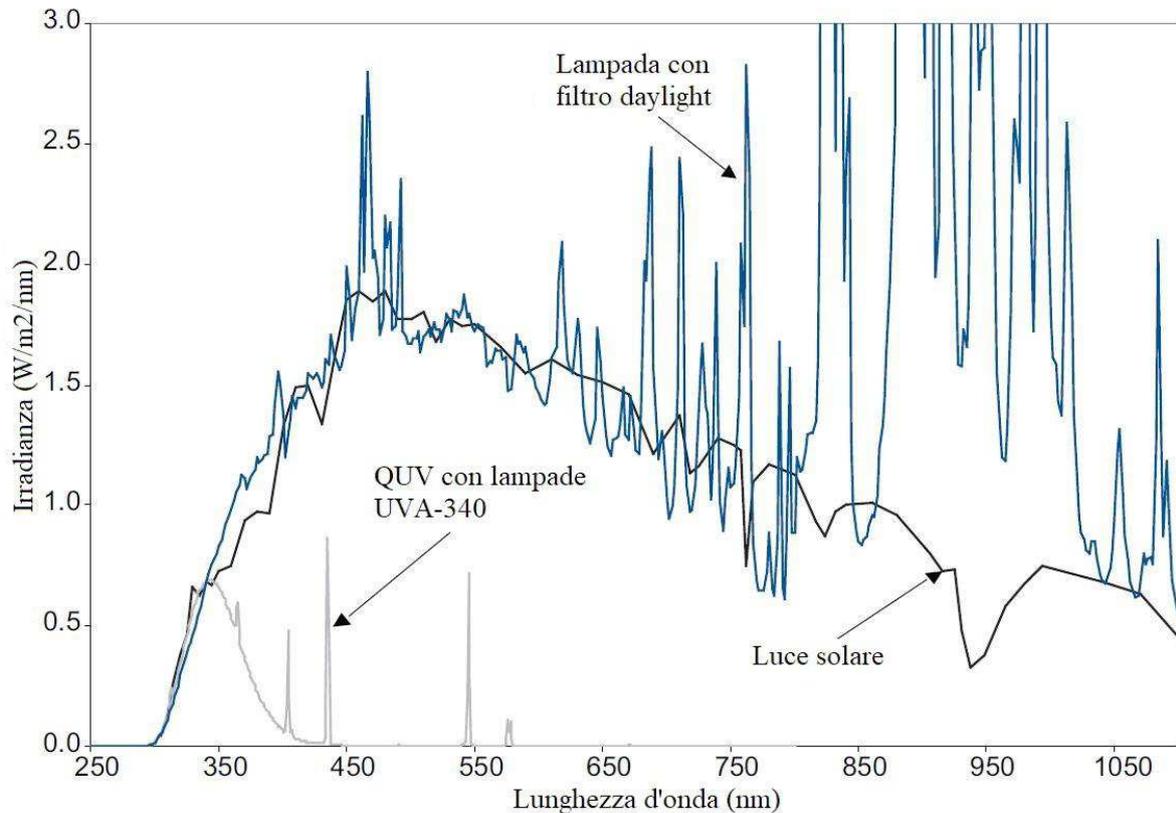


Figura 3.3 Comparazione tra i tre diversi spettri per le tecnologie QUV-QSUN e la luce solare, immagine modificata da [3].

3.4 *Q-SUN Xenon Chamber Test*

Questo tipo tecnologia è stata quella utilizzata per le prove di invecchiamento sui campioni impiegati in questo elaborato. La tecnica di analisi è quella dello Xenon arc, e in particolare la *Q-SUN Xenon Test Chamber*, questa permette di valutare la degradazione dei materiali sottoposti a basse e alte lunghezze d'onda della radiazione. Il principio su cui si basa è quello di andare a valutare l'effetto provocato dall'emissione di un fascio luminoso sulla superficie di un materiale. Tale fascio viene emesso da una lampada allo *Xeno*, (da cui deriva il nome dell'apparecchio), e lo scopo è quello di andare a riprodurre in modo più accurato possibile la radiazione della luce solare. Ciò viene realizzato tramite l'impiego di determinati filtri che, come sarà spiegato in seguito, permettono di "tagliare" il fascio emesso dalla lampada approssimandolo a quello della luce solare. Al fine di comprendere meglio i principi su cui si basa questa tecnica, i parametri più importanti da vagliare sono, *l'effetto dei filtri* e il *controllo dell'irradianza*. I quali rappresentano, come sarà spiegato in seguito, l'ossatura portante dell'intero sistema. Si fa presente che l'utilizzo principale di queste apparecchiature è rivolto principalmente allo studio dell'invecchiamento di particolari verniciati o comunque

pezzi con geometria e utilizzo notevolmente differenti rispetto alle guarnizioni considerate in questo elaborato. Infatti dal punto di vista bibliografico non esistono precedenti o quasi, di test comparabili con quelli portati avanti in questo lavoro di tesi. Ciò costituisce senz'altro motivo di grande interesse sui possibili risultati finali.

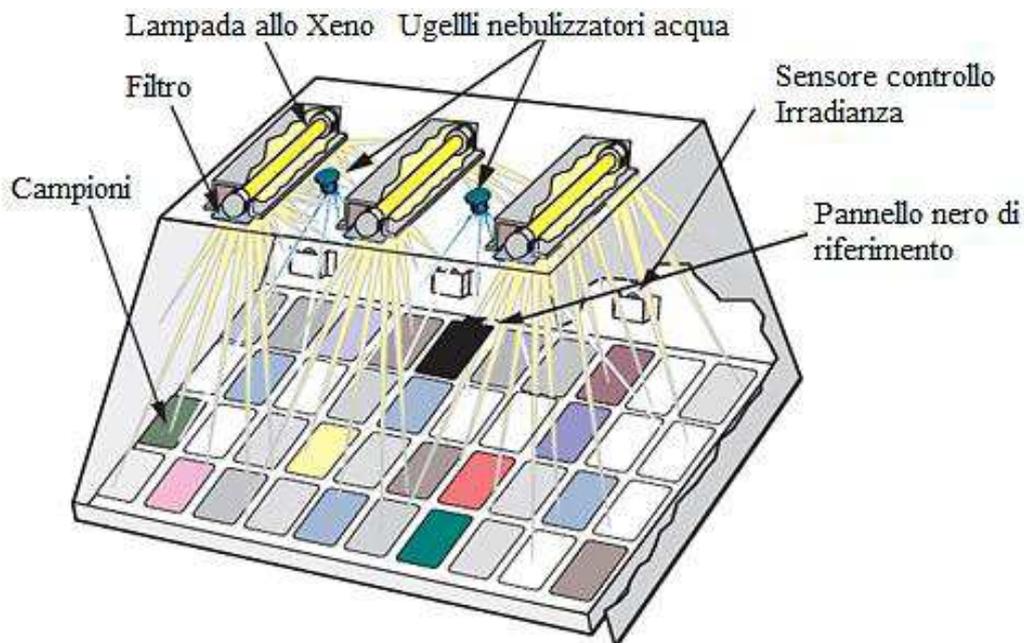


Figura 3.4 Struttura interna della camera di Test, Q-SUN Xenon, immagine modificata da [13]

Nella Figura 3.4, è illustrata la struttura di una *Xenon chamber test*, la quale è così costituita; sulla sommità sono presenti le lampade di emissione, e i filtri. I campioni vengono disposti su un vassoio inclinato di 5° rispetto al piano della camera, condizione che genera una migliore superficie di esposizione. Tale principio, nonché la disposizione e la dimensione dei campioni segue una specifica normativa. Sempre sulla sommità è presente un sistema di umidificazione della camera, il quale permette di riprodurre le normali condizioni atmosferiche di ambienti umidi. L'umidità viene creata grazie alla presenza di ugelli che spruzzano quantità di acqua concordi al grado di umidità desiderato nella camera. Sono presenti inoltre altri strumenti come il controllo della temperatura tramite il *Black Panel*, oppure il *Solar Eye Sensor*, necessario per il controllo dell'irradianza delle lampade. [5]

3.5 Effetto dei filtri

Nello Xenon test l'impiego dei filtri è fondamentale, poiché una radiazione non filtrata sarebbe troppo ricca di basse lunghezze d'onda, e ciò porterebbe a una differenza in termini di spettro con la luce solare. Per questo motivo sono stati progettati dei filtri appositi per andare a tagliare le lunghezze d'onda indesiderate, ottenendo un comportamento il più prossimo a quello reale. [4] Per apprezzare l'importanza della scelta del filtro, è fondamentale comprendere il significato della frequenza di cut-on di una determinata radiazione luminosa. La degradazione fotochimica, è il frutto della rottura dei legami causata dall'azione dei fotoni della radiazione solare. Ossia, per ogni tipo di legame chimico esiste una soglia critica di lunghezza d'onda in grado di provocarne la reazione. Da qui, ogni fascio luminoso con una

lunghezza d'onda inferiore a questa soglia è in grado di provocare la rottura del legame in questione. Mentre, per radiazioni con lunghezze d'onda maggiori di questa soglia, non si avranno alterazioni chimiche. Pertanto, la frequenza di cut-on, per semplicità, può essere definita come la frequenza più bassa a cui si manifesta una determinata radiazione luminosa. Per meglio comprendere tale importanza si riporta il seguente esempio, se un particolare polimero è sensibile alla luce UV per lunghezze d'onda inferiori 295 nm (che rappresenta il cut-on approssimativo della luce solare), non si verificherà mai deterioramento fotochimico all'esterno. Se lo stesso polimero è esposto a una sorgente luminosa di laboratorio che ha un taglio spettrale di 280 nm, si deteriorerà. Sebbene le sorgenti luminose, che producono lunghezze d'onda più corte portino ad avere dei test più rapidi, esiste la possibilità di ottenere dei risultati anomali. Questo accade se un tester in laboratorio produce un fascio di lunghezze d'onda non rilevate poi, nell'ambiente di utilizzo finale del materiale. [4]

3.6 Tipologia dei filtri

Lo Xenon test, utilizza diversi tipi di filtri piatti disposti al di sotto della lampada, a stretto contatto con la sorgente luminosa. Esistono molteplici normative che hanno designato il nome di questi filtri, nella norma ASTM G155, i nomi dei filtri sono *Daylight*, *Window glass*, *Extended UV*. Mentre nella normativa SAE, corrispondono alla sigla J2527.

3.6.1 Daylight filters

Sono i filtri più usati per i test di invecchiamento accelerato in laboratorio, la loro applicazione permette di riprodurre con buona approssimazione le condizioni di luce solare estiva all'ora di mezzogiorno. La composizione del filtro è a base "Boro/Boro". Nella figura 3.5 è riportato lo spettro di una Xenon arc chamber equipaggiata con il filtro daylight, confrontata con lo spettro della luce solare e di un altro sistema utilizzato in laboratorio, ossia il *Rotating drum*, che però non è stato utilizzato al fine di questo lavoro.

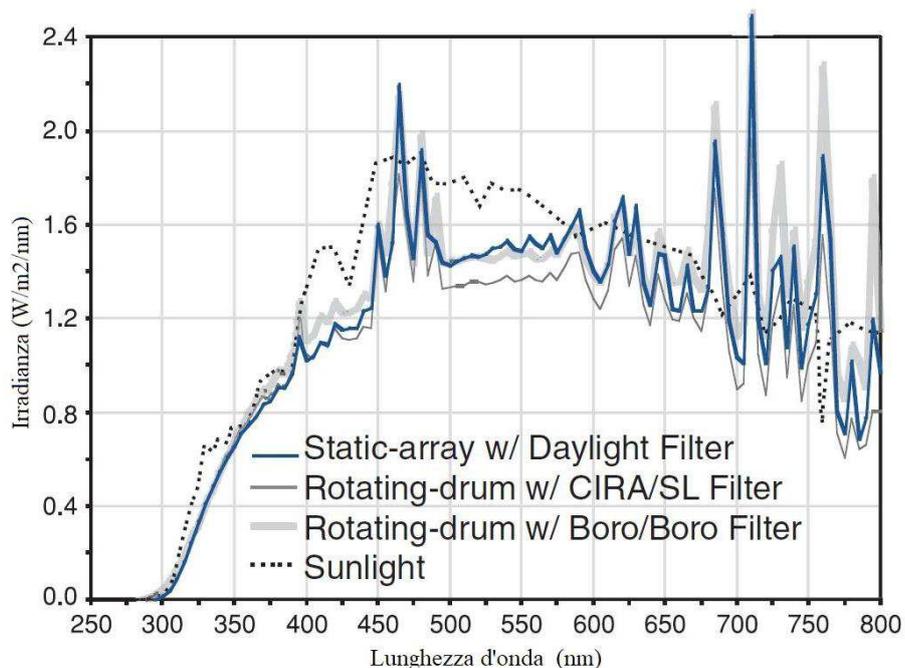


Figura 3.5 Comparazione filtro daylight con lo spettro della luce solare e del filtro CIRA/SL utilizzato nel Rotating Drum, immagine modificata da [4]

Lo Xenon Arc equipaggiato con il filtro boro/boro, riesce generalmente ad approssimare in modo accettabile lo spettro della luce visibile reale. Tale effetto si può ulteriormente apprezzare nella Figura 3.6, dove viene mostrato un ingrandimento della zona a basse lunghezze d'onda.

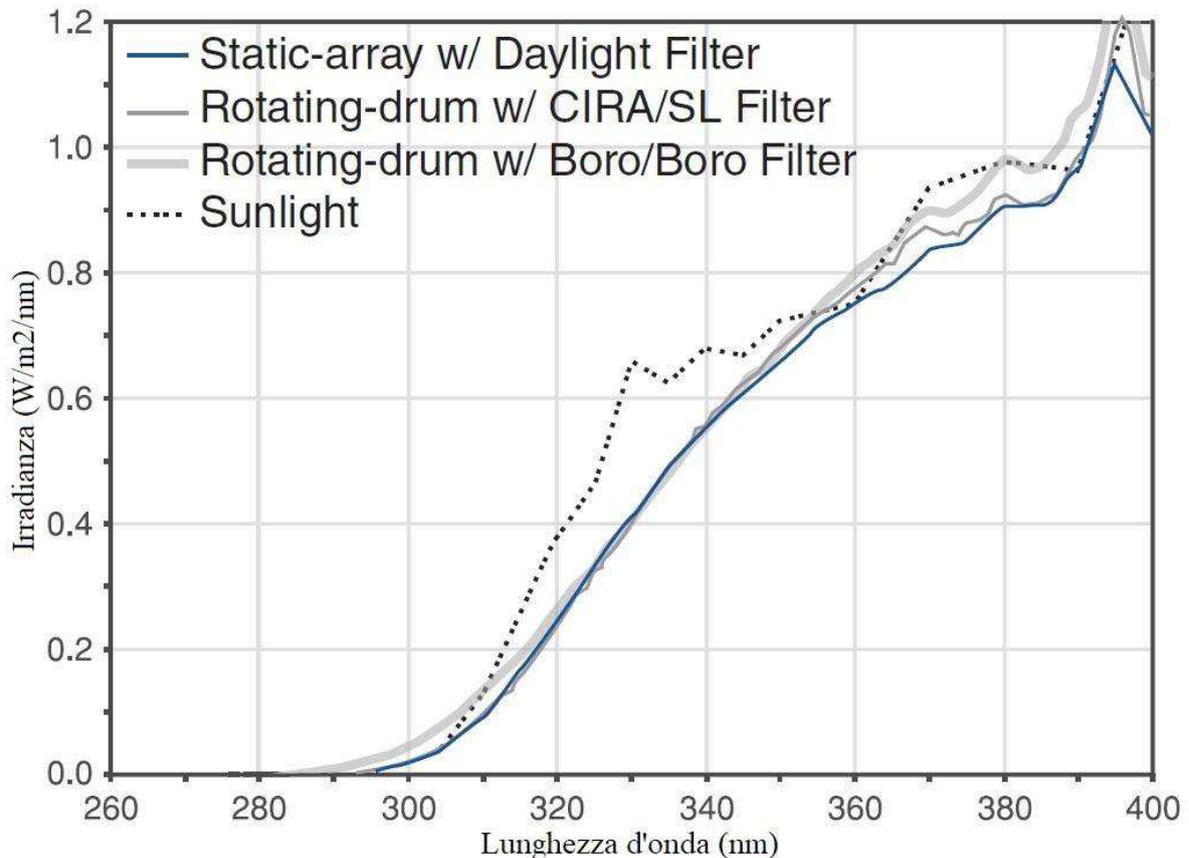


Figura 3.6 Ingrandimento zona basse lunghezze d'onda per la valutazione dell'approssimazione del filtro daylight con lo spettro solare, immagine modificata da [4].

Si può apprezzare come la frequenza di taglio del filtro Daylight sia compatibile con quella della luce solare, questo permette di avere un ottimo strumento da utilizzare in laboratorio come approssimazione veritiera della luce solare.

3.6.2 Window glass filters

Lo scopo di questa categoria filtri è quello di andare a ricreare l'ambiente a cui sono soggetti quei particolari presenti nell'interno vettura. Questo effetto viene ottenuto filtrando la luce proveniente dalla lampada attraverso un vetro che costituisce il filtro, la cui composizione è a di questi filtri è a base Boro/Soda lime.

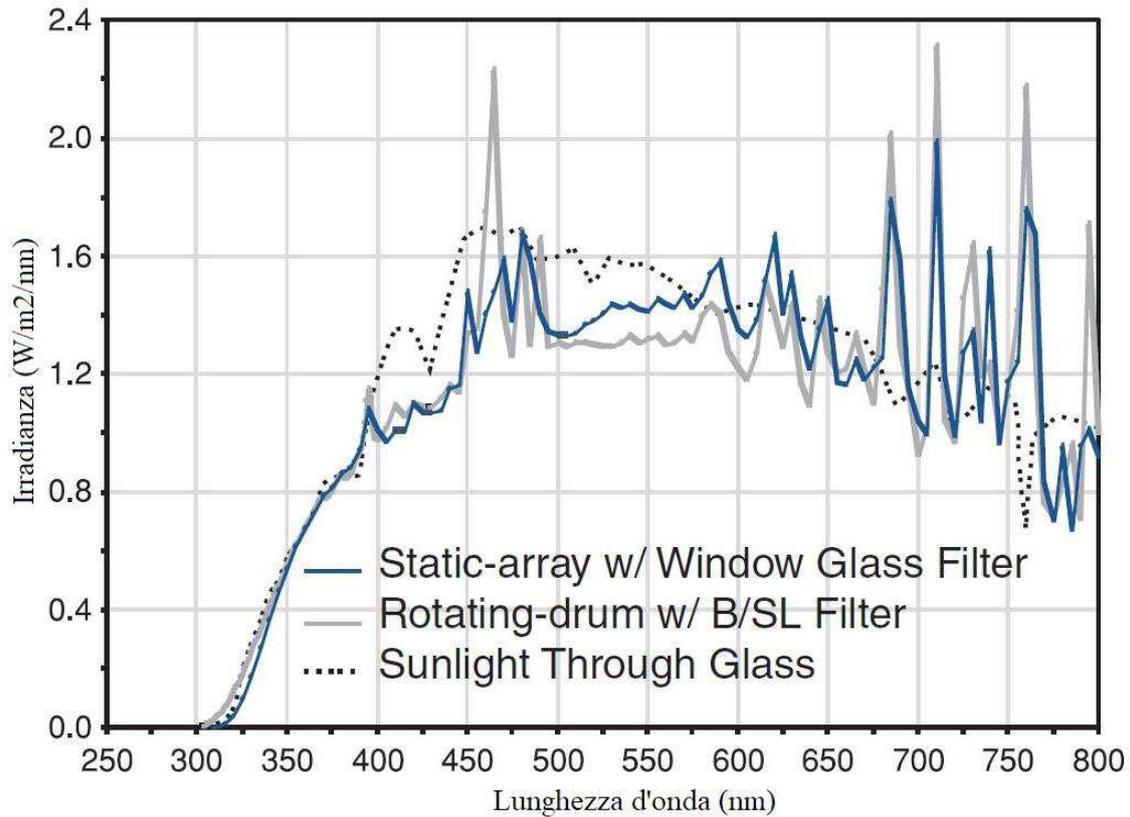


Figura 3.6 Comparazione Window glass filters, immagine modificata da [4].

Come illustrato in Figura 3.6, lo spettro del *Window filter* approssima in modo molto accettabile l'andamento della luce solare. Allo stesso tempo, a basse lunghezze d'onda si comporta molto bene mantenendo una lunghezza di taglio comparabile con quella della *sunlight*, come mostrato di seguito.

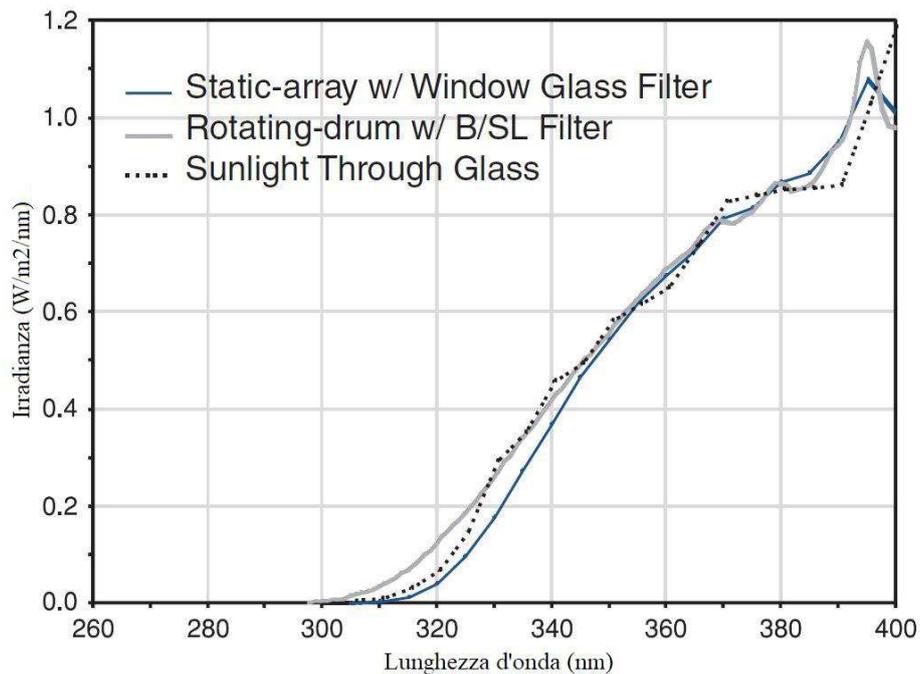


Figura 3.7 Ingrandimento spettro di emissione per il Window glass filters nella regione UV, immagine modificata da [4].

La possibilità di riprodurre, tramite l'impiego di questo filtro, le condizioni interne alla vettura, permette di andare a valutare l'effetto delle radiazioni luminose per quei particolari montati all'interno dell'abitacolo. Tuttavia, ai fini di quest'elaborato, avendo come pezzi da analizzare, componenti montati sull'esterno vettura, l'utilizzo di questo filtro non è stato preso in considerazione.

3.6.3 Extended UV filters

Quest'ultima categoria invece, riguarda quei filtri destinati ad applicazioni in cui si ha la richiesta di condizioni operative più severe. Sono costituiti da una matrice Quarzo/Boro, tale differenza permette di testare i materiali ben al di sotto della soglia di taglio della luce solare di 295 nm. Come riportato nella Figura 3.8.

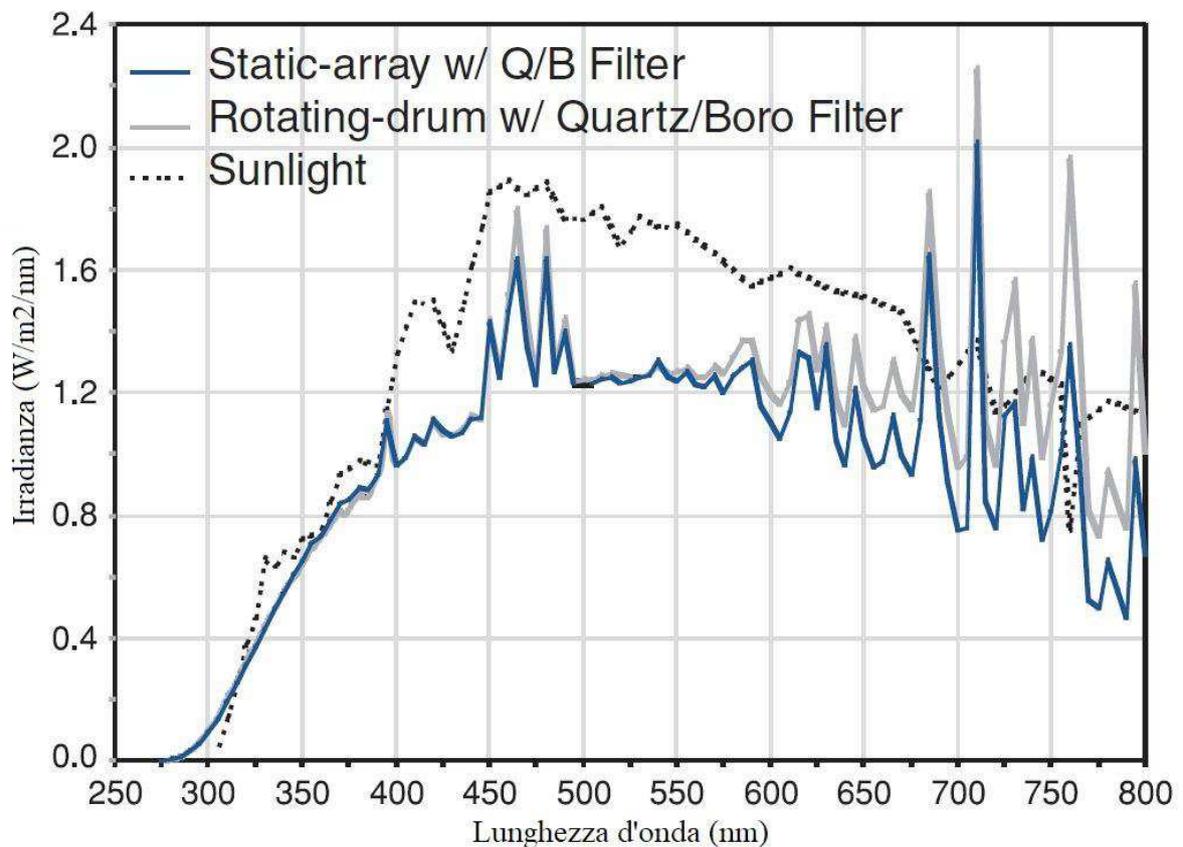


Figura 3.8 Comparazione Extended UV filters con spettro luce solare, immagine modificata da [4].

