

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale**

**in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Valutazione del comportamento di siliconi innovativi  
all'invecchiamento in fluidi di impiego per il vano motore**



**Relatore**

Prof. Luca Goglio

**Corelatore**

Ing. Fiorenza Di Sciullo

**Candidata**

Flavia Dimilito

Ottobre 2018



# Indice

<b>1. Introduzione</b>	1
1.1 Adesivi e sigillanti	1
1.2 Incollaggi nell'automobile	6
1.3 I sigillanti	7
1.4 I Siliconi	9
1.5 Reazione di polimerizzazione degli elastomeri di silicone vulcanizzati a temperatura ambiente (RTV)	12
1.6 Scopo della tesi	15
<b>2. Prove sperimentali</b>	17
2.1 Prodotto provato	17
2.1.1 Siliconi monocomponenti	17
2.1.1.1 ThreeBond 1207B	17
2.1.1.2 ThreeBond 1227E	18
2.1.2 Siliconi bicomponenti	19
2.1.2.1 LOCTITE® SI 5607™	19
2.1.2.2 LOCTITE® SI 5615™	20
2.1.2.3 LOCTITE® SI 5622™	21
2.2 Preparazione dei campioni	21
2.3 Prove di trazione	23
2.4 Prove di durezza	24
2.4.1 Durometri IRHD ( <i>International Rubber Hardness Degree</i> )	26
2.4.2 Durometro Shore	26
2.5 Prove densimetriche	27
<b>3. Risultati</b>	29
3.1 Misura del coefficiente di diffusione	29
3.2 Proprietà meccaniche	31
3.1.1 Misura del modulo elastico in funzione del tempo di polimerizzazione	32
3.2.2 Misura del modulo elastico in funzione del tempo di immersione in olio	35
3.2.2.1 Sigillante monocomponente 1207B	35
3.2.2.2 Sigillante monocomponente 1227E	38
3.2.2.3 Sigillante bicomponente SI5607	41
3.2.2.4 Sigillante bicomponente SI5615	44

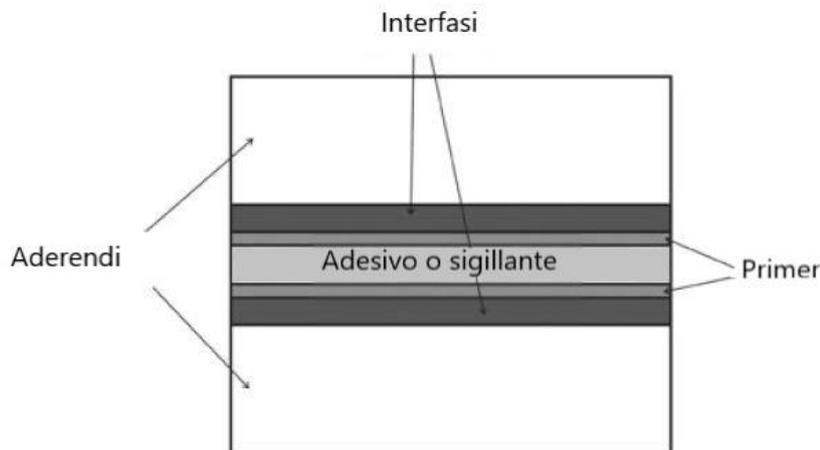
3.2.2.5 Sigillante bicomponente SI5622 .....	46
3.2.3 Forza e allungamento a rottura.....	47
3.2.3.1 Sigillanti monocomponenti.....	48
3.2.3.2 Sigillanti bicomponenti.....	55
3.2.4 Misure di durezza .....	61
3.2.4.1 Sigillanti monocomponenti.....	61
3.2.4.2 Sigillanti bicomponenti.....	68
<b>4. Conclusioni .....</b>	<b>81</b>
<b>Lista dei simboli .....</b>	<b>85</b>

## **Appendice**

# 1. Introduzione

## 1.1 Adesivi e sigillanti

Gli adesivi sono sostanze chimiche utilizzate per unire fra loro sostanze identiche o differenti attraverso un legame chimico o fisico. I materiali che devono essere uniti prendono il nome di substrati, invece dopo l'unione il termine generalmente utilizzato è aderenti. La regione fra l'adesivo e/o il sigillante e gli aderenti è chiamata interfase e ha delle proprietà chimiche e fisiche differenti sia delle proprietà degli aderenti sia delle proprietà del *bulk* dell'adesivo. La natura dell'interfaccia è un fattore critico nella determinazione delle proprietà meccaniche del giunto. Un primer è invece una sostanza che talvolta è applicata ai substrati per migliorare o promuovere l'adesione oppure ancora per proteggere le superfici rispetto all'applicazione del sigillante o dell'adesivo.



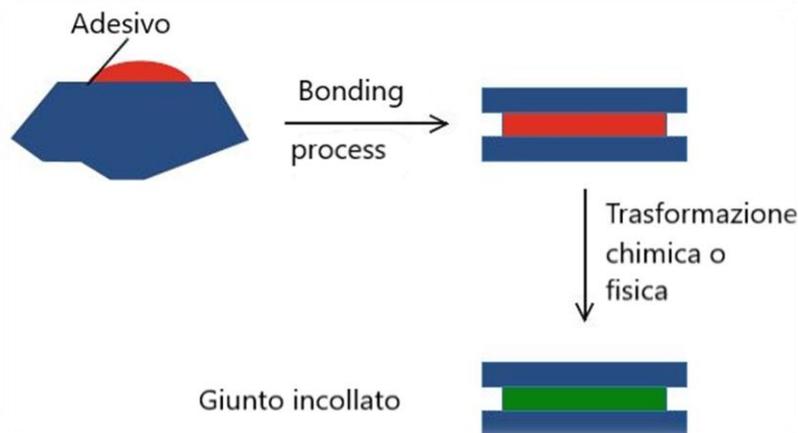
**Figura 1.1**-Giunto con adesivo (tratta da Handbook of adhesion technology,introduction con modifiche);

Nella formazione di un giunto incollato possiamo distinguere diverse fasi: inizialmente l'adesivo deve comportarsi come un liquido così da diffondere facilmente e bagnare gli aderenti creando un contatto molecolare fra le superfici da incollare e l'adesivo, successivamente l'adesivo liquido deve diventare duro, in genere questo avviene con la polimerizzazione, al fine di supportare i carichi; durante la polimerizzazione l'adesivo in forma di monomero diventa un polimero ad alto peso molecolare. In questi termini un giunto è visto come un solido, ma non come un qualsiasi solido, ad esempio i solidi cristallini non sono adatti perché l'adesivo deve conferire un minimo di flessibilità al giunto. In entrambe queste fasi sono predominanti dei fenomeni: nella prima fase fenomeni di adesione, risultato delle forze intermolecolari che si originano in seguito all'attrazione fra sostanze diverse, nella seconda fase fenomeni di coesione che invece coinvolgono forze intermolecolari fra sostanze dello stesso tipo.

Poiché devono soddisfare queste due diverse esigenze gli adesivi o i sigillanti in genere sono polimeri sia lineari che tridimensionali, quindi reticolati o vulcanizzati ed è in base alla modalità con cui avviene

il passaggio dal comportamento fluido al comportamento solido che possiamo effettuare una prima classificazione:

- Adesivi in cui il polimero è preesistente: possiamo distinguere ancora gli adesivi di questo gruppo in base al processo fisico con il quale il polimero viene riportato allo stato solido. Gli adesivi appartenenti a questa classe vengono indicati con la sigla AIPPs (*Adhesives Implemented via a Physical Process*);
- Adesivi dove il polimero si forma durante il processo reattivo, sono adesivi implementati da un processo chimico e possiamo distinguerli in base al processo in cui si formano i *cross-link* fra le catene polimeriche principali. Gli adesivi appartenenti a questa classe vengono indicati con la sigla AICPs (*Adhesives Implemented via a Chemical Process*);



**Figura 1.2**-Processo attraverso il quale l'adesivo da liquido diventa solido (tratta da Handbook of adhesion technology, adhesive families, con modifiche);

- Adesivi in cui non è richiesto alcun processo chimico o fisico per dare origine al polimero, ma la sola azione della pressione. Gli adesivi appartenenti a questo gruppo vengono indicati con la sigla PSA (*Pressure Sensitive Adhesives*).

Fra gli adesivi che polimerizzano in seguito ad un processo fisico distinguiamo:

- *Hot Melt* adesivi applicati ad alta temperatura in cui la polimerizzazione avviene per effetto del calore, la minima temperatura di indurimento è di circa 100°C e il tempo di indurimento sarà funzione della temperatura, chiaramente maggiore è la temperatura, minore sarà il tempo necessario per la polimerizzazione;
- Adesivi a solvente e in dispersione in cui il materiale è disperso in un solvente o in acqua e la polimerizzazione avviene una volta che il solvente o l'acqua evapora;
- Plastisol: adesivi a base polivinilcloruro.

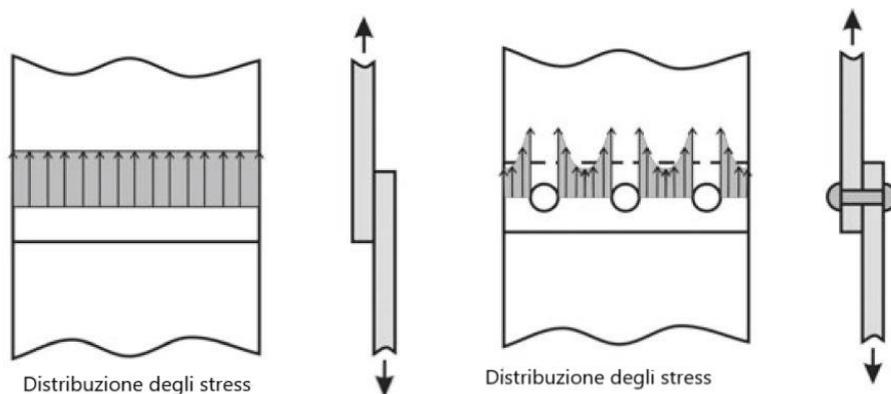
Invece fra gli adesivi che polimerizzano in seguito ad un processo chimico distinguiamo:

- Adesivi che polimerizzano per effetto della luce ultravioletta, il tempo di polimerizzazione di questi adesivi è funzione dell'intensità e della lunghezza d'onda della luce UV. I foto-iniziatori presenti all'interno della struttura dell'adesivo, sotto l'azione della luce, danno origine a radicali che avviano la reazione di polimerizzazione;

- Adesivi che polimerizzano per effetto di una reazione anionica (adesivi cianoacrilati) a contatto con superfici leggermente alcaline. All'interno dell'adesivo è presente uno stabilizzatore acido che impedisce alle molecole di reagire, è necessaria la poca umidità presente nell'aria e sulla superficie da incollare a neutralizzare lo stabilizzatore e dare origine alla reazione di polimerizzazione;
- Adesivi che polimerizzano a temperatura ambiente e in mancanza di ossigeno (adesivi anaerobici), la reazione di indurimento ha luogo quando sottratto l'ossigeno si formano dei radicali liberi che danno inizio alla reazione solo in presenza di ioni metallici reattivi, infatti oltre all'assenza di ossigeno è necessaria la presenza di un metallo attivo. Questi adesivi sono molto utili per riempire spazi molto piccoli;
- Adesivi/sigillanti che polimerizzano per effetto dell'umidità dell'aria. A questo gruppo appartengono due famiglie di adesivi: i siliconi che vulcanizzano a temperatura ambiente e utilizzano le molecole d'acqua per creare il reticolo; dalla reazione tra le molecole del silicone e le molecole d'acqua si libera un prodotto secondario che dipende dalla natura del sigillante e i poliuretani in cui il processo di polimerizzazione coinvolge le molecole d'acqua e un additivo presente nella struttura del polimero (in genere un gruppo isocianato), a differenza dei siliconi il processo di polimerizzazione non rilascia prodotti secondari. Per entrambi questi adesivi il tempo di polimerizzazione dipende dall'umidità relativa;
- Adesivi vulcanizzati a caldo in cui il processo di reticolazione dipende dalla presenza di un agente vulcanizzante, in genere lo zolfo.

Gli adesivi e i sigillanti sono generalmente progettati per avere differenti proprietà fisiche, anche se spesso si ottengono differenti proprietà a partire dagli stessi materiali polimerici. Gli adesivi hanno in genere alta resistenza alla trazione e al taglio e sono usati per sostituire o rinforzare elementi di fissaggio meccanico, mentre i sigillanti hanno una resistenza inferiore, ma vengono usati per impedire il passaggio di fluidi, vapori, gas e materiali solidi. La principale differenza fra adesivi e sigillanti non sta nelle forze sviluppate nel processo di adesione, ma nella loro differente finalità.

Molte industrie ormai fanno uso di adesivi e sigillanti, molti sono infatti i vantaggi di un giunto con adesivo rispetto a giunti saldati o avvitati. In primo luogo, un giunto con adesivo permette una trasmissione distribuita degli sforzi che consente di avere maggiore rigidità e trasmissione del carico. L'incollaggio è preferibile sia rispetto all'avvitatura che comporta un indebolimento della sezione per via della realizzazione dei fori in cui inserire le viti, sia rispetto alla saldatura che invece vede la presenza di una zona termicamente alterata.



**Figura 1.3**-Immagine a sinistra: distribuzione degli stress in un giunto con adesivo, immagine a destra: distribuzione degli stress in un giunto avvitato (tratta da Handbook of adhesion technology con modifiche);

Ci sono ancora diversi vantaggi nella scelta di un giunto con adesivo: l'inserimento di un adesivo permette di compensare la differente dilatazione termica dei materiali che stiamo incollando, è infatti possibile unire due materiali con differente coefficiente di espansione termica, e ancora essendo un polimero i giunti con adesivo danno un maggiore smorzamento delle vibrazioni. Esiste infine una possibilità di protezione da una forma di corrosione (la corrosione galvanica) che si origina dal contatto fra due materiali che hanno differente potenziale di riduzione.

Tuttavia ci sono comunque degli svantaggi a utilizzare un giunto con adesivo, ad esempio molti adesivi a causa della loro natura polimerica hanno una scarsa resistenza alle temperature estreme o in condizioni in cui sono presenti diversi fluidi, oppure i lunghi di tempi di polimerizzazione che possono portare a grandi svantaggi economici, sicuramente non trascurabili; e infine, è necessaria un'adeguata preparazione delle superfici che devono essere tenute insieme mediante un adesivo, sono infatti richiesti sia trattamenti chimici con solventi sia trattamenti meccanici.

Nella tabella 1.1 vengono riassunti i principali vantaggi e svantaggi di un giunto con adesivo:

**Tabella 1.1-** Principali vantaggi e svantaggi nell'utilizzo di un giunto con adesivo (tratta da *Engineered Materials HandBook*, volume 3, con modifiche):

<b>Vantaggi</b>	<b>Svantaggi</b>
Fornisce una distribuzione più uniforme delle sollecitazioni e un'area di carico maggiore rispetto ai dispositivi di fissaggio meccanici convenzionali	Limitazione sulla temperatura di servizio superiore, in genere 175°C, ma sono disponibili materiali il cui limite superiore di temperatura è pari a 370°C
È possibile giuntare materiali sottili o spessi di qualsiasi forma	Richiede attenta preparazione delle superfici degli aderenti
Unisce qualsiasi combinazione di materiali simili o dissimili	È richiesto un tempo relativamente lungo per il settaggio del giunto con adesivo
Minimizza o previene la corrosione elettrochimica fra materiali differenti	Maschere e infissi sono richiesti per l'assemblaggio
Resiste alla fatica e a carichi ciclici	Sono richiesti il calore o la pressione per il settaggio
Fornisce contorni lisci	Di solito è necessario un rigido controllo del processo
Sigilla le giunture, isola (termicamente ed elettricamente), smorza le vibrazioni	
Spesso più veloce e meno costoso delle giunzioni convenzionali	
Il calore richiesto per il settaggio dell'adesivo è solitamente troppo basso per influenzare la resistenza delle parti meccaniche	
La pulizia post-assemblaggio delle parti non è difficoltosa	

La buona riuscita di un incollaggio dipende anche dalla ricettività della superficie, una misura di questa proprietà può essere espressa in termini di tensione superficiale. La tensione superficiale è legata alla chimica e alla termodinamica del materiale ed è definita come l'energia necessaria ad aumentare di un'unità l'area della superficie di liquido che bagna il solido. I materiali ad alta tensione superficiale sono più ricettivi nei confronti degli adesivi; la tensione superficiale è anche indice della forza di legame

degli atomi che costituiscono il solido, ad esempio materiali ricchi di elettroni liberi (come i metalli ed alcuni polimeri amorfi) hanno alta tensione superficiale e quindi alta ricettività nei confronti degli adesivi, al contrario materiali poveri di elettroni liberi hanno bassa tensione superficiale e scarsa ricettività nei confronti degli adesivi.

La tensione superficiale si può determinare da una misura dell'angolo di contatto secondo l'equazione di Young:

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (1.1)$$

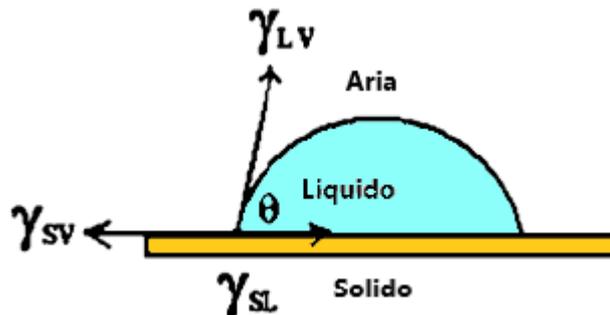


Figura 1.4-Rappresentazione grafica dell'equazione di Young;

In base al valore dell'angolo di contatto distinguiamo differenti condizioni di bagnabilità:

- Se  $0 < \theta < 90^\circ$  siamo in condizioni di bagnatura parziale, il liquido bagna completamente il solido; in particolare quando  $\theta = 0$  la situazione è detta di bagnatura completa e il liquido si espande sulla superficie solida;
- Se  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  siamo in condizioni di assenza di bagnatura, il liquido non bagna il solido.

La tensione superficiale dipende anche dallo stato della superficie, ad esempio la pulizia della stessa può influenzarla. Nei materiali a bassa tensione superficiale dove l'incollaggio è difficile si può ricorrere a pretrattamenti chimici come applicazioni di sostanze promotrici di adesione (primer) o deposizione di strati superficiali (come vernici) che migliorano l'adesione, oppure a pretrattamenti fisici come il plasma o trattamenti specifici con scariche elettriche.

Chiaramente non esiste un adesivo universale e per la buona riuscita dell'incollaggio è anche importante la scelta dell'adesivo o del sigillante che è funzione di diversi parametri. L'adesivo viene scelto in base a:

- materiali da incollare;
- forma del giunto;
- tipologia di superficie ed eventuale presenza di liquido;
- temperature di esercizio;
- tempo aperto, cioè il tempo che intercorre fra l'erogazione dell'adesivo e la chiusura del giunto;
- carichi meccanici che il pezzo da incollare deve sopportare.