Si nota che per quanto tale approssimazione possa essere fedele, a basse lunghezze d'onda il filtro presenta un comportamento che si discosta in modo significativo dallo spettro della luce solare. Difatti si nota che la frequenza di cut-on dell'Extended UV filters, risulta molto inferiore a quella dello spettro solare. Infatti, si deduce proprio dal nome (*Extended UV filters*) che questo permette di ampliare la zona di emissione ultravioletta, permettendo così di sottoporre i campioni a condizioni operative molto più severe dei precedenti filtri analizzati. Nella Figura 3.9 è possibile apprezzare ancora meglio questa differenza.

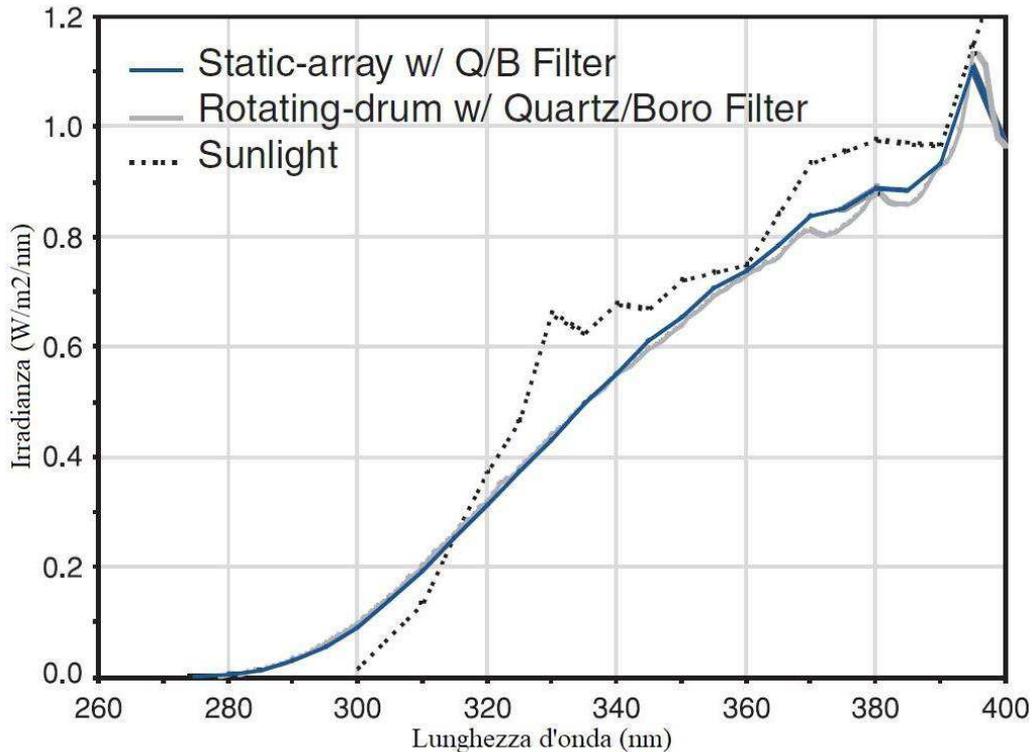


Figura 3.9 Extended UV filters nella regione UV, immagine modificata da [4].

La scelta di adoperare queste tipologie di filtri non è dettata dalla riproduzione delle condizioni reali. Poiché avendo una frequenza di taglio molto inferiore a quella della luce solare, si otterrebbe un degrado riscontrabile solo in laboratorio. Si utilizzano dunque questi filtri generalmente, per sottoporre i materiali a condizioni di lavoro più severe delle due casistiche esaminate in precedenza. [4]

3.7 Controllo dell'irradianza

Il controllo dell'irradianza è molto importante per andare a preservare l'integrità delle lampade, le quali sono soggette a una notevole usura. Per controllare ciò, si agisce sul wattaggio della lampada con un sistema di controllo in retroazione, dove una volta fissato il livello di irradianza, questo viene mantenuto tale aumentando o diminuendo la potenza trasferita. Il punto di lavoro nelle Xenon Arc è solitamente fisso a 340 nm, poiché la zona a basso UV è quella dove si ottiene un degrado maggiore dei materiali per applicazioni esterne. Per controllare che l'emissione sia effettivamente e a tale lunghezza d'onda, è presente un sensore equipaggiato con un filtro ottico che permette di ottenere un fascio luminoso con una banda nell'intorno dei 340 nm. Mentre per applicazioni indoor il punto di lavoro viene fissata a 420 nm. Tuttavia le macchine presentano la possibilità di effettuare uno switch tra le due configurazioni. Tutto dipende dal tipo di analisi che si desidera condurre. Viene riportato nella Figura 3.10 uno schema riassuntivo dove è riportato in modo schematico il funzionamento del sistema di controllo. [4]

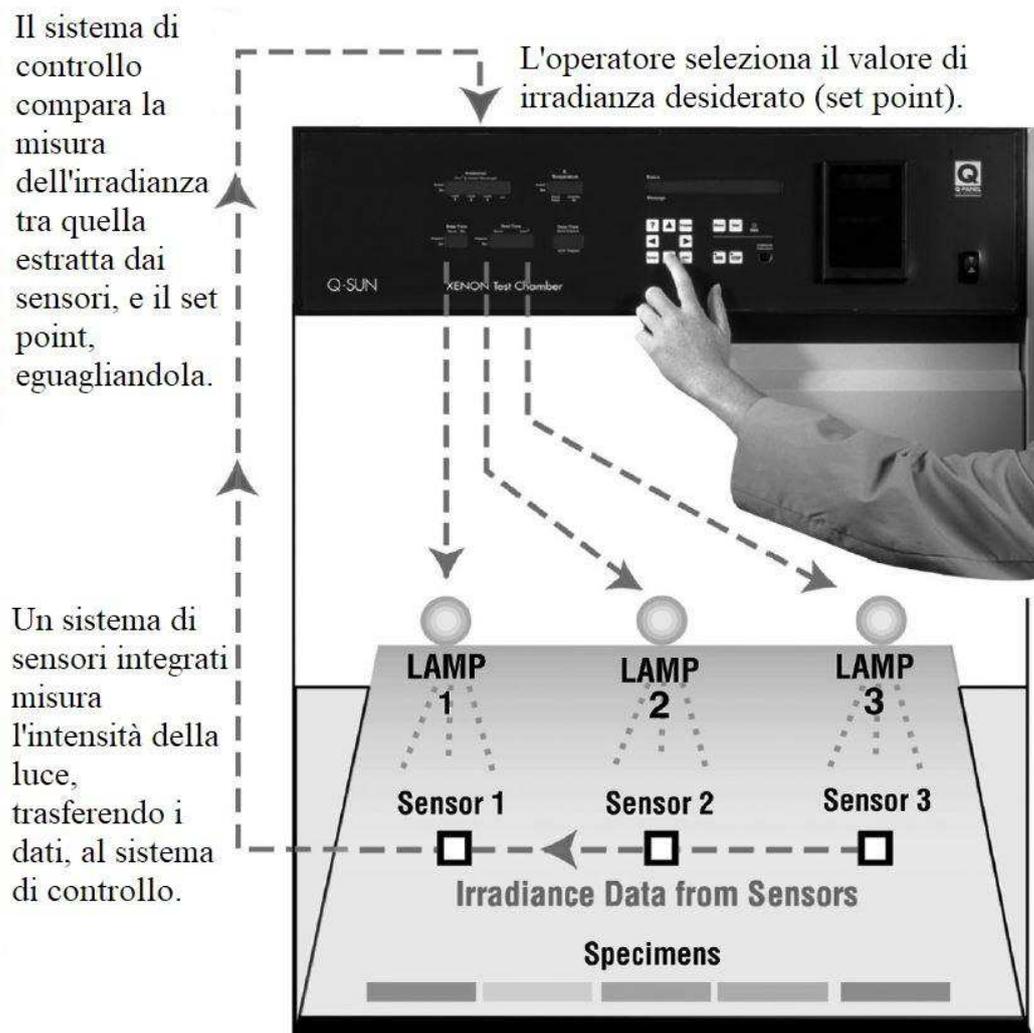


Figura 3.10 Schema di funzionamento del controllo dell'irradianza, immagine modificata da [4].

3.8 Controllo dell'umidità

Un'altra peculiarità della Xenon Chamber, è la possibilità di riprodurre l'effetto della presenza di umidità nella camera di analisi. Tale effetto viene riprodotto spruzzando acqua sui campioni posti all'interno della stessa. I campioni sono posti su di un carrello con un'inclinazione di 5°, ciò permette, in seguito allo spruzzamento dell'acqua, di mantenere i campioni umidificati per tutta la durata della prova. Tuttavia, la misura di umidità all'interno della camera non sempre rappresenta un parametro di facile misurazione. Ciò dovuto all'effetto contemporaneo di vari fattori tra cui, l'enorme massa d'aria circolante nella camera, la quale genera gradienti di concentrazione, e la temperatura interna. Queste rendono la misura del grado di umidità presente, molto difficile da estrapolare. Tuttavia, tramite dei sensori interni, è possibile stimare indicativamente questo valore con una buona approssimazione.

3.9 Metodologia

3.9.1 Preparazione dei campioni

Il blocco di analisi è stato suddiviso in diversi step. Nel primo momento si sono valutati gli effetti dell'invecchiamento sul modello A utilizzando la camera equipaggiata con il filtro Boro/Boro. In parallelo una coppia di campioni della stessa tipologia, sono stati posti nella camera equipaggiata con il filtro Quarzo/Boro. Questo per andare a valutare sostanzialmente gli effetti e le differenze tra i due metodi. Lo stesso poi si è fatto in un secondo momento per il modello B.

Il primo passo ha riguardato la preparazione dei campioni da mettere in prova nella camera. Pur essendo un sistema pensato per l'analisi di particolari piani e di forma definita, è stato possibile riporre i particolari accuratamente sezionati all'interno della camera, come riporta la Figura 3.11.

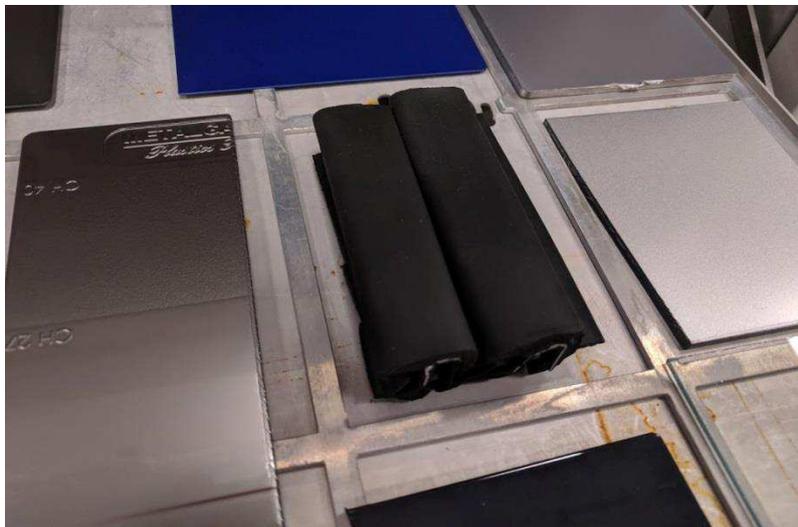


Figura 3.11 Alloggiamento campione nella camera di invecchiamento.

3.9.2 Durata invecchiamenti

Essendo le camere delle apparecchiature che lavorano in continuo, e in un contesto aziendale includono prove di altri dipartimenti, ciò che si è fatto, è stato quello di subentrare in corsa a queste prove. Si è calibrato il momento di estrazione e rilievo dei risultati, in funzione del valore di irraggiamento della macchina al momento dell'inserimento dei campioni. Tali rilievi sono stati effettuati ogni 105 KJ. La misura viene effettuata in termini energetici e non di tempo, poiché la macchina restituisce a schermo tale grandezza. Tramite correlazione si è trovato il tempo equivalente a ogni KJ di irraggiamento:

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

Partendo da questo riferimento si è calcolato il tempo di esposizione corrispondente a ciascun intervallo, che per questioni organizzative è stato fissato a 4 giorni. Con questo valore si raggiungono approssimativamente i 105 kJ necessari per ogni step di invecchiamento.

3.9.3 Risultati macroscopici

Terminata la fase primaria di invecchiamento si è proceduto all'analisi visiva dei campioni invecchiati, i risultati sono esposti nelle pagine seguenti. All'estrema sinistra è posto il campione tal quale, quindi senza aver subito alcun tipo di invecchiamento, progressivamente poi è riportato ogni step maggiorato di 105 kJ. Quindi partendo dal tal quale, poi gli step a 105,210,315,420 kJ.

1. Segmento D prima produzione:



Figura 3.12 Particolari invecchiati ai vari step di invecchiamento, si nota sul campione a 105 kJ (secondo da destra) la presenza di macchie in superficie, oltre a un cambiamento di colorazione rispetto al tal quale.

2. Segmento D seconda produzione:



Figura 3.13 Particolari sottoposti ad invecchiamento, il cambiamento di mescole rispetto alla normale produzione ha portato a una maggiore stabilità in termini colorimetrici.

3. *Segmento C prima produzione:*



Figure 3.14 Particolari segmento C prima produzione, variazione netta della colorazione nei vari step di invecchiamento.

4. *Segmento C seconda produzione:*



Figure 3.15 Particolari segmento C seconda produzione invecchiati, come per il seg. D seconda produzione, si ha una maggiore stabilità colorimetrica.

5. *Segmento C terza produzione:*



Figura 3.16 Particolari Seg. 3° produzione invecchiati, le guarnizioni mantengono la stabilità colorimetrica pur presentando una tendenza all'opacizzazione per lunghi periodi di invecchiamento.

3.10 *Discussione risultati*

I risultati mostrati riguardano gli invecchiamenti ottenuti utilizzando la configurazione della macchina con alloggiato il filtro Boro/Boro. Per quanto riguarda invece, i campioni trattati con il filtro Quarzo/Boro questi hanno presentato generalmente gli stessi risultati (in termini di colorazione) dei pezzi esposti in precedenza, e per questo motivo non sono stati riportati. Guardando le immagini si sono ottenuti esiti abbastanza diversificati. Va premesso che pur avendo dei mezzi fotografici molto avanzati, la sensibilità dell'occhio umano, nel percepire determinati colori o in questo caso variazioni di colore, difficilmente può essere riprodotta da un apparecchio elettronico. È comunque possibile vedere dei risultati interessanti. In alcuni casi la variazione di colore, dal punto di vista macroscopico, è più marcata di altri. Considerando il *segmento D seconda produzione*, macroscopicamente non sembra esserci stata variazione colorimetrica, eppure ad occhio nudo qualche differenza, seppur minima si nota. Altro risultato interessante si ha, guardando lo step a 105 kJ del *segmento D prima produzione*, dove è possibile notare in modo chiaro delle macchie superficiali dovute probabilmente, alla migrazione di qualche specie dopo invecchiamento. Tale differenza è ancora più apprezzabile ad occhio nudo. Il caso dove si ha una variazione maggiore di colorazione è quella del *segmento C prima produzione*. Tenendo presente il punto di partenza, ossia il tal quale, si nota come la colorazione sia passata da una tonalità di grigio/nero, a una colorazione tendente al giallo-oro. Mentre per i *segmenti C 2°-3° produzione*, tali cambiamenti non si riscontano. Si è dimostrato quindi tramite queste prove l'effettiva sensibilità di questi materiali alle radiazioni luminose. La differenza tra i vari esiti inoltre permette di dire che la composizione delle mescole influisce in modo determinante sulla resistenza delle guarnizioni all'invecchiamento. I risultati qui ottenuti rappresentano la base di partenza per strutturare l'attività di analisi per investigare sui responsabili di tale degradazione.

4 Analisi spettrofotometriche

4.1 Misurazione del colore tramite spettrofotometro

Terminata la prima fase di invecchiamenti, sono state condotte una serie di analisi atte a verificare il cambiamento di colorazione effettivo delle mescole, da un punto di vista analitico. Si è utilizzato uno spettrofotometro, modello *Minolta CM-3600A*. tramite questo strumento si riesce ad avere una quantificazione del cambiamento colorimetrico tramite le coordinate CIE. Questa rappresenta un'ottima base di partenza per stimare dal punto di vista quantitativo l'effettiva variazione colorimetrica.

4.2 Coordinate CIE

La percezione dei colori è un fenomeno molto soggettivo, ed è molto difficile da normare in quanto difficilmente apparecchi elettronici riescono a riprodurre al 100% ciò che viene percepito dall'occhio umano. Tuttavia, nel 1913 la *Commissione Internazionale dell'Illuminazione* (CIE) ha diramato una direttiva sull'interpretazione del colore che non dipende da periferiche o apparecchiature utilizzate. [10]

4.2.1 La codifica CIE

Questa codifica si basa su un sistema colorimetrico detto *xyY*, dove *x* e *y* rappresentano i colori secondo la loro cromaticità, mentre la *Y* rappresenta la luminanza. Quest'ultima rappresenta il grado di luminosità di una sorgente, che varia dallo 0% per i neri fino al 100% per i bianchi.

4.2.2 La codifica CIE-Lab

Non essendo il modello *xyY* accuratissimo, nel 1976 viene elaborato il modello CIE-Lab, dove il colore viene identificato da tre valori;

- ***L (luminanza)***: espressa in percentuale ossia 0 per il nero e 100 per il bianco
- ***a e b***: due gamme di colori che vanno rispettivamente dal *verde al rosso* e dal *blu al giallo* con valori compresi in un intervallo tra -120, +120.

Tale modalità riesce a coprire l'intero spettro visibile, restituendo una misura abbastanza affine e in linea con il colore del campione reale. La miglioria di questo modello risiede proprio nell'accuratezza di tale misurazione. Per questo motivo rappresenta il modello maggiormente utilizzato oggi, nei software di analisi.

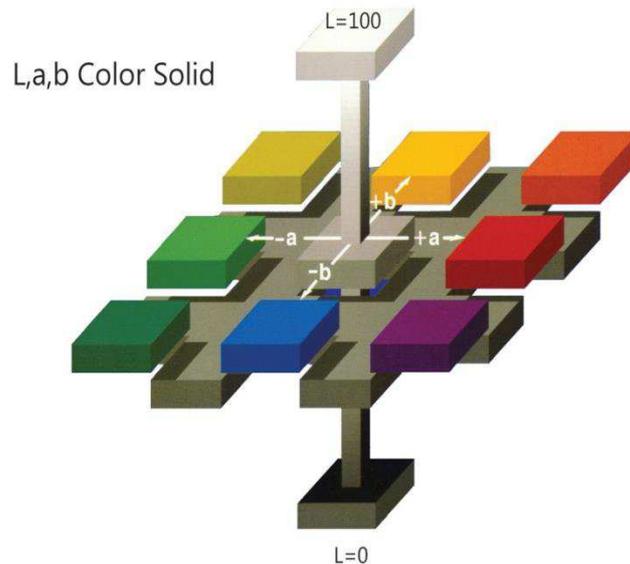


Figura 4.3 Sistema di coordinate CIE-Lab, immagine modificata da [11]

4.2.3 Calcolo delle coordinate

Sebbene oggi, tutti gli strumenti per la misurazione colorimetrica abbiano implementato nel software il calcolo automatico delle coordinate $L^*a^*b^*$, è possibile comunque ricavarle in forma analitica tramite l'impiego delle seguenti formule:

$$L^* = \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} - 16 \quad (4.1)$$

$$a^* = 500 \left(\sqrt[3]{\frac{X}{98.041}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right) \quad (4.2)$$

$$b^* = \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{100}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{108.103}} \right) \quad (4.3)$$

$$\Delta E = \sqrt[2]{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (4.4)$$

Nella formula (4.4) compare il parametro ΔE , che è quello più importante ai fini analitici, poiché questo correla lo scarto quadratico medio tra le varie coordinate. In pratica permette, tramite due misurazioni di due campioni differenti, di valutare l'effettiva variazione di colorazione avvenuta.

4.3 Misurazioni effettuate

Tramite lo strumento si è proceduto all'analisi spettrofotometrica dei campioni, le quali sono state effettuate nelle tempistiche concordi ai periodi di invecchiamento. Ciò significa che una volta terminato ogni singolo step di 105 kJ, si è proceduto al rilievo dei dati colorimetrici tramite lo spettrofotometro. Così facendo si è ottenuta una banca dati di analisi che hanno permesso di valutare in modo in modo progressivo l'evoluzione del processo di invecchiamento dal punto di vista colorimetrico. Sono riportati di seguito i risultati ottenuti in termini di coordinate CIE-Lab delle 5 classi di campioni analizzate. In primis è stato necessario effettuare l'analisi del campione non invecchiato, in modo tale da avere uno zero

su cui confrontare le variazioni cromatiche. I risultati ottenuti sono riportati nelle seguenti pagine.

Tabella 4.1 Misurazioni delle coordinate dei campioni pre-invecchiamento.

Campione tal quale non invecchiato	Coordinate cromatiche		
	L*	a*	b*
Segmento D prima produzione	24.40	-0.11	-0.87
Segmento D seconda produzione	24.58	0.11	-0.39
Segmento C prima produzione	24.91	-0.08	-0.78
Segmento C seconda produzione	23.98	0.19	-0.06
Segmento C terza produzione	24.78	0.09	-0.54

4.3.1 Segmento D prima produzione (SD1) filtro boro/boro

Di seguito sono riportate le cinque differenti casistiche di campioni analizzati. Il primo riguarda l'analisi del campione trattato nella cella di invecchiamento con il filtro Boro/Boro. Si fa presente che i calcoli delle coordinate L, a, b, ΔE , sono stati estrapolati automaticamente dallo spettrofotometro, e sono tutti riferiti agli zeri esposti nella Tabella 4.1.

Tabella 4.2 Risultati ottenuti dopo invecchiamento del Segmento D prima produzione.

Campione invecchiato con filtro Boro/Boro	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	L*	a*	b*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SD1-105 kJ	24.23	0.42	0.81	-0.17	0.53	1.68	1.77
SD1-210 kJ	24.65	0.42	1.14	0.25	0.53	2.02	2.1
SD1-315 kJ	24.40	0.5	1.16	0	0.61	2.03	2.12
SD1-420 kJ	23.68	0.41	0.97	-0.71	0.52	1.84	2.04
SD1-1260 kJ	22.87	0.3	0.65	-1.53	0.41	1.52	2.19

Per la valutazione della variazione colorimetrica, il parametro di riferimento è quello del ΔE , il quale riassume i risultati ottenuti per le altre tre grandezze. Passando in rassegna la Tabella 4.2 si riscontrano risultati differenti. Partendo dal valore di ΔL , (responsabile della variazione sul nero per valori negativi, sul bianco per valori positivi) si nota che, con il progressivo invecchiamento la guarnizione tende a valori sempre più negativi, ciò porta in pratica all'ottenimento di una colorazione più scura, tendente al grigio/nero. Il Δa (variazioni dal verde per valori negativi, al rosso per valori positivi) invece rimane pressoché costante durante gli invecchiamenti, virando debolmente sul leggero rosso, impercettibile comunque ad occhio nudo. La variazione di Δb invece è interessante da commentare, infatti questa riguarda mutazioni cromatiche tendenti al blu per valori negativi mentre per valori positivi, cambiamenti verso il giallo. Si nota che i risultati estrapolati dallo strumento si stazionano abbondantemente sopra la soglia dello zero, implicando così l'ottenimento di sfumature gialle sul pezzo analizzato. In ultimo il parametro più importante per questo tipo di analisi ossia il ΔE , che riporta (come esposto nella formula in precedenza) una media tra i tre valori di ΔL , Δa , Δb . Si osserva che tale valore cresce con l'aumentare del periodo di esposizione. Dal punto di vista normativo il parametro di riferimento per ritenere conforme una determinata

guarnizione corrisponde a un valore di ΔE minore uguale di 1.8 Tenendo presente ciò, e guardando la Tabella 4.2 dei risultati, si nota una sensibile mancanza di conformità per il campione analizzato. Si è valutata inoltre, la variazione degli esiti ottenuti in precedenza, sottoponendo il campione ad un leggero lavaggio con un tampone di acqua e sapone. L'intento è stato quello di valutare se quest'azione meccanica potesse rimuovere eventuali specie migrate in superficie. I risultati sono esposti nella Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Variazione cromatica dei campioni invecchiati sottoposti a lavaggio.

Campione sottoposto a lavaggio con tampone di acqua e sapone	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SD1-105 kJ	24.28	0.42	0.79	-0.12	0.53	1.66	1.75
SD1-210 kJ	24.96	0.45	1.08	0.56	0.56	1.95	2.11
SD1-315 kJ	24.62	0.55	1.06	0.22	0.66	1.93	2.05
SD1-420 kJ	24.19	0.46	1.05	-0.21	0.57	1.92	2.02
SD1-1260 kJ	22.87	0.3	0.65	-1.53	0.41	1.52	2.19

Si nota una leggera variazione a livello di valori tra le due casistiche, differenze trascurabili e per questo si può concludere che il lavaggio, almeno in questo caso, non ha portato a differenze sostanziali da punto di vista analitico.

4.3.2 Segmento D prima produzione (SD1) filtro quarzo/boro

Vengono riportati i risultati ottenuti in seguito all'invecchiamento con l'impiego del filtro Quarzo/Boro. Il quale come spiegato in precedenza avendo una frequenza di taglio sulle lunghezze d'onda, minori rispetto alla luce solare, permette di valutare il comportamento del materiale in condizioni di analisi più severe. Difatti confrontando i vari valori tra la Tabella 4.2 e la Tabella 4.5 si possono notare differenze significative negli esiti post invecchiamento. Si nota che per i valori di ΔE , questi risultano maggiori rispetto al caso precedente, tendendo poi a diminuire progressivamente con il tempo di esposizione.

Tabella 4.4 Esiti invecchiamento con l'impiego del filtro Quarzo/Boro

Campione invecchiato con filtro quarzo boro	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SD1-105 kJ	24.84	0.48	1.02	0.44	0.59	1.89	2.03
SD1-210 kJ	24.79	0.53	1.17	0.39	0.64	2.04	2.17
SD1-315 kJ	24.4	0.43	0.99	0	0.54	1.86	1.94
SD1-420 kJ	23.9	0.44	0.92	-0.5	0.55	1.79	1.93

Allo stesso modo è stata valutata la differenza in termini di colorazione dopo lavaggio, anche qui si nota un comportamento abbastanza in linea tra le due tabelle, solo il valore del Δl varia in modo sensibile. Mentre per il ΔE i valori risultano pressoché uguali.

Tabella 4.5 Variazione cromatica dei campioni invecchiati con il filtro Quarzo/Boro sottoposti a lavaggio.

Campione invecchiato con filtro quarzo boro sottoposto a lavaggio con tampone di acqua e sapone	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SD1-105 kJ	25.25	0.49	1	0.85	0.6	1.87	2.14
SD1-210 kJ	24.92	0.53	1.15	0.52	0.64	2.02	2.18
SD1-315 kJ	24.97	0.45	1.02	0.58	0.56	1.89	2.05
SD1-420 kJ	23.9	0.44	0.92	-0.5	0.55	1.79	1.93

4.3.3 Segmento D seconda produzione (SD2) filtro boro/boro

In questa sezione sono riportati i risultati delle analisi effettuate sulla seconda produzione del segmento D del modello 949. Questa tipologia di guarnizione vede un miglioramento della miscela superficiale con una più performante. Si nota nella Tabella 4.6 l'effettiva miglioria ottenuta.

Tabella 4.6 Variazioni SD2 con miscela migliorativa in superficie.

Campione invecchiato con filtro Boro/Boro	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SD2-105 kJ	25.14	0.38	0.8	0.56	0.27	1.19	1.34
SD2-210 kJ	25.95	0.35	0.77	1.37	0.24	1.16	1.81
SD2-315 kJ	25.15	0.37	0.64	0.57	0.26	1.04	1.21
SD2-420 kJ	24.35	0.27	0.42	-0.23	0.16	0.81	0.86
SD2-1260 kJ	24.53	-0.02	-0.43	-0.05	-0.13	-0.04	0.14

Confrontando le Tabelle 4.2 e 4.7, ossia tra prima e seconda produzione del segmento D, si notano risultati differenti. Il ΔE è notevolmente cambiato, infatti per la SD2 questo, risulta sotto la soglia dell'1.8. inoltre per lunghi invecchiamenti tende quasi ad azzerarsi. Ciò viene tradotto in termini pratici con un notevole aumento della stabilità della miscela alle radiazioni solari e agli agenti atmosferici. Stabile risulta anche il comportamento in seguito a lavaggio, dalla Tabella 4.7 si può apprezzare, che i parametri si attestano su risultati simili al pre-lavaggio.

Tabella 4.7 Variazioni cromatiche post lavaggio SD2

Campione sottoposto a lavaggio con tampone di acqua e sapone	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SD2-105 kJ	25.2	0.42	0.8	0.62	0.31	1.2	1.38
SD2-210 kJ	25.42	0.32	0.8	0.84	0.21	1.2	1.48
SD2-315 kJ	25.41	0.4	0.72	0.83	0.29	1.12	1.42
SD2-420 kJ	25.25	0.36	0.68	0.67	0.25	1.08	1.3
SD2-1260 kJ	25.22	0.4	0.76	0.64	0.29	1.15	1.35

L'unica differenza degna di nota è la variazione del ΔE che dopo lavaggio, risulta maggiore per lunghi periodi di esposizione.

4.3.4 Segmento D seconda produzione (SD2) filtro quarzo/boro

In modo analogo è stata riprodotta la stessa procedura con l'impiego del filtro Quarzo/Boro. Trattandosi di condizione più estreme i risultati ottenuti si discostano leggermente dai precedenti. Tuttavia, rimangono più che accettabili poiché il ΔE rimane sempre sotto il valore di soglia di 1.8.

Tabella 4.8 Esiti invecchiamento con l'impiego del filtro Quarzo/Boro

Campione invecchiato con filtro quarzo boro	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SD2-105 kJ	25.87	0.38	0.73	1.29	0.27	1.12	1.73
SD2-210 kJ	25.45	0.35	0.64	0.87	0.24	1.03	1.37
SD2-315 kJ	25.13	0.27	0.6	0.55	0.16	0.99	1.14
SD2-420 kJ	25.02	0.23	0.41	0.44	0.12	0.8	0.92

Sottoponendo poi i campioni a lavaggio si nota nella Tabella 4.9, che il valore di ΔE cala leggermente allineandosi in alcuni casi con i risultati ottenuti dalle prove precedenti.

Tabella 4.9 Variazione cromatica dei campioni invecchiati con il filtro Quarzo/Boro sottoposti a lavaggio.

Campione invecchiato con filtro quarzo boro sottoposto a lavaggio con tampone di acqua e sapone	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SD2-105 kJ	25.48	0.38	0.76	0.9	0.27	1.15	1.48
SD2-210 kJ	25.27	0.42	0.73	0.69	0.31	1.12	1.35
SD2-315 kJ	25.52	0.36	0.72	0.94	0.25	1.12	1.48
SD2-420 kJ	25.22	0.4	0.76	0.64	0.29	1.15	1.35

Sottoporre i campioni a lavaggio porta a valutazioni interessanti dal punto di vista delle variazioni colorimetriche. Queste variazioni sono imputabili alla rimozione di specie migrate dal basso, oppure ad una solubilizzazione di elementi già presenti in partenza. Verrà poi valutato in seguito, rifacendosi a questa parte, la valutazione dell'angolo di contatto

superficiale pre e post invecchiamento, per la valutazione dell'affioramento superficiale di specie migranti.

4.3.5 Segmento C prima produzione (SC1) filtro Boro/Boro

Per i campioni del segmento C, la procedura di analisi è la medesima del caso precedente. Passando in rassegna i valori ottenuti nella Tabella 4.10, si notano valori molto elevati di ΔE in particolare. Ciò trova riscontro con i risultati visivi mostrati nella figura (3.14). L'ottenimento finale di una colorazione gialla delle guarnizioni, è giustificabile con i valori di Δb molto maggiori di 1. Questo porta ad ottenere valori di ΔE finali molto elevati.

Tabella 4.10 Risultati ottenuti dopo invecchiamento SC1.

Campione invecchiato con filtro Boro/Boro	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SC1-105 kJ	26.41	0.66	1.47	1.51	0.74	2.25	2.81
SC1-210 kJ	26.18	0.55	1.63	1.28	0.63	2.4	2.79
SC1-315 kJ	26.34	0.59	1.48	1.44	0.67	2.26	2.76
SC1-420 kJ	26.15	0.43	1.15	1.24	0.51	1.93	2.35
SC1-1260 kJ	25.14	0.3	1.06	0.65	0.54	1.75	1.95

Sottoponendo invece il campione a lavaggio, nella Tabella 4.11, non si riscontrano miglioramenti, anzi valori di Δb e ΔE aumentano sensibilmente.

Tabella 4.11 Esiti invecchiamento post lavaggio, SC1.

Campione sottoposto a lavaggio con tampone di acqua e sapone	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SC1-105 kJ	26.09	0.67	1.59	1.18	0.75	2.37	2.75
SC1-210 kJ	25.95	0.62	1.79	1.05	0.7	2.57	2.86
SC1-315 kJ	26.08	0.62	1.49	1.17	0.7	2.27	2.65
SC1-420 kJ	26.02	0.52	1.39	1.12	0.6	2.17	2.51
SC1-1260 kJ	25.78	0.6	1.65	0.65	0.55	1.92	2.11

Come rispecchiato dalle tabelle, sono stati ottenuti dei valori di coordinate colorimetriche molto elevati. Ciò dimostra l'estrema sensibilità di questo set di mescole alla luce, il che

provoca un degrado della guarnizione molto rapido. Infatti, nei primi step di invecchiamento si riscontrano i valori maggiori di escursione del valore di ΔE .

Questo si traduce nel fatto che in fase di produzione, una volta alloggiato le guarnizioni sul vano porta, nella fase successiva quindi di pre-vendita/esposizione, tale problema si manifesta all'apice. Per questo motivo è di fondamentale importanza caratterizzare il problema per risolverlo al meglio.

4.3.6 Segmento C seconda produzione (SC2) filtro Boro/Boro

Il nuovo set di mescole ha visto, riguardo alla prima produzione, un cambio radicale nella struttura della guarnizione stessa. Infatti, sono state cambiate sia la mescola presente nel core, sia quella del rivestimento superficiale, con mescole più performanti. Si può vedere dalle tabelle sottostanti, che i miglioramenti sono davvero notevoli. La soglia dei valori di Δb è diminuita di quasi 2 punti, e si è mantenuta al di sotto dell'unità per tutto il periodo di invecchiamento, questo tradotto in un'assenza di colorazioni o sfumature sul giallo/marrone sui pezzi invecchiati. Tale miglioramento si vede infine sul valore di ΔE , che si attesta largamente sotto il valore di 1.8.

Tabella 4.12 Esiti variazioni cromatiche SC2.

Campione invecchiato con filtro Boro/Boro	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SC2-105 kJ	24.98	0.3	0.29	0.99	0.11	0.36	1.06
SC2-210 kJ	24.84	0.25	0.54	0.86	0.06	0.6	1.05
SC2-315 kJ	25.06	0.34	0.67	1.07	0.16	0.73	1.31
SC2-420 kJ	24.06	0.25	0.53	0.62	0.06	0.59	0.86
SC2-1260 kJ	23.56	0.15	0.76	0.92	-0.25	0.42	1.04

Allo stesso modo pur lavando il campione i risultati rimangono simili, ciò può significare che non siano avvenuti grossi processi di migrazione dal basso, rispecchiando un'ottima proprietà di barriera della mescola di core.

Tabella 4.13 Variazione cromatica dei campioni invecchiati con filtro Boro/Boro sottoposti a lavaggio.

Campione sottoposto a lavaggio con tampone di acqua e sapone	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SC2-105 kJ	25.38	0.33	0.52	1.4	0.14	0.59	1.52
SC2-210 kJ	25.44	0.27	0.55	1.46	0.08	0.61	1.58
SC2-315 kJ	24.9	0.38	0.86	0.92	0.19	0.92	1.31
SC2-420 kJ	24.34	0.28	0.71	0.35	0.1	0.77	0.85
SC2-1260 kJ	23.36	0.58	0.85	0.73	-0.11	-0.11	0.75

4.3.7 Segmento C terza produzione (SC3) filtro Boro/Boro.

Per questa miscela i valori risultano più che accettabili seppur leggermente maggiori rispetto al caso precedente. Tuttavia, i valori di riferimento del ΔE sono rimasti ben al di sotto della soglia di 1.8.

Tabella 4.14 Esiti variazione cromatica SC3.

Campione invecchiato con filtro Boro/Boro	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SC3-105 kJ	25.46	0.3	0.44	0.68	0.21	0.98	1.21
SC3-210 kJ	25.45	0.24	0.62	0.68	0.16	1.16	1.35
SC3-315 kJ	25.39	0.29	0.45	0.62	0.21	1	1.19
SC3-420 kJ	24.59	0.21	0.28	-0.19	0.12	0.83	0.86
SC3-1260 kJ	23.16	0.15	0.3	0.48	-0.16	0.04	0.51

Il lavaggio anche qui non ha portato a grosse differenze nei risultati, ciò conferma l'efficienza dell'accoppiamento tra le due mescole.

Tabella 4.14 Variazione cromatica dei campioni invecchiati SC3 con filtro Boro/Boro sottoposti a lavaggio.

Campione sottoposto a lavaggio con tampone di acqua e sapone	Valutazioni cromatiche pre-post invecchiamento						
	Coordinate cromatiche						
	l^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
SC3-105 kJ	25.86	0.33	0.49	1.09	0.24	1.04	1.52
SC3-210 kJ	25.83	0.36	0.71	1.06	0.27	1.25	1.66
SC3-315 kJ	25.38	0.41	0.92	0.6	0.32	1.46	1.61
SC3-420 kJ	24.44	0.35	0.71	-0.33	0.26	1.25	1.32
SC3-1260 kJ	24.59	0.48	0.75	-0.05	0.01	0.38	0.38

I risultati degli invecchiamenti con il filtro Quarzo/Boro per il modello B, non sono stati riportati perché, non ci sono state sostanziali differenze con i risultati esposti in precedenza.

Per il segmento C, la discrepanza ottenuta tra le tre differenti produzioni e soprattutto tra prima e seconda /terza produzione, è indice del fatto che nelle due mescole siano presenti componenti diversi, che provocano oppure evitano il fenomeno dell'ingiallimento. Guardando i risultati delle analisi spettrofotometriche tale differenza è tradotta sotto forma numerica. Questo ha costituito la base di partenza su cui è stata impostata tutta la parte successiva di analisi termiche, chimiche e superficiali.

4.4 Grafici variazioni cromatiche

In questa sezione sono stati riportati in forma grafica i risultati esposti nelle tabelle delle pagine precedenti. È stato riportato anche il confronto tra le varie produzioni, in modo tale da avere una visione più chiara del comportamento delle mescole rispetto alle altre.

4.4.1 Segmento D:

Grafico 4.1. Variazione colorimetrica coordinata L:
SD2, SD2 LAVATO, SD1, SD1 LAVATO

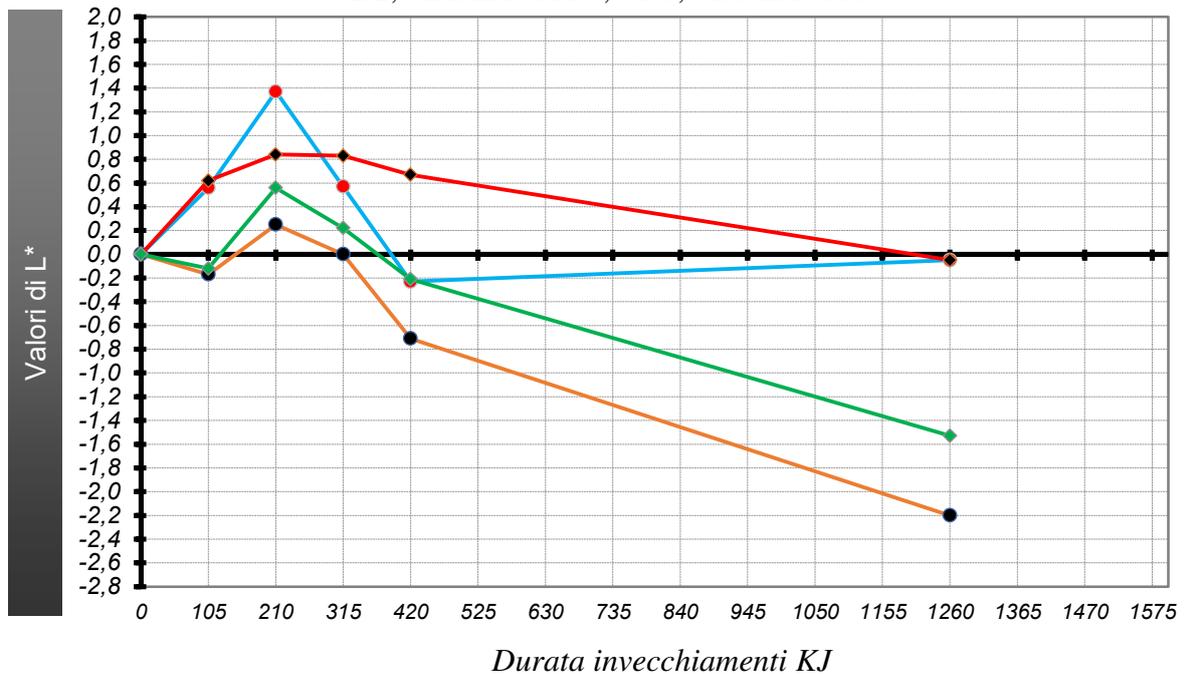


Grafico 4.2 Variazione colorimetrica coordinata a:
SD2, SD2 LAVATO, SD1, SD1 LAVATO

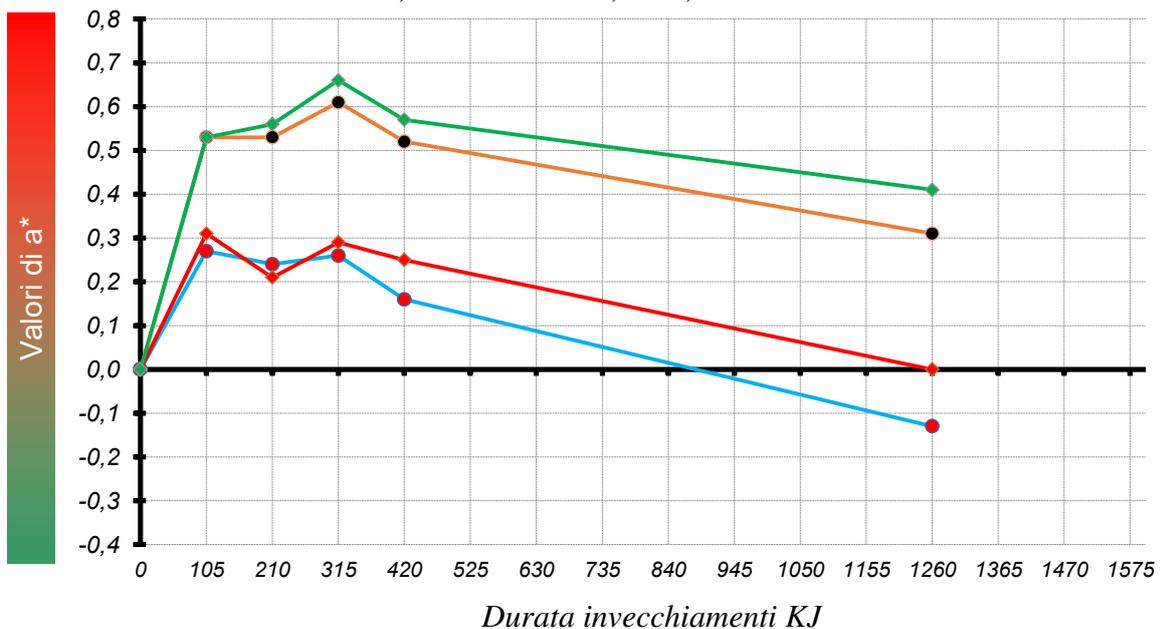


Grafico 4.3 Variazione colorimetrica coordinata b:
SD1, SD2 LAVATO, SD2, SD1 LAVATO

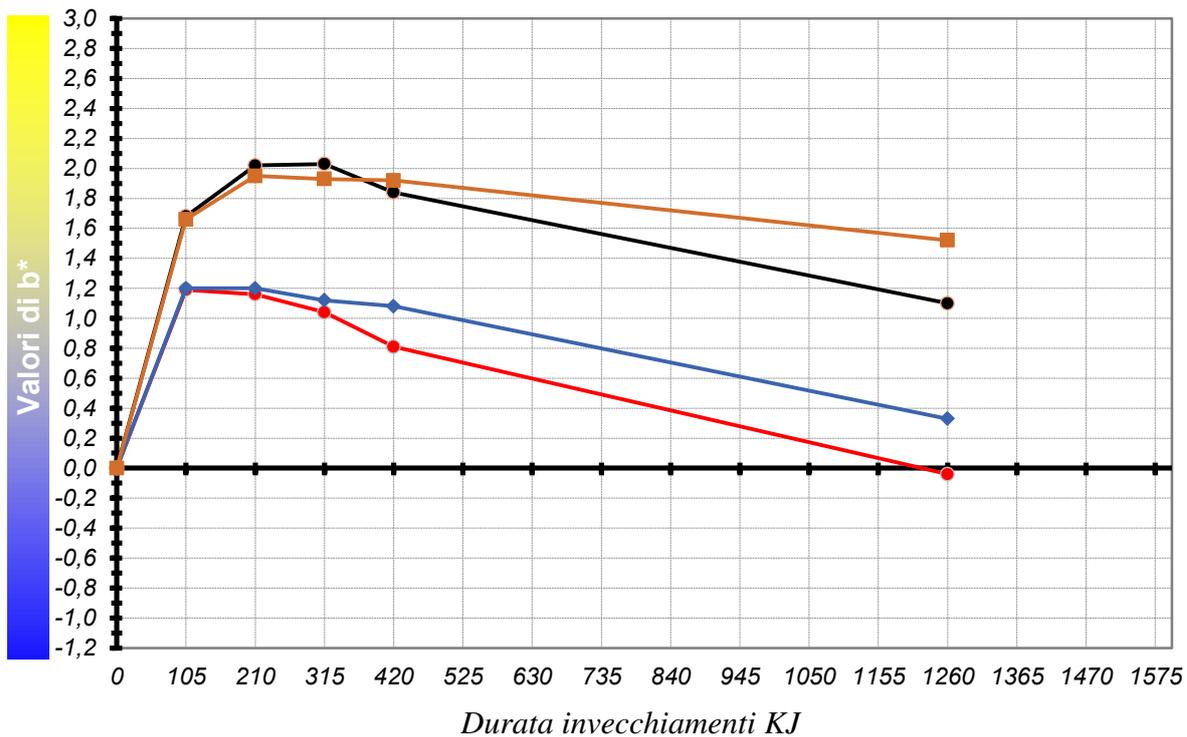
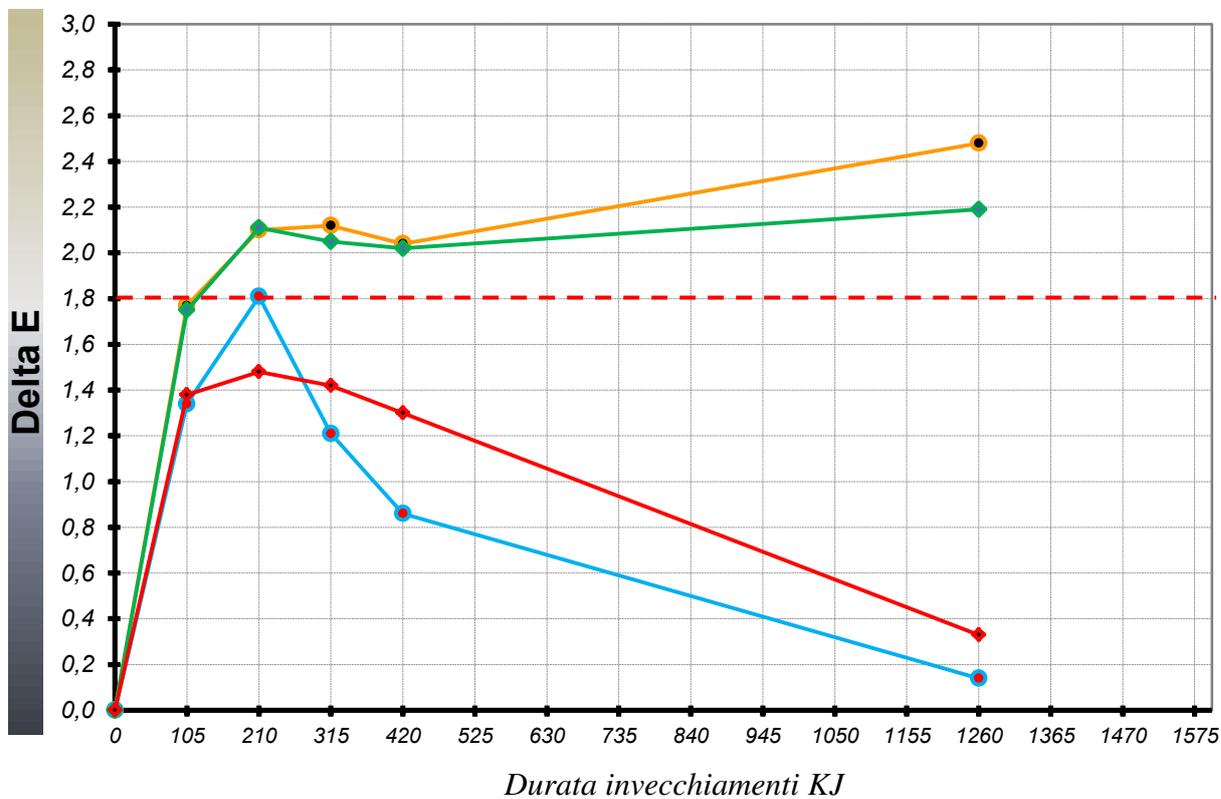


Grafico 4.4 Variazione colorimetrica coordinata ΔE:
SD2 LAVATO, SD2, SD1, SD1 LAVATO