## *1.2 Incollaggi nell'automobile*

Visti i vantaggi di un giunto incollato rispetto ad un giunto saldato o avvitato, ormai è difficile trovare un'industria che non utilizzi adesivi o sigillanti. L'industria automobilistica è la seconda industria che consuma il maggiore quantitativo di adesivi e sigillanti dopo l'industria aeronautica; inoltre questo mercato è anche in larga espansione considerando che le automobili si compongono di un gran numero di parti realizzate in plastiche.

Gli incollaggi in una vettura si distinguono in incollaggi di carrozzeria e incollaggi in fase di montaggio di componenti meccanici. Gli incollaggi in carrozzeria e la scelta del particolare adesivo prendono in considerazione in che fase del processo produttivo è il prodotto finito, cioè l'automobile.

Gli incollaggi fra materiali metallici in fase di assemblaggio scocca (lastratura) sono svolti mediante prodotti monocomponenti o bicomponenti, di diversa base chimica, che sfruttano il calore dei forni di verniciatura ( $170 \pm 10$  °C per  $30 \pm 10$  minuti) per polimerizzare. Tutti i prodotti applicati in lastratura devono avere buona adesione sul lubrificante di stampaggio usato sulle lamiere, non essere spostati dall'azione meccanica dei bagni del ciclo di verniciatura, polimerizzare nei forni di cottura vernice, garantire la protezione alla corrosione che la vernice garantisce visto che vengono applicati prima della vernice stessa.

In base alle prestazioni richieste al giunto possono essere applicate diverse tipologie di adesivi, da adesivi strutturali aventi alta resistenza all'urto (materiali di base epossidica), adesivi strutturali non aventi resistenza all'urto (materiali di base epossidica), adesivi semistrutturali (materiali a base di gomma butilica mescolata a resine epossidiche), e infine sigillanti termoespandibili (prodotti a base gomma butilica con modulo elastico fra 0,2 e 4 MPa e allungamento a rottura superiore al 100 %).

Segue la fase di verniciatura dove gli incollaggi coinvolgono superfici metalliche verniciate e un caso tipico consiste nell'incollaggio fra scocca e telaio dei tetti apribili, in cui vengono usati adesivi poliuretanicici per poter compensare le tolleranze di accoppiamento fra le parti. In fase di verniciatura vengono anche applicate le pellicole anti-abrasione, pellicole trasparenti per zone a rischio abrasione che sono destinate all'applicazione sottosmalto altrimenti ingialliscono con la luce del sole. Vengono applicati in fase di verniciatura anche materiali resistenti ad alte temperature e al passaggio di acqua (nastri in poliestere) per chiusura di fori funzionali fino a quel momento utili per operazioni come passaggio pinze e scarico fluidi.

Appartengono ancora alla categoria di incollaggi in carrozzeria le applicazioni su lamiera già verniciata come applicazioni di pellicole ed etichette, spoiler e minigonne, sigle e modanature, applicazioni autoadesive. In questa fase è da tenere in considerazione che la superficie è già verniciata e che quindi è importante la pulizia della stessa. I particolari sono in genere incollati con nastri biadesivi. In fase di montaggio avviene anche l'incollaggio dei vetri ad opera di un adesivo poliuretanicico monocomponente che indurisce per azione con l'umidità dell'aria.

Ci sono anche dei particolari che vengono incollati a cura di fornitori, come paraurti, spoiler, specchietti retrovisori e tessuti.

Invece gli incollaggi in fase di montaggio di componenti meccanici coinvolgono per lo più operazioni di sigillatura per coppe olio, scatole cambio e pompe acqua.

Per la sigillatura di coppe olio e pompe acqua si utilizzano in genere adesivi di tipo siliconico che sono caratterizzati da un'ottima resistenza all'elevata temperatura e una sufficiente resistenza agli olii. Per l'applicazione di adesivi di tipo siliconico è richiesta la pulizia prima dell'incollaggio e l'accortezza di progettare il giunto con facile accesso all'umidità dell'aria. Possono anche essere utilizzati in alternativa poliacrilati che hanno una buona resistenza alle alte temperature paragonabile a quella dei siliconi, ma migliore resistenza agli olii, oppure bloccanti anaerobici.

In genere per giunti ad alto spessore si utilizzano sigillanti di base siliconica e per giunti sottili si utilizzano prodotti o di base acrilica o di reticolazione anaerobica.

Infine, bisogna considerare le applicazioni elettriche ed elettroniche: in genere si utilizzano adesivi a base siliconica per la sigillatura della centralina perché in questo caso all'adesivo non sono richieste prestazioni meccaniche, ma solo il ruolo di barriera ai fluidi e in particolare all'acqua. Possono essere utilizzati in alternativa adesivi *hot melt*.

### 1.3 I sigillanti

La sigillatura è la scienza di evitare perdite. I sigillanti sono materiali a cui sono richieste almeno due diverse prestazioni: il sigillante deve riempire lo spazio che crea una guarnizione e mantenerla sempre in un ambiente operativo e inoltre deve costituire una sorta di barriera al passaggio dei fluidi.

L'utilizzo di un giunto sigillato interessa vari campi, dal settore edile a quello industriale, in particolare modo il settore *automotive*.

Ad un sigillante poi sono richieste altre proprietà che possiamo distinguere in proprietà chimiche e proprietà fisiche; fra le proprietà chimiche la velocità di polimerizzazione e la resistenza chimica.

La velocità di polimerizzazione è una proprietà importante soprattutto in ambito industriale: avere un sigillante con una lenta polimerizzazione significa muovere il giunto ancora in fase di polimerizzazione; se d'altra parte la polimerizzazione è troppo veloce ciò significa non avere alcuna possibilità di movimentazione o di aggiustamento del giunto; rientra in questa analisi anche il tempo in cui la polimerizzazione può dirsi completa. La velocità della reazione di *curing* influisce sull'uso del sigillante.

Da questo punto di vista distinguiamo due tipologie di sigillanti:

- Sigillanti monocomponenti in cui la reazione di polimerizzazione inizia a contatto con l'umidità dell'aria, la reazione inizia dalla superficie esterna e prosegue verso l'interno del materiale, ma una volta che si è formata la prima pelle il proseguimento della polimerizzazione dipende dalle sole molecole d'acqua già presenti nel sigillante e una volta esaurite queste la reazione termina;
- Sigillanti bicomponenti in cui un agente di polimerizzazione viene miscelato alla base del sigillante, la reazione di *curing* inizia già dal contatto fra i due componenti del materiale e termina grazie all'interazione del sigillante con l'umidità dell'aria.

In fase di reticolazione può esserci un restringimento, *cure shrinkage*, che bisogna controllare per evitare che il sigillante si stacchi dai substrati oppure per evitare l'insorgere di tensioni residue nel giunto. Questo fenomeno nei sigillanti che polimerizzano per reazione chimica è tipicamente inferiore al 10%, mentre nei sigillanti a base solvente che polimerizzano in seguito all'evaporazione dello stesso è molto superiore al 10%.

La resistenza del sigillante agli attacchi chimici è una proprietà che determina la vita del giunto. Durante la sua vita un giunto sigillato è sottoposto a temperature estreme, umidità, radiazioni ultraviolette, sostanze chimiche come petroli e combustibili che possono provocare una variazione delle proprietà meccaniche oltre che una variazione dell'aspetto del giunto. Il sigillante può diventare più morbido, o più duro, può infragilirsi o rigonfiarsi.

Fra le proprietà fisiche in un sigillante invece sono importanti la reologia, la permeabilità, la durezza e la capacità termica. La reologia è legata al carattere fluido di un materiale e in base al comportamento reologico distinguiamo sigillanti autolivellanti, che hanno una viscosità talmente bassa da permettere la formazione di una superficie orizzontale attraverso il solo fluire del sigillante, da sigillanti tissotropici.

La permeabilità misura la capacità dei fluidi di attraversare una barriera solida, tutti i sigillanti sono perciò caratterizzati da basse permeabilità essendo il loro compito proprio quello di ostacolare il passaggio di qualsiasi sostanza. Nella scelta di un sigillante perciò la permeabilità non risulta una proprietà discriminante.

La capacità termica è invece una proprietà cruciale nella scelta di un sigillante: sono importanti sia le temperature estreme che un sigillante sperimenta nella sua vita, sia le fluttuazioni di temperatura giornaliere (soprattutto per i giunti esterni).

Il limite superiore di temperatura a cui può resistere un sigillante è importante soprattutto perché al di sopra di tale valore di temperatura il sigillante si ammorbidisce rompendosi (i siliconi hanno un limite superiore di temperatura pari a circa 200 °C); è d'altra parte importante il limite inferiore di temperatura a cui è sottoposto il giunto, la temperatura bassa che questo sperimenta non deve superare la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ : tale temperatura indica il limite oltre il quale un materiale amorfo si comporta come un solido vetroso. Per temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa un sigillante smette di comportarsi come tale e si comporta piuttosto come un adesivo limitando il movimento dei substrati (i siliconi hanno limite inferiore di temperatura pari a circa -65°C).

La proprietà più importante fra le proprietà fisiche è la misura di durezza, la durezza è legata alla chimica del sigillante e infatti variazioni di durezza si riflettono in cambiamenti chimici interni al sigillante, inoltre monitorando la durezza possiamo trarre informazioni sulla vita utile del giunto: ad esempio un ammorbidimento (quindi una diminuzione di durezza) può essere correlato sia alla rottura dei legami chimici sia all'inglobamento di sostanze (generalmente olii) all'interno della struttura del sigillante, d'altra parte l'indurimento è legato ad un aumento dei legami trasversali fra le catene principali dell'elastomero. La durezza è correlata ad un'altra proprietà legata alla movimentazione del giunto: la flessibilità; in questo senso basse durezze sono preferibili nei casi in cui è prevista movimentazione del giunto, anche se un materiale morbido è facilmente soggetto all'abrasione rispetto ad uno con più alta durezza.

Nell'elenco delle proprietà richieste ad un sigillante sono ancora importanti le proprietà meccaniche: la risposta del sigillante ai carichi esterni. Fra le proprietà meccaniche l'allungamento è utile anche nella classificazione: i sigillanti sono caratterizzati da elevati allungamenti che combinati con bassi moduli elastici permettono una buona movimentazione dei substrati. Rispetto agli adesivi, le cui finalità sono differenti, i sigillanti sono caratterizzati da un modulo elastico di uno o due ordini di grandezza inferiore e da allungamenti da due a dieci volte maggiori.

Ci sono molti modi per caratterizzare un sigillante, in base alla stabilità alle condizioni estreme di temperatura, o in base alla resistenza agli attacchi chimici, o in base alla loro abilità nel permettere movimenti, relativamente a quest'ultimo aspetto distinguiamo:

- Sigillanti a basse prestazioni: sono molto economici e permettono piccoli movimenti da 0 a 5%;
- Sigillanti a medie prestazioni: hanno un prezzo medio e permettono capacità di movimento del giunto dal 5 al 12%;
- Sigillanti ad alte prestazioni: sono elastomeri prevalentemente e permettono una capacità di movimentazione del giunto superiore al 12,5%, alcuni possono arrivare fino al 25%.

Inoltre, il modulo elastico è indice delle condizioni ambientali e chimiche a cui è sottoposto un giunto con sigillante. Il valore del modulo elastico indica una misura dello stress in relazione allo sforzo applicato, è in relazione alle prestazioni richieste al sigillante, il quale deve avere basso modulo di Young se ha un compito di solo sigillante per permettere la movimentazione dei pezzi senza indurre la formazione di tensioni residue nel giunto. Il modulo elastico è funzione della forza di legame fra le catene, pertanto indice delle condizioni chimiche e ambientali a cui è sottoposto un sigillante: infatti una

reazione di *curing* aggiuntiva determina un aumento del modulo elastico con conseguente limitazione nel movimento permesso ai substrati, invece le esposizioni chimiche determinano una diminuzione del modulo elastico legata ad un attacco da parte di un agente chimico che rompe le catene polimeriche.

Anche se il primo ruolo di un sigillante è quello di impedire il passaggio di un fluido è importante anche l'adesione, la perdita di adesione implica che il fluido può inserirsi fra sigillante e substrato comportando eventuale degradazione del substrato.

La superficie dei substrati deve essere accuratamente preparata per garantire che la forza di adesione superi quella di coesione: esistono delle sostanze, promotori di adesione, che presentano affinità sia con il substrato sia con il sigillante; il ruolo di queste sostanze, oltre a quello di migliorare l'adesione fra substrato e sigillante, è anche quello di inibire la corrosione del substrato e velocizzare la reazione di polimerizzazione.

Ancora è da tenere in considerazione per il *design* di un giunto sigillato per alcune applicazioni (ad esempio nelle applicazioni elettriche ed elettroniche) l'isolamento termico piuttosto che la conduttività.

Molti materiali sono stati usati nel corso degli anni come sigillanti, e in particolare i siliconi hanno mostrato un interesse crescente date le loro proprietà eccezionali e il loro costo sul mercato. In particolare, l'industria automobilistica è la seconda industria, dopo il settore aeronautico, che consuma il maggiore quantitativo di sigillanti.

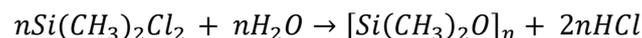
## 1.4 I Siliconi

Con il termine siliconi vengono indicati i materiali polimerici che contengono legami Si-O sulla catena principale e in principio vennero così chiamati perché si pensava avessero proprietà molto simili a quelle dei chetoni. Tuttavia, esiste una sostanziale differenza fra la struttura dei silico-chetoni e quella dei chetoni: l'ossigeno dei chetoni è legato ad un solo atomo di carbonio, la stessa cosa non avviene per i siliconi, in cui l'atomo di ossigeno forma un ponte fra due atomi di silicio differenti. In un certo senso il termine silicone è un nome improprio con cui oggi si indicano non soltanto i polimeri che hanno un grande numero di legami Si-O, ma tutti i polimeri contenenti silicio.

Il silicone fu sintetizzato nel 1907 da Frederick Kipping, ma la transizione dall'interesse chimico all'interesse industriale arrivò molto tardi e lentamente negli anni fra il 1930 e il 1940.

Il polimero siliconico più comune è il polidimetilsilossano (PDMS) che si ottiene dalla polimerizzazione dei silossani.

Per reazione diretta fra silicio e cloruro di metile si ottiene il dimetilclorosilano più altri prodotti e per successiva idrolizzazione del dimetilclorosilano si ottengono silossani lineari o ciclici:

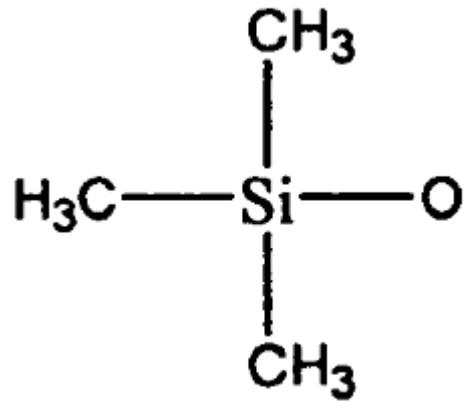


Fra le diverse tipologie di sigillanti i siliconi sono i più performanti grazie alle loro proprietà: ad esempio la loro grande capacità di resistere al calore, la loro resistenza agli attacchi chimici e agli agenti atmosferici, la loro relativamente rapida polimerizzazione. Le loro eccellenti proprietà comportano un costo maggiore del prodotto sul mercato, rispetto agli altri sigillanti. Vengono in genere utilizzati per applicazioni che richiedono buone prestazioni ad alta temperatura.

I siliconi possono presentarsi come:

- Fluidi siliconici;
- Elastomeri di silicone;
- Resine siliconiche.

Le proprietà dei fluidi siliconici possono essere messe in relazione alla loro struttura chimica:



**Figura 1.4.1-**Struttura chimica dei fluidi siliconici;

I gruppi metilici vibrano attorno all'asse del legame Si-C, a causa di questo movimento gli atomi di idrogeno occupano più volume e quindi più spazio, le forze intermolecolari sono inversamente proporzionali alla sesta potenza della distanza e quindi nei fluidi siliconici le forze intermolecolari sono più ridotte che negli altri liquidi idrocarburici. Forze intermolecolari ridotte implicano una bassa temperatura di ebollizione e una bassa viscosità. La viscosità di questi fluidi non varia al variare della temperatura e questo è anche legato alla chimica della struttura, i gruppi (CH<sub>3</sub>)Si possono muoversi rispetto al legame Si-O e questo permette alle catene di avvolgersi e svolgersi, al contrario delle catene idrocarburiche che richiedono calore per svolgersi e per questo la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura. I fluidi siliconici sono ancora caratterizzati dalla stabilità alle alte temperature, hanno buone proprietà lubrificanti e proprietà di idrorepellenza.

Gli elastomeri di silicone sono invece caratterizzati da molecole sotto forma di catene molto lunghe in una prima fase lineari e poi dopo la vulcanizzazione le catene si uniscono fra loro per mezzo di legami chimici, le catene avvolte in spirali possono così stirarsi notevolmente. Gli elastomeri di silicone sono caratterizzati da una buona resistenza alla trazione data dalla flessibilità delle catene che sotto l'applicazione di un carico si deformano allungandosi piuttosto che rompendosi. La resistenza di tali elastomeri può essere migliorata aggiungendo al sistema piccolissime particelle solide chiamate cariche o agenti rinforzanti: esse aumentano il lavoro necessario per muovere le catene e quindi la resistenza meccanica della gomma. La presenza della carica può aumentare di 40 volte la resistenza meccanica di una gomma di silicone. Prima della vulcanizzazione è importante che il polimero abbia un elevato peso molecolare e sia sostanzialmente lineare, in questo modo tutti i legami che si introducono sono utili. L'importanza di questi fattori è legata ad irregolarità presenti nella gomma: è stato dimostrato che le estremità della catena non contribuiscono ad aumentare la resistenza strutturale della gomma e quindi nel processo di vulcanizzazione occorre diminuire le estremità di catena.

Alcuni elastomeri vulcanizzano a temperatura ambiente, vengono chiamati RTV (*Room Temperature Vulcanizing*) e polimerizzano in un periodo variabile da alcuni minuti a poche ore. Sono più teneri e deboli della gomma vulcanizzata a caldo ma hanno allungamenti anche del 200 %. Hanno anche buone proprietà di resistenza al calore e agli olii lubrificanti.

L'agente vulcanizzante è l'umidità dell'aria, un agente atmosferico che induce la formazione di *cross-link* fra le catene principali. Esiste una distinzione fra siliconi monocomponenti in cui la vulcanizzazione avviene esclusivamente grazie all'umidità dell'aria che agisce sui gruppi idrolizzabili dell'oligomero e siliconi bicomponenti.

L'idrolisi comporta il rilascio di sottoprodotti, la disidratazione spontanea dei gruppi di silanolo provoca la reticolazione e la rigenerazione delle molecole d'acqua.

L'umidità dell'aria interviene molto meno nella reticolazione dei siliconi bicomponenti che piuttosto dipende dalla presenza di un sito insaturo che agisce come catalizzatore, l'indurimento infatti avviene per miscelazione dei due componenti e l'umidità dell'aria finalizza il processo di polimerizzazione.