4.4.2 Segmento C:

Grafico 4.5 Variazione colorimetrica coordinate L:
SC1, SC2, SC3

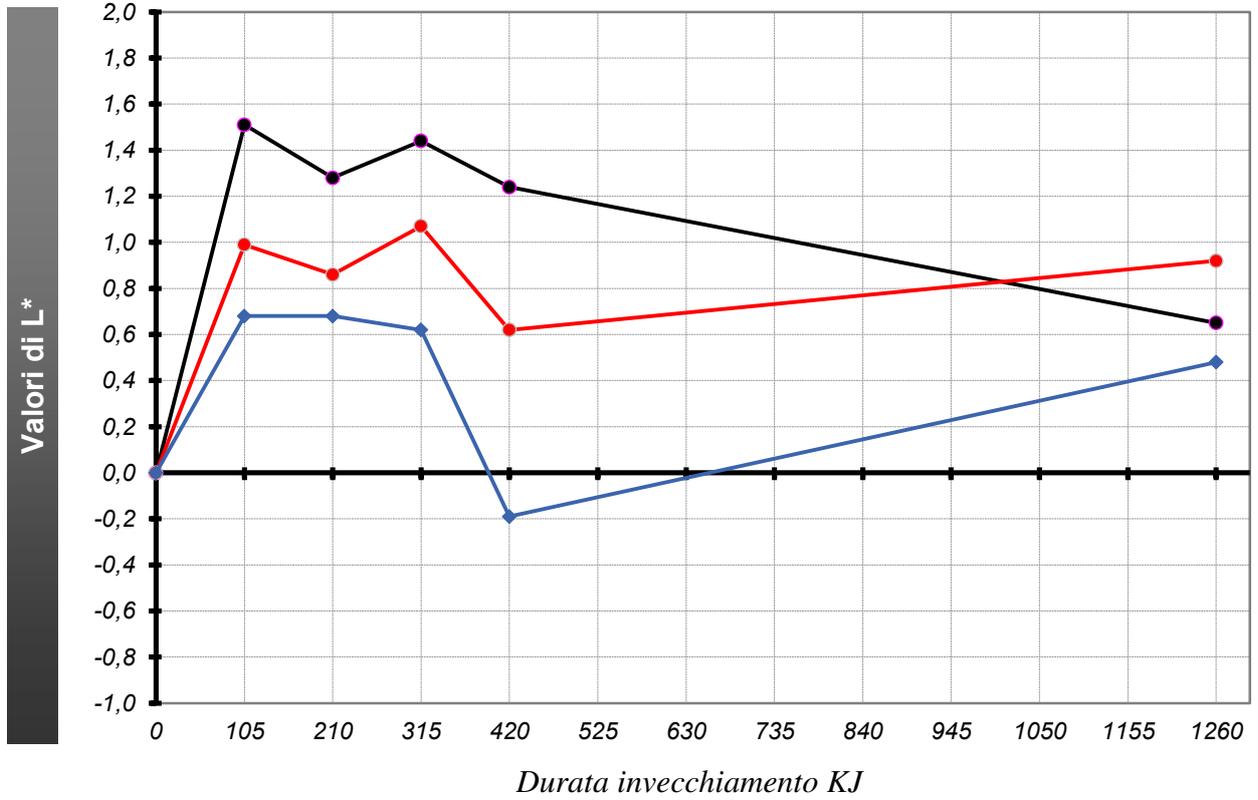


Grafico 4.6 Variazione colorimetrica coordinata a,
SC1, SC2, SC3

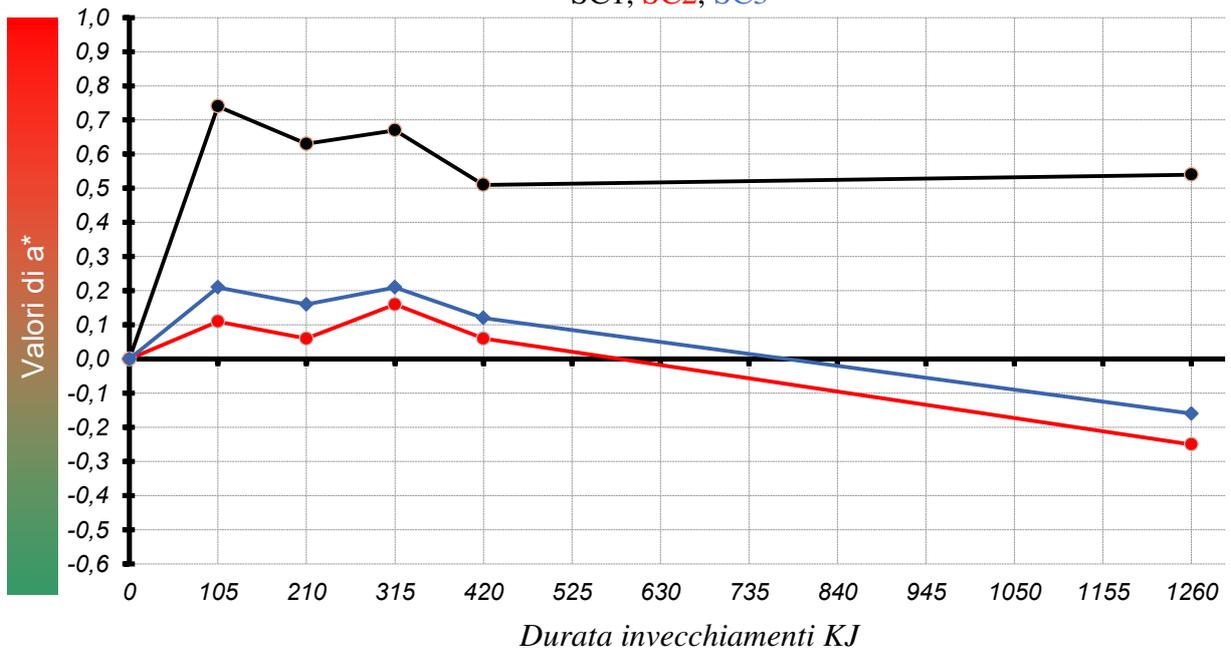


Grafico 4.7 Variazione colorimetrica coordinata b:
SC1, SC2, SC3

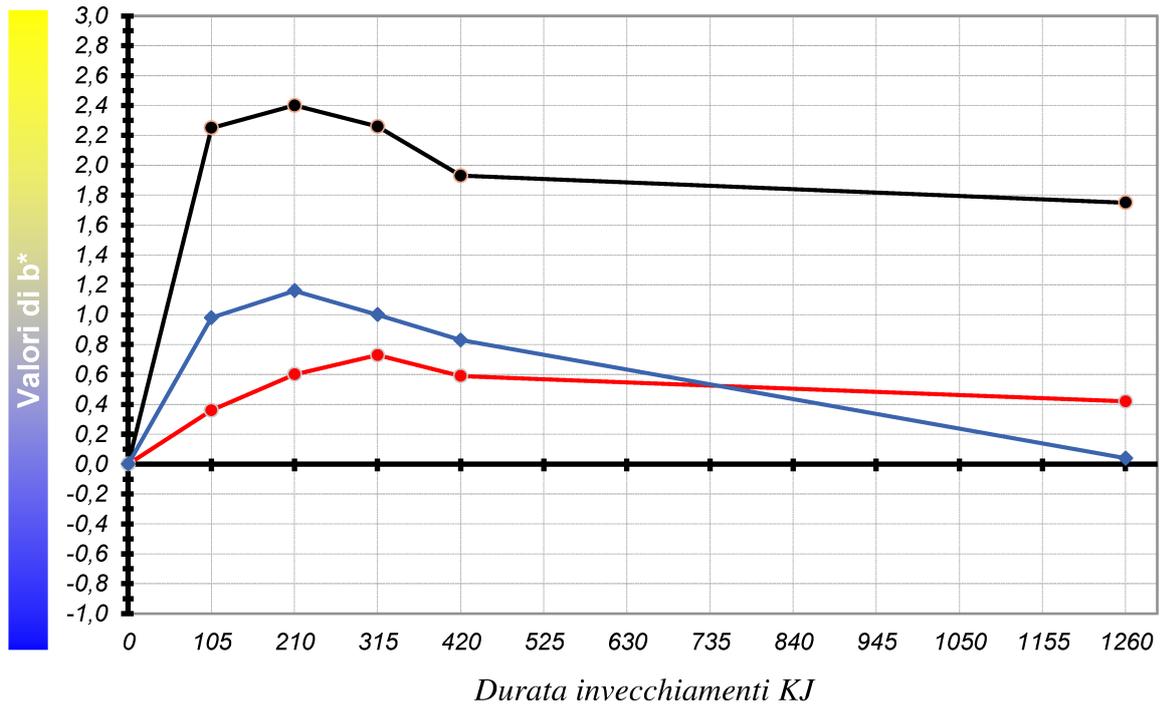
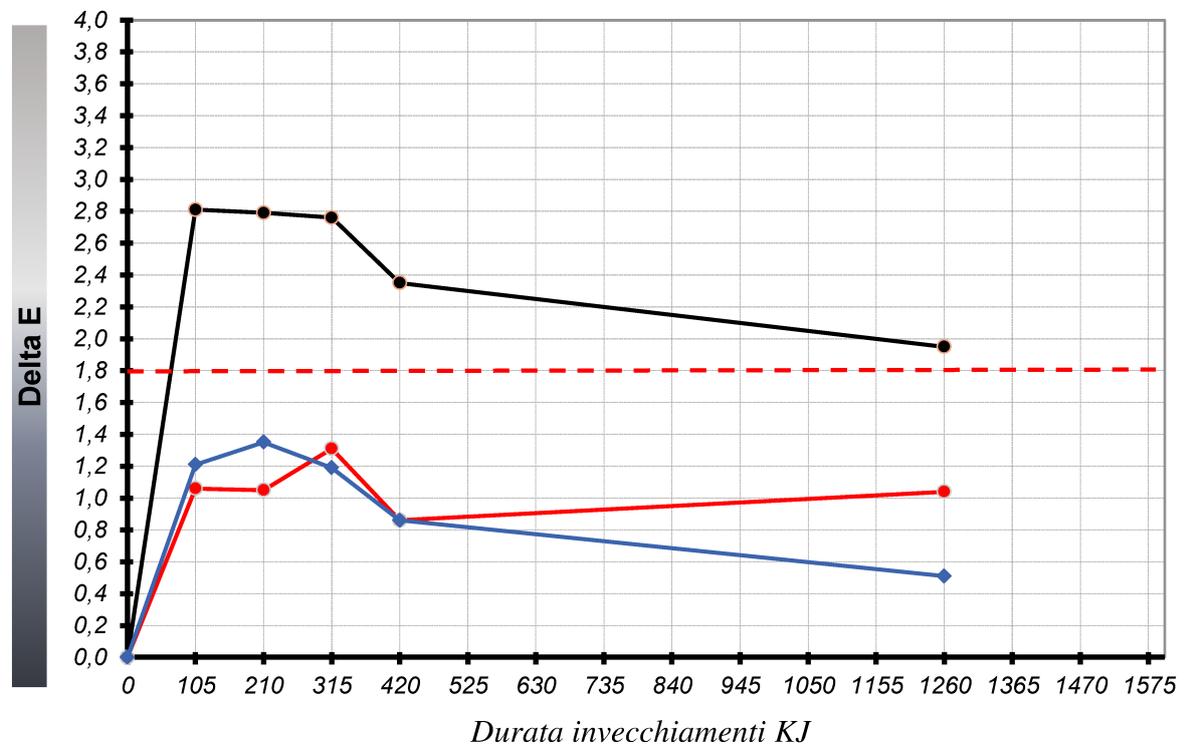


Grafico 4.8 Variazione colorimetrica coordinata ΔE :
SC1, SC2, SC3



5 Analisi campioni invecchiati

In questa sezione sono passate in rassegna tutte le varie analisi fatte sui campioni invecchiati. Si è deciso di procedere nell'effettuare buona parte delle analisi chimiche, termiche e superficiali disponibili. Questo per cercare di avere una panoramica generale sulle mescole a disposizione, (essendo le composizioni incognite) e in secondo luogo come strumento per capire i responsabili del processo di degradazione.

Sono state effettuate per prime, le prove di TGA e DSC per caratterizzare in modo generale le mescole. Chiaramente è impossibile, o comunque molto difficile, risalire alla composizione completa della mescola incognite tramite queste analisi, essendo la gomma un componente formato da molti elementi differenti. Ai fini di questo lavoro, lo scopo di queste analisi è stato quello di andare a diversificare le mescole in funzione dei macro parametri estraibili dalla TGA e dalla DSC. Ossia nella prima la quantità di cariche, percentuale di polimero e frazione di volatili. Mentre con la DSC si è cercato di vedere se effettivamente la gomma fosse a base EPDM, tramite la verifica della temperatura di transizione vetrosa.

A questa fase "esplorativa", ha fatto seguito la parte di prove effettuate con la tecnica in ATR. Lo scopo è stato quello di andare a valutare, tramite gli spettri ottenuti, se il degrado, e quindi l'ingiallimento, implicassero una variazione chimica in termini composizionali all'interno della mescola. Questo andando a sovrapporre gli spettri ATR dei campioni pre e post invecchiamento. Si è valutato poi, anche la variazione dell'angolo di contatto nel processo di invecchiamento. La cui misura può essere indicatrice della migrazione di elementi idrorepellenti dal basso fino in superficie.

5.1 TGA

L'analisi termo gravimetrica (TGA) è una tecnica in cui la massa del campione analizzato viene misurata in funzione del tempo o della temperatura, dove quest'ultima viene fatta variare in modo controllato. In funzione poi della curva le varie perdite di peso vengono estrapolate tramite la sua derivata, ossia la DTGA. Le principali parti costitutive dello strumento sono la bilancia elettrica, la fornace, il software di analisi e il sistema di controllo del gas. La perdita di peso viene correlata con diversi fenomeni chimico/fisici, come ad esempio adsorbimento/desorbimento gassoso per i fisici, oppure fenomeni come la decomposizione, chemisorbimento, per quanto riguarda quelli chimici.

La TGA rappresenta una delle analisi migliori per andare a caratterizzare una mescola. Infatti in questo caso è possibile estrapolare informazioni importanti sul campione analizzato. Tra cui, quantità di volatili (oli), percentuale di polimero, e quantità di cariche bianche. Sono state effettuate 7 prove di TGA, volte all'analizzare tutte le mescole presenti nella campionatura; per poi utilizzare queste, come strumento di confronto in fase di discussione tra i diversi campioni impiegati. Sono riportate di seguito le diverse curve ottenute per i vari campioni.

5.1.1 Mescola MSC65Pls

Viene riportata la curva TGA del primo campione analizzato, ossia la mescola con denominazione *MSC65PLS*. Questa è impiegata come rivestimento o come mescola superficiale, ed è presente su entrambi i *segmenti D e C*. Le condizioni operative utilizzate per l'analisi, sono state quella di una rampa termica di 100 gradi/min. in azoto fino a 600 °C con un successivo switch in aria fino a 900 °C per bruciare tutta la parte rimanente assimilabile alle cariche nere e al polimero.

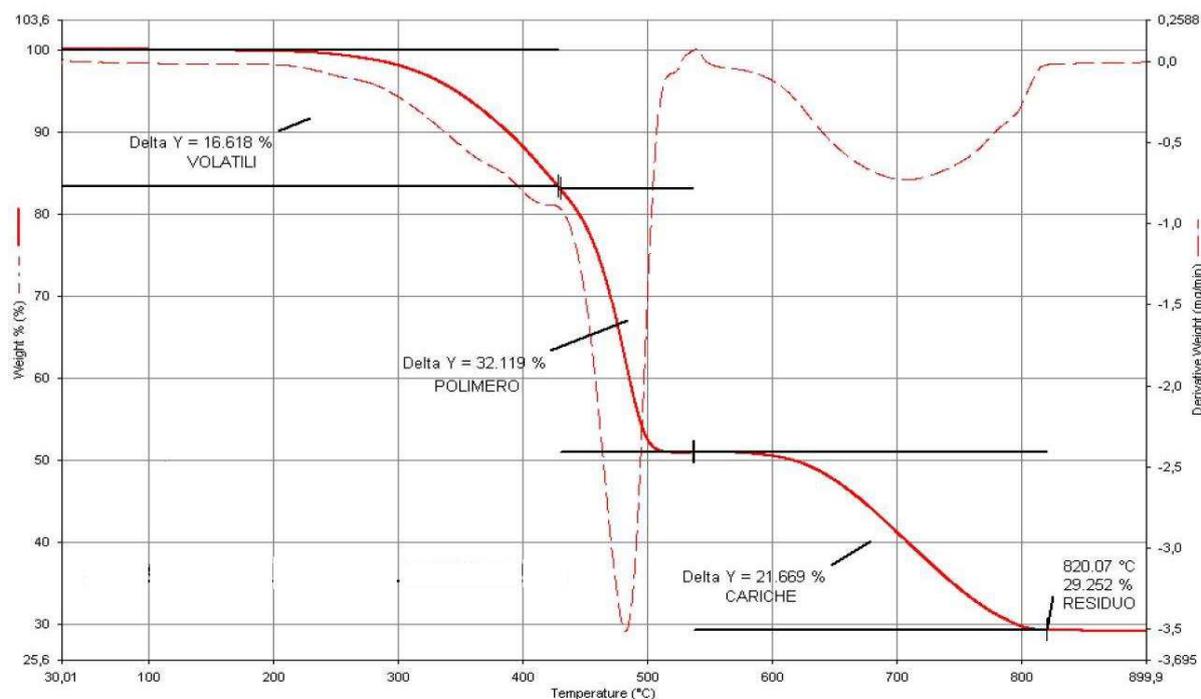


Figura 5.1 Grafico curva TGA mescola MSC65PLS

I dati estraibili dalla Figura 5.1 riguardano una quantità di oli ed elementi volatili, corrispondenti al 16.618%. Questo dato lo si ottiene guardando la prima parte del grafico corrispondente al primo flesso. La quantità di polimero presente corrispondente al 32%, e infine le cariche pari al 21 % e infine il residuo ossia cariche bianche, in quantità circa pari al 29.252 %. Va detto che la mescola non si compone solo di queste 4 componenti, ma per una questione di semplicità si terrà conto solo di questi tre parametri ai fini delle analisi.

5.1.2 Mescola MSC127S

Nella Figura 5.3 è presente il grafico della curva di TGA della mescola impiegata come pelle esterna nelle guarnizioni del modello B. La quantità di elementi volatili risulta pari al 15.799%, il polimero è presente in ragione del 30% mentre per le cariche il 28.925% mentre per il residuo il 25.247%.

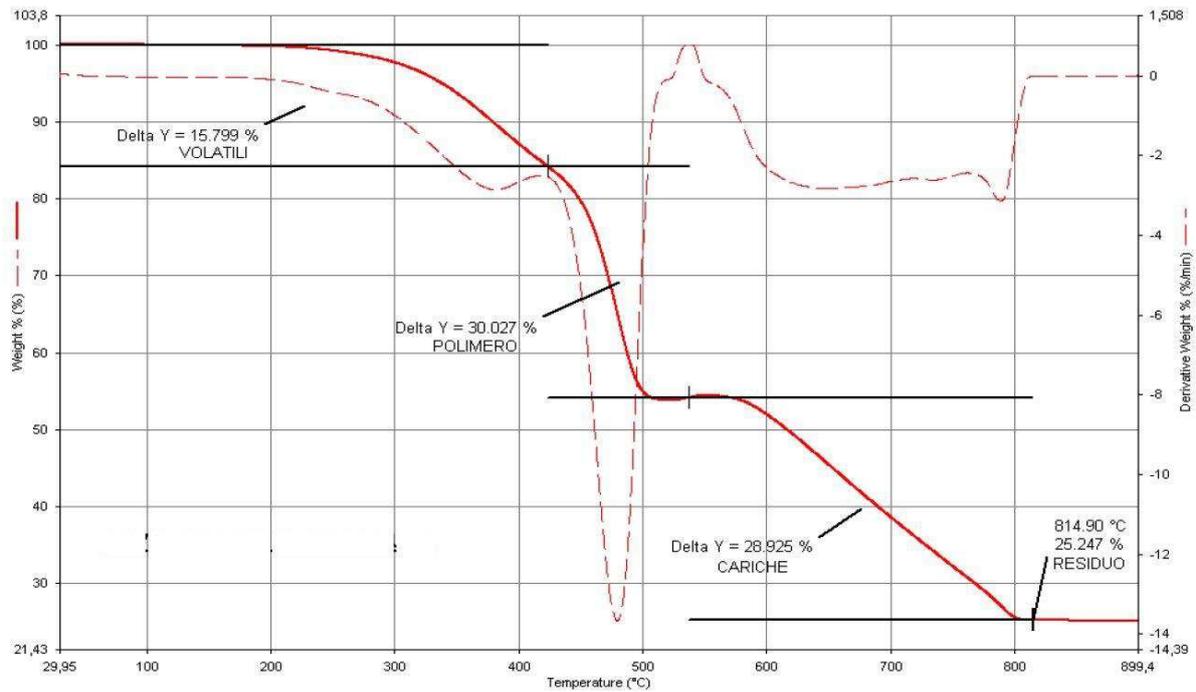


Figura 5.2 Curva TGA mescola MSC127S

5.1.3 Mescola MSC330C

Questa rappresenta la mescola utilizzata come core in entrambe le produzioni del segmento D. Essendo una mescola non direttamente esposta agli agenti atmosferici e alle radiazioni solari, la sua composizione risulta abbastanza differente dalle precedenti, utilizzate invece come copertura. La ragione delle diverse formulazioni, è dettata principalmente da ragioni di costi. Uno degli elementi maggiormente impattante sul costo di una mescola è la quantità di polimero presente, generalmente per queste applicazioni si gioca sul rapporto tra i vari componenti per rendere la formulazione performante ma allo stesso tempo vantaggiosa dal punto di vista economico. Ciò nonostante pur non essendo direttamente esposta alla luce, a seconda della composizione, questa può generare fenomeni di migrazione e diffusione di elementi in superficie, o al cambiamento di colorazione della guarnizione stessa. Come mostrato nella Figura 5.3 esistono differenze con le mescole viste in precedenza, nella figura 5.1 ad esempio, infatti è interessante notare che la quantità di polimero diminuisce del 5% tra le due mescole, questa viene compensata con un aumento di volatili e di carbon black, elementi molto meno costosi del polimero in sé.

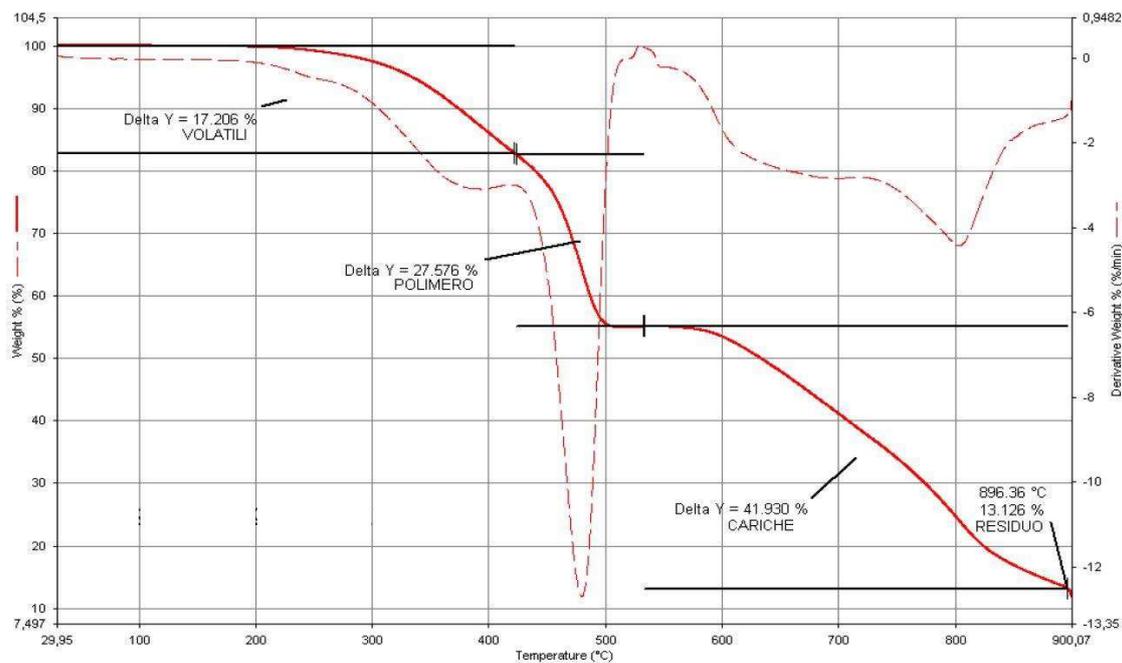


Figura 5.3 Grafico curva TGA miscela interna di core.

5.1.4 Miscela MSC65

Nella Figura 5.4, è mostrato l'andamento della curva TGA per la miscela superficiale impiegata come rivestimento nel segmento C prima produzione. Questa è caratterizzata da un'elevata quantità di volatili pari al 17.782%, una quantità di polimero uguale al 28,729% e un residuo di 20.030%.

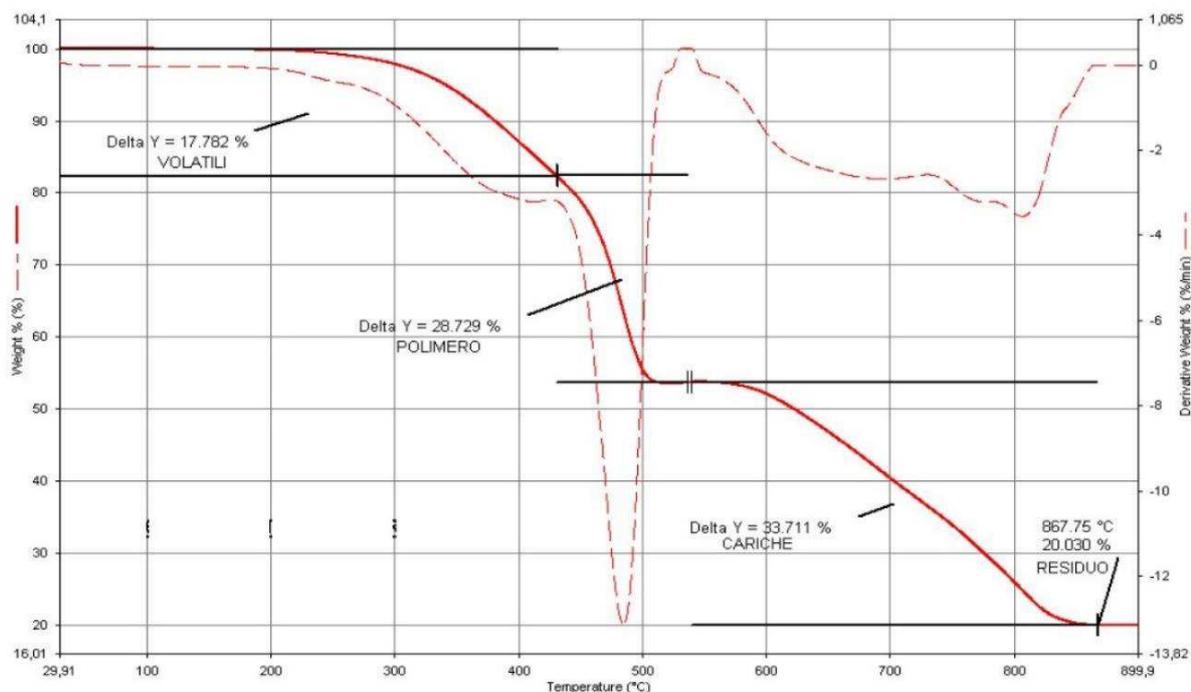


Figura 5.4 Grafico curva TGA miscela superficiale.

5.1.5 Mescola MSC 70

Questa completa l'accoppiamento con la mescola precedente, costituendo il core della prima produzione del segmento C.

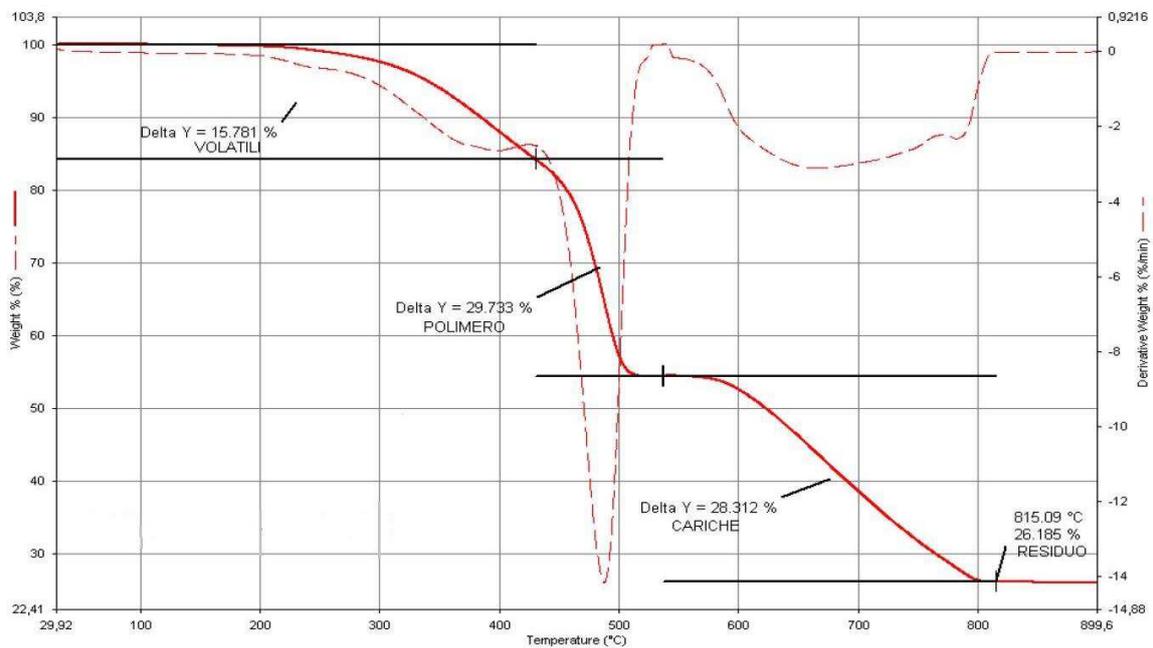


Figura 5.5 Curva TGA mescola MSC 70.

5.1.6 Mescola MSC75

Qui è riportata la mescola utilizzata come core nella seconda produzione del segmento C. si nota una bassa percentuale di elementi volatili, connessa ad una elevata quantità di polimero. Ciò si traduce con un'ottima qualità della mescola, difatti considerando i risultati ottenuti con lo spettrofotometro, questo set di mescole aveva dato i migliori risultati in termini di resistenza alla luce.

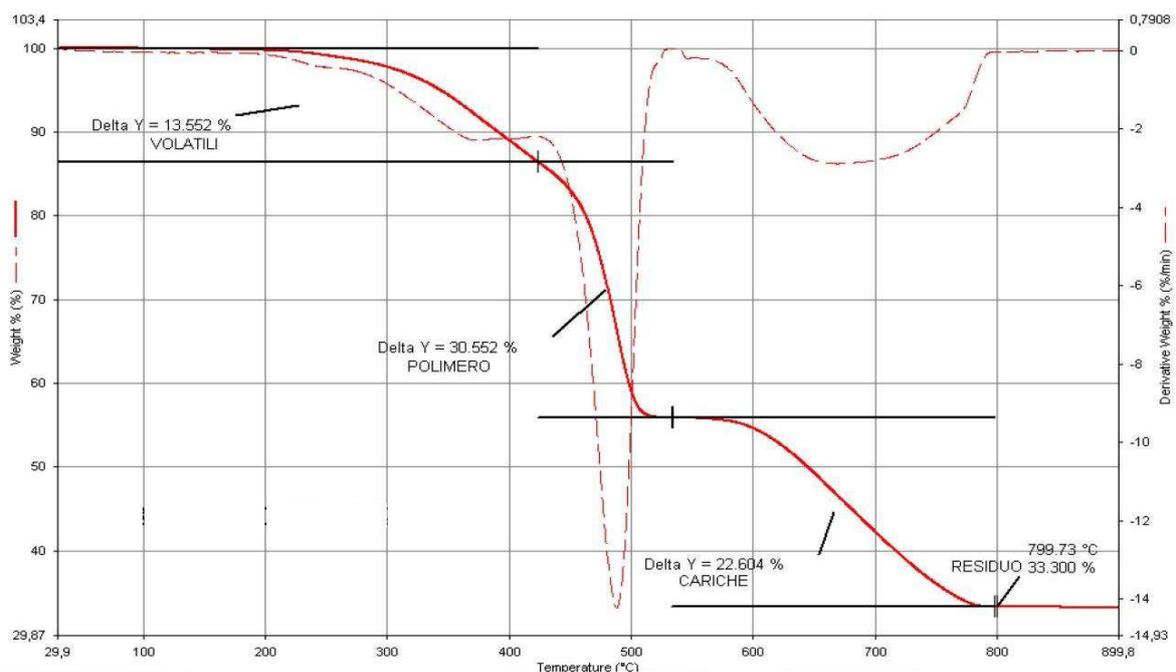


Figura 5.6 Curva TGA mescola MSC75.

5.1.7 Mescola MSC 83

Nella terza produzione del segmento è stata utilizzata questa mescola come riempitivo e come core, come per la precedente si può apprezzare una bassa quantità di volatili e una significativa parte di polimero presente.

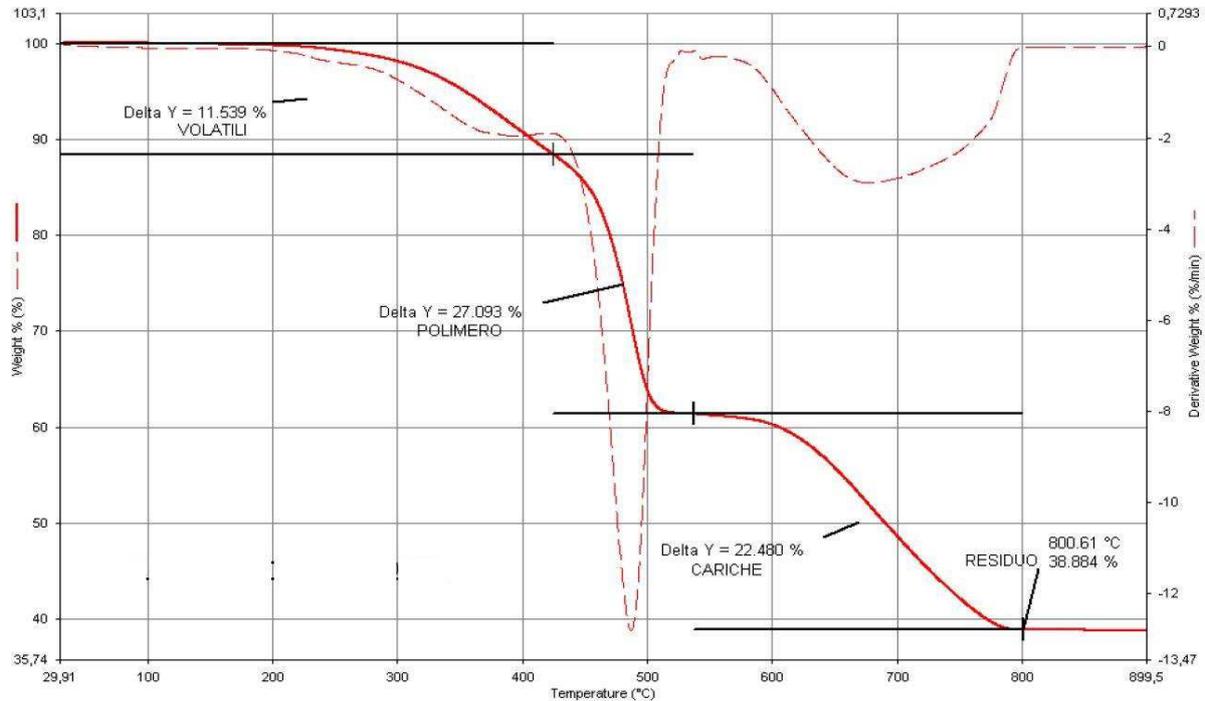


Figura 5.7 Curva TGA mescola MSC83

5.1.8 Considerazioni generali

I dati riscontrati nelle prove di TGA hanno permesso di avere un quadro generale sulla composizione delle mescole. Si notano differenze notevoli tra tutte le curve, a ciascuna delle quali è imputabile un comportamento differente nel processo di invecchiamento. Essendo appunto dei materiali composti da molti elementi, le diverse percentuali nelle ricette sono responsabili di effetti finali differenti. Correlando i risultati ottenuti dallo spettrofotometro, si nota che in funzione delle varie mescole alcune hanno dato valori di ingiallimento elevati mentre altri minori. Questo significa che la ricetta unita alla qualità degli ingredienti regola in modo assoluto il manifestarsi di tale problema.

5.2 ATR (*Attenuated total reflectance*)

La spettroscopia IR rappresenta uno dei metodi più affidabili per andare ad analizzare spettri di sostanze come solidi, liquidi o gas. Il punto di forza è quello di poter ottenere spettri su diverse tipologie di materiali differenti. Tuttavia l'ottenimento di uno spettro qualitativamente accettabile implica una fase primaria di preparazione del campione. Questa fase è molto importante poiché l'analisi si basa proprio sull'attraversamento da parte del fascio infrarosso del campione, e al fine di ottenere risultati accettabili lo spessore non deve superare la decina di micron. Con l'avvento della tecnica ATR, questo limite è stato notevolmente abbassato. Lo schema di funzionamento ATR sotto, spiega chiaramente come si svolge l'analisi. [9]

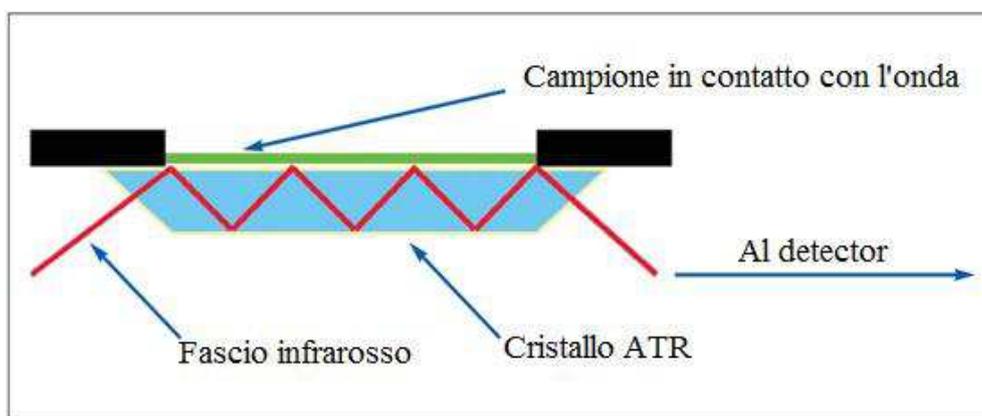


Figura 5.8 Schema di funzionamento sistema ATR, immagine modificata da [9].

Questo strumento lavora misurando i cambiamenti che avvengono sul fascio infrarosso quando questo viene a contatto con il cristallo, e il campione da analizzare. La riflettanza interna genera una propagazione dell'onda che si espande fino a raggiungere il campione, il quale ovviamente deve essere a stretto contatto con il cristallo stesso. Nella regione infrarossa, ossia dove il campione assorbe energia, l'onda verrà assorbita oppure alterata, sarà poi il detector a tradurre l'onda nel conseguente picco e quindi nello spettro finale. Il numero di riflessioni nel cristallo variano da 5 a 10, ciò dipende essenzialmente dallo spessore, dalla lunghezza del campione in analisi e dall'angolo di incidenza. Uno dei parametri più importanti da considerare è l'adesione tra il cristallo e il campione, questo quando si tratta di materiali solidi, è garantito da un sistema di aggancio che permette di ottenere una buona adesione tra i due. Tale sistema lavora molto bene con gli elastomeri e altri materiali deformabili, meno bene con materiali dove le zone di contatto con il cristallo sono limitate. Questo limite è stato superato negli apparecchi più moderni con l'utilizzo di un cristallo di diamante che pur avendo un'unica riflessione, permette di ottenere ottimi spettri anche su materiali, dove la zona di contatto è molto limitata. I segnali ottenuti quindi nello spettro, sono essenzialmente di due tipi, quelli legati alla presenza di particolari gruppi funzionali e quelli considerati di finger-print. Questi ultimi sono segnali propri, tipici e caratteristici della molecola in questione, ma non utilizzabili analiticamente. Questi segnali di finger-print fanno sì che non sia possibile che molecole diverse abbiano lo stesso spettro IR. I picchi caratteristici di gruppi funzionali cadono invece (sempre) alle stesse frequenze, a prescindere dalla struttura della molecola in cui il gruppo stesso è presente. L'analisi dello spettro IR si fa in modo seriale, ovvero prima si osserva se sono presenti nello spettro le bande tipiche dei gruppi funzionali e con informazioni provenienti dalle altre tecniche spettroscopiche si cerca

di individuare la molecola, poi si confrontano i segnali di finger-print della molecola ipotizzata con quelli registrati nello spettro; tale corrispondenza stabilisce la correttezza dell'analisi fatta. [9] Ai fini di questo lavoro la tecnica ATR, è stata utilizzata per andare a verificare l'eventuale variazione della composizione chimica della miscela pre e post invecchiamento. Ciò è possibile andando a sovrapporre i due spettri e annotare le differenze in termini di picchi. Sono riportati di seguito gli spettri ottenuti dalle analisi, posti già in sovrapposizione, per meglio apprezzare eventuali differenze in termini di picchi e quindi composizionali.

5.2.1 Confronto segmento D seconda produzione (SD2)

Nella Figura 5.9, sono riportati gli spettri ottenuti in seguito all'analisi del campione del segmento D seconda produzione. Sono mostrati rispettivamente il campione pre invecchiamento, l'invecchiato e l'invecchiato sottoposto a lavaggio. Si nota che gli spettri sono praticamente identici, a parte qualche piccola variazione nella zona del finger print, che come detto non contribuisce all'interpretazione analitica. Questa quasi perfetta sovrapposizione implica che dal punto di vista chimico non c'è stata alcuna variazione pre e post invecchiamento, almeno considerando la miscela.

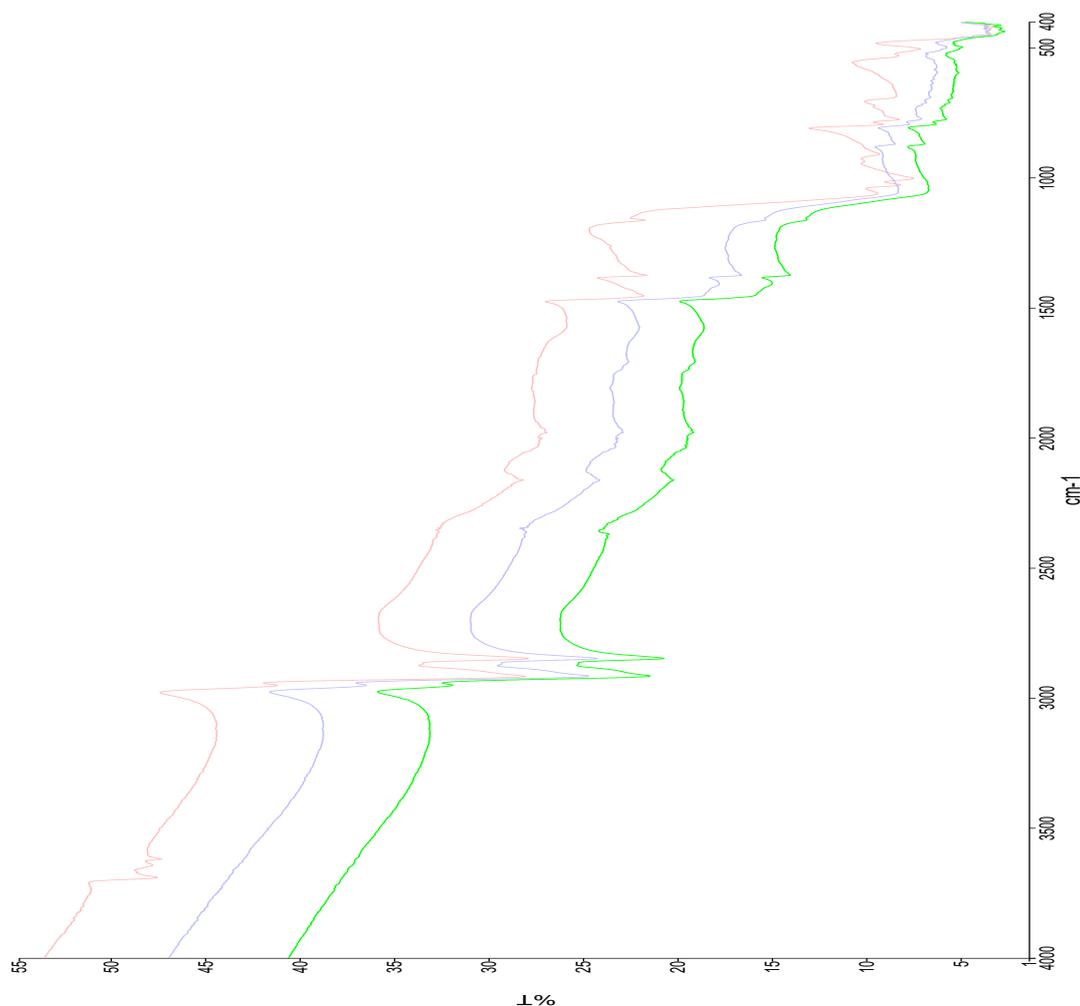


Figura 5.9 Sovrapposizione degli spettri ATR per il campione SD2 in **ROSSO** si ha la curva relativa al campione tal quale, in **BLU** lo spettro relativo al campione invecchiato, mentre in **VERDE** lo stesso campione sottoposto a lavaggio.

5.2.2 Confronto segmento D prima produzione (SD1)

Gli stessi risultati si ottengono anche per quanto riguarda l'SD1. Nella Figura 5.10, anche nella zona del finger-print gli spettri sono sovrapponibili.

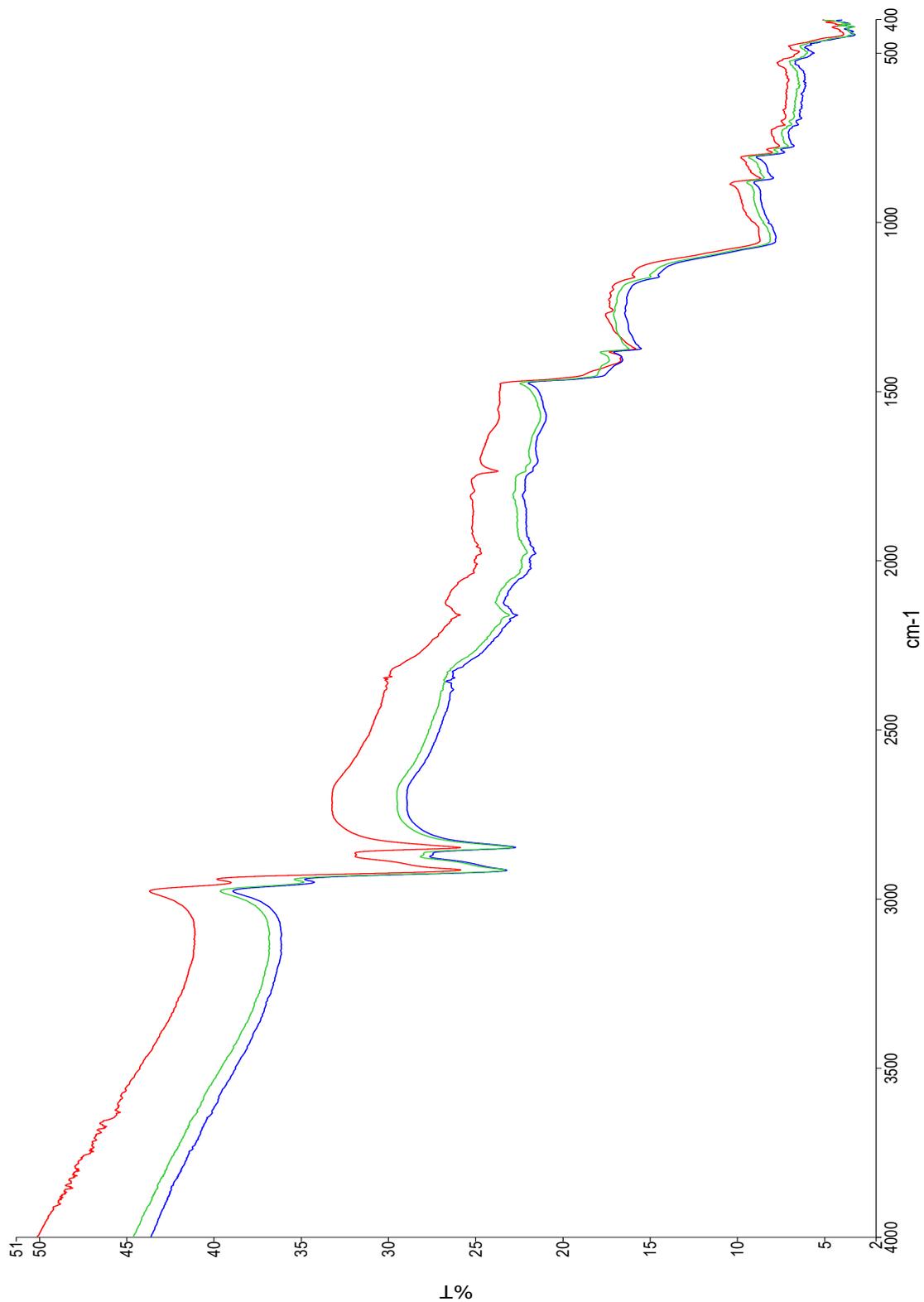


Figura 5.10 Sovrapposizione degli spettri ATR per il campione SD1, in **ROSSO** si ha la curva relativa al campione tal quale, in **BLU** lo spettro relativo al campione invecchiato, mentre in **VERDE** lo stesso campione sottoposto a lavaggio.

5.2.3 Confronto invecchiamenti SD1-SD2

In conclusione, nella Figura 5.11, viene riportato un confronto tra gli spettri dei campioni SD2 (tal quale e invecchiato) confrontati con gli invecchiamenti dell'SD1. Si vede che, anche tra produzioni differenti gli spettri rimangono gli stessi. Ciò che cambia è solo la zona di finger print, per il resto non è presente almeno qualitativamente, una variazione composizionale nella mescola.

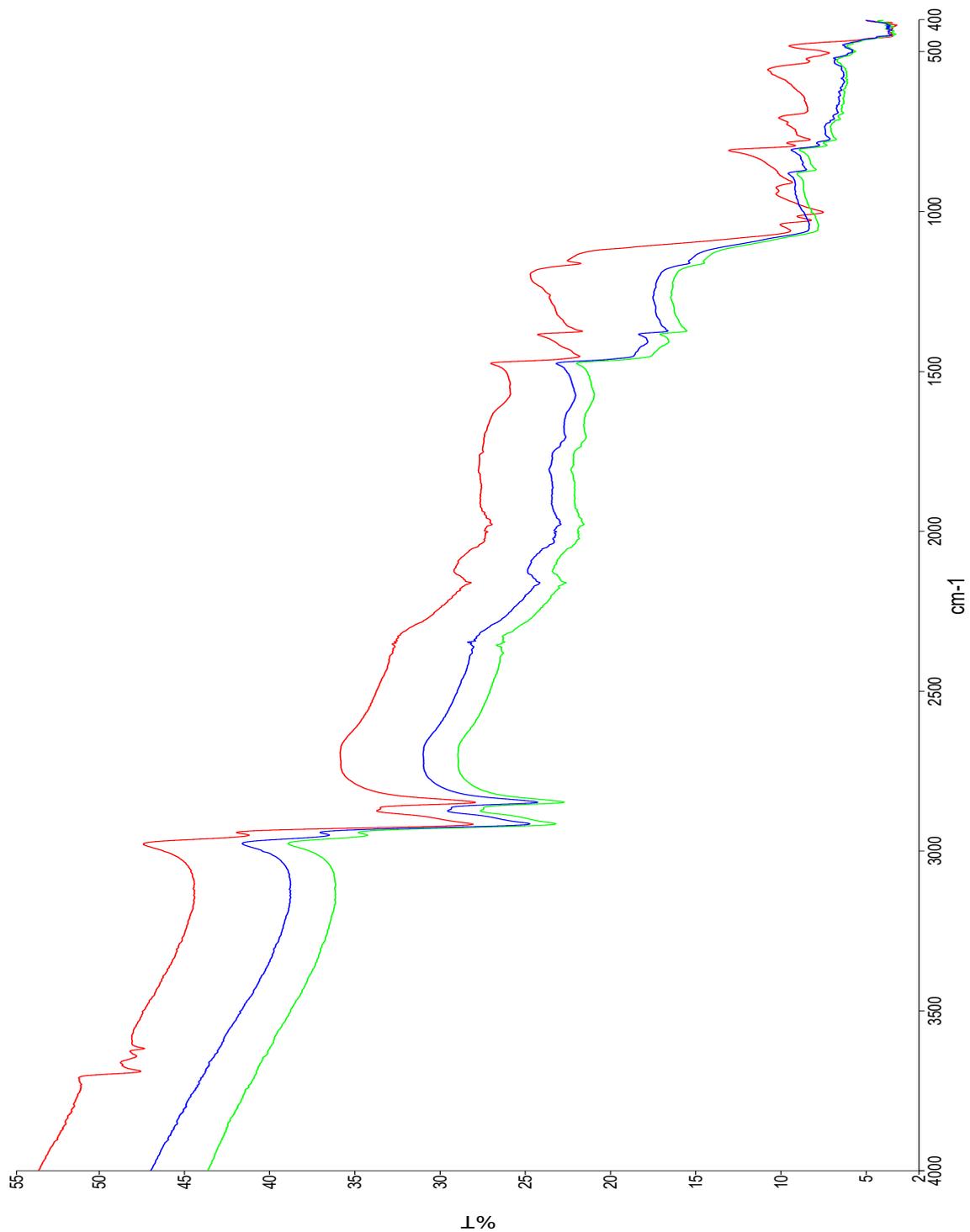


Figura 5.11 Confronto spettri ATR per i campioni SD1-SD2, in **ROSSO** si ha la curva relativa al campione SD2 pre-invecchiamento, in **BLU** lo spettro relativo allo stesso campione invecchiato. In **VERDE** lo spettro del modello SD1 invecchiato.