Ancora le resine siliconiche hanno proprietà molto simili alle gomme siliconiche ma sono più rigide dato il maggior numero di legami trasversali che si formano fra le catene principali. Hanno buona resistenza al calore e all'ossidazione, e sono caratterizzate da una scarsa variazione delle proprietà al variare delle temperature. Esistono sia in forma non condensata o semi-condensata, ma nella quasi totalità dei casi non vengono mai vendute in forma non completamente condensata, l'acqua viene eliminata per mezzo dell'azione del calore o della presenza di un particolare di catalizzatore. Data la grande varietà delle applicazioni occorre produrre una grande numero di resine in diverse forme condensate. Le proprietà delle resine dipendono dal grado di condensazione e quindi dal quantitativo di acqua, dato che la reazione di condensazione coinvolge l'eliminazione di molecole d'acqua. Anche la resistenza meccanica delle resine può essere aumentata aggiungendo come cariche delle fibre di vetro con la giusta orientazione.

Caratteristica principale delle resine è la loro stabilità al calore, sono più o meno idrorepellenti e hanno buona resistenza agli olii e all'umidità, agli agenti corrosivi e per questo vengono impiegate nelle applicazioni meccaniche ed elettriche.

Le resine siliconiche e le gomme siliconiche sono buoni isolanti.

Ci sono poi altre classi di siliconi come i grassi di silicone che si ottengono mescolando i fluidi siliconici con agenti rinforzanti e sono caratterizzati da una buona resistenza al calore e all'ossidazione e gli agenti antischiuma il cui prezzo è superiore a quello degli antischiuma non siliconici, ma questo fatto può essere compensato dal quantitativo che se ne utilizza; vengono usati in tutte le applicazioni dove si vuole introdurre una quantità minima di sostanza estranea.

Le applicazioni delle gomme siliconiche sono molteplici, dall'industria aeronautica agli elettrodomestici; nelle applicazioni del settore aeronautico vengono utilizzate le gomme siliconiche per proteggere la superficie in alluminio dell'aereo dall'aria ad alta temperatura, dalle fiamme e dalla penetrazione da parte dei carburanti e degli olii e per fornire un buon isolamento termico. Vengono ancora utilizzate per rivestire i condotti di gomma ed è in gomma siliconica la tubazione di alimentazione al pilota. L'industria aeronautica è la maggiore consumatrice di gomma siliconica, a cui segue l'industria automobilistica: nei motori moderni a causa dei loro elevati rapporti di compressione e a causa delle alte temperature che si raggiungono le guarnizioni dei basamenti sono realizzati in gomma di silicone. Ci sono poi altri settori che vedono l'impiego della gomma siliconica come applicazioni nel settore degli elettrodomestici ad esempio le guarnizioni dei forni e delle lavatrici perché comportano una buona resistenza al calore e all'umidità dell'aria oltre che una buona distribuzione del calore; vengono usate per il rivestimento di fili e cavi che trasportano la corrente elettrica avendo buone proprietà di isolamento e ancora nel campo alimentare perché sono inerti, inodori e insapore. Vengono invece utilizzate le resine siliconiche al posto delle gomme siliconiche in tutte quelle applicazioni in cui è richiesta una maggiore rigidità.

Le applicazioni dei fluidi siliconici sono sia elettriche che meccaniche: vengono raramente utilizzati come fluidi dielettrici dato che i fluidi dielettrici organici hanno buone proprietà e un basso costo, sono piuttosto usati come fluidi lubrificanti e idraulici, agenti antischiuma e fluidi idrorepellenti. Si trae molto vantaggio nell'utilizzo di tali fluidi per le operazioni di lucidatura con l'ottenimento di una superficie più lucida resistente alle macchie.

### 1.5 Reazione di polimerizzazione degli elastomeri di silicone vulcanizzati a temperatura ambiente (RTV)

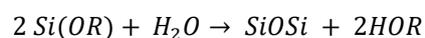
Il processo attraverso cui una gomma siliconica passa dallo stato liquido pastoso o viscoso a quello solido ed elastico è detto vulcanizzazione ed in base al tipo di vulcanizzazione distinguiamo:

- Le gomme che vulcanizzano ad alta temperatura (HTV) per le quali il processo di vulcanizzazione avviene a temperature comprese fra i 150 e i 300°C;
- Le gomme che vulcanizzano a temperatura ambiente (RTV) e possono essere monocomponenti e reticolano grazie all'umidità dell'aria oppure bicomponenti e reticolano per reazione fra i due componenti.

Tutti i sigillanti analizzati in questo lavoro vulcanizzano a temperatura ambiente: in particolare le gomme siliconiche monocomponente (RTV-1) sono mescole pronte per la reticolazione in forma liquida o in forma di fluido viscoso in grado di reagire con l'umidità atmosferica per formare un solido gommoso; invece i prodotti bicomponenti (RTV-2) possono vulcanizzare attraverso reazioni di poliaddizione o di policondensazione fra i due composti.

Le proprietà adesive e meccaniche di un silicone raggiungono un valore di equilibrio man mano che il processo di reticolazione attraverso l'azione dell'umidità dell'aria procede. La chimica dei sigillanti vulcanizzati a temperatura ambiente (RTV-1) dipende dalla disponibilità dell'umidità atmosferica a diffondersi e a dare vita alla reazione di idrolisi, il materiale così partendo da catene lineari forma *cross-link* dando origine ad una struttura tridimensionale. Il processo di reticolazione di un silicone è tuttavia un processo molto lento che avanza dalla superficie esterna del materiale verso l'interno.

È richiesta una molecola di acqua per ogni due molecole di ossigeno contenute in un alcossilano e la reazione per produrre una rete Si-O-Si può essere ipotizzata come segue:



dove con OR si indica un gruppo organico funzionale (come alcossilico, acetoneico) e il gruppo ossidrilico (OH) è collegato ad una catena alchilica.

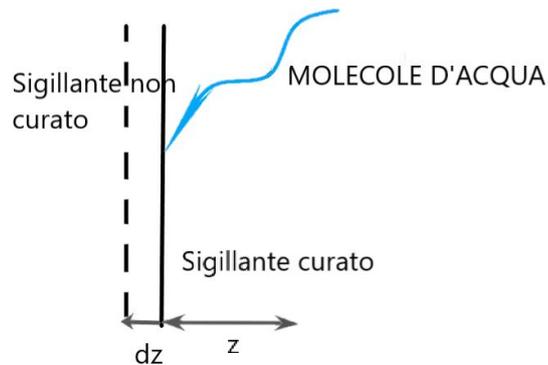
Il modello ipotizzato per il calcolo della profondità che raggiunge il processo di polimerizzazione unidirezionale va sotto il nome di *Comyn permeation model* e correla la profondità  $z$  raggiunta alla tensione di vapore  $p$  dell'acqua nell'atmosfera, alla permeabilità  $P$  del materiale attraverso lo strato indurito, al volume equivalente di materiale  $V$  che reagisce con una mole di acqua e al tempo  $t$ . Questo modello si basa su alcune assunzioni:

- Il processo di polimerizzazione è appunto unidirezionale;
- La reazione di *cross-link* è molto più veloce della velocità di diffusione dell'umidità dell'aria, ipotesi confermata dal fatto che i sigillanti formano rapidamente una pelle indurita, ma ci vuole molto più tempo perché il processo sia completo;
- Lo strato indurito forma una specie di barriera al sigillante non polimerizzato ma qualsiasi molecola d'acqua riesce a superare la barriera, o comunque è già all'interno del materiale reagisce rapidamente.

Possiamo schematizzare il meccanismo di reazione in tre processi elementari:

- Adsorbimento delle molecole d'acqua sulla superficie del sigillante;
- Diffusione delle stesse molecole d'acqua attraverso il sigillante;
- Reazione di reticolazione.

Il *rate determining step* (rds), quindi quello caratterizzato dalla velocità di reazione inferiore è la diffusione delle molecole di acqua all'interno del sigillante.



**Figura 1.5**-Modello di diffusione delle molecole d'acqua all'interno del sigillante;

Conoscendo il numero di molecole che permeano in un'area unitaria:

$$\frac{dn}{dt} = P \cdot \frac{p}{z} \quad (1.2)$$

E conoscendo il volume di sigillante curato:

$$V = \frac{dz}{dn} \quad (1.3)$$

E sostituendo (2) in (1) possiamo conoscere la profondità  $z$  di sigillante polimerizzato in funzione dei parametri sopra citati:

$$z = (2VPpt)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

La pressione di vapore da cui dipende la profondità di cura è a sua volta funzione dell'umidità relativa e della pressione di saturazione, ad una specifica temperatura secondo l'espressione:

$$\% RH = \frac{p}{p_0(T)} \cdot 100 \quad (1.5)$$

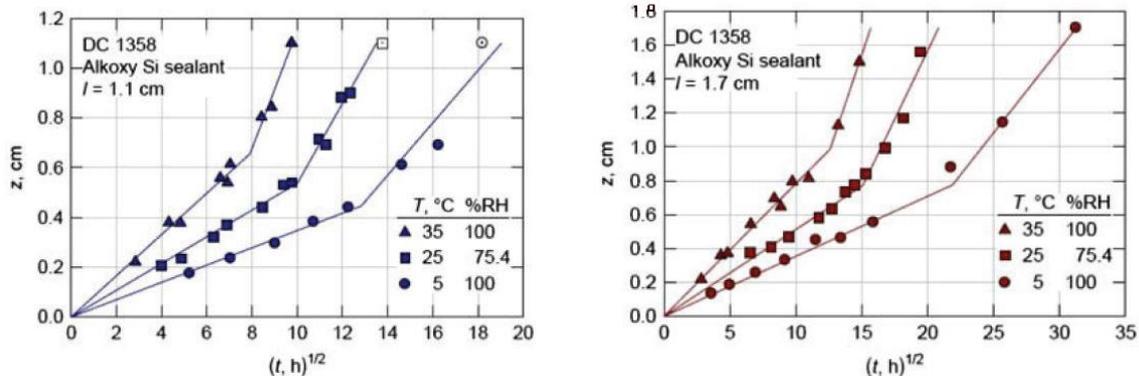
La velocità di polimerizzazione dipende dalla pressione di vapore d'acqua che però è funzione di altri due parametri, quindi per controllare la velocità di cura possiamo manipolare l'umidità relativa e la temperatura, da cui dipende la pressione di saturazione.

Ancora il coefficiente di permeabilità è funzione di altri due parametri, che sono il coefficiente di diffusione e la solubilità del vapore d'acqua nello strato curato secondo l'espressione:

$$P = D \cdot S \quad (1.6)$$

In conclusione, all'interno del processo di polimerizzazione sono coinvolte diverse variabili perciò non è facile controllarlo.

La profondità  $z$  in funzione della radice del tempo è una retta e la pendenza di questa retta è funzione della temperatura e dell'umidità dell'aria relativa fino ad un determinato valore di tempo oltre il quale la pendenza della retta aumenta. Il processo di polimerizzazione infatti può essere distinto in due fasi e l'apparente secondo stadio può essere correlato alla totale scomparsa degli alcossisilani Si(OR) dallo strato non curato. Il tempo al quale la pendenza della retta aumenta è una funzione della temperatura e dello spessore dello strato iniziale di sigillante.



**Figura 1.6**-Profondità di cura  $z$  in funzione della radice quadrata del tempo per un sigillante a base alcossilica (Dow Corning 1358), a sinistra per uno spessore di sigillante  $l=1,1$  cm e a destra per uno spessore di  $l=1,7$  cm (tratta da François de Buyl,2013, con modifiche);

Per tenere in considerazione questo aspetto, l'espressione della profondità  $z$  unidirezionale del sigillante può essere modificata come segue:

$$z = [2V_0 P p(t - t_0)] \tag{1.7}$$

dove  $V_0$  è una funzione del tempo caratteristico  $t_0$ , ed è uguale a  $V$  quanto  $t_0=0$ .

I prodotti bicomponenti (RTV-2) possono dare origine ad un prodotto elastico attraverso reazioni di policondensazione dove i gruppi terminali -OH nelle catene vengono fatti condensare grazie all'aggiunta di catalizzatori a base stagno con conseguente produzione di sottoprodotti e processo di reticolazione più lento e non influenzato dalla temperatura. La vulcanizzazione invece attraverso la poliaddizione avviene a temperatura ambiente grazie all'aggiunta di catalizzatori a base platino. Questo tipo di vulcanizzazione avviene senza rilascio di sottoprodotti ed è una reazione che può essere favorita dall'aumento di temperatura, ma può essere inibita dalla presenza di impurezze presenti talvolta sulle superfici.

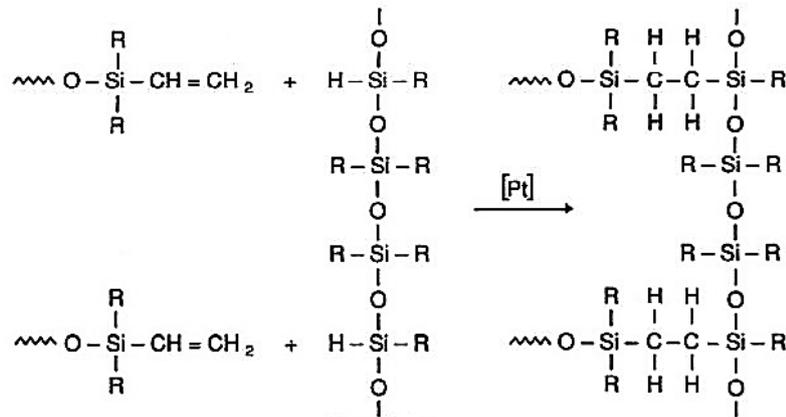


Figura 1.7- Schema di una generica reazione di reticolazione per poliaddizione

## 1.6 Scopo della tesi

Scopo del presente lavoro è quello di caratterizzare dal punto di vista meccanico e chimico differenti tipologie di silicone al fine di individuare non soltanto quello con le migliori prestazioni, ma anche quello che presenta un minore tempo di polimerizzazione, così da ottimizzare la produzione. La principale differenza fra i siliconi provati in questo contesto risiede nella modalità di *curing*, distinguiamo infatti i siliconi bicomponenti dai siliconi monocomponenti.

I siliconi monocomponenti sono quelli in larga parte utilizzati fino a questo momento dall'industria dell'autoveicolo e la reazione di polimerizzazione è catalizzata dall'umidità dell'aria a temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ ), la polimerizzazione completa richiede sette giorni e la realizzazione di un giunto in cui sia facile l'accesso all'umidità dell'aria; nasce perciò l'esigenza di caratterizzare nuovi prodotti, sia per ottimizzare la produzione, riducendo i tempi di polimerizzazione, sia per realizzare giunti di diversa geometria (ad esempio anelli concentrici). I sigillanti bicomponenti presentano il catalizzatore della polimerizzazione all'interno di uno dei due componenti, perciò la reazione di *curing* avviene già in fase di miscelazione, rendendo inferiori i tempi richiesti per la polimerizzazione. D'altra parte, l'utilizzo di un materiale bicomponente comporta delle problematiche che saranno più avanti discusse.

Vengono caratterizzati i prodotti forniti da due diverse aziende produttrici di sigillanti con due obiettivi diversi:

- I sigillanti 1207B e 1227E (di ThreeBond) al fine di sostituire il secondo al primo nella sigillatura dei motori per una proposta di riduzione costi.
- I sigillanti SI-5615, SI-5622, SI-5610 (di Loctite, marchio Henkel) tutti bicomponenti al fine di caratterizzarli per un'eventuale sostituzione di questi al sigillante monocomponente attualmente usato.

I test eseguiti per la caratterizzazione vedono la realizzazione di provini standard che non hanno una controparte meccanica nell'assemblaggio ma vengono utilizzati per la loro semplicità e il basso costo. I diversi provini sono ottenuti fustellando delle lastre di materiale silconico realizzate manualmente, poi soggetti a due diverse tipologie di invecchiamento con due differenti olii: un olio motore più utilizzato nelle auto a benzina e un olio motore che invece trova largo impiego nelle auto diesel in due differenti condizioni di temperatura: a temperatura ambiente e a temperatura pari a quella media rispetto alle temperature di esercizio ( $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ ). Nelle diverse prove è stato variato sia il tempo di immersione in

olio (da 24 a 168 ore) sia il tempo di polimerizzazione del silicone (da poche ore per i materiali bicomponenti a qualche giorno per i materiali monocomponenti) al fine di presentare sia una proposta di riduzione costi, sia una proposta di riduzione tempi di prova.

I provini poi sono stati sottoposti a prove meccaniche di trazione per valutare il cambiamento delle proprietà meccaniche nelle diverse condizioni e la resistenza chimica ai vari olii e alle varie temperature; si è valutato infatti in funzione del tempo di immersione in olio l'andamento della forza massima registrata dal dinamometro, l'allungamento a rottura (confrontandolo con le condizioni a nuovo) e la variazione di entrambe le caratteristiche meccaniche in funzione del tempo di polimerizzazione. Sono state inoltre eseguite delle misure di durezza al fine di valutare la degradazione che il materiale ha subito in seguito ai diversi invecchiamenti; le prove sono state realizzate con l'utilizzo di due differenti scale: SHORE A e MICRO-IRHD. Anche i valori di durezza sono stati analizzati dapprima a nuovo e poi in seguito ai diversi invecchiamenti, presentando i risultati sia in funzione del diverso tempo di polimerizzazione, sia in funzione del diverso tempo di immersione in olio. Le misure di durezza sono state eseguite perché presentano minore incertezza rispetto alle prove di trazione; inoltre per avere una maggiore conferma dei risultati ottenuti è stato valutato il cambiamento di massa e di volume dei diversi prodotti impiegati in seguito all'interazione con olio, misurato attraverso l'utilizzo di una bilancia densimetrica.

## 2. Prove sperimentali

### 2.1 Prodotto provato

I materiali a base siliconica, esenti da solventi che induriscono a temperatura ambiente e vengono impiegati per la sigillatura di superfici metalliche del gruppo motore o dei gruppi meccanici vari della vettura come guarnizioni di tenuta, dopo la polimerizzazione assumono la consistenza e l'elasticità tipici delle gomme: possiedono una buona capacità di adesione su acciai vari anche trattati ed eventualmente su materiali plastici, hanno buona resistenza agli olii minerali alle temperature anche prossime a quelle di esercizio (T=150°C) con buona tenuta idraulica e buone proprietà di isolamento.

Sono state valutate le proprietà meccaniche di due differenti tipologie di sigillanti: quelli monocomponenti che induriscono con l'umidità dell'aria e quelli bicomponenti che induriscono per reazione chimica fra i due componenti e il processo termina per mezzo dell'umidità dell'aria in sette giorni.

#### 2.1.1 Siliconi monocomponenti

I siliconi monocomponenti sono stati forniti da ThreeBond Europe S.A.S.; si tratta di due sigillanti liquidi di cui sono state messe a confronto le proprietà meccaniche in diverse condizioni di invecchiamento.

In particolare, sono stati caratterizzati il sigillante ThreeBond 1207B e il sigillante ThreeBond 1227E.

##### 2.1.1.1 ThreeBond 1207B

È una gomma siliconica di colore nero che vulcanizza a temperatura ambiente per mezzo dell'umidità dell'aria senza l'aiuto di attivatori particolari; le forze di legame aumentano mentre si indurisce e il risultato è un solido molto simile ad una gomma che mantiene le sue proprietà originali in un ampio range di temperatura, da -60 °C a +250°C. Fra le principali caratteristiche di questo sigillante vi sono una buona resistenza al caldo e al freddo e un'ottima proprietà di isolamento elettrico. È ideale per sigillare ampi spazi.

Il sigillante è una miscela di composti come riportato in tabella 2.1:

**Tabella 2.1** - Composizione del sigillante ThreeBond 1207B (tratta da 1207B SAFETY DATA SHEET con modifiche):

<b>Tipo di composto</b>	<b>Percentuale in peso (%)</b>
<b>Resina siliconica</b>	85-95
<b>Carbone nero</b>	5-15
<b>Acetone</b>	-

L'acetone è sviluppato durante la reazione di polimerizzazione.

Le proprietà chimico-fisiche del sigillante sono invece riportate nella tabella 2.2:

**Tabella 2.2**-Proprietà chimico-fisiche del sigillante ThreeBond 1207B:

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>pH</b>	-
<b>Punto di infiammabilità</b>	45° C
<b>Peso specifico</b>	1,02
<b>Solubilità in acqua</b>	Leggermente solubile
<b>Temperatura di autoaccensione</b>	250°C (o superiore)
<b>Temperatura di decomposizione</b>	-
<b>Viscosità dinamica</b>	250 Pa·s

Dopo la reazione di polimerizzazione che avviene a temperatura ambiente grazie all'umidità dell'aria (20°C ± 2°C, 65% ±5% RH per 7 giorni) il sigillante si presenta come una gomma elastica e ha le proprietà meccaniche riportate in tabella 2.3:

**Tabella 2.3**-Proprietà meccaniche del sigillante ThreeBond 1207B (tratta da ThreeBond 1207B TECHNICAL DATA con modifiche):

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>Durezza</b>	30 JIS A
<b>Allungamento</b>	426 %
<b>Resistenza alla trazione</b>	1,5 Mpa

#### 2.1.1.2 ThreeBond 1227E

Il sigillante ThreeBond 1227E è una gomma anch'essa di colore nero che vulcanizza a temperatura ambiente in presenza del giusto grado di umidità relativa (20°C ± 2°C, 65% ±5% RH per 7 giorni). Presenta un'ottima resistenza al movimento e una buona resistenza chimica all'olio lubrificante per il motore, mantiene le sue proprietà originarie in un ampio range di temperatura da -60 °C a +200°C (anche una resistenza momentanea a 250 °C). È molto usato nel settore automotive.

Le proprietà chimico-fisiche del sigillante sono riportate in tabella 2.4:

**Tabella 2.4**-Proprietà chimico-fisiche del sigillante ThreeBond 1227E:

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>pH</b>	-
<b>Punto di infiammabilità</b>	-
<b>Peso specifico</b>	1,28
<b>Solubilità in acqua</b>	-
<b>Temperatura di autoaccensione</b>	-
<b>Temperatura di decomposizione</b>	-
<b>Viscosità dinamica</b>	310 Pa·s

Dopo la reazione di polimerizzazione il sigillante si presenta come una gomma elastica con le proprietà meccaniche riportate in tabella 2.5:

**Tabella 2.5**-Proprietà meccaniche del sigillante ThreeBond 1227E (tratta da ThreeBond TECHNICAL DATA con modifiche):

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>Durezza</b>	33 (Shore A)
<b>Allungamento</b>	390 %
<b>Resistenza alla trazione</b>	2.30 MPa

## 2.1.2 Siliconi bicomponenti

Sono stati anche provati diversi sigillanti bicomponenti forniti da Loctite® (marchio Henkel) al fine di valutarne sempre le proprietà meccaniche in diverse condizioni di invecchiamento. I siliconi bicomponenti presentando una diversa modalità di *curing* richiedono minore tempo perché la polimerizzazione sia completa, la reazione infatti si avvia dal momento in cui i due componenti entrano a contatto nell'ugello miscelatore e poi il processo è finalizzato attraverso l'umidità dell'aria in 7 giorni (25 °C ± 2°C, 50% RH ± 5%).

### 2.1.2.1 LOCTITE® SI 5607™

È un silicone bicomponente neutro a media velocità di polimerizzazione, di natura alcossilica si presenta come una gomma di colore grigio, la parte A è una pasta bianca, mentre la parte B è una pasta nera e il rapporto di miscelazione è parte A: parte B di 2:1. È un sigillante che viene utilizzato in un ampio ventaglio di applicazioni in particolare laddove è richiesta una lunga tenuta dopo l'applicazione.

Le proprietà chimico-fisiche del sigillante sono riportate in tabella 2.6:

**Tabella 2.6**-Proprietà chimico-fisiche del sigillante SI5607:

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>pH</b>	-
<b>Punto di infiammabilità</b>	> 100 °C
<b>Peso specifico- parte A</b>	1,2-1,35
<b>Peso specifico- parte B</b>	1,6-1,8
<b>Solubilità in acqua</b>	-
<b>Temperatura di autoaccensione</b>	-
<b>Temperatura di decomposizione</b>	-
<b>Viscosità dinamica- parte A</b>	25 000-60 000 mPas
<b>Viscosità dinamica- parte B</b>	20 000-35 000 mPas

Le proprietà meccaniche del materiale vengono valutate a polimerizzazione avvenuta, sono prese in considerazione le proprietà del materiale polimerizzato per 24 ore @ 22°C / 50% RH (tabella 2.7) e le proprietà del sigillante polimerizzato per 7 giorni @ 22°C/ 50% RH (tabella 2.8):

**Tabella 2.7**-Proprietà meccaniche del sigillante SI5607 polimerizzato per 24 h (tratta da Scheda dati tecnici con modifiche):

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>Durezza</b>	30-50 (Shore A)
<b>Allungamento</b>	≥ 80 %
<b>Resistenza alla trazione</b>	≥ 1,0 N/mm <sup>2</sup>

**Tabella 2.8**-Proprietà meccaniche del sigillante SI5607 polimerizzato per 7 giorni (tratta da scheda dati\_tecnici con modifiche);

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>Durezza</b>	-
<b>Allungamento</b>	≥ 180 %
<b>Resistenza alla trazione</b>	2,0 N/mm <sup>2</sup>

### 2.1.2.2 LOCTITE® SI 5615™

È un sigillante bicomponente di natura alcossilica, si presenta come una gomma di colore nero ed essendo un silicone bicomponente richiede miscelazione; la parte A è una pasta nera omogenea esente da grumi mentre la parte B è una pasta bianca anch'essa esente da grumi, il rapporto di miscelazione è parte A: parte B di 2:1. È un sigillante impiegato in tutti quei contesti dove è richiesta resistenza ad alta temperatura, ha un'eccellente resistenza al calore fino a +180°C, con la possibilità di resistere a temperature superiori per brevi periodi.

Le proprietà chimico-fisiche del sigillante sono riportate in tabella 2.9:

**Tabella 2.9**-Proprietà chimico-fisiche del sigillante SI5615:

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>pH</b>	-
<b>Punto di infiammabilità</b>	> 100 °C
<b>Peso specifico- parte A</b>	1,15-1,35
<b>Peso specifico- parte B</b>	1,55-1,75
<b>Solubilità in acqua</b>	-
<b>Temperatura di autoaccensione</b>	-
<b>Temperatura di decomposizione</b>	-
<b>Viscosità dinamica- parte A</b>	30 000-100 000
<b>Viscosità dinamica- parte B</b>	10 000-70 000

Le proprietà meccaniche del sigillante vengono valutate dopo 7 giorni di polimerizzazione @22°C /50% RH e sono riportate in tabella 2.10:

**Tabella 2.10**-Proprietà meccaniche del sigillante SI5615 dopo 7 giorni di polimerizzazione (tratta da Scheda dati tecnici con modifiche);

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<b>Durezza</b>	34 Shore A
<b>Allungamento</b>	230 %
<b>Resistenza alla trazione</b>	1.28 N/mm <sup>2</sup>

### 2.1.2.3 LOCTITE® SI 5622™

È un sigillante di natura siliconica, appare come una gomma di colore bianco, ed essendo un prodotto bicomponente richiede miscelazione; il rapporto di miscelazione è parte A: parte B pari a 1:1 quindi entrambe le parti appaiono come una pasta bianca esente da grumi. Questo prodotto reticola per poliaddizione quindi nella reazione di polimerizzazione non vengono rilasciati sottoprodotti.

Le proprietà chimico-fisiche del sigillante sono riportate in tabella 2.11:

**Tabella 2.11**-Proprietà chimico-fisiche del sigillante SI5622:

Proprietà	Valore
<b>pH</b>	-
<b>Punto di infiammabilità</b>	> 110 °C
<b>Densità (T=25 °C) - parte A</b>	1,56-1,62 g/cm <sup>3</sup>
<b>Densità (T=25 °C) - parte B</b>	1,34-1,40 g/cm <sup>3</sup>
<b>Solubilità in acqua</b>	-
<b>Temperatura di autoaccensione</b>	-
<b>Temperatura di decomposizione</b>	-
<b>Viscosità dinamica- parte A</b>	30 000-60 000 mPas
<b>Viscosità dinamica- parte B</b>	15 000-45 000 mPas

Le proprietà meccaniche del materiale curato vengono valutate dopo una reazione di polimerizzazione pari a 28 giorni a temperatura ambiente (22°C) e in presenza del giusto grado di umidità relativa (50%) e sono riportate in tabella 2.12:

**Tabella 2.12**-proprietà meccaniche del sigillante SI5622 dopo 28 giorni di polimerizzazione (tratta da scheda dati tecnici con modifiche):

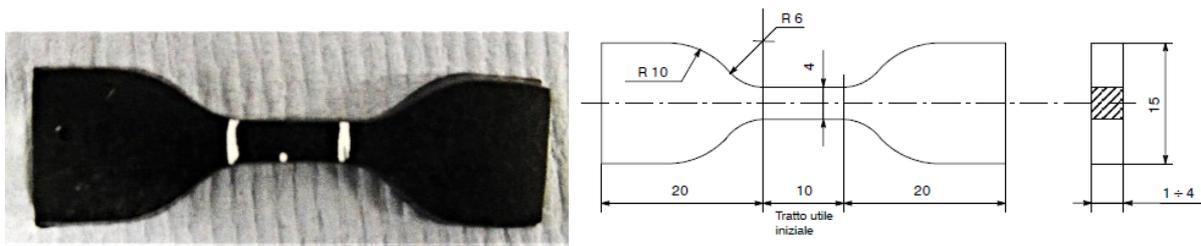
Proprietà	
<b>Durezza</b>	32 Shore A
<b>Allungamento</b>	238 %
<b>Resistenza alla trazione</b>	0,8 N/mm <sup>2</sup>

## 2.2 Preparazione dei campioni

Il sigillante è erogato mediante pistola elettrica per i siliconi monocomponenti (Milwaukee) e pistola manuale per i siliconi bicomponenti su delle mascherine in politetrafluoroetilene di spessore circa uniforme (3 cm ± 1 cm). È stato scelto il politetrafluoroetilene (superficie antiaderente) come materiale del supporto perché il silicone, una volta completamente indurito, si stacca facilmente dallo stesso. Prima di applicare il sigillante la superficie del supporto è stata pulita con eptano: i materiali RTV non devono essere applicati a superfici gravemente contaminate, e preferibilmente nemmeno a superfici leggermente contaminate, in quanto ciò potrebbe diminuire la loro capacità di raggiungere un'adeguata adesione (riferimento alla normativa FCA: RTV silicone - engine sealing applications - high temperature and oil resistant).

Il tempo di polimerizzazione è stato variato da 24 ore a 168 ore (per i sigillanti monocomponenti) e da 2 ore a 8 ore (per i sigillanti bicomponenti). Dalla lastra di silicone polimerizzato per differenti tempi

sono stati ottenuti, mediante l'utilizzo di una fustellatrice, tre provini del tipo rettilineo ridotto (Norma FCA No. 9.55719).



**Figura 2.1**-Immagine a sinistra: provino del tipo rettilineo ridotto ottenuto dalla fustellatrice, immagine a destra: dimensioni del provino del tipo rettilineo ridotto secondo normativa;

Vengono dapprima valutate le proprietà meccaniche a nuovo, cioè senza che il silicone abbia subito alcun tipo di invecchiamento e poi i provini, tre per ogni diversa condizione vengono sottoposti a due differenti tipologie di invecchiamento:

- Invecchiamento all'interno di olio a temperatura ambiente ( $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ );
- Invecchiamento all'interno di olio a temperatura pari a  $120^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

L'invecchiamento a temperatura ambiente avviene disponendo i provini all'interno di un essiccatore completamente ricoperti dall'olio; invece l'invecchiamento a  $120^{\circ}\text{C}$  avviene all'interno di una stufa, quindi i provini sono fissati su supporti metallici e disposti all'interno di un becher contenente l'olio.



**Figura 2.2**-Immagine a sinistra: campioni invecchiati a temperatura ambiente, immagine a destra: campioni invecchiati a temperatura pari a  $120^{\circ}\text{C}$ ;

Gli invecchiamenti vengono condotti all'interno di due differenti olii, forniti dal laboratorio *Fuels&Lubes* del CRF: sono olii lubrificanti per motori prodotti da PETRONAS LUBRICANTS ITALY S.P.A., uno utilizzato in un motore con funzionamento di tipo diesel, l'altro invece utilizzato in un motore benzina. In appendice sono riportate le schede tecniche degli olii usati.

I provini che hanno subito invecchiamenti a temperature diverse da quella ambiente; prima della valutazione delle proprietà meccaniche, devono essere condizionati a temperatura ambiente per 2 ore. (Norma FCA No. 9.55719).

### 2.3 Prove di trazione

Sono state condotte delle prove di trazione, al fine di valutare la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura dei diversi provini a nuovo e dopo diverse ore di invecchiamento.

Le prove di trazione sono state eseguite nel laboratorio del gruppo *Adhesive&Acoustic materials*. Il dinamometro con cui sono state condotte le prove è presentato nella figura 2.3 ed è prodotto da Galdabini Cesare (S.P.A.).



**Figura 2.3-**Macchina di trazione e compressione Galdabini;

In accordo con la normativa (No. 9.55719) sono stati realizzati tre provini per ogni condizione di *test* di dimensioni stabilite e il *test* è stato condotto in un ambiente climatizzato con condizioni di temperatura pari a  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$  e  $(50 \pm 10) \% \text{RH}$ . Sono stati fissati i provini sui morsetti della macchina avendo cura che l'asse del provino fosse allineato con l'asse della macchina: prestando attenzione a porre la giusta pressione nello stringere i morsetti per evitare lo slittamento del provino in fase di prova.

Si è stabilita poi la velocità della traversa di 50 mm/min ( $\pm 10\%$ ) per avere la rottura del provino in un tempo pari a 2 minuti circa dall'inizio della prova. Si è considerato come termine della prova la rottura del provino.

La macchina prevede anche l'utilizzo opzionale di estensimetri di tipo ottico o elettromeccanico per la misurazione della deformazione; durante le prove non sono stati montati dato che ai fini del lavoro quello che è essenziale è un confronto in termini di allungamento a rottura dei vari sigillanti e non il preciso valore di allungamento a rottura, quindi si è ritenuto opportuno approssimare la corsa della traversa con l'incremento della lunghezza del provino  $\Delta L_0$ , valutando così la deformazione:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (2.1)$$

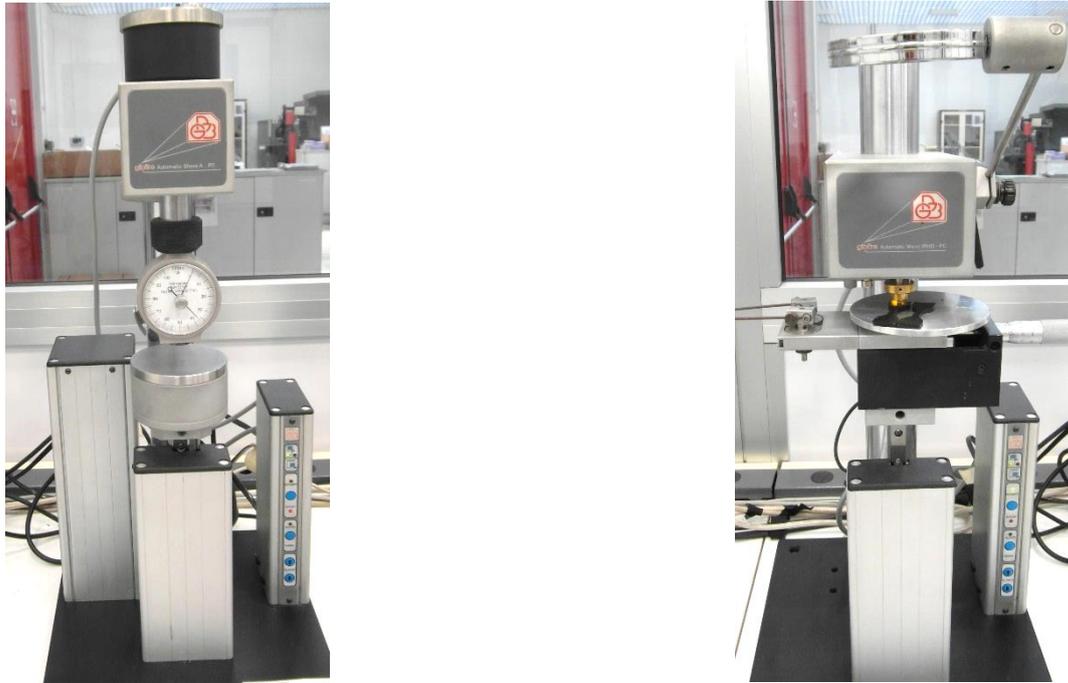
Inoltre, poiché i sigillanti in genere, sono caratterizzati da una bassa rigidità lo spostamento della traversa può essere usato come valore per determinare l'allungamento senza ricorrere all'utilizzo di estensimetri che potrebbe influenzare la misura stessa; per valori più precisi di allungamento a rottura è preferibile l'utilizzo di estensimetri ottici piuttosto che elettromeccanici.

Il dinamometro è collegato ad un software da cui si ricavano informazioni sul carico massimo  $F_m$  (daN), dato ottenuto mediante l'utilizzo di una cella di carico da 1 kN, e sulla corsa della traversa (mm).

## 2.4 Prove di durezza

Le prove di durezza sono state condotte nel laboratorio del gruppo *Elastomers* con due diversi durometri entrambi prodotti da Gibitre per la misura di durezza rispetto alla scala Shore A e IRHD Micro. La durezza viene calcolata in base all'affondamento di un penetratore che viene premuto con una determinata forza contro il provino, essendo una prova non distruttiva e caratterizzata da una semplicità di esecuzione viene sempre condotta come prova di controllo qualità e in particolare per i prodotti vulcanizzati è una prova indice dello stato e dell'uniformità della reticolazione.