5.2.4 Confronto segmento C prima produzione (SC1)

Nella Figura 5.12, viene riportata l'analisi ATR, del campione SC1. Sono state effettuate come per i campioni precedenti due misure, ossia, pre e post invecchiamento. Come si nota dalla perfetta sovrapposizione degli spettri, anche in questo caso non si riscontrano variazioni chimiche sulla miscela in generale.

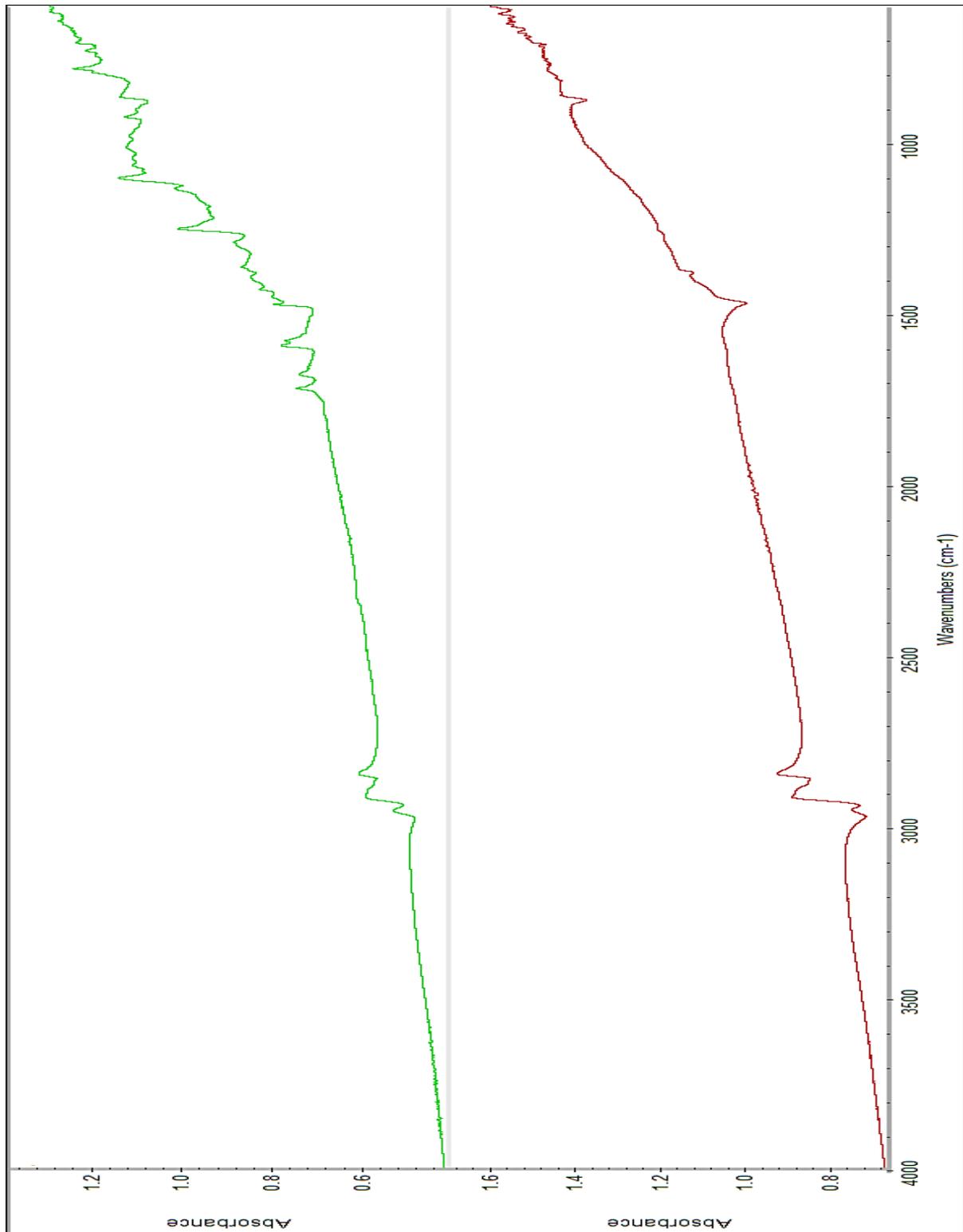


Figure 5.12 Confronto tra il campione SC1 **PRE** e **POST** invecchiamento.

5.3 DSC

La DSC, non esercita un ruolo dominante in questo parco analisi. Poiché volendo valutare la degradazione del materiale, questa tecnica non permette di effettuare tali misure nulla nello strumento. Gli unici parametri interessanti che si possono ottenere sono quelli della verifica sulla base EPDM della miscela oppure la presenza di cere in superficie.

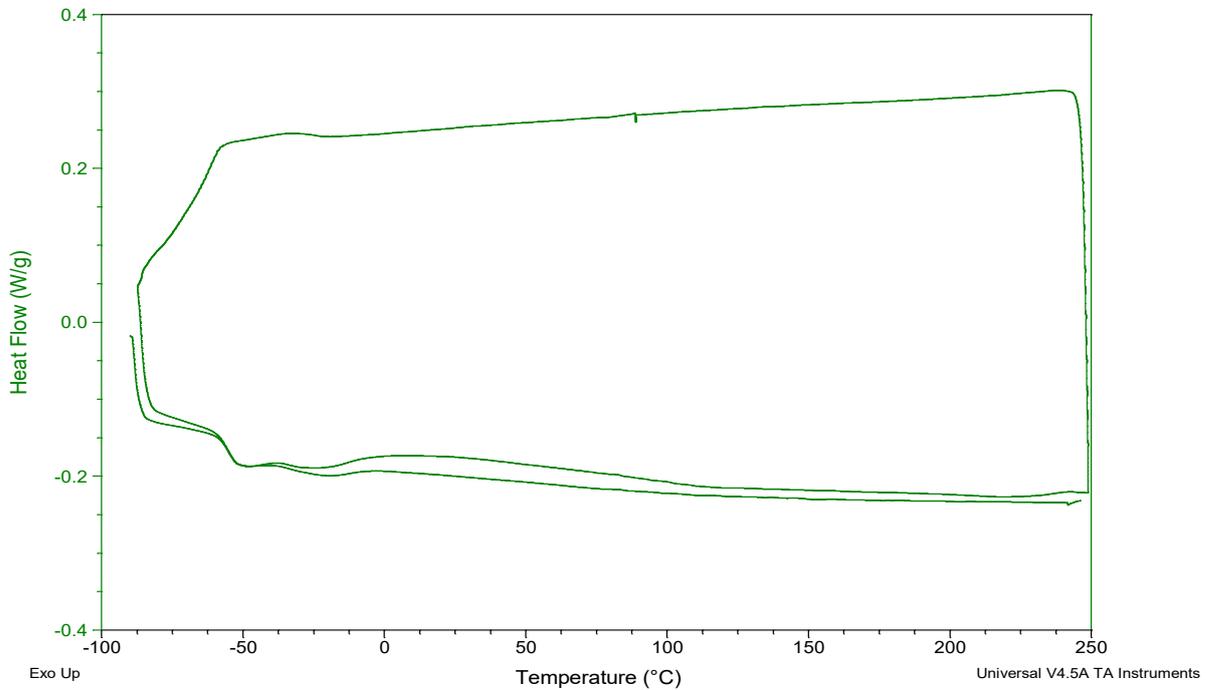


Figura 5.13 Curva DSC per la miscela MSC127S copertura SD1.

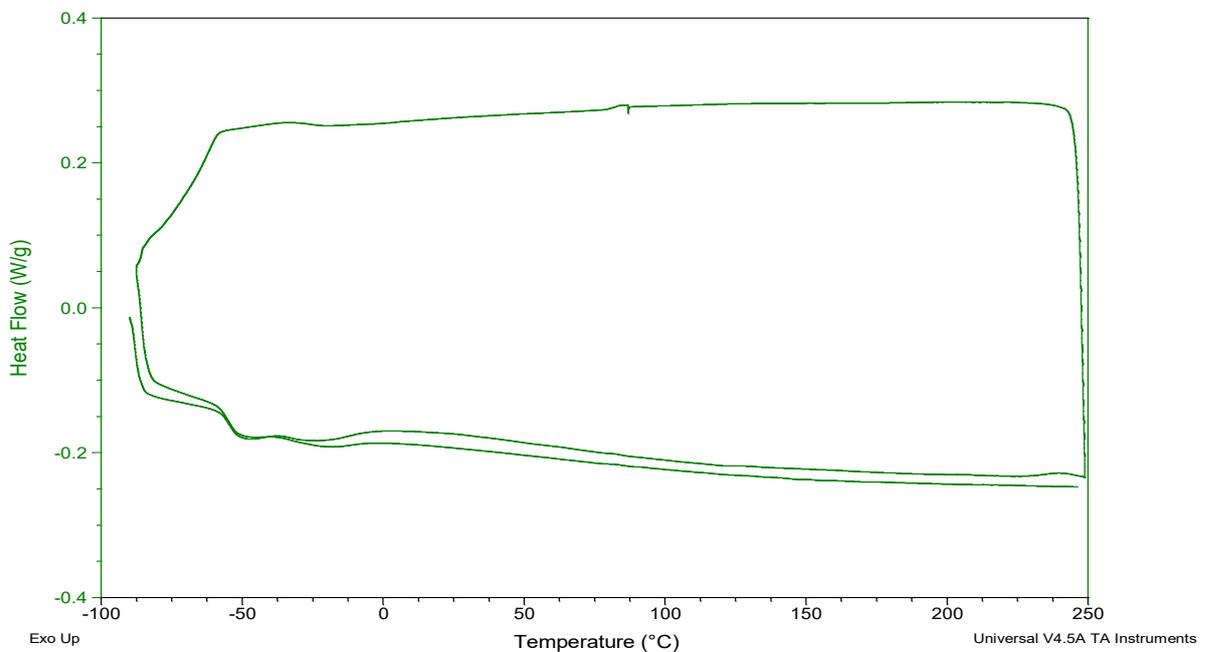


Figura 5.14 Grafico curva DSC miscela MSC330C core SD1.

Le analisi sono state condotte utilizzando il metodo heat/cool/heat, ossia tre cicli differenti i quali permettono di ottenere una curva migliore ai fini analitici. Come range di temperatura è

stato impiegato l'intervallo da (-100, 250) °C. Come si può apprezzare dai due grafici presenti nelle figure 5.11-5.12, le curve appaiono praticamente identiche, si nota in modo evidente nelle due una Tg corrispondente a -54 °C, la quale corrisponde, confrontando i dati in libreria, con la temperatura di transizione vetrosa dell'EPDM.

5.4 Angolo di contatto

Il fenomeno dell'adesione si ottiene quando due elementi diversi sono posti in intimo contatto. Al contrario quando i due elementi fanno parte dello stesso materiale si ha il fenomeno della coesione. Nel caso in cui invece i due oggetti facciano parte dello stesso materiale si parla di coesione. L'adesione è un fenomeno dovuto principalmente alle interazioni che si vengono a creare a livello microscopico tra le molecole dove si ha un raggio d'azione paragonabile con le distanze intermolecolari. I Fenomeni di adesione e coesione superficiale sono basati sulla teoria *termodinamica dell'adesione*, la quale si basa sull'ipotesi che per creare adesione siano sufficienti le interazioni fisiche tra le molecole. Tali forze, per poter essere efficaci, richiedono che adesivo e substrato siano in intimo contatto. Dal punto di vista matematico il lavoro termodinamico di adesione, indicato con W_{sl} (interfaccia solido-liquido), è dato dall'equazione di Dupré. [12]

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (5.1)$$

Che esprime la differenza energetica tra i due stati di adesione, ossia prima distaccati e poi posti a contatto. I termini γ_s , γ_l e γ_{sl} rappresentano le energie libere superficiali rispettivamente del solido, del liquido e dell'interfaccia tra i due. Questa equazione rappresenta il pilastro per esprimere il concetto di adesione tra due fasi differenti. In stretto contatto con questa legge, viene definita la bagnabilità di un liquido su una superficie, ossia come la capacità di mantenere il contatto con una superficie solida quando liquido e solido vengono a contatto. Questa sarà determinata da una coesistenza di forze di adesione e coesione. Le forze di adesione liquido-solido, sono le forze di attrazione tra molecole differenti. Mentre quelle di coesione sono le forze che si generano tra le particelle elementari di una sostanza, tenendole unite oppure opponendosi a quelle esterne, le quali tendono a separarle. La bagnabilità è definita con il *coefficiente di Spreading*, pari a: [12]

$$SSL = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \quad (5.2)$$

- Se $SSL > 0$ il liquido si spande totalmente sul solido.
- Se $SSL \leq 0$ il liquido non si spande sul solido, e la goccia tenderà alla posizione di equilibrio. La bagnatura di una superficie è favorita da alte energie libere superficiali del solido e basse energie libere superficiali del liquido.

Ciò che accade quando un liquido viene a contatto con una superficie solida, è il generarsi di un equilibrio tra tre fasi, ossia solido, liquido e gas. Questo può presentarsi secondo una linea di contatto oppure come spargimento (spreading) di una delle tre fasi tra le altre due. Considerando un sistema che comprenda tre fasi a, b e c che si incontrano lungo una linea s, questa linea rappresenta il bordo comune delle tre interfacce. [12]

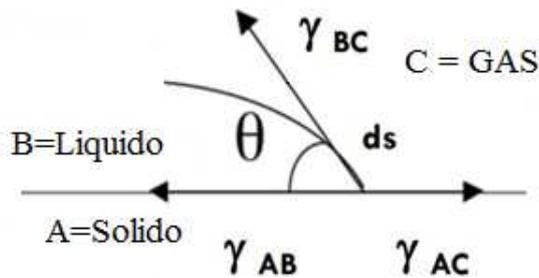


Figura 5.15 Schema per il calcolo dell'angolo di contatto, immagine modificata da [12].

La figura mostra le interazioni tra le tre fasi presenti con i rispettivi vettori delle tensioni superficiali. Affinché ci sia equilibrio tra le tre fasi deve valere la seguente relazione

$$\gamma_{AB} + \gamma_{BC} + \gamma_{AC} = 0 \quad (5.3)$$

Considerando poi la proiezione dell'interfaccia liquido gas sulla linea di adesione solido-liquido è possibile ottenere l'*Equazione di Young*.

$$\gamma_{AC} = \gamma_{AB} + \gamma_{BC} \cos \theta \quad (5.4)$$

L'equazione di young definisce l'angolo di contatto ossia il parametro θ , bilanciando i diversi termini di energia interfacciale (tensioni superficiali). Per sapere se un liquido, posto in un sistema tri fase con un solido e un gas a contatto, bagni o meno la superficie, si deve verificare una delle seguenti condizioni.

- Se θ risulta $<$ di 90° , il liquido bagna il solido.
- Se θ risulta $>$ di 90° , il liquido non bagna il solido.

Per quanto riguarda le forze di adesione e coesione, se le prime prevalgono sulle ultime, il liquido bagna la superficie del solido. Al contrario, se le forze di coesione all'interno del liquido prevalgono su quelle di adesione il liquido non bagna il solido.

La valutazione dell'angolo di contatto permette di verificare la migrazione di elementi in superficie. È possibile verificare ciò misurando l'angolo pre e post invecchiamento. In primis sul tal quale, si può valutare il grado di idrorepellenza della guarnizione, ossia confrontando l'angolo sullo stesso campione in un tratto di guarnizione vergine e in un altro soggetto all'azione di un prodotto basico di pulizia a ph 13.5. Questa azione di lavaggio porta a una solubilizzazione completa di una larga parte di elementi idrorepellenti in superficie, aumentando così la bagnabilità della miscela. Utilizzando questa tecnica di lavaggio, è possibile ottenere un confronto tra l'angolo di contatto del tal quale e del campione invecchiato. In sintesi, se la superficie del campione sottoposto ad invecchiamento risulta meno bagnabile del tal quale, significa che c'è stata una migrazione di elementi dal basso verso l'alto che hanno reso la guarnizione più idrorepellente e quindi meno bagnabile. Sono riportati di seguito una carrellata di immagini che confrontano ogni campione analizzato. Per ogni coppia a sinistra è mostrata la superficie vergine, mentre a destra la stessa sottoposta a lavaggio con il prodotto di pulizia a ph 13.5. È presente alla fine, una tabella che riassume numericamente le variazioni angolari.

5.4.1 Segmento C

1. Segmento C prima produzione pre invecchiamento.

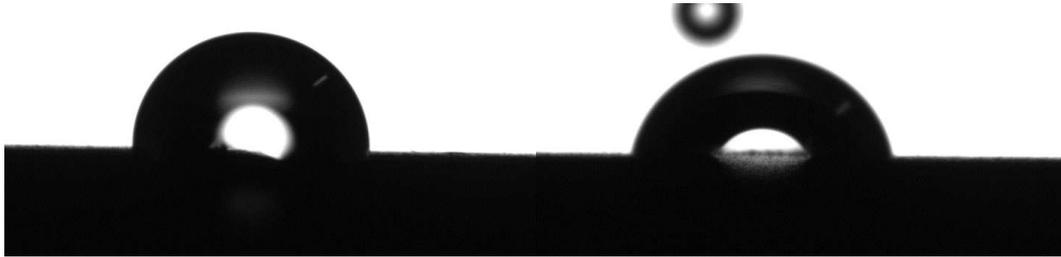


Figura 5.16 Confronto campioni tal quale, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=90^\circ$ mentre per quello di sinistra (Tal quale) $\theta=80^\circ$

2. Segmento C prima produzione post invecchiamento (SC1).



Figura 5.17 Confronto campioni SC1 invecchiati, gli angoli misurati risultano, per il campione di destra (lavato) $\theta=103/102^\circ$, mentre per quello di sinistra $\theta=114^\circ$

3. Segmento C seconda produzione pre invecchiamento (SC2)



Figura 5.18 Confronto campioni SC2 pre invecchiamento, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=97^\circ$ mentre per quello di sinistra (Tal quale) $\theta=89^\circ$

4. Segmento C seconda produzione post invecchiamento (SC2)



Figura 5.19 Confronto campioni SC2 post invecchiamento, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=73^\circ$ mentre per quello di sinistra $\theta=102^\circ$

5. Segmento C terza produzione pre invecchiamento (SC3)



Figura 5.20 Confronto campioni SC3 pre invecchiamento, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=75^\circ$ mentre per quello di sinistra (Tal quale) $\theta=91^\circ$

6. Segmento C terza produzione post invecchiamento (SC3)



Figura 5.21 Confronto campioni SC3 post invecchiamento, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=76^\circ$ mentre per quello di sinistra $\theta=105^\circ$

5.4.2 Segmento D

1. Segmento D prima produzione (SD1) pre invecchiamento.



Figura 5.19 Confronto campioni SD1 pre invecchiamento, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=83^\circ$ mentre per quello di sinistra (Tal quale) $\theta=90^\circ$

2. Segmento D prima produzione (SD1) post invecchiamento.



Figura 5.20 Confronto campioni SD1 invecchiati, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=89^\circ$ mentre per quello di sinistra $\theta=122^\circ$

3. Segmento D seconda produzione (SD2) pre invecchiamento.



Figura 5.21 Confronto campioni SD2 pre invecchiamento, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=97^\circ$ mentre per quello di sinistra (Tal quale) $\theta=84^\circ$

4. Segmento D seconda produzione (SD2) post invecchiamento.



Figura 5.22 Confronto campioni SD2 invecchiati, gli angoli misurati sono, per il campione di destra (lavato) $\theta=83^\circ$ mentre per quello di sinistra $\theta=98^\circ$

5.5 *Analisi risultati*

Le prove di misurazione dell'angolo di contatto hanno fornito risultati molto interessanti dal punto di vista analitico. Considerando i vari accoppiamenti tra campioni "pre invecchiamento" ed "invecchiato" si sono ottenuti i seguenti esiti:

Tabella 5.1 Confronto variazioni angoli di contatto tra i diversi modelli.

Campioni	Θ°_1 (Tal quale)	Θ°_2 (invecchiato)	Modello
Prima produzione	90°	122°	Seg.D
Seconda produzione	84°	98	Seg.D
Prima produzione	80°	114°	Seg.C
Seconda produzione	89°	102°	Seg.C
Terza produzione	91°	105	Seg.C

La Tabella 5.1 mostra i confronti tra i diversi angoli di contatto. Nella colonna corrispondente a θ_1 (Tal quale), sono riportati gli angoli dei campioni pre invecchiamento. Mentre nella colonna corrispondente a θ_2 (invecchiati), compaiono quelli ottenuti per i campioni post invecchiamento. Questo sistema permette di comparare, per lo stesso campione, la variazione dell'angolo di contatto pre e post invecchiamento. Passando in rassegna i risultati si notano esiti differenti; per i modelli (SD1, SC1), si ha un aumento di 30°, durante il processo di invecchiamento. Questo si traduce nel fatto che, la migrazione di specie idrorepellenti dal core, ha portato ad una diminuzione della bagnabilità superficiale della mescola, e quindi l'ottenimento di un maggior angolo di contatto. Per i modelli (SC2-3, SD2) invece, il valore angolare è aumentato ma non come le prime produzione dei segmenti D,C, ciò conferma la migioria delle performance delle nuove mescole.

Per quantificare l'entità di queste migrazioni è interessante ripetere il confronto della Tabella 5.1, sottoponendo però questa volta i campioni a lavaggio. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 5.2.

Tabella 5.2 Confronti variazioni angolo di contatto per i campioni sottoposti a lavaggio.

Campioni Lavati	Θ°_1 (Tal quale)	Θ°_2 (invecchiato)	Modello
Prima produzione	83°	89°	Seg.D
Seconda produzione	97°	83°	Seg.D
Prima produzione	90°	103°	Seg.C
Seconda produzione	97°	102°	Seg.C
Terza produzione	95°	76°	Seg.C

Si nota che in seguito a lavaggio con un prodotto basico di pulizia a ph 13.5, una grossa quantità di elementi viene solubilizzata. Tale misura si ottiene dal confronto tra le due tabelle, basti vedere che per i campioni “tal quali”, pur trattando la superficie, il valore di θ rimane pressoché in linea nelle due tabelle. Per gli invecchiati invece, dopo lavaggio si ha una caduta del valore dell'angolo. Si prenda in esempio il valore di θ del segmento C prima produzione; qui si passa da un valore invecchiato di 122°, a un valore invecchiato dopo lavaggio di 89°. Lo scarto tra i due rappresenta la quantità di agenti migrata in superficie eliminata tramite lavaggio.

5.6 Considerazioni finali

Tutte le prove effettuate in questo capitolo hanno portato a risultati molto differenti tra di loro. Le curve di TGA hanno permesso di evidenziare le differenze tra le varie mescole in termini composizionali, la DSC ha confermato invece la natura a base EPDM delle varie mescole. Tuttavia i risultati più interessanti sono stati estrapolati prima dagli spettri ATR, e poi dalle valutazioni degli angoli di contatto. La sovrapposizione pressoché identica dei vari spettri, ha dimostrato che non c'è stata una variazione chimica macroscopica della mescola in generale. Invece la misura dell'angolo di contatto ha mostrato che, durante il processo di invecchiamento c'è stata una migrazione di elementi idrorepellenti verso la superficie.

Si può concludere quindi che, la degradazione non è dovuta ad un mutamento della composizione della mescola in sé, dato avvalorato dalle prove ATR, ma bensì è plausibile che il fenomeno dell'ingiallimento, e dell'affioramento di macchie superficiali, siano dovute alla migrazione di elementi singoli in superficie. Questa tesi trova conferma nelle variazioni riscontrate sulla misurazione degli angoli di contatto.

Nella parte successiva si andrà a avvalorare questa tesi, invecchiando i singoli componenti costitutivi della mescola.

6 Invecchiamenti singoli componenti

Una volta terminata la fase di analisi delle guarnizioni invecchiate, e visti i risultati ottenuti, sono state condotte prove differenti volte a valutare l'invecchiamento dei componenti delle singole mescole. Questo è dovuto dal fatto che la gomma è composta da un notevole numero di elementi, e per questo motivo non è facile riuscire ad individuare esattamente il componente specifico responsabile di tale degradazione. Per questo motivo si è deciso di spostare l'attenzione sui singoli componenti invecchiandoli. Questi campioni sono stati forniti direttamente dal produttore stesso delle mescole. Sono state effettuate due differenti prove di invecchiamento. La prima tramite l'impiego di una lampada UV modello *Philips HPK 125/L* e l'altra utilizzando lo stesso metodo impiegato per l'invecchiamento delle guarnizioni. A differenza degli altri invecchiamenti è stato eseguito solo uno step di esposizione. Infatti, lo scopo di questa parte è stato quello di andare a valutare solo l'effettivo cambiamento di colore dei provini.

6.1 EPDM

La prima classe riguarda il polimero, che è l'ossatura portante delle mescole. Sono stati forniti due tipi diversi di EPDM, i quali a detta del fornitore implicano una differenza compositiva interna, in termini di quantità soprattutto di olio presente. Le gomme a base EPDM o EPM, appartengono alla categoria di mescole a base *etilene-propilene (EPM)* e *etilene-propilene-diene (EPDM)*. Le proprietà dipendono direttamente dal rapporto tra etilene e propilene nella mescola, e nel caso dell'EPDM dal tipo di diene utilizzato e dalla sua percentuale in peso impiegato. Generalmente tale rapporto si attesta su valori che vanno dal 50/50 al 75/25 di etilene/propilene. Maggiore è la quantità di propilene più alta sarà la lavorabilità della gomma. Mentre più è elevata la quantità di etilene migliori saranno le caratteristiche fisiche e di estrusione. L'EPM avendo una struttura completamente satura può essere vulcanizzato solo con un perossido, mentre l'EPDM avendo un terzo monomero saturo permette una vulcanizzazione con zolfo ed altri acceleranti. I dieni utilizzati nella formulazione delle gomme EPDM sono sostanzialmente 3:

1. Diciclopentadiene (DCPD):

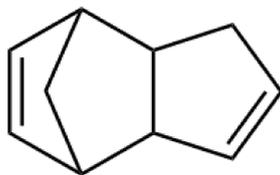


Figure 6.1 Struttura Dicyclopentadiene.