Le prove di durezza vengono condotte sempre in condizioni a nuovo e dopo diversi invecchiamenti, ma prima di aver eseguito le prove di trazione essendo appunto le prove di durezza non distruttive. Le prove sono state condotte in accordo con la normativa ASTM-D-1415 e prevedono il posizionamento del provino o dei provini (in base allo spessore richiesto) sul piattello di appoggio alla temperatura di  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ , il piattello è controllato da due motori che permettono di sollevarlo, abbassarlo e ruotarlo al fine di poter effettuare più prove su diversi punti del provino. Inoltre, Gibitre ha sviluppato un software specifico per il controllo dei durometri automatici, il programma permette di effettuare diverse prove misurando la durezza al tempo di prova impostato e ottenendo la curva di prova (variazione della durezza dal tempo di inizio della prova al tempo finale scelto).



**Figura 2.4**-Durometro MICRO IRHD (a destra) e SHORE A (a sinistra), Gibitre;

Prima di eseguire le misure di durezza è stato valutato lo spessore del pezzo mediante uno spessimetro digitale (Mitutoyo): dove lo spessore non è stato raggiunto con un solo provino si è ottenuto lo spessore richiesto mediante sovrapposizione di più strati (ove la tecnica lo permette).

In tabella 2.13 sono riportate le principali caratteristiche dei due metodi di misura della durezza utilizzati:

**Tabella 2.13**-Principali caratteristiche dei durometri utilizzati:

<b>Tipo di durometro</b>	<b>Campo di utilizzo</b>	<b>Spessore minimo dei provini</b>		<b>Tipo di penetratore</b>
<b>Shore A</b>	da 30 a 90 ShA	≥ 6,0 mm	Sovrapposizione di due o più strati	tronco conico
<b>Micro IRHD</b>	da 30 a 95 IRHD	2-5 mm		Sfera lucida di opportune dimensioni

Come si evince dalla tabella per la misura di Shore A serve uno spessore più elevato e questo si è raggiunto sovrapponendo più provini, invece per le misure di Micro IRHD è stato necessario un solo provino, non essendo possibile la sovrapposizione ed avendo questo uno spessore compreso nel range di applicabilità ( $3 \pm 1$ ) cm.

La normativa No. 9.55719 prevede la misura della durezza con la scala Shore di tipo A, è stata presa in considerazione anche la durezza misurata con la scala IRHD di tipo micro al fine di valutare se le due diverse scale presentano risultati confrontabili o meno.

### 2.4.1 Durometri IRHD (*International Rubber Hardness Degree*)

I durometri IRHD sono basati su standard internazionali (ISO 48 *Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of hardness*) e sono utilizzati per la misura di durezza di gomma, plastiche e materiali non metallici. La procedura prevede dapprima una pulizia accurata della superficie per la rimozione di polveri e altre impurità e il posizionamento del provino su una superficie rigida e orizzontale.

Nella tabella 2.14 sono riportate le forze e le dimensioni dell'apparato:

**Tabella 2.14**-Forze e dimensioni del durometro MICRO IRHD (tratta da ISO 48 con modifiche):

Test	Diametri (mm)	Forze sulla sfera			Forze sul piede mN
		Contatto mN	Indentazione mN	Totale mN	
<b>Micro IRHD (microtest)</b>	Sfera $0,395 \pm 0,005$ Piede $3,35 \pm 0,15$ Buca $1,00 \pm 0,15$	$8,3 \pm 0,5$	$145 \pm 0,5$	$153,3 \pm 1,0$	$235 \pm 30$

La prova consta di due fasi:

- Nella prima fase avviene il contatto della sfera con il provino sotto la sollecitazione di un precarico (0,29 N) per 5 secondi, dopo i quali avviene l'azzeramento della penetrazione del provino;
- Nella seconda fase viene applicato il carico (5,4 N) e lettura della penetrazione dopo 30 secondi.

La durezza è calcolata in base all'affondamento del penetratore da 0 a 0,3 mm.

### 2.4.2 Durometro Shore

Il durometro Shore è uno strumento utilizzato per misurare la durezza di prodotti in gomma vulcanizzata e plastica, segue lo standard internazionale ISO 7619, parte I. Esiste sia in versione da banco collegato ad un software che rileva il valore della durezza a diversi tempi e la curva di durezza, sia in versione manuale portatile.

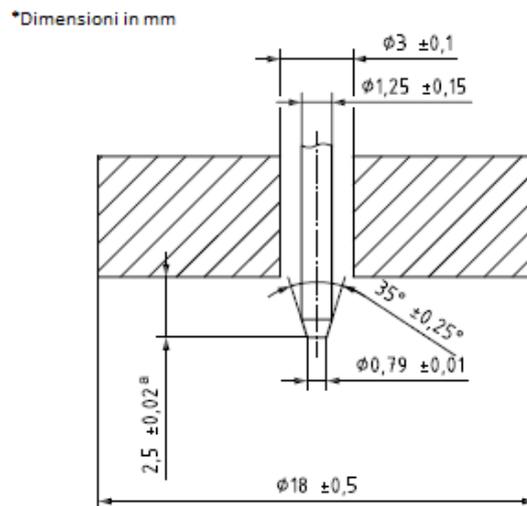
La scala Shore è utilizzata per valutare la durezza delle gomme vulcanizzate o termoplastiche, esistono diverse scale in base alla durezza della gomma:

- La scala A per gomme con durezza normale;
- La scala D per gomme ad elevata durezza;
- La scala AO per gomme molto morbide;
- La scala AM per gomme con spessore ridotto e media durezza.

La normativa prevede una pulizia accurata della superficie e il posizionamento del provino su una superficie rigida e orizzontale; il tipo di penetratore dipende dalla scala utilizzata; in tabella sono riportate le caratteristiche dell'apparato per eseguire le misure di durezza Shore A:

**Tabella 2.15**-Caratteristiche durometro Shore A:

Test	Diametri (mm)
Shore A	Piede $18 \pm 0,5$ Buca $3,00 \pm 0,1$



**Figura 2.5**-Dimensioni penetratore durometro Shore A (tratta da ISO 7619-1 con modifiche);

Questa è una prova di natura dinamica; consiste nel lasciar cadere da un'altezza prestabilita un percussore di peso noto sul materiale in esame. La durezza viene rilevata in funzione dell'altezza di risalita del percussore; più alto è il rimbalzo più duro è il materiale perché si deforma meno.

## 2.5 Prove densimetriche

Successivamente ai test eseguiti per la determinazione delle proprietà meccaniche sono state condotte delle prove mirate ad individuare la variazione della massa e del volume, quindi anche della densità, in seguito all'immersione dei diversi campioni di sigillante in olio. Al fine di studiare le variazioni di massa e volume è stato effettuato un nuovo set di prove.

Sono stati realizzati dei campioni dei diversi sigillanti provati e per questa tipologia di prove si è utilizzata una forma differente: i campioni sono stati realizzati di forma quadrata con il lato di  $2,5 \text{ cm} \pm 0,1 \text{ cm}$ .

Le misurazioni di massa, volume e quindi anche di densità sono state effettuate dopo l'indurimento del sigillante considerando diverse condizioni di polimerizzazione per i sigillanti monocomponenti e per i sigillanti bicomponenti, infatti:

- per i sigillanti monocomponenti il tempo di polimerizzazione considerato è stato di 48 ore e 168 ore;
- per i sigillanti bicomponenti il tempo di polimerizzazione considerato è stato di 2,4 e 8 ore.

Dopo aver misurato la massa e il volume i campioni sono stati immersi nelle due differenti tipologie di olio con i quali sono stati realizzati gli invecchiamenti. Il campione è stato posizionato in volume di olio noto pari a 150 mL su un supporto in rame e disposto all'interno di un becher. Ogni quadratino di

campione è stato posizionato in modo che non toccasse il contenitore in vetro al fine di garantire le stesse condizioni in fase di invecchiamento per tutti i campioni e in modo da non avere influenze nella misura legate al contatto con il vetro del becher. Le prove sono state condotte sia a temperatura ambiente, sia a temperatura pari a 120°C.

La massa e il volume sono stati poi misurati dopo 24, 48,96 e 168 ore di immersione: il campione dopo che è stato ritirato dall'olio è stato asciugato prestando attenzione alla rimozione delle sole goccioline superficiali e poi dopo essere stato in ambiente condizionato sono state misurate le proprietà e confrontate con il valore iniziale. Il campione è stato nuovamente rimesso in olio per proseguire l'invecchiamento.

Le misurazioni sono state effettuate grazie all'utilizzo della bilancia densimetrica prodotta da Gibitre, presente nel laboratorio del gruppo *Adhesive&Acoustic materials*.

La bilancia (figura 2.6) è costituita da un ago a cui viene appeso il campione per rilevare il peso dello stesso, e da un supporto su cui è posto un becher contenente acqua distillata (volume circa pari a 500 mL  $\pm$  0,5) per registrare le variazioni di volume.



**Figura 2.6**-Bilancia densimetrica,Gibitre;

### 3. Risultati

#### 3.1 Misura del coefficiente di diffusione

In primo luogo, sono state condotte delle prove mirate alla determinazione del coefficiente di diffusione nel processo di reticolazione dei diversi sigillanti. L'umidità dell'aria gioca un ruolo fondamentale nel processo di *curing* soprattutto dei sigillanti monocomponenti.

Il valore del coefficiente diffusivo può essere correlato alla variazione di massa secondo la relazione:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}\right] \quad (3.1)$$

dove  $M_t$  e  $M_\infty$  sono rispettivamente la massa di acqua (g) assorbita al tempo  $t$  e alle condizioni di saturazione,  $l$  (mm) è lo spessore dei provini e  $D$  (mm<sup>2</sup>/h) il coefficiente diffusivo che può essere determinato dalla pendenza iniziale della curva di assorbimento che si ottiene diagrammando sull'asse delle ascisse la radice quadrata del tempo (h) e sull'asse delle ordinate il rapporto  $\frac{M_t}{M_\infty}$ .

$$D = \pi \left(\frac{2l}{4M_\infty}\right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}\right)^2 \quad (3.2)$$

Nelle tabelle 3.1. e 3.2. sono riportati rispettivamente i valori di massa misurati durante la polimerizzazione di un sigillante monocomponente e di un sigillante bicomponente.

**Tabella 3.1**-Massa espressa in grammi di un sigillante monocomponente durante il processo di polimerizzazione:

Tempo (min)	Massa comprensiva del supporto (g)	Massa del solo sigillante (g)
0	91,076	10,181
60	91,014	10,119
90	90,996	10,101
180	90,975	9,99
1200	90,878	9,983
1440	90,867	9,972
2880	90,852	9,957
4320	90,841	9,946
5760	90,845	9,95
10080	90,846	9,951

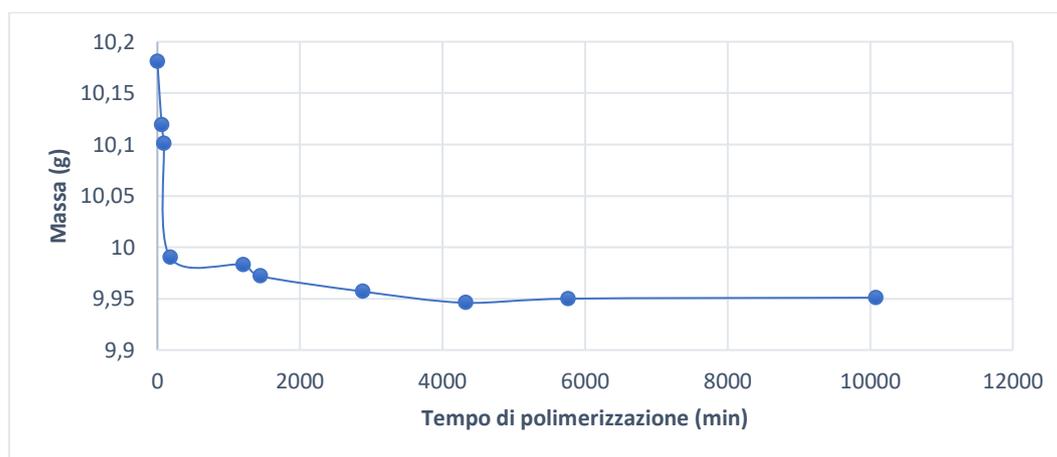
**Tabella 3.2**-Massa espressa in grammi di un sigillante bicomponente durante il processo di polimerizzazione.

Tempo (min)	Massa comprensiva del supporto (g)	Massa del solo sigillante (g)
0	86,230	11,42
30	86,230	11,42
60	86,229	11,419
120	86,223	11,413
180	86,221	11,411
240	86,220	11,41
1200	86,216	11,406
1440	86,215	11,405
2880	86,210	11,4
4320	86,202	11,392
5760	86,204	11,394
10080	86,203	11,393

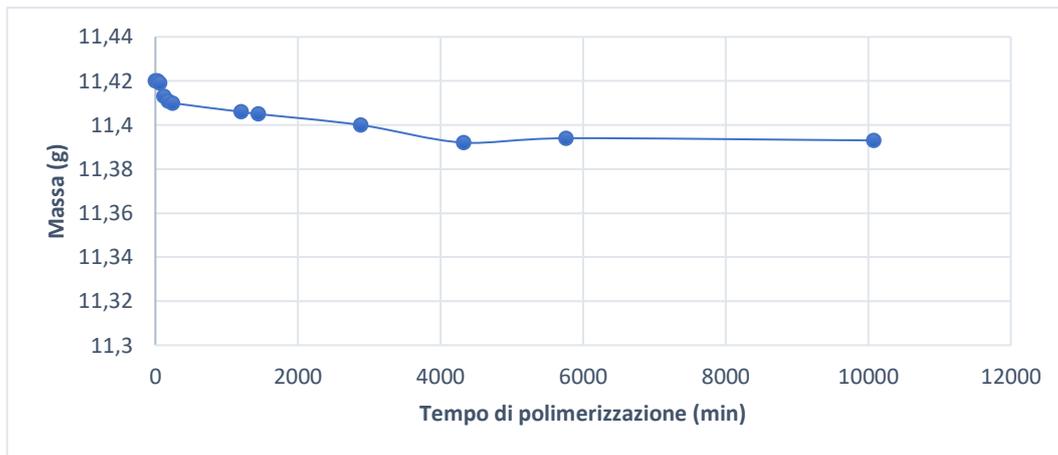
La misura della massa riportata nella prima colonna è comprensiva del peso del supporto su cui è stato applicato il sigillante, pari infatti a:

- Peso del supporto su cui è applicato il sigillante monocomponente uguale a 80,9 grammi;
- Peso del supporto su cui è applicato il sigillante bicomponente uguale a 74,8 grammi.

Si analizza quanto accade in un solo sigillante monocomponente e bicomponente di quelli provati. Al fine di valutare il coefficiente diffusivo avremmo dovuto avere un aumento di massa legato all'assorbimento delle molecole d'acqua presenti nell'umidità dell'aria. Le figure 3.1 e 3.2 riportano la variazione della massa nelle prime ore di polimerizzazione per un silicone monocomponente e per un altro bicomponente.



**Figura 3.1**-Variazione di massa durante la polimerizzazione per un sigillante monocomponente;



**Figura 3.2**-Variazione di massa durante la polimerizzazione per un sigillante bicomponente;

Per entrambi i sigillanti si ha una diminuzione della massa rispetto al valore di partenza, soprattutto nelle prime fasi del processo di polimerizzazione: questo perché il contributo preponderante non è quello legato all'assorbimento di acqua, ma quello legato all'evaporazione dei sottoprodotti. Quando termina la reazione di polimerizzazione, e quindi il rilascio dei sottoprodotti, non si registra comunque un aumento della massa del sigillante perché non vengono più inglobate le molecole d'acqua a causa della pelle che il sigillante forma quasi immediatamente; infatti l'umidità responsabile del processo di indurimento è solo quella inglobata praticamente all'inizio del processo di polimerizzazione quando ancora non si è formato alcuno strato indurito, questa poi deve penetrare nel sigillante ancora morbido e dare vita alla formazione dei *cross-link* fra le catene principali.

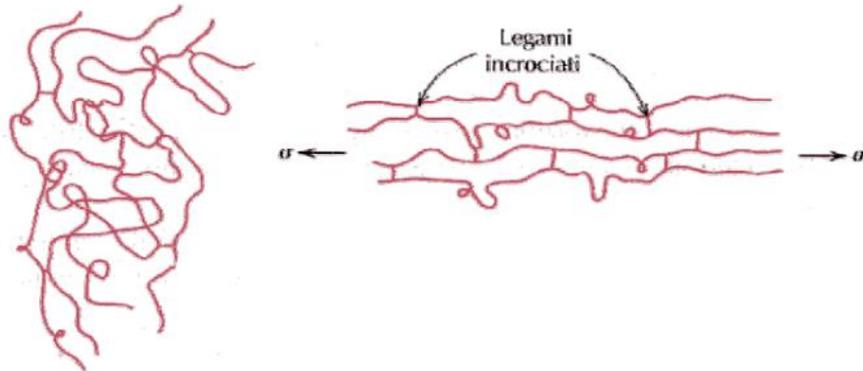
In conclusione, non è stato possibile calcolare il coefficiente di diffusione, secondo il modello di Fick, essendo la variazione di massa legata non alla diffusione dell'umidità dell'aria, ma al rilascio dei sottoprodotti.

### 3.2 Proprietà meccaniche

Una delle proprietà affascinanti degli elastomeri è la loro grande capacità di deformarsi, raggiungendo anche deformazioni abbastanza grandi, e poi, elasticamente riportarsi alla loro forma originale. Quando non sollecitato un elastomero è amorfo e composto da catene molecolari fortemente annodate ed attorcigliate; applicando un carico le catene si districano e si allungano ed allineano nella direzione della sollecitazione. Al cessare della sollecitazione le molecole si riportano nella loro forma originaria e pertanto, macroscopicamente, il campione non subisce alcuna variazione. Esiste una grandezza che misura il grado di disordine all'interno del sistema: l'entropia. Quando un elastomero viene tirato le catene si allineano ed il sistema diventa più ordinato, mentre quando cessa il carico e le catene riprendono la loro configurazione originaria il disordine aumenta e quindi anche l'entropia.

Affinché un polimero sia un elastomero deve essere amorfo con catene attorcigliate e le rotazioni dei legami della catena devono essere relativamente libere per permettere alla catena di rispondere alle sollecitazioni; inoltre dal momento che gli elastomeri devono subire grandi deformazioni elastiche, l'inizio della deformazione plastica deve essere ritardato e questo avviene limitando i movimenti delle catene grazie alla formazione dei *cross-link*: questi legami incrociati si comportano come punti di ancoraggio evitando lo scorrimento delle catene.