2. 1-4 Esadiene:

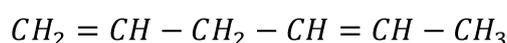


Figura 6.2 Struttura 1-4 Esadiene

3. Etildennorbornene (ENB)

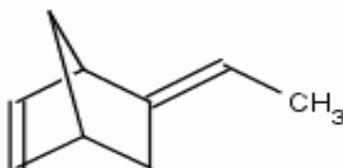


Figure 6.3 Struttura Etildennorbornene.

La quantità e la natura del diene influenzano notevolmente la velocità di vulcanizzazione. Il contenuto del diene può variare dal 4-5% al 10%. A parità di gruppi insaturi introdotti la velocità è maggiore con il DCPD poi l'1-4 esadiene e infine l'ENB. [5] Le proprietà delle gomme EPM/EPDM sono differenti. E sono riassunte in tabella.

Tabella 6.1 Proprietà dei polimeri EPDM/EPM.

Nomenclatura	EPDM/EPM
Resistenza a rottura: senza cariche con cariche	Molto bassa (MPa) >21 (MPa)
Resistenza alla deformazione permanente	Molto elevata
Resistenza alla lacerazione	Media
Resistenza all'abrasione	Molto elevata
Resistenza all'invecchiamento in generale	Molto elevata
Recupero elastico	Molto elevato
Temperatura di transizione vetrosa	-58 °C
Resistenza al calore	Elevata
Resistenza al freddo	Media
Resistenza alla fiamma	Bassa
Impermeabilità ai gas	Media
Resistività elettrica	Elevata
Temperatura d'esercizio	-50/+150 °C

Sono stati analizzati due diversi tipi di polimeri EPDM, i quali si differenziano innanzitutto per il fatto di essere stati prodotti da due case differenti, e soprattutto per alcune differenze nella formulazione. Tramite le specifiche dei fornitori è stato possibile estrarre alcuni parametri caratteristici dei polimeri, mostrati di seguito. [7] [8]

Tabella 6.2 Proprietà polimeri analizzati.

Composizione	KELTAN 6591	VISTALON 8800
% Etilene	<55	54
Viscosità mooney ML(1+4) 125°C	60-69	73
Contenuto olio (phr)	10-20	15
Contenuto ENB	9.0-9.9	10

Come mostrato nella Tabella 6.2 le differenze presenti sono minime, e i campioni risultano abbastanza simili nella composizione. Tuttavia, ciò che è interessante è il fatto che siano stati prodotti da due case differenti, e quindi con ingredienti alla base probabilmente diversi, i quali

possono dare risultati differenti sotto esposizione. Nella figura 6.4 viene riportata la foto dei campioni “tal quale” di EPDM KELTAN 6951.



Figura 6.4 Foto campioni KELTAN 6951 pre-invecchiamento.

È stata scattata una foto a contrasto su sfondo nero e bianco per andare a valutare meglio la variazione di colorazione dopo invecchiamento. Nella Figura 6.5, è mostrato invece l'altro campione di polimero, ossia l'EPDM VISTALON 8800.



Figura 6.5 Foto campioni VISTALON 8800 pre invecchiamento.

Entrambi rappresentano i tal quali prima dell'esposizione. Successivamente, si è proceduto ad una prima fase di analisi di invecchiamento tramite l'impiego di una lampada *Philips HPK 125/L*. Sebbene ormai dismessa, questa lampada al mercurio ad alta pressione è una fonte di luce molto utile in laboratorio. Non solo come riferimento per lo spettro di emissione ultravioletta e di linea, ma ha anche un certo numero di applicazioni come fonte di proiezioni, qualora si proiettino immagini monocromatiche. I campioni sono stati posti in appositi “mini reattori”, i quali sono stati sigillati per evitare fuoriuscite di materiale durante la prova. I tempi di esposizione sono stati prossimi alle 48 ore. I risultati qualitativi dopo esposizione, sono esposti nelle figure successive.



Figura 6.6 Contrasto tra i due polimeri KELTAN 6951, a sinistra il “tal quale” mentre a destra il corrispettivo dopo invecchiamento. Invecchiato con lampada UV.



Figura 6.7 Come Figura 6.6, con la variazione dello sfondo di contrasto da bianco a nero. Invecchiato con lampada UV.

Vengono riportati a sinistra i tal quali, mentre a destra i pezzi invecchiati. Dal confronto non si notano differenze marcate tra i due casi, si vede qualche leggera sfumatura di giallo nella foto a sfondo bianco così come in quella a fondo nero, ma pressoché impercettibile ad occhio nudo. Nelle Figure 6.8-6.9 invece, sono stati riportati i risultati del secondo polimero in analisi, ossia il VISTALON 8800.



Figura 6.8 Confronto Tal quale-Invecchiato, polimero VISTALON8800. Invecchiato con lampada UV.



Figura 6.9 Confronto Tal quale-Invecchiato, polimero VISTALON8800, su sfondo nero. Invecchiato con lampada UV.

Come si può apprezzare, la differenza in questo caso è molto marcata. Tutto il polimero ha assunto una colorazione totalmente differente rispetto al tal quale. Lo si nota specialmente nella foto a contrasto sul bianco, dove il polimero ha una colorazione giallo/ocre su tutta la superficie. Prima di trarre conclusioni si considerino anche gli invecchiamenti effettuati nel metodo della *Xenon Chamber* esposti sotto.



Figura 6.10 Contrasto tra i due polimeri KELTAN 6951, a sinistra il “tal quale” mentre a destra il corrispettivo dopo invecchiamento. Invecchiato con *Xenon Chamber*.



Figura 6.11 Come Figura 6,10, con la variazione dello sfondo di contrasto da bianco a nero. Invecchiato con *Xenon Chamber*.



Figura 6.12 Confronto Tal quale-Invecchiato, polimero VISTALON8800. Invecchiato con *Xenon Chamber*.



Figura 6.13 Confronto Tal quale-Invecchiato, polimero VISTALON8800, su sfondo nero. Invecchiato con *Xenon Chamber*.

La seconda serie di invecchiamenti ha confermato i risultati ottenuti con la lampada UV. Si denotano gli stessi cambiamenti di colore osservati in precedenza. Il fatto che i due polimeri apparentemente uguali nella formulazione abbiano dato risultati così diversi nell'invecchiamento è sicuramente indice dell'utilizzo di ingredienti differenti nella formulazione. Infatti seppur essa appaia simile, considerando le schede tecniche, non è noto quali ingredienti siano in realtà stati impiegati e in che quantità. Perciò è proprio questa differenza di ingredienti la probabile responsabile di tale ingiallimento. L'elemento principale riguarda in particolare la tipologia di olio impiegato per ottenere i due polimeri.

6.2 *Carbon black*

La seconda classe fornita è quella del carbon black, o nero fumo il quale è costituito essenzialmente da particelle carbonio elementare sotto forma di particelle sferiche. Costituisce la principale carica rinforzante. Fra i parametri che caratterizzano il nero, i più importanti sono la dimensione e la struttura delle particelle. Le dimensioni di tali aggregati variano dai 10 nm ai 400 nm, e vengono misurate attraverso rilievi microfotografici tramite microscopio elettronico. Mentre per la struttura si utilizza un metodo di assorbimento in olio, tanto più sarà l'olio assorbito maggiore sarà la struttura del nero. Con questo la quantità di nero utilizzato dipende dal tipo di gomma che si vuole andare a realizzare. [5] [6]

Esistono diversi processi di produzione, che implicano una parziale combustione termica di idrocarburi liquidi o gassosi. I processi più utilizzati sono il processo Lamp, Channel,

Furnace. Il primo ormai quasi dismesso, si basa sulla combustione in difetto d'aria del petrolio e dei residui pesanti della distillazione del catrame. Il secondo sfrutta la combustione del gas naturale attraverso piccole fiammelle, sopra cui sono alloggiati delle canaline metalliche raffreddate, su cui si va a depositare il nero fumo, anche questo processo è stato ormai dismesso per via del notevole impatto ambientale e dalla bassa resa di produzione. Mentre l'ultimo ossia il processo furnace è ancora impiegato, e si basa sullo stesso principio del Channel, solo che il gas viene rimpiazzato con oli aromatici provenienti dal cracking del petrolio. È il più impiegato poiché permette di ottenere rese elevate, flessibilità e ridotto inquinamento. L'utilizzo dei neri conferisce alla miscela determinate qualità, che dipendono molto dalla taglia e dalla struttura delle particelle stesse. In Tabella 6.3, viene riassunto come variano alcune proprietà della miscela in funzione dell'aggiunta e della taglia dei neri. [5]

Tabella 6.3 Variazione della proprietà della miscela, in funzione della taglia delle particelle di nero.

Proprietà	Dimensioni particelle decrescenti	Dimensione struttura crescente
Quantitativo incorporabile	Diminuisce	Diminuisce
Tempo di incorporazione	Aumenta	Aumenta
Dispersione	Diminuisce	Aumenta
Viscosità	Aumenta	Aumenta
Velocità d'estrusione	Diminuisce	Aumenta
Resistenza a rottura	Aumenta	Diminuisce
Durezza	Aumenta	Aumenta
Allungamento a rottura	Diminuisce fino a un minimo e poi aumenta	Diminuisce
Resistenza a fatica	Aumenta	Diminuisce

Sono state analizzate due tipologie di neri. La prima mostrata in Figura 6.13, è il Carbon Black HS 25.



Figura 6.13 Campioni pre invecchiamento, Carbon Black HS25.

Il secondo in Figura 6.14 è il Carbon Black SPHERON 5000.

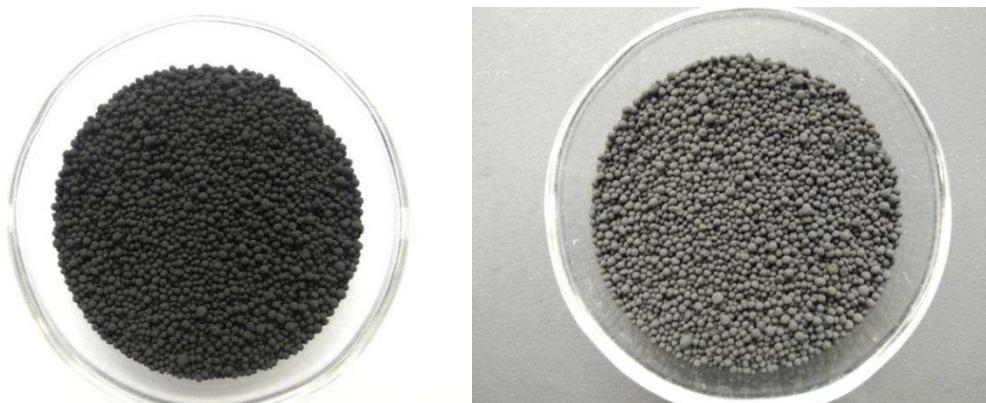


Figura 6.14 Campioni pre invecchiamento, Carbon Black SPHERON 5000.

I risultati dopo esposizione UV, ed esposizione in camera vengono riportati nelle figure successive.



Figura 6.15 Esiti dopo esposizione UV Carbon Black HS25, su sfondo bianco.

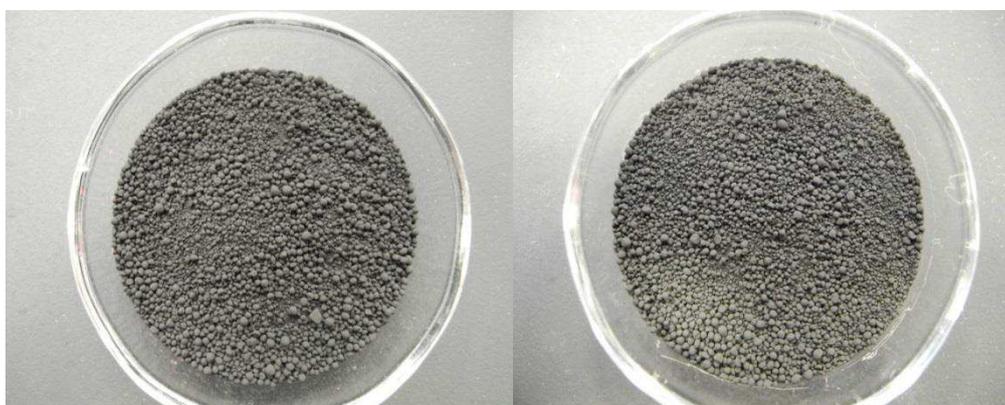


Figura 6.16 Esiti dopo esposizione UV Carbon Black HS25, su sfondo nero.

Nelle Figure 6.15-6.16 sono riportati i risultati degli invecchiamenti del Carbon Black HS 25, mentre nelle Figure 6.17-6.18 sono mostrati quelli del Carbon Black SPHERON 5000.



Figura 6.17 Esiti dopo esposizione UV Carbon Black SPHERON 5000, su sfondo bianco.

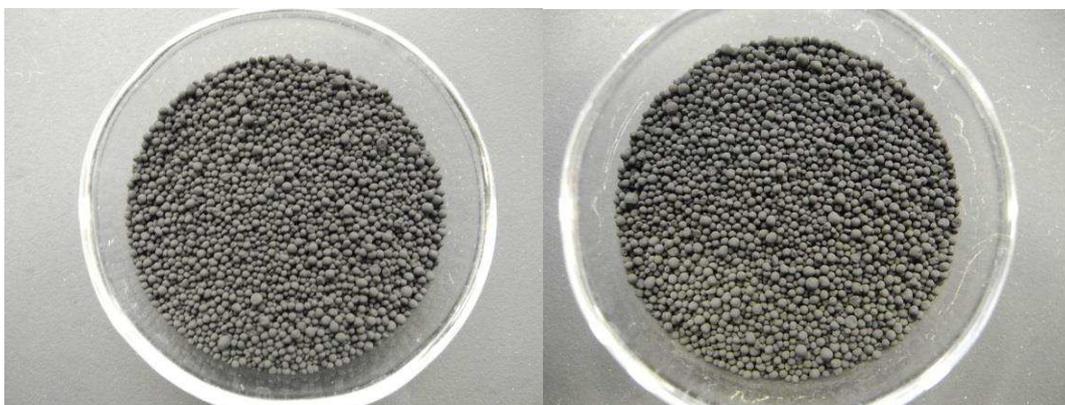


Figura 6.18 Esiti dopo esposizione UV Carbon Black SPHERON 5000, su sfondo nero.

Come si può notare, il carbon black non ha subito alcuna trasformazione in seguito all'esposizione né in UV né in camera. Ciò stabilisce un'ottima resistenza del nero alle radiazioni UV e quindi all'invecchiamento.

6.3 Glicole propilenico

Fanno seguito alla parte dei neri e dei polimeri, i plastificanti. I quali rappresentano tutti quei prodotti liquidi, solidi, che vengono incorporati negli elastomeri per facilitare la lavorazione in fase di produzione della miscela, agendo sostanzialmente da lubrificanti.

La prima analizzata è il glicole propilenico. Il glicole ha la funzione insieme ad altri componenti come gli ossidi idrati di alluminio e le ammine, di essere un ritardante della vulcanizzazione, oltre al fatto di svolgere un ruolo di lubrificante nella miscela stessa. Sono mostrati in serie i risultati ottenuti dagli invecchiamenti.



Figura 6.19 Campioni di glicole propilenico pre-invecchiamento.



Figura 6.20 Campioni di glicole propilenico post-invecchiamento UV

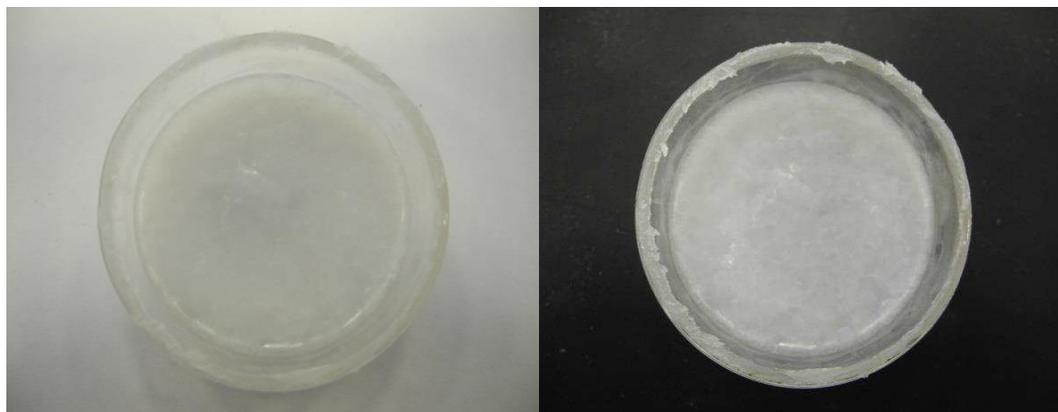


Figura 6.21 Campioni di glicole propilenico post-invecchiamento nella Xenon chamber

Da tutte le prove esposte si nota un'assenza di cambiamento di colore. Nella figura 6.21, i campioni sono cristallizzati in seguito a fusione. Ciò dovuto alle condizioni operative della camera di invecchiamento. Tuttavia, la colorazione è rimasta sempre sul bianco opaco.

6.4 *Stearina*

La seconda classe di plastificanti è rappresentata dalla stearina. Questo agente esercita una funzione di coadiuvante di lavorazione, ossia facilita l'incorporazione degli ingredienti nelle mescole, facilitandone la dispersione e l'assorbimento. Infatti, l'introduzione dei plastificanti

è molto importante per ottenere una buona lavorabilità, un minor consumo energetico e buoni scorrimenti in fase di stampatura.

La stearina in particolare ha la peculiarità di andare a mescolarsi in fase di produzione con l'ossido di zinco per formare lo stearato di zinco, un sapone molto utilizzato in campo industriale. Si preferisce andare a produrre lo stearato in fase di miscelazione poiché disperderlo a monte in modo efficace risulta al quanto difficile. In più esso ricompre anche una funzione di attivante di vulcanizzazione per lo zolfo e per gli acceleranti. Vengono riportati i confronti tra i "tal quali" su sfondo nero e bianco e le rispettive prove di invecchiamento.



Figura 6.22 Campioni di stearina pre invecchiamento.



Figura 6.23 Campioni di stearina post invecchiamento UV.

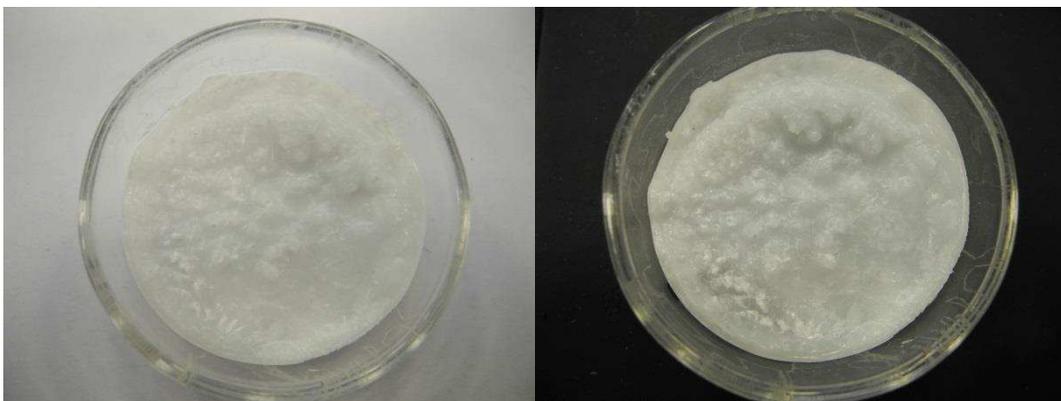


Figura 6.24 Campioni di stearina post invecchiamento nella Xenon chamber.

Come per il glicole non si notano variazioni di colorazioni dopo invecchiamento, e come nel caso precedente dopo l'esposizione nella camera si è ottenuta una cristallizzazione in seguito a fusione.

6.5 Oli

Gli oli rappresentano il plastificante più utilizzato in fase di produzione della gomma, grazie alla sua estrema efficacia nel controllare la viscosità e la lavorabilità della mescola. Difatti bisogna tenere presente che l'impiego di un nero in ragione dei 40 phr (*per hundred rubber*) porta ad ottenere sensibili aumenti di viscosità, che implicano temperature di trasformazione elevate e condizioni di lavorabilità difficili. [5][6] L'aggiunta di plastificante e nello specifico di oli viene effettuata in funzione della quantità di carica inserita nella mescola. Oltre agli oli come esposto prima, anche elementi cerosi vengono utilizzati nella formulazione delle mescole come plastificanti, sfruttando le differenti temperature di rammollimento. Parlando di quantità, normalmente la quantità di plastificante inserito viene rapportata al 10% sulla carica. Ovviamente tale quantità dipende dal tipo di carica inserita, dall'elastomero e dalla viscosità che si vuole ottenere. Mentre quando il plastificante viene utilizzato per abbassare la durezza, la regola è quella di inserire 2 phr ogni punto di durezza shore, che si vuole abbassare. Gli oli minerali impiegati, sono in genere delle frazioni altobollenti ricavate dal petrolio. Questi sono costituiti da 3 sezioni differenti, una parte aromatica, una parte naftenica e una parte paraffinica. A seconda della prevalenza di una sezione rispetto all'altra gli oli saranno classificati appunto in oli aromatici, naftenici o paraffinici. [5] [6]

- **Oli paraffinici:** poco compatibili con tutti gli elastomeri tranne butile ed etilenpropilene.
- **Oli naftenici:** molto utilizzati per tutti gli elastomeri, sono oli non macchianti.
- **Oli aromatici:** alta compatibilità con quasi tutti gli elastomeri, presentano colore scuro e sono macchianti.

Per verificare l'esatta appartenenza a una di queste tre categorie esistono diverse prove che riguardano o l'analisi della molecola oppure l'analisi dei carboni. Questa procedura è molto importante poiché ciascun tipo di olio conferisce alla mescola proprietà differenti. Ad esempio, un olio altamente aromatico usato in una gomma naturale risulta molto efficace per le sue proprietà di solvente per le frazioni a basso peso molecolare. Con il conseguente fatto di riuscire ad amalgamarsi meglio in fase di formulazione. Un olio paraffinico invece agirebbe non tanto nella funzione di solvente quanto nella proprietà di andare a disporsi fra le catene molecolari favorendone lo scorrimento. [5] [6]

6.5.1 Plastificante alta viscosità

Ai fini analitici sono stati forniti due diversi tipi di oli con viscosità differenti, con nomenclatura e composizione ignota. Tuttavia, pur non sapendo le specifiche risulta interessante andare a valutare il comportamento di entrambi dopo l'invecchiamento.



Figura 6.25 Campioni olio ad alta viscosità pre invecchiamento.

Il primo campione riguarda l'olio ad alta viscosità, la Figura 6.25, mostra come appare il campione prima delle due prove di invecchiamento. Nella parte successiva sono disposte in serie le due prove la prima con lampada UV la seconda in camera.

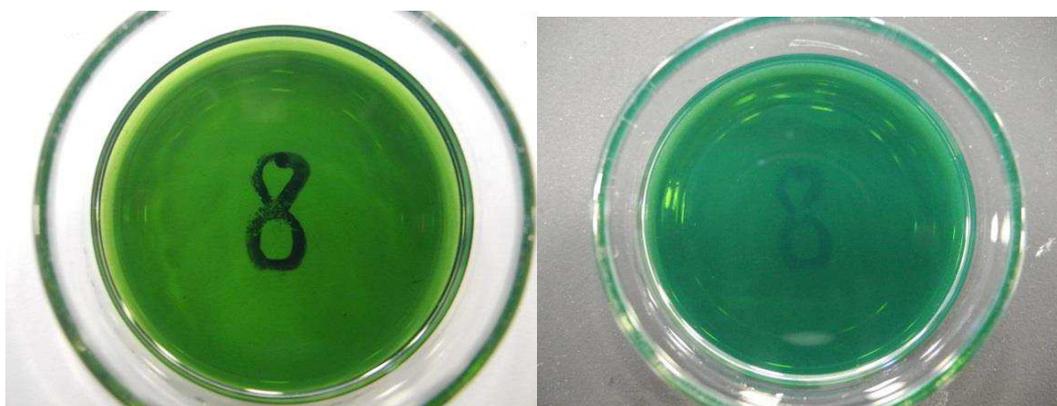


Figura 6.25 Campioni olio ad alta viscosità post invecchiamento UV

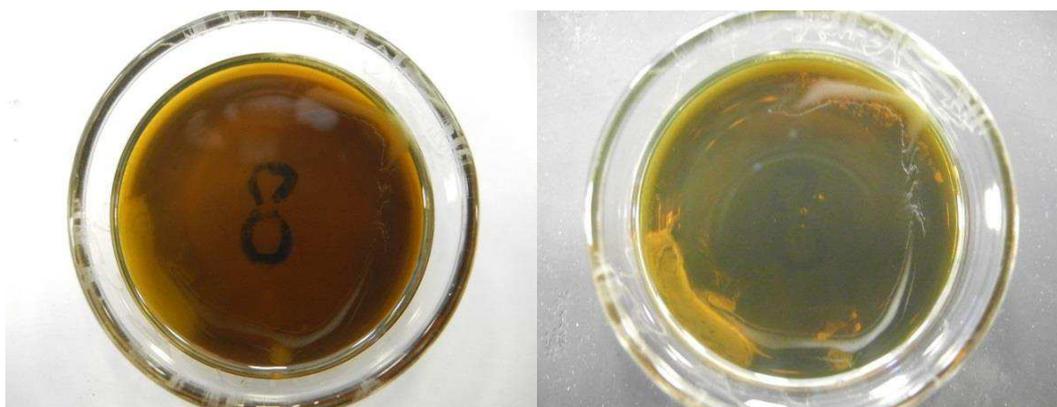


Figura 6.25 Campioni olio ad alta viscosità post invecchiamento nella Xenon chamber

Si possono apprezzare differenza molto sostanziali tra le due differenti prove. Infatti, nella prima il cambiamento di colore è avvenuto, seppure in piccola misura. Si nota infatti, solo un leggero viraggio di colorazione verso il giallo, in più il campione risulta di un verde più chiaro rispetto al tal quale. Discorso completamente opposto per l'invecchiamento effettuato nella camera, infatti guardando la seconda serie di immagini si vede un cambiamento netto di

colorazione. Qui il campione ha perso completamente la sua colorazione iniziale diventando completamente giallastro tendente all'arancione. Questo rappresenta un risultato molto interessante poiché tale colorazione è proprio quella individuata sui particolari di guarnizione appartenenti ad esempio al segmento C prima produzione, dopo invecchiamento. Quindi esiste una correlazione almeno colorimetrica che giustifica per il momento, il degrado riscontrato sui profilati.