Nella figura 3.3 è riportato il comportamento delle catene prima in assenza di sollecitazione e poi in seguito all'applicazione di un carico:



**Figura 3.3**-Rappresentazione delle catene polimeriche di un elastomero in uno stato senza sollecitazioni e durante la deformazione elastica;

### 3.1.1 Misura del modulo elastico in funzione del tempo di polimerizzazione

Per verificare quanto il tempo di polimerizzazione incide sulle proprietà meccaniche del sigillante è stata valutata la variazione del modulo elastico, indice della forza di legame fra le diverse catene.

Per conoscere le caratteristiche meccaniche del materiale è necessario definire alcune grandezze:

- Allungamento percentuale definito come il rapporto tra la variazione di lunghezza del tratto compreso fra i due riferimenti e la lunghezza iniziale del tratto stesso:

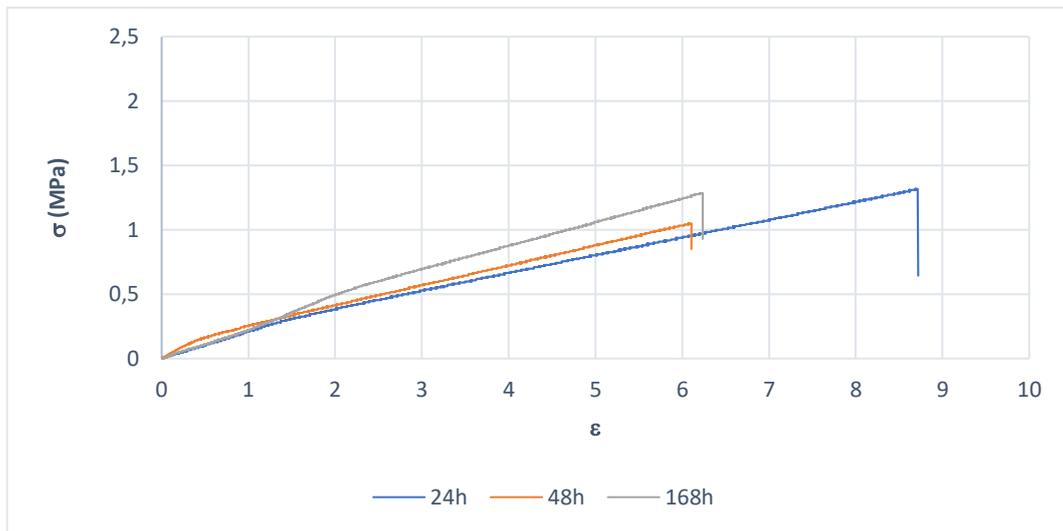
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad (3.3)$$

- Carico unitario definito come il rapporto tra la forza di trazione applicata e l'area iniziale della sezione del tratto calibrato:

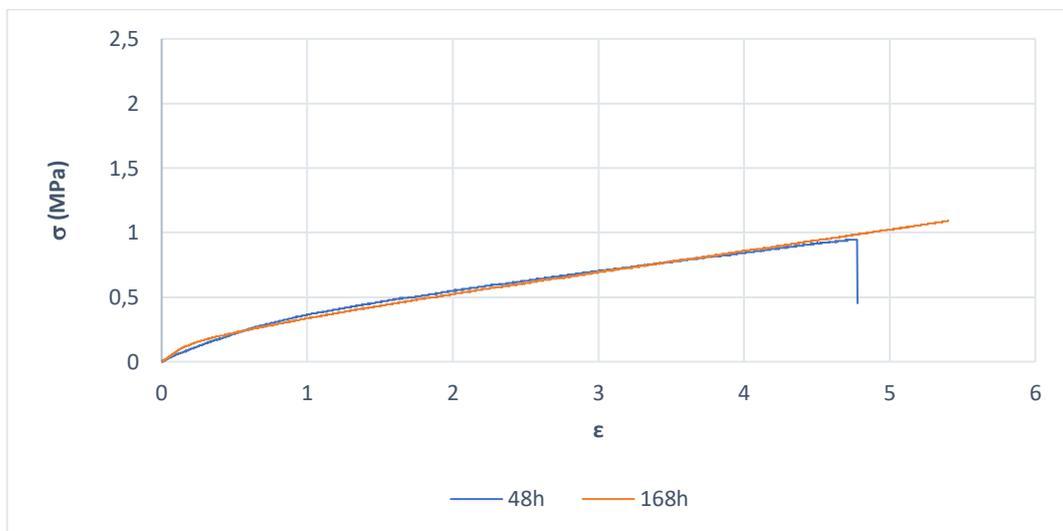
$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (3.4)$$

Durante la prova il componente trazionato si trova in uno stato di tensione monoassiale, essendo la sezione retta del provino sollecitata dall'unica componente di tensione perpendicolare  $\sigma$  ed essendo le altre due tensioni nulle. I dati rilevati nel corso della prova sono riportati in un diagramma forza-allungamento, ma dividendo la prima per la sezione iniziale del tratto calibrato, tensione-allungamento. La pendenza della retta  $\sigma$ - $\varepsilon$  rappresenta il modulo elastico.

Il modulo elastico è indice della forza del legame esistente fra le catene principali di sigillante, quindi all'aumentare della pendenza della retta e quindi del modulo elastico aumenta il numero di legami secondari fra le catene principali. I grafici riportano i diagrammi  $\sigma$ - $\varepsilon$  dei siliconi provati:



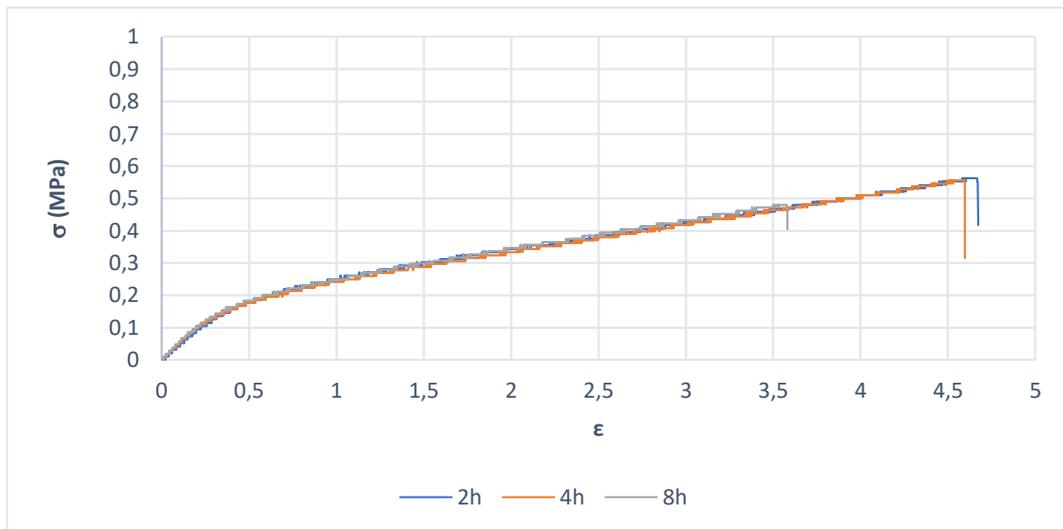
**Figura 3.4**-Curva  $\sigma$ - $\epsilon$  a differenti tempi di polimerizzazione del sigillante monocomponente 1207B prodotto da Threebond;



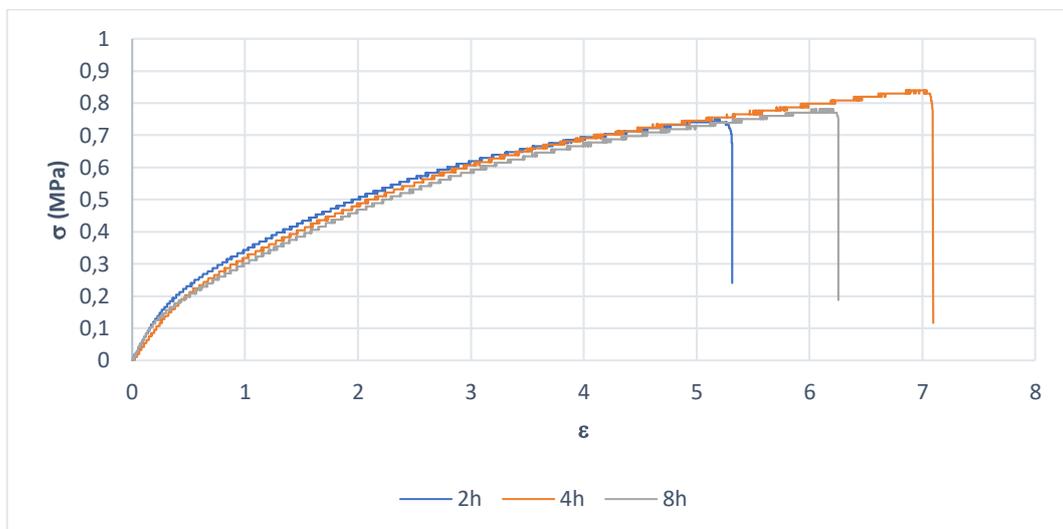
**Figura 3.5**-Curva  $\sigma$ - $\epsilon$  a differenti tempi di polimerizzazione del sigillante monocomponente 1227E prodotto da Threebond;

Per i sigillanti monocomponenti all'aumentare del tempo di polimerizzazione aumenta la pendenza della curva e quindi aumenta il modulo elastico: maggiore è il tempo di polimerizzazione maggiori sono i *cross-link* che si creano fra le catene principali grazie al contributo delle molecole d'acqua che hanno più tempo per diffondere nel reticolo.

Non si osserva invece questo netto cambiamento di pendenza per quanto riguarda i siliconi bicomponenti, per i quali infatti la reazione di polimerizzazione avviene molto più rapidamente grazie ad un agente vulcanizzante miscelato alla base del silicone:

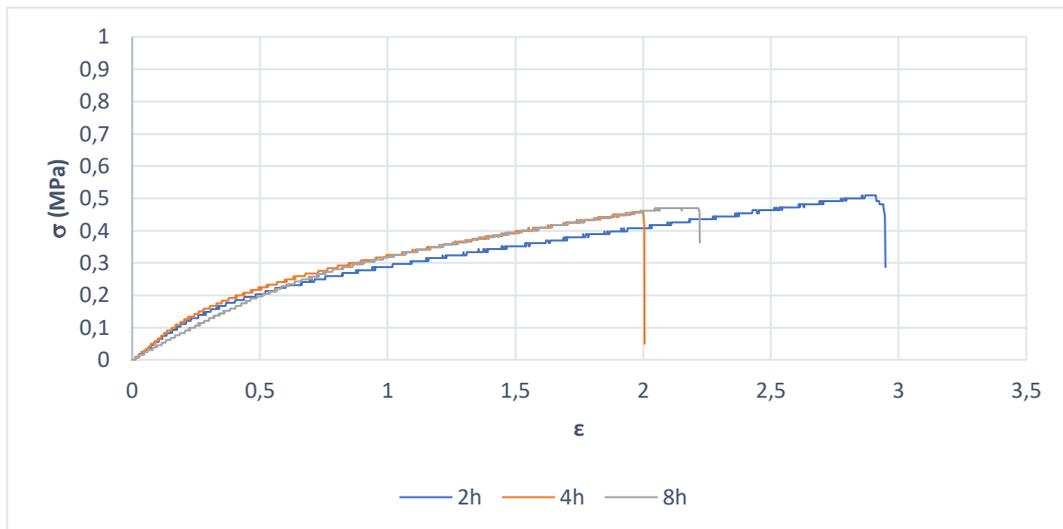


**Figura 3.6**-Curva  $\sigma$ - $\epsilon$  a differenti tempi di polimerizzazione del sigillante bicomponente SI5607 prodotto da Loctite;



**Figura 3.7**-Curva a differenti tempi di polimerizzazione del sigillante bicomponente SI5622 prodotto da Loctite;

Per il sigillante bicomponente SI5607 e per il sigillante bicomponente SI5622 il differente tempo di polimerizzazione non incide in modo significativo sulla pendenza della curva. Non accade invece la stessa cosa per l'ultimo sigillante bicomponente provato SI5615 per il quale si registra un cambiamento di pendenza della curva  $\sigma$ - $\epsilon$ , seppure lieve, fra la condizione corrispondente a 2 ore di polimerizzazione e le altre due:



**Figura 3.8**-Curva  $\sigma$ - $\epsilon$  a differenti tempi di polimerizzazione per il sigillante bicomponente SI5615 prodotto da Loctite;

Valutando quindi le differenti curve ottenute possiamo, in base alle prestazioni richieste, scegliere quando arrestare il processo di polimerizzazione.

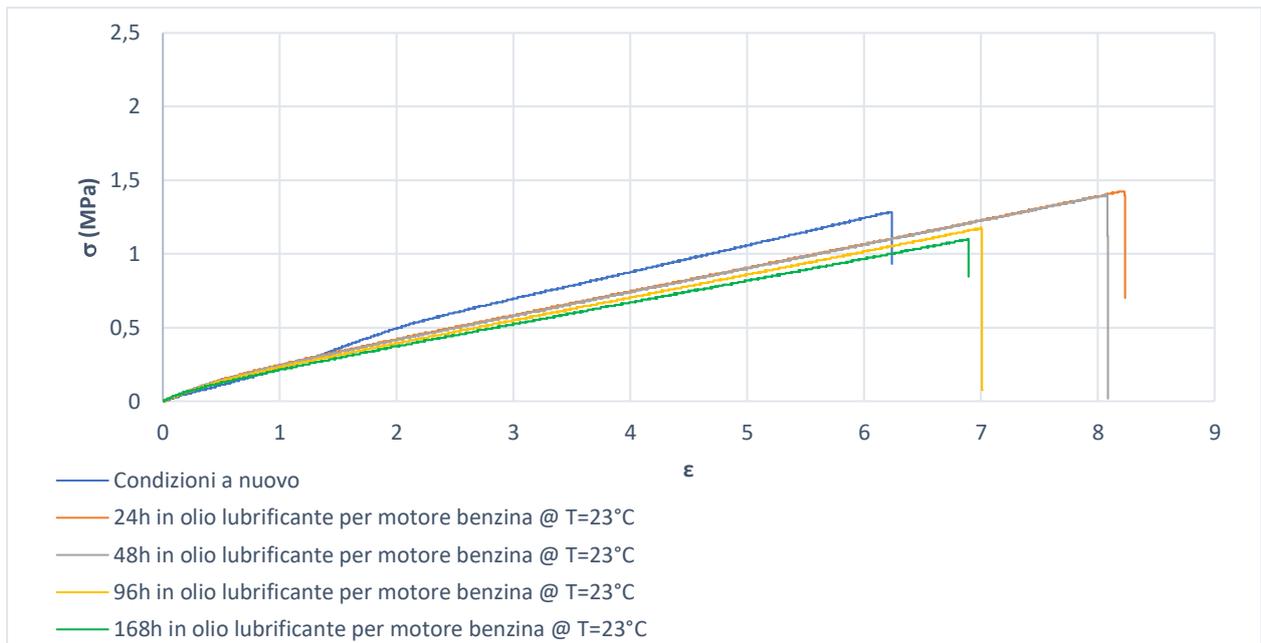
### 3.2.2 Misura del modulo elastico in funzione del tempo di immersione in olio

#### 3.2.2.1 Sigillante monocomponente 1207B

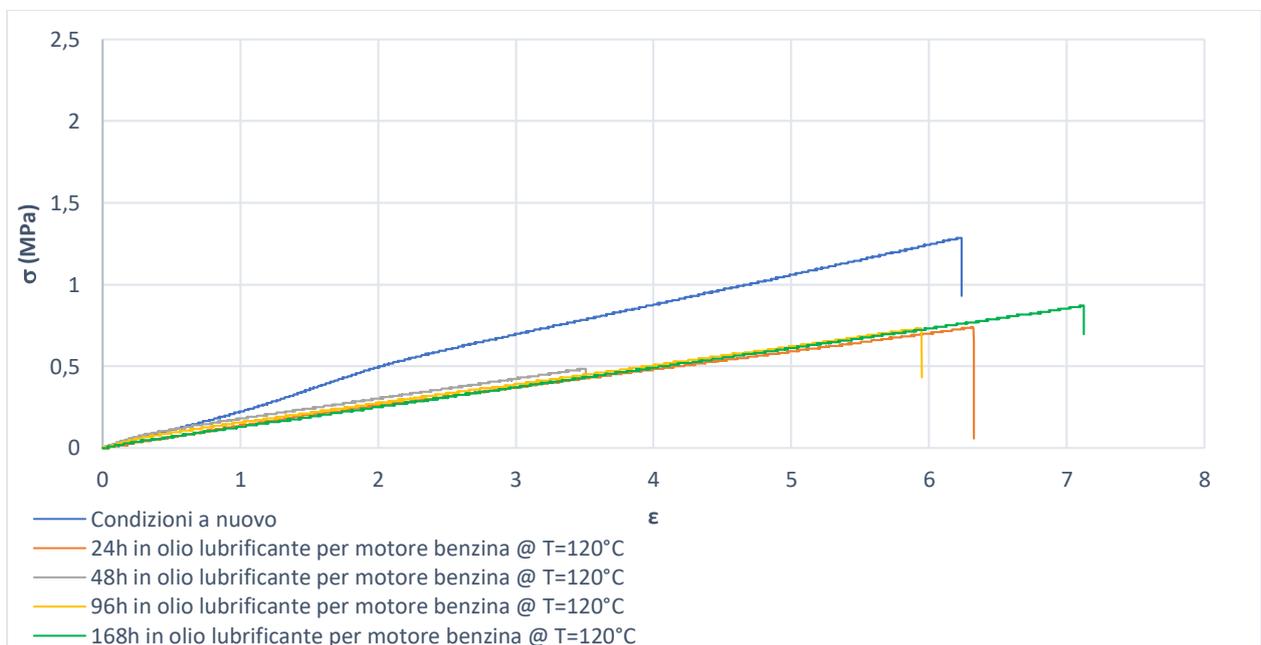
Il modulo elastico cambia chiaramente in funzione del differente ambiente chimico a cui è esposto il sigillante, se l'effetto della particolare sostanza è quello di attaccare chimicamente il sigillante si registrerà una diminuzione significativa del modulo elastico.

Sono state confrontate le curve  $\sigma$ - $\epsilon$  dei diversi sigillanti, partendo da provini con sezione circa uguale, in seguito alle diverse condizioni di invecchiamento valutando così sia il contributo legato al tipo di olio, sia il contributo legato all'effetto della temperatura.