6.5.2 Plastificante bassa viscosità

La seconda categoria di oli forniti differisce dal precedente per un valore di viscosità diversa. Cambiano anche la colorazione e la trasparenza. Si ha infatti una colorazione tendente al blu/azzurro, come riportato dalle foto dei tal quali sotto.

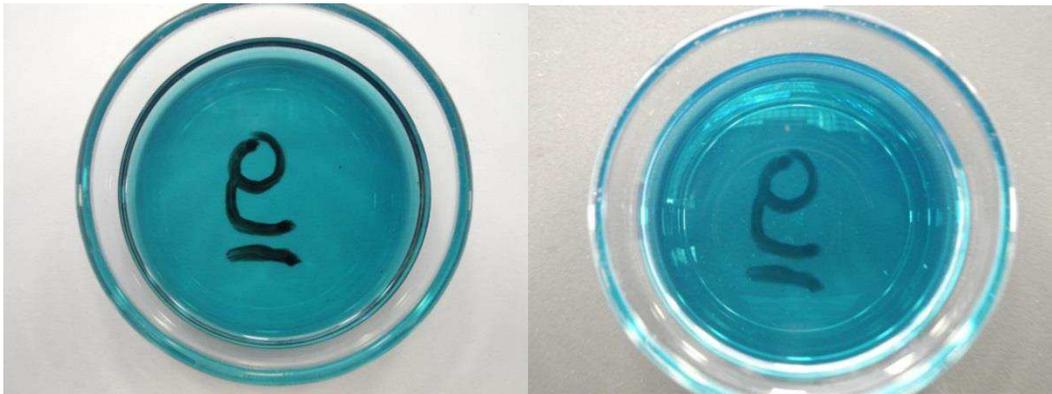


Figura 6.26 Campioni olio a bassa viscosità pre invecchiamento.



Figura 6.27 Campioni olio a bassa viscosità post invecchiamento UV.

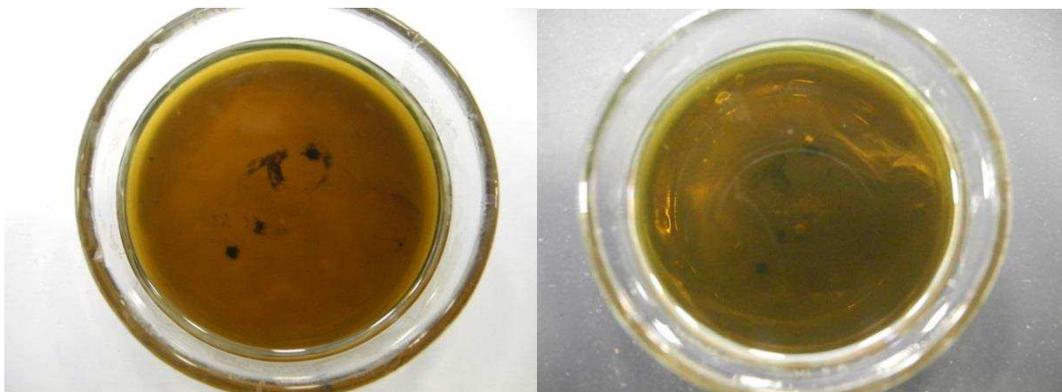


Figura 6.28 Campioni olio ad alta viscosità post invecchiamento nella Xenon chamber.

I risultati ottenuti risultano in linea con quelli ottenuti per l'olio nel caso precedente. Dall'esposizione UV non si è ottenuto un cambiamento netto di colorazione, si vedono solo alcuni riflessi giallognoli a contrasto. Con questo anche la trasparenza è cambiata, risultando leggermente più scuro. Nell'esposizione in camera invece i risultati sono praticamente uguali a quelli ottenuti in precedenza. Anche qui si è ottenuto un viraggio verso il giallo ocre, con perdita completa della colorazione blu di partenza. Ciò è dovuto senz'altro alla composizione intrinseca dell'olio. Per uno studio completo tuttavia, a questo punto si dovrebbe innanzitutto conoscere la classe di appartenenza degli oli analizzati, e successivamente condurre un'analisi volta ad indagare su quale famiglia di oli si riscontra il cambiamento di colorazione. Percorso che però esula da questo lavoro di tesi.

6.6 Carbonato di calcio

Ultima categoria che è stata analizzata riguarda le cariche bianche, o cariche minerali, il cui utilizzo è giustificato da diversi aspetti. Vengono usualmente impiegate per ridurre i costi, per migliorare la lavorabilità oppure per rinforzare la gomma attraverso un aumento di durezza. Esiste poi una lunga serie di cariche speciali che vengono inserite per conferire specifiche caratteristiche alla miscela finale, le quali vengono racchiuse nella categoria delle cariche minerali.

Alcune di queste vanno a modificare le caratteristiche meccaniche della miscela, ad esempio la *polvere di vetro* conferisce proprietà abrasive (gomme da cancellare), oppure la *grafite*, per mescole antifrizione, oppure i *sali di piombo* come protezione ai raggi x. Generalmente il livello di rinforzo delle cariche minerali è nettamente inferiore rispetto a quello dei neri, anche se con le *silici* (altre cariche minerali) riescono a conferire caratteristiche meccaniche molto elevate. [5] [6] Questo dovuto a ragioni tecnologiche, ma soprattutto di costi.

Le cariche minerali vengono suddivise in due categorie:

- Cariche inerti utilizzate come riempitivo
- Cariche semi-rinforzanti e rinforzanti utilizzate per ottenere medie ed elevate caratteristiche fisico-meccaniche.

Tuttavia, questa differenziazione dipende sostanzialmente dal tipo di trattamento che hanno subito, il quale conferisce proprietà differenti al materiale stesso. Al fine dell'analisi è stato considerato il carbonato di calcio che rappresenta una delle cariche minerali più impiegate nella produzione della gomma. Esistono varie tipologie di $CaCO_3$; il primo chiamato *calcare macinato Limestone*, ossia polvere di calcare vera e propria con particelle sotto il 25 μm che viene impiegato in applicazioni dove il basso costo, è la caratteristica maggiormente richiesta. Utilizzato in elevate quantità può contribuire a migliorarne la durezza.

La seconda tipologia è rappresentata dal *carbonato di calcio finemente macinato*, il quale è l'elemento che verrà analizzato di seguito. Esso si presenta come una polvere bianca con particelle con dimensione compresa fra 1 e 5 μm che viene utilizzata in prodotti a basso costo con durezza moderata e con elevate percentuali di carica. Nei prodotti stampati può andare a migliorare l'aspetto estetico dei prodotti. [5][6]

Poi esistono due categorie di carbonati ottenuti artificialmente il *carbonato di calcio precipitato* e *carbonato di calcio trattato*. Il primo viene ottenuto per precipitazione di

soluzioni di sali di calcio, e la dimensione media ricade in un intervallo tra 20 e 50 μm . Viene utilizzata come carica semi rinforzante in articoli tecnici a basso costo per migliorare le caratteristiche estetiche. Mentre il *carbonato di calcio trattato* è ottenuto aggiungendo un 3% di stearato alle cariche di carbonato naturale o precipitato. Questo per aumentare il potere disperdente e per ottenere dei manufatti liberi da aggregati. [5] [6]

Nella Figura 6.29 è riportato il campione fotografato prima dell'invecchiamento.



Figura 6.29 Campione di carbonato di calcio pre invecchiamento.

Considerando la struttura non ci si aspetta che avvenga un cambiamento di colore dopo invecchiamento, la colorazione dovrebbe rimanere la stessa come osservato per la stearina e per il glicole propilenico. Di seguito sono riportati i risultati dei due invecchiamenti.



Figura 6.29 Campione di carbonato di calcio post invecchiamento UV.



Figura 6.29 Campione di carbonato di calcio post invecchiamento nella Xenon Chamber.

Come ci si aspettava non c'è stata alcuna variazione in termini di colorazione per il carbonato, ciò dimostra una buona resistenza alle radiazioni UV e all'invecchiamento in camera.

6.7 Considerazioni generali

La scelta di condurre degli invecchiamenti mirati sui singoli componenti ha portato i suoi frutti. Si è riusciti a scremare la situazione iniziale di analisi, mettendo a fuoco il problema con una panoramica più specifica. Infatti, la difficoltà di questo studio è stata proprio nel fatto che la gomma in generale fosse costituita, da una serie numerosa di componenti. Risulta quindi di difficile lettura andare ad individuare il responsabile di un determinato problema partendo dalla miscela già estrusa. Non considerando ovviamente la difficoltà aggiuntiva dell'andare a fare ciò, non conoscendo neanche la composizione della miscela.

Tuttavia, seppur con un grado di approssimazione ragionevole si è riuscito ad individuare almeno le categorie responsabili del fenomeno dell'ingiallimento delle mescole. Ossia il sistema di plastificanti nello specifico, gli oli utilizzati.

6.8 Analisi campioni invecchiati

In questa sezione si è proceduto all'analisi dei campioni singoli invecchiati. Le analisi sono state effettuate solo sui campioni che hanno mostrato un viraggio di colorazione durante le prove di invecchiamento. Per ragioni di disponibilità delle analisi, è stato analizzato solo il campione di EPDM VISTALON 8800, non è stato possibile condurre alcuna analisi sugli oli per ragioni di tempistiche e disponibilità degli strumenti. Le prove effettuate sono state, una prova di DSC e una di ATR, sui campioni pre e post invecchiamento.

6.8.1 Analisi DSC polimero EPDM.

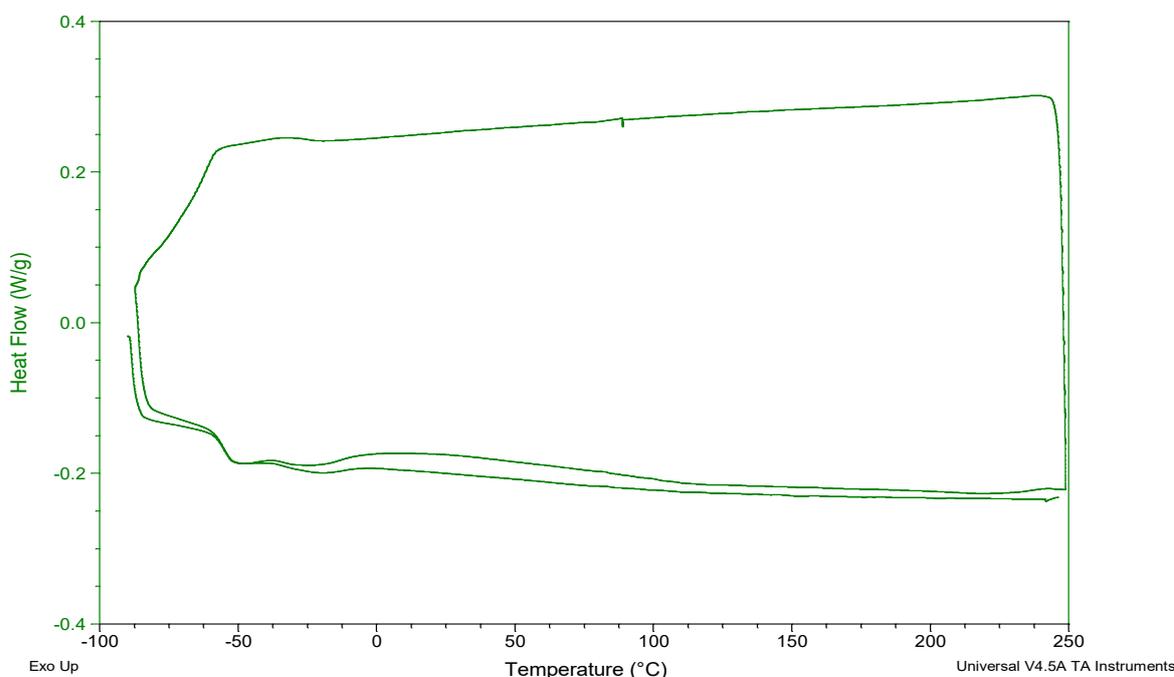


Figura 6.30 Risultati DSC, polimero pre invecchiamento.

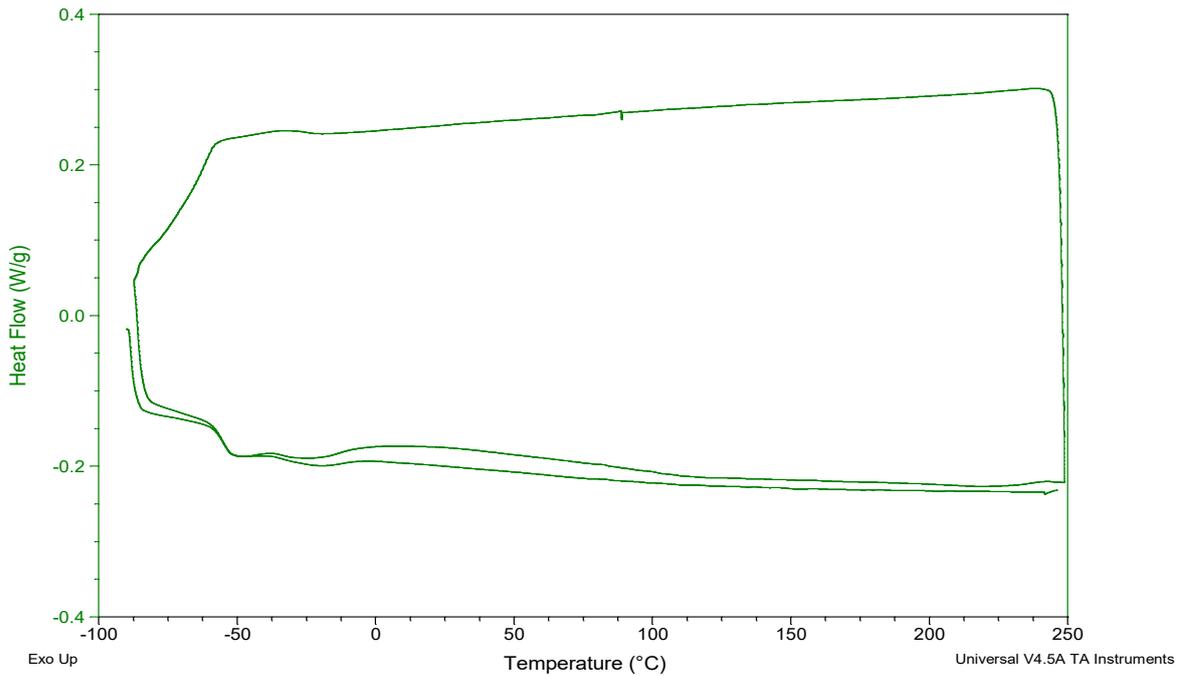


Figura 6.31 DSC polimero EPDM, post invecchiamento.

Dalle Figure 5.30-31, si nota che nel confronto, la curva di DSC rimane praticamente identica per entrambe le prove pre e post invecchiamento. L'unica informazione utile estraibile è la T_g che rimane a -54° , che da letteratura coincide con la temperatura di transizione vetrosa dell'EPDM. Perciò tramite questa analisi non si è riuscito ad estrarre informazioni dal punto di vista chimico sul cambiamento di colorazione.

6.8.2 Analisi ATR polimero EPDM.

Nella figura 6.30 vengono riportati gli spettri ottenuti in seguito all'analisi del campione di EPDM pre e post invecchiamento. Si può apprezzare che gli spettri appaiono praticamente identici. Ciò porta a concludere che la tecnica in ATR, non permette di comprendere i responsabili chimici di tale cambiamento. Sarebbe di sicuro più esaustiva un'approfondita analisi superficiale accoppiata a una misura della variazione del peso molecolare durante il processo di invecchiamento. Soprattutto andando ad analizzare gli oli si potrebbe risalire alla ragione prettamente chimica di tale ingiallimento.

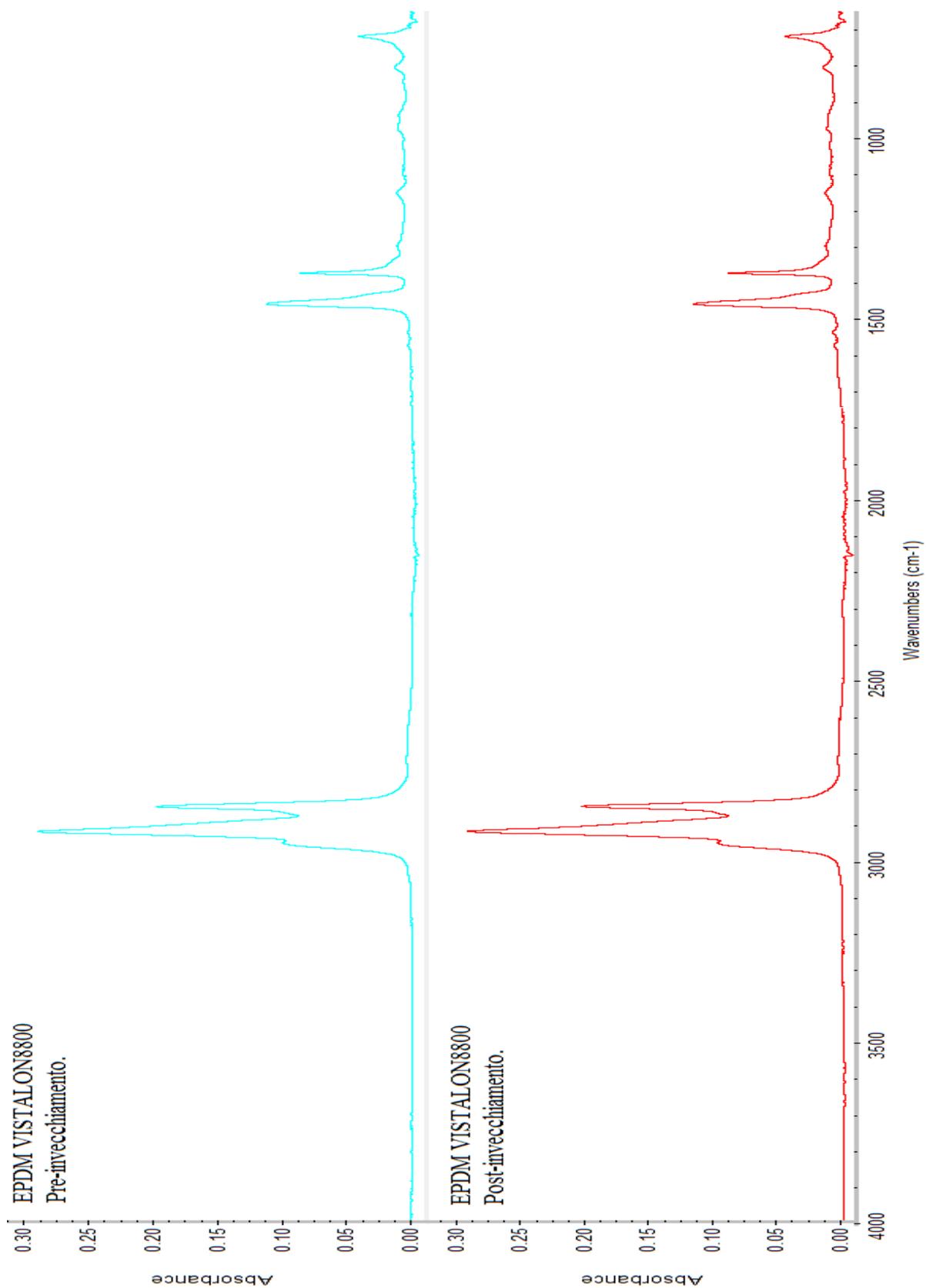


Figura 6.32 confronto spettri PRE e POST invecchiamento campione di EPDM VISTALON 8800.

7 Analisi risultati e conclusioni

Alla luce dei diversi risultati ottenuti le conclusioni da trarre sono differenti. Si è partiti dal problema riscontrato con il cambiamento di colorazione e con l'affioramento superficiale di macchie sulla superficie delle guarnizioni. L'utilizzo del sistema di invecchiamento alla luce in laboratorio, ha permesso di replicare in modo molto affidabile, il degrado reale dei particolari. Da qui è stato possibile tramite l'analisi spettrofotometrica di caratterizzare il problema del cambiamento di colorazione da un punto di vista quantitativo, avendo così una base numerica su cui impostare tutto il lavoro di analisi.

La parte analitica con le analisi di DSC, TGA, ATR, e con l'angolo di contatto infine, hanno permesso di avere una panoramica generale prima sulle mescole utilizzate, e in seguito sulla dinamica della manifestazione del problema. Infatti, soprattutto i risultati ottenuti con le analisi in ATR e con la misura dell'angolo di contatto, hanno ribaltato la tesi iniziale di degrado generale della mescola. Dato che è stato confermato dalla perfetta sovrapposizione degli spettri ottenuti con la tecnica dell'ATR, pre e post invecchiamento.

Da qui ha preso piede un'altra teoria, questa volta avvalorata dai risultati ottenuti con la misura dell'angolo di contatto durante l'invecchiamento. Infatti, l'elevata variazione di questa grandezza nei due stadi di analisi, ha portato a formulare l'ipotesi che il degrado fosse dovuto a una migrazione di elementi singoli in superficie, che soggetti alla luce, cambiano autonomamente colore estendendo il degrado a tutta la guarnizione. Questo è stato confermato nella fase di invecchiamento degli elementi singoli. Si è riscontrato che tra i vari elementi analizzati, solo alcuni hanno cambiato colorazione, tra cui i plastificanti (oli), e una categoria di polimero. Questo permette di dire che i responsabili del cambiamento di colorazione e l'affioramento di macchie sono sicuramente gli oli nella figura dei plastificanti. Il grado con cui tale evento si manifesta però, è dovuto sia ovviamente alla quantità di oli presenti che alla composizione della mescola.

Dagli esiti delle prove di TGA è stato possibile quantificare la composizione delle varie tipologie di mescole. Da qui si è visto che quelle con una quantità bassa di cariche bianche (residuo), hanno presentato una tendenza maggiore al cambiamento di colorazione. Allo stesso tempo quelle con una quantità elevata di componenti volatili hanno mostrato lo stesso comportamento. Al contrario le mescole con un residuo maggiore hanno dato risultati migliori in termini di degradazione. Quindi il responsabile primario del problema è sicuramente il sistema di plastificanti utilizzati, e la quantità immessa nella ricetta. A questa è collegata la quantità di cariche bianche presenti, più questa è elevata, minore sarà la tendenza alla migrazione superficiale e quindi al cambiamento di colorazione della guarnizione.

Questo è stato dimostrato soprattutto nella sezione delle misurazioni degli angoli di contatto. Dal confronto dei risultati, uniti a quelli ottenuti con le TGA, è stato trovato che, nelle mescole con un quantitativo di cariche bianche minore, rapportato alla quantità di oli, il valore dell'angolo di contatto è variato notevolmente dopo l'invecchiamento. Il tutto tradotto in una diminuzione della bagnabilità della superficie.

Perciò si può concludere dicendo che, il cambiamento di colorazione e di affioramenti superficiali sono dovuti alla mutazione del sistema di plastificanti utilizzati nella ricetta. L'entità di tale degrado dipende strettamente con il valore quantitativo di cariche bianche

utilizzate, le quali esercitano un ruolo di barriera tal migrazione. Connesso a questo si consideri che non avendo informazioni sulla tipologia degli oli è probabile che tale degrado sia dovuto anche alla qualità di plastificanti impiegati dalle aziende produttrici.

In conclusione, con questo elaborato si è dimostrato come il comportamento di determinati componenti al fenomeno dell'esposizione alla luce, possa essere variabile in funzione della composizione delle diverse mescole. Per le applicazioni future, questo studio ha sicuramente fornito uno strumento utile nelle mani del gruppo FCA, al fine di dettare le linee guida al fornitore, per la giusta formulazione e ricetta delle mescole. Questo al fine di evitare o comunque limitare il degrado delle guarnizioni sotto esposizione solare.

Bibliografia

- [1] H. J. Heller, H. R. Blattmann, 2009, *Some aspects of stabilization of polymers against light*.
- [2] Graziano Brociani, CRF, *Esiti invecchiamento agli agenti atmosferici secondo SAE J2527*.
- [3] Q-Lab corporation, technical bulletin LU-0822,2011 *Sunlight, Weathering & Light Stability Testing*.
- [4] Q-Lab corporation, technical bulletin LX-5020,2009 *Q-SUN & Rotating Xenon Testers Compared*.
- [5] F.Casa, CNR, (CERISIE), *Caratteristiche e proprietà peculiari degli elastomeri e degli ingredienti impiegati nella ricettazione delle mescolanze*.
- [6] B. Mirabelli, CNR, (CERISIE), *Ricettazioni, sistemi di lavorazione e di vulcanizzazione delle mescolanze*.
- [7] ExxonMobil, 2016, *Vistalontm, Ethylene Propylene Terpolymer Rubber*.
- [8] ARLANXEO, 2013, *Keltan 6951 product data sheet*.
- [9] Perkin-Elmer, *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*.
- [10] Gruppo TintoMeter , *Comprensione all'espressione del colore*.
- [11] Hunter Lab 2012, *Measuring Color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L*a*b*- AN-1005b*.
- [12] Berg John C., 2010. *An introduction to Interfaces and Colloids: The Bridge to Nanoscience. 1st ed.*, World Scientific Publishing: Hackensack, NJ.
- [13] Q-Lab corporation, technical bulletin LX-5030, *Automotive Xenon Arc Test Methods: A Correlation Study*.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il mio relatore il Prof. Marco Sangermano, che mi ha assistito al meglio nella realizzazione di quest'elaborato. Ringrazio tutti i ragazzi del CRF, e in particolare Graziano Brocchi, mio tutor aziendale, senza il quale non sarei riuscito a portare avanti e completare questo lavoro.

Ringrazio tutti coloro che mi hanno supportato e sopportato in questi anni di vita politecnica. Alla mia famiglia va il ringraziamento più grande, agli amici, alle donne e al vino.