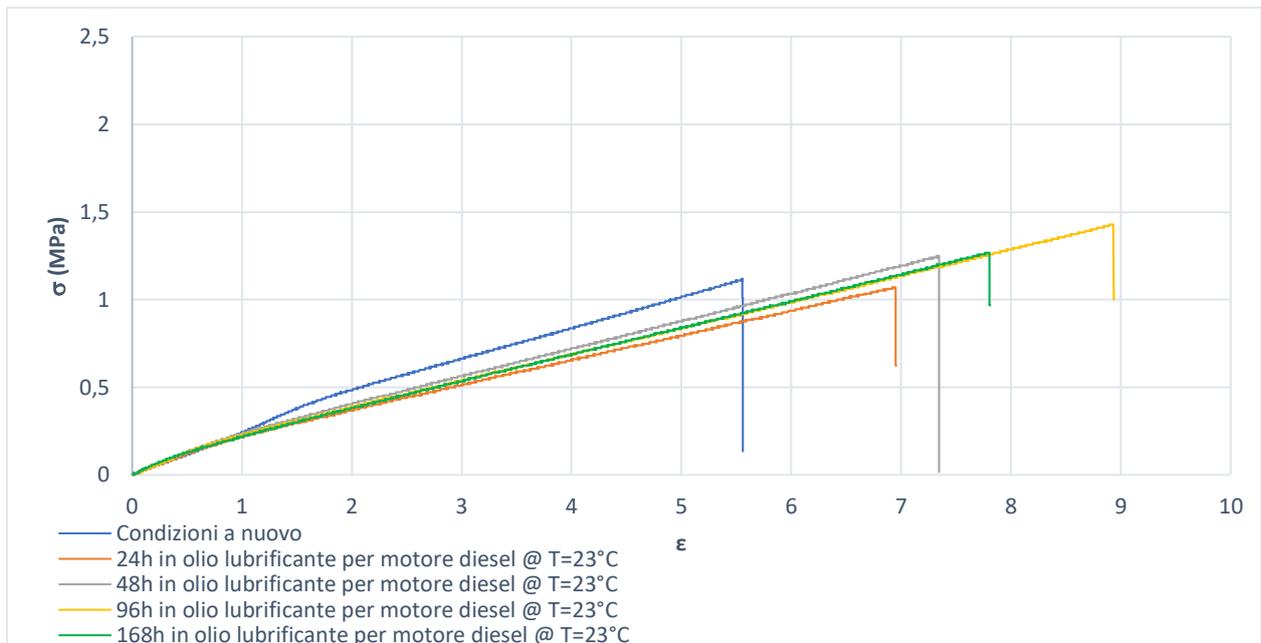
Si è scelto di riportare le curve relative alla condizione di completa polimerizzazione pari ad una settimana per i sigillanti monocomponenti, così da rendere ininfluyente il tempo di indurimento del polimero nella valutazione dei risultati. Le seguenti figure (figure 3.9, 3.10, 3.11, 3.12) mostrano per il silicone monocomponente 1207B il diagramma  $\sigma$ - $\epsilon$  a differenti tempi di invecchiamento, tipologie di olio e temperature:



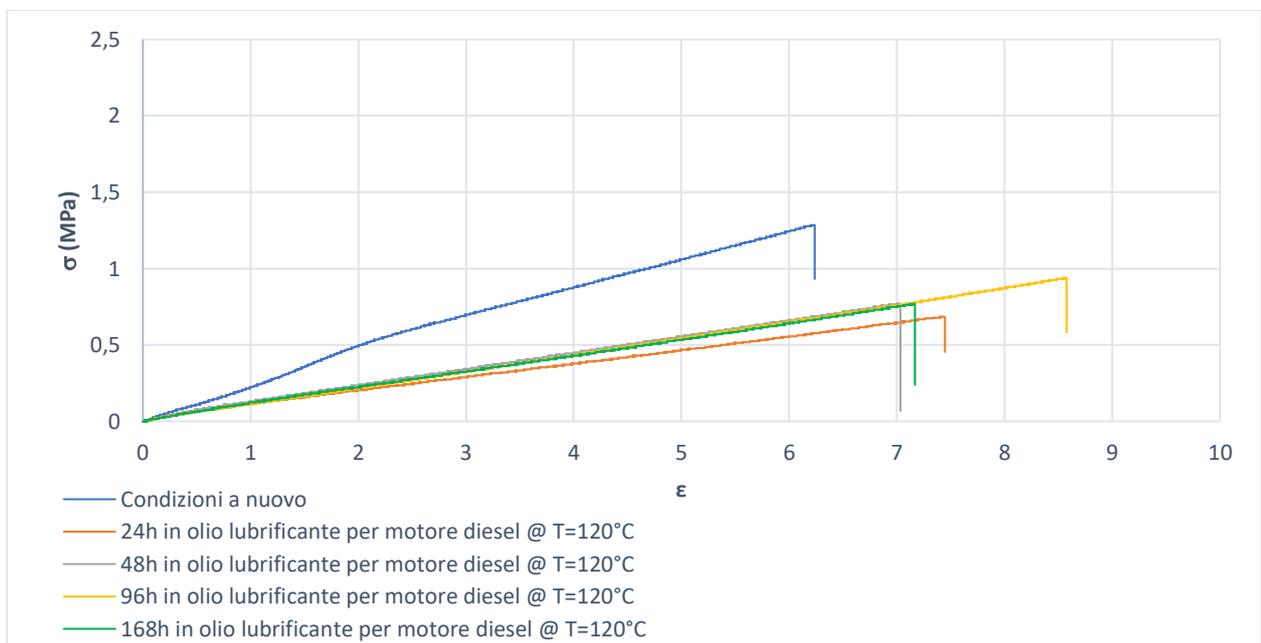
**Figura 3.9**-Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1207B invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo benzina a  $T=23^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;



**Figura 3.10**-Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1207B invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo benzina a  $T=120^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

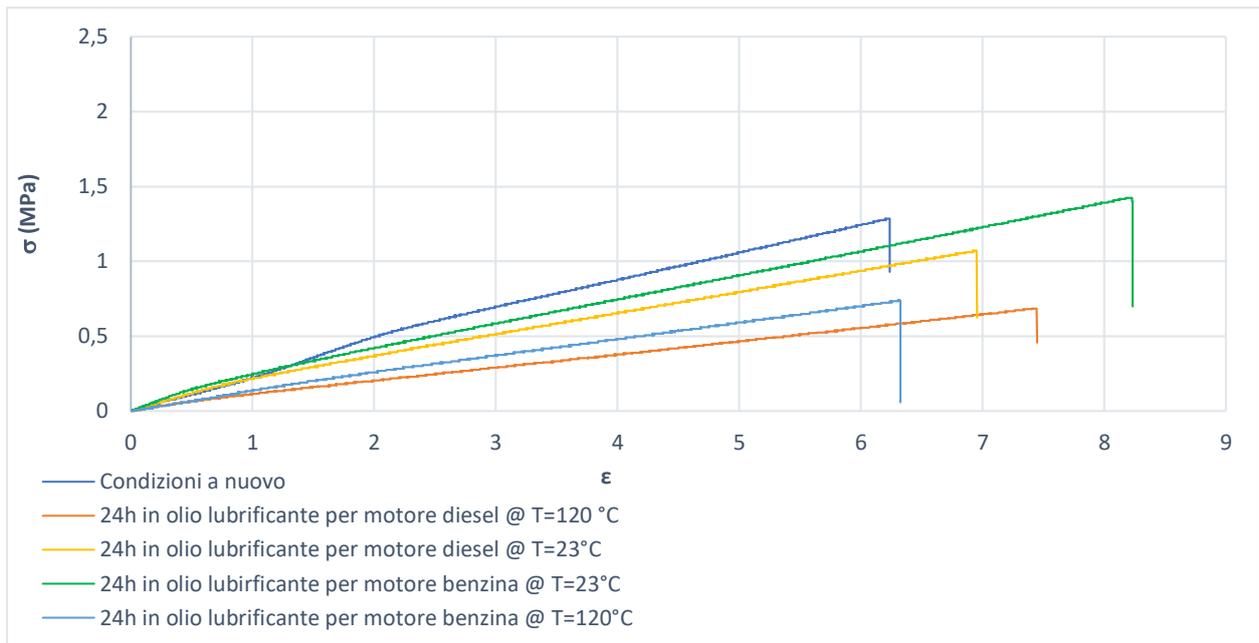


**Figura 3.11-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1207B invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo diesel a  $T=23^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;



**Figura 3.12-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1207B invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo diesel a  $T=120^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

Come possiamo vedere da questa analisi il silicone presenta una diminuzione del modulo elastico nelle prime 24 ore di immersione in olio, indipendentemente dalle altre condizioni; si riportano quindi separatamente le curve relative al cambiamento di pendenza delle prime ore di immersione nei differenti olii e alle diverse temperature per determinare la condizione più critica:

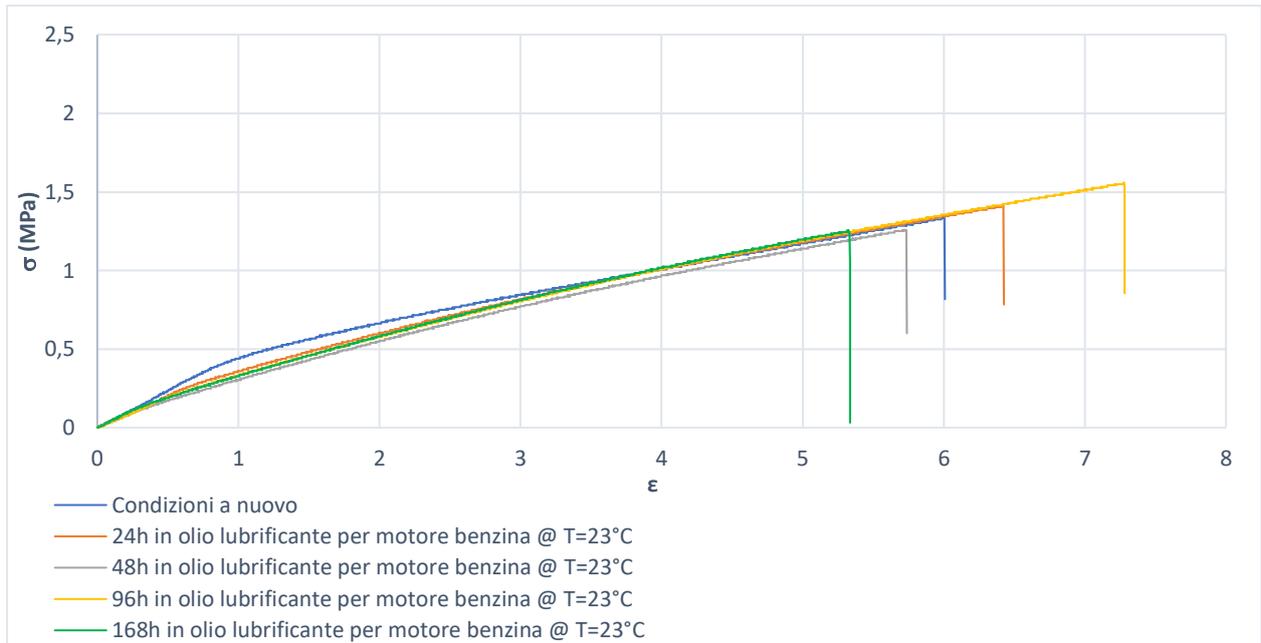


**Figura 3.13-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1207B in diverse condizioni di invecchiamento;

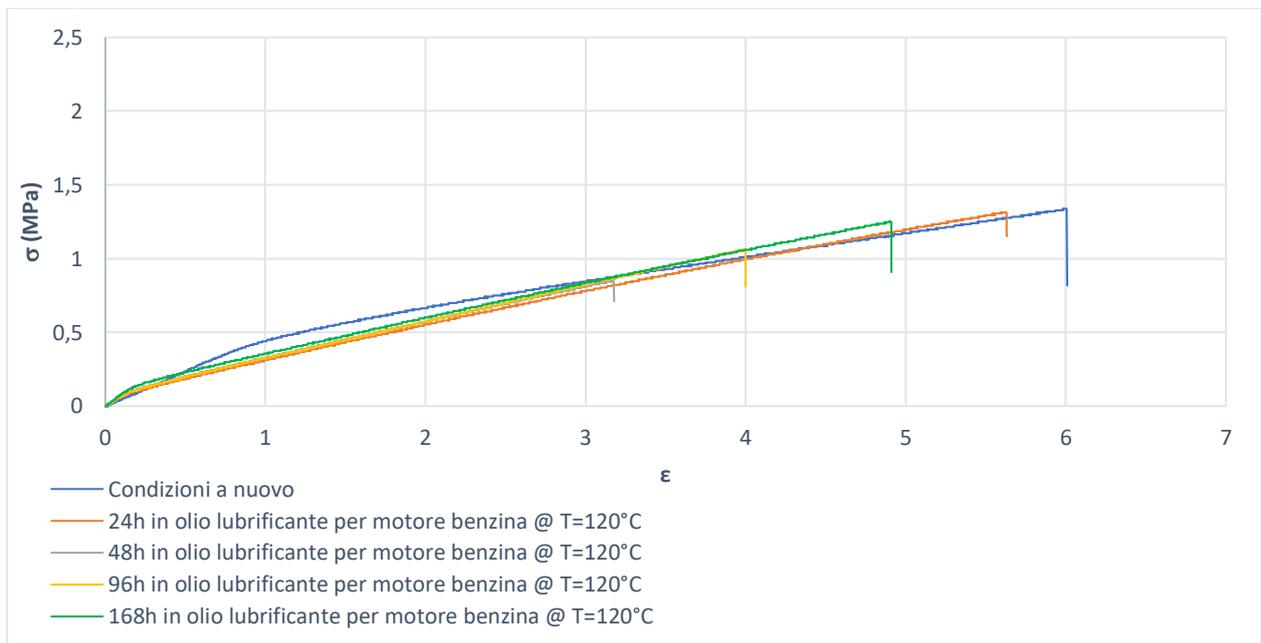
Rispetto alle condizioni provate a nuovo, il modulo elastico decresce nelle diverse condizioni di invecchiamento provate. La pendenza della curva decresce in maniera più evidente laddove la temperatura alla quale eseguiamo l'invecchiamento è più alta. A parità di temperatura la risposta del sigillante è molto simile per le differenti tipologie di olio, con un maggiore cambiamento della pendenza della curva nel caso in cui il provino è immerso all'interno di olio lubrificante per un motore con funzionamento di tipo diesel.

### 3.2.2.2 Sigillante monocomponente 1227E

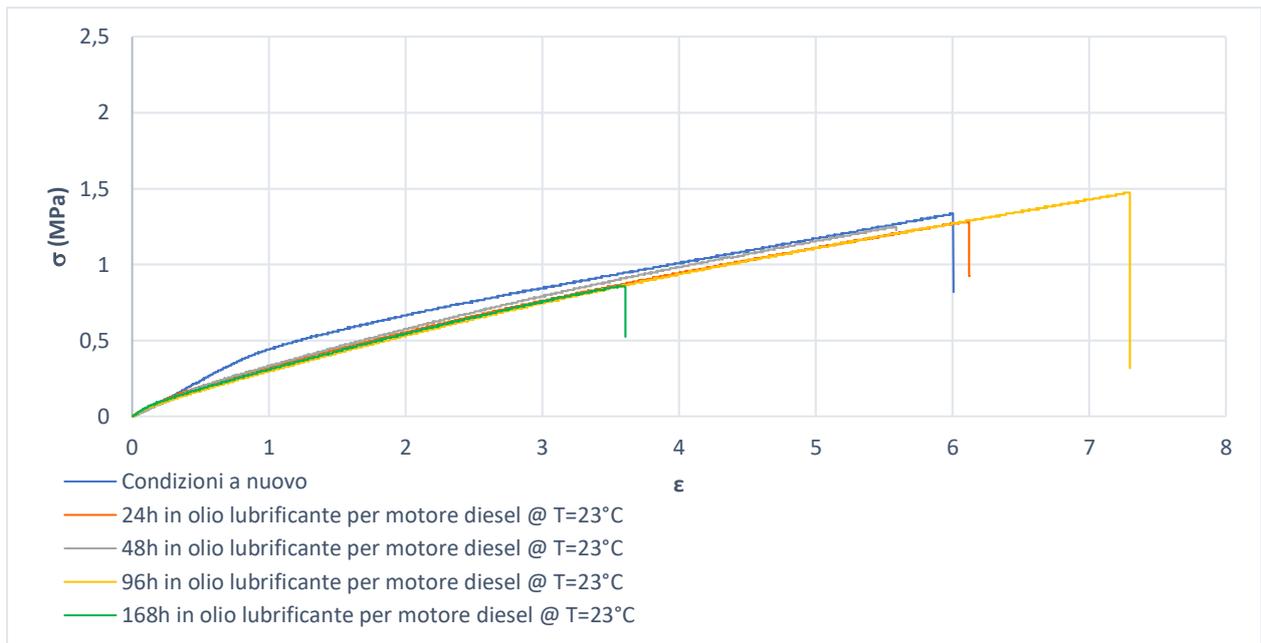
Ragionamenti di tipo simile si possono fare per l'altro sigillante monocomponente, sempre fornito da ThreeBond. Sono stati confrontati i valori di allungamento e di carico di provini di sezione pressoché simile valutando la variazione della curva  $\sigma$ - $\epsilon$  in relazione alla temperatura ed alla tipologia di olio lubrificante impiegato.



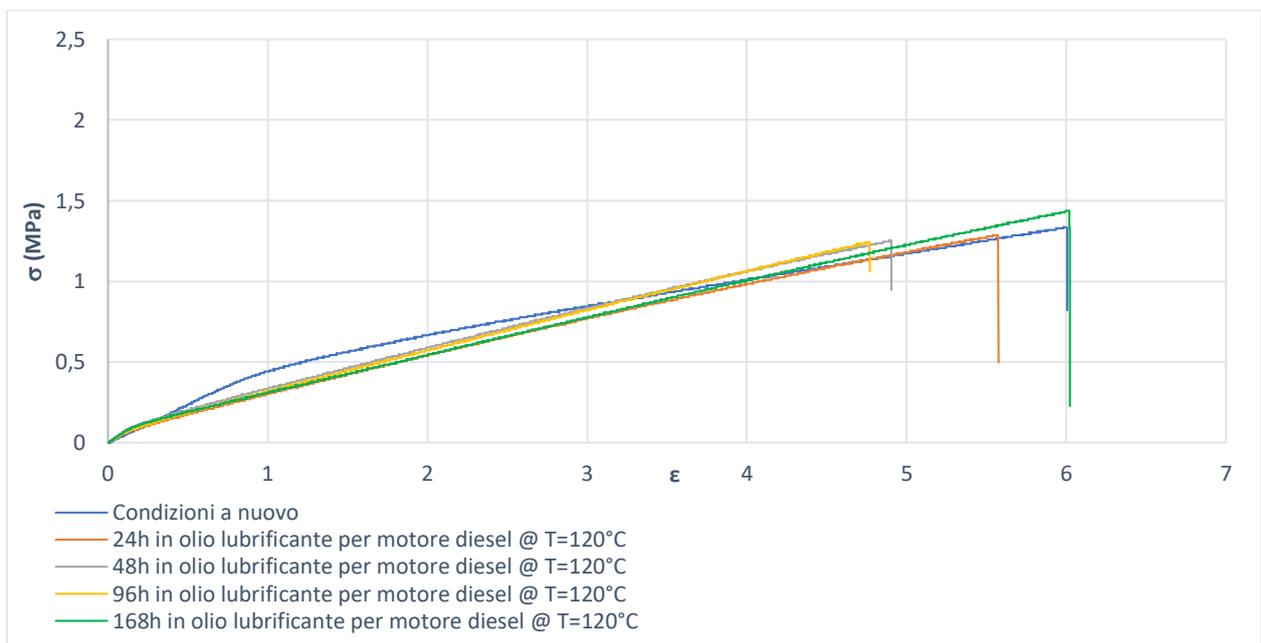
**Figura 3.14-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1227E invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo benzina a  $T=23^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;



**Figura 3.15-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1227E invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo benzina a  $T=120^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;



**Figura 3.16-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1227E invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo diesel a  $T=23^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

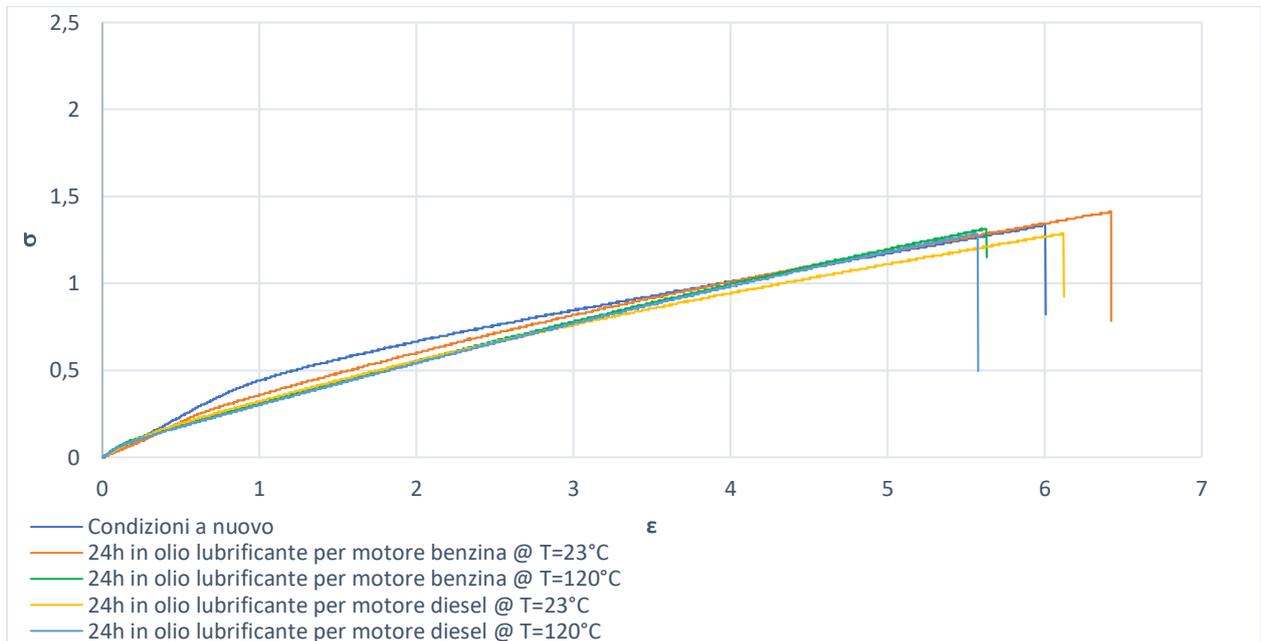


**Figura 3.17-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1227E invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo diesel a  $T=120^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

Si osserva una sostanziale differenza già fra i due sigillanti monocomponenti provati: quest'ultimo infatti non presenta significative variazioni del modulo elastico per quanto le condizioni provate sono uguali a quelle dell'altro. Questo silicone mantiene inalterate o quasi le sue proprietà meccaniche indipendentemente dall'ambiente chimico in cui si trova e dalla temperatura a cui è esposto.

Quindi la scelta di un silicone da utilizzare è sempre una soluzione di compromesso fra la più veloce polimerizzazione (come nel caso del sigillante 1207B) o l'inalterabilità delle proprietà meccaniche in qualsiasi condizione come nel caso di quest'ultimo sigillante provato.

Si riporta anche in questo caso la variazione della curva  $\sigma$ - $\epsilon$  nelle prime 24 ore in entrambe le condizioni di temperatura e con entrambi gli olii utilizzati:



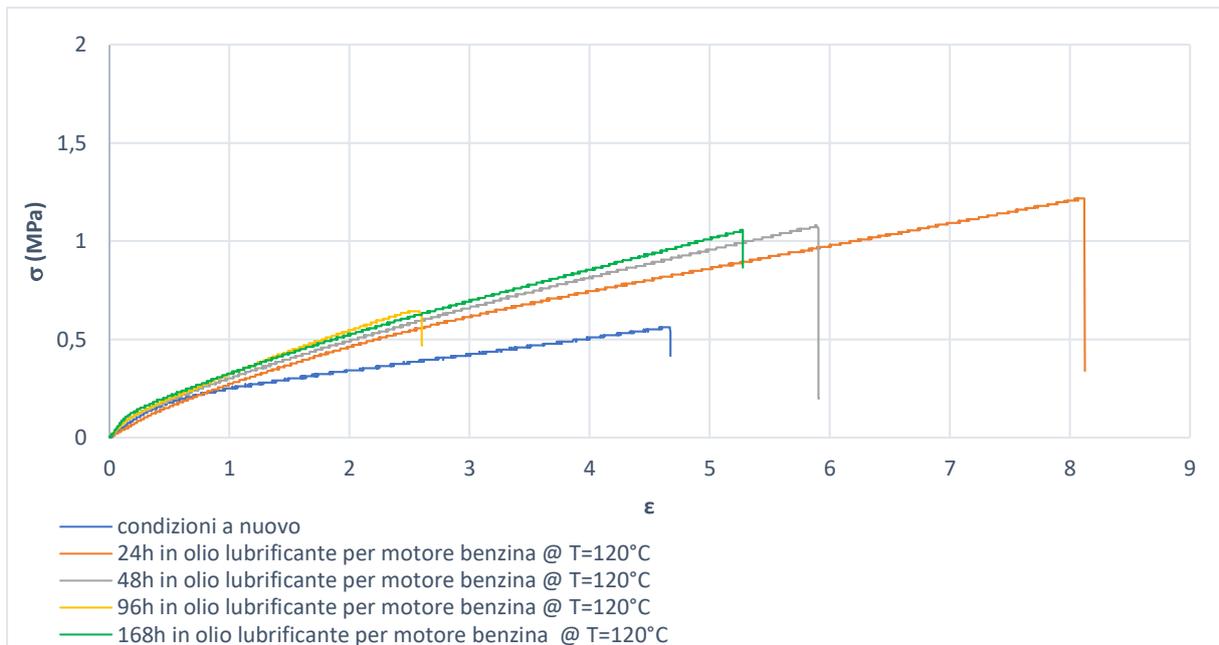
**Figura 3.18-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante 1227E in diverse condizioni di invecchiamento;

Come si evince dal grafico, in cui comunque è riportato il massimo cambiamento del modulo elastico del sigillante, possiamo dire che mantiene inalterate le sue condizioni "a nuovo".

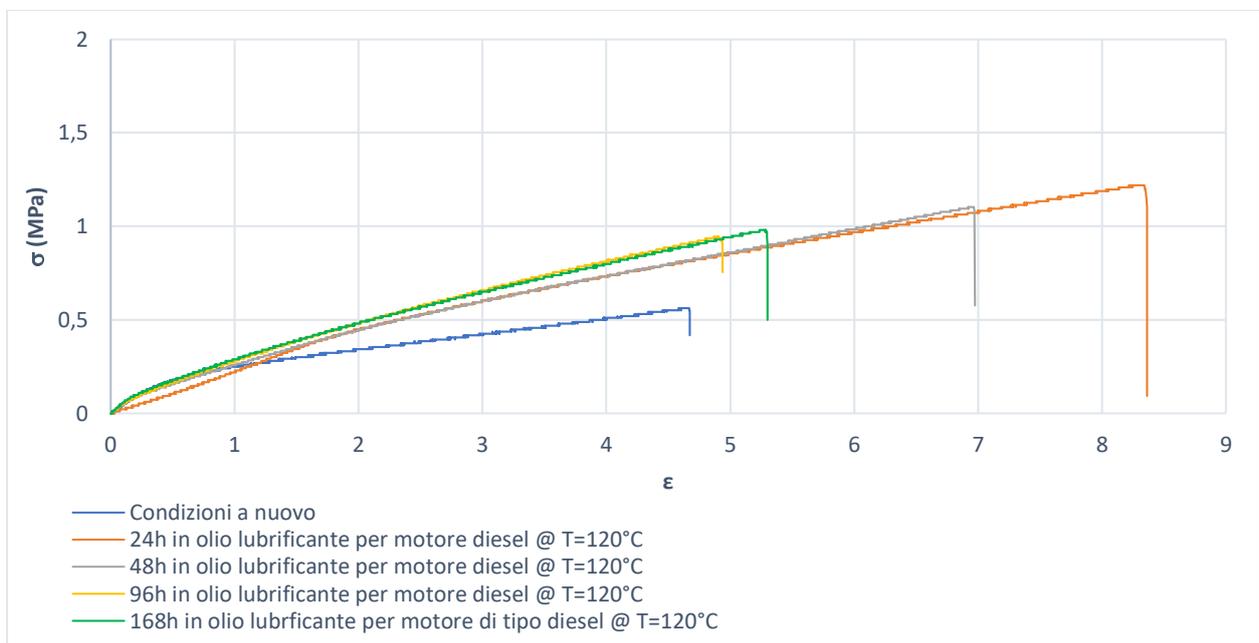
### 3.2.2.3 Sigillante bicomponente SI5607

Anche per i sigillanti bicomponenti si è valutato l'andamento del modulo elastico in funzione del tempo di immersione in olio.

Le figure 3.19 e 3.20 riportano per il sigillante SI5607 l'andamento del modulo elastico aumentando il tempo di immersione in olio, dopo che questo è indurito per 2 ore.



**Figura 3.19-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5607 invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo benzina a  $T=120^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

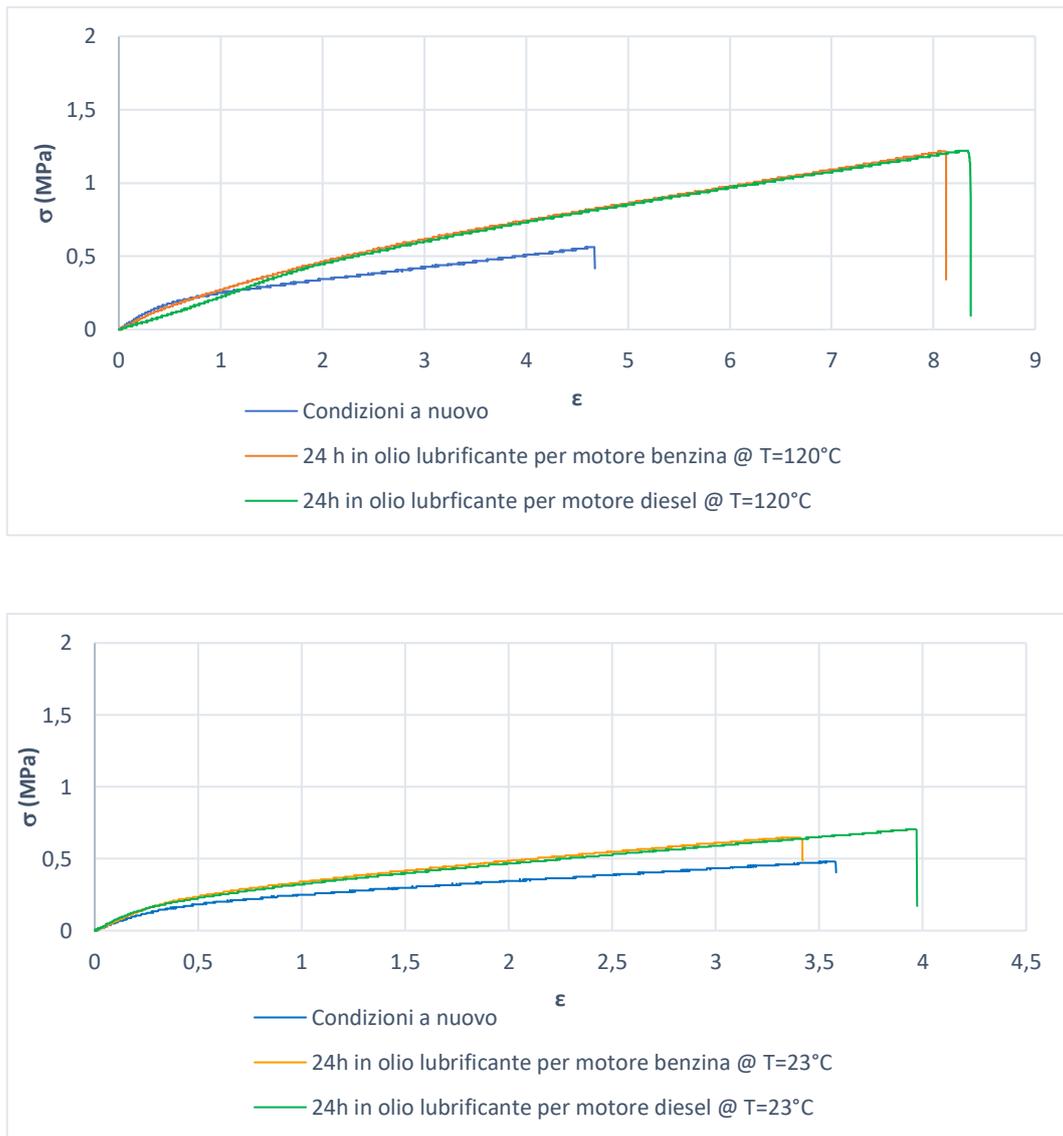


**Figura 3.20-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5607 invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo diesel a  $T=120^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

A differenza dei sigillanti monocomponenti per i quali aumentando il tempo di immersione in olio la pendenza della curva diminuiva, il silicone bicomponente provato presenta un aumento della pendenza della curva nelle prime 24 ore di immersione in olio, indipendentemente dal tipo di olio. Inoltre, in seguito all'invecchiamento il silicone diventa più resistente e più elastico.

L'andamento delle curve  $\sigma$ - $\epsilon$  è analogo nel caso di invecchiamenti realizzati a temperatura ambiente.

Dato che anche con il sigillante SI5607 i principali cambiamenti si osservano nelle prime di ore di invecchiamento nei grafici che seguono (figura 3.21) sono riportate le condizioni a nuovo e dopo 24 di immersione nei due differenti olii a temperatura ambiente e temperatura pari a 120°C.

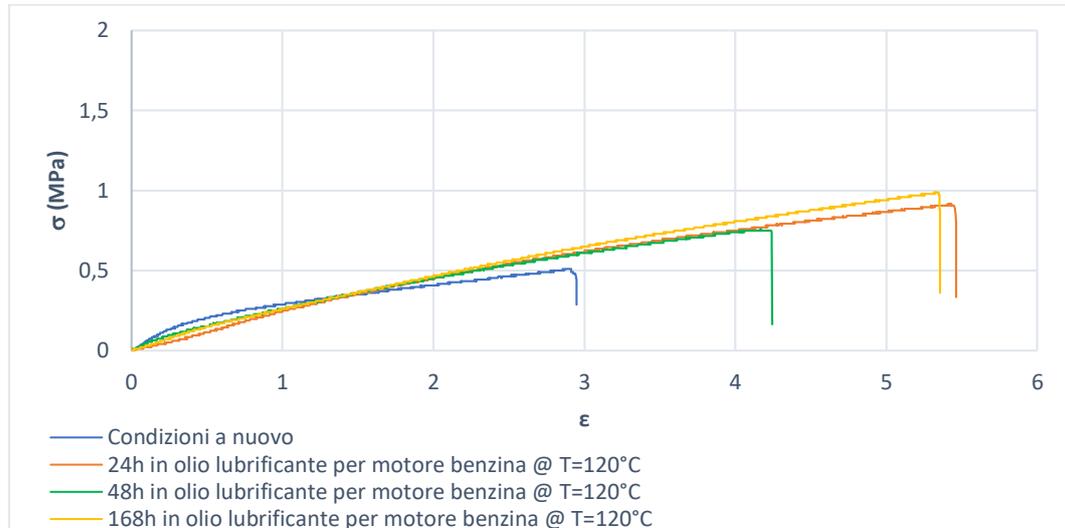


**Figura 3.21-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5607 in diverse condizioni di invecchiamento;

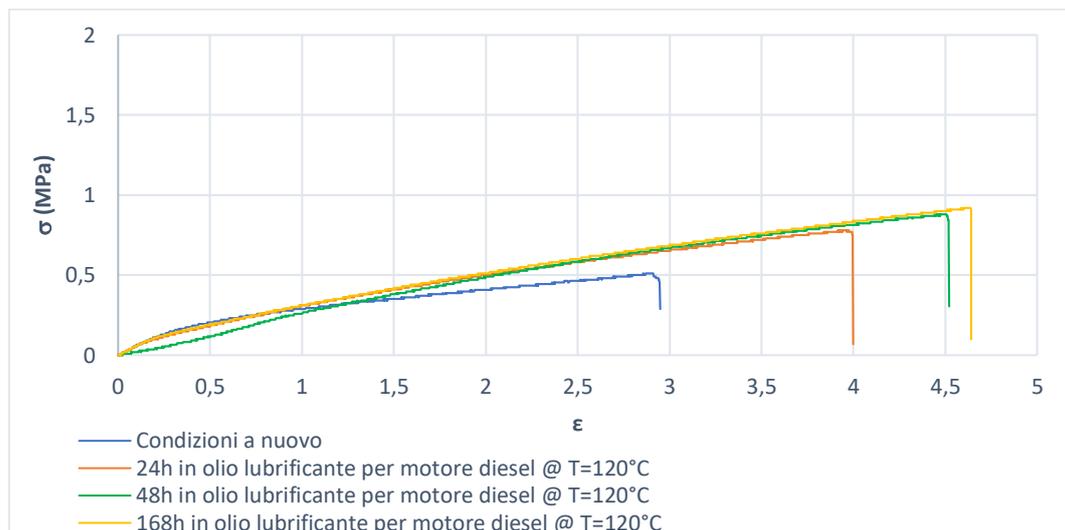
Come si nota da entrambi i grafici la variazione di pendenza della curva non è legata al tipo di olio nel quale sono stati immersi i provini e l'effetto della temperatura sulla variazione del modulo elastico è trascurabile, le curve  $\sigma$ - $\epsilon$  traslano verso l'alto sia per invecchiamenti realizzati a temperatura ambiente che per invecchiamenti realizzati ad alta temperatura. Ancora una volta il cambiamento di pendenza molto netto, ma simile per i due tipi di olio è indice del fatto che non vi è alcun attacco chimico alle macromolecole del silicone da parte dei componenti chimici dell'olio.

### 3.2.2.4 Sigillante bicomponente SI5615

I grafici seguenti (figure 3.22, 3.23) riportano l'andamento del modulo elastico in funzione del tempo di immersione in olio per il sigillante SI5615, in diverse condizioni di invecchiamento:



**Figura 3.22-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5615 invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo benzina a  $T=120^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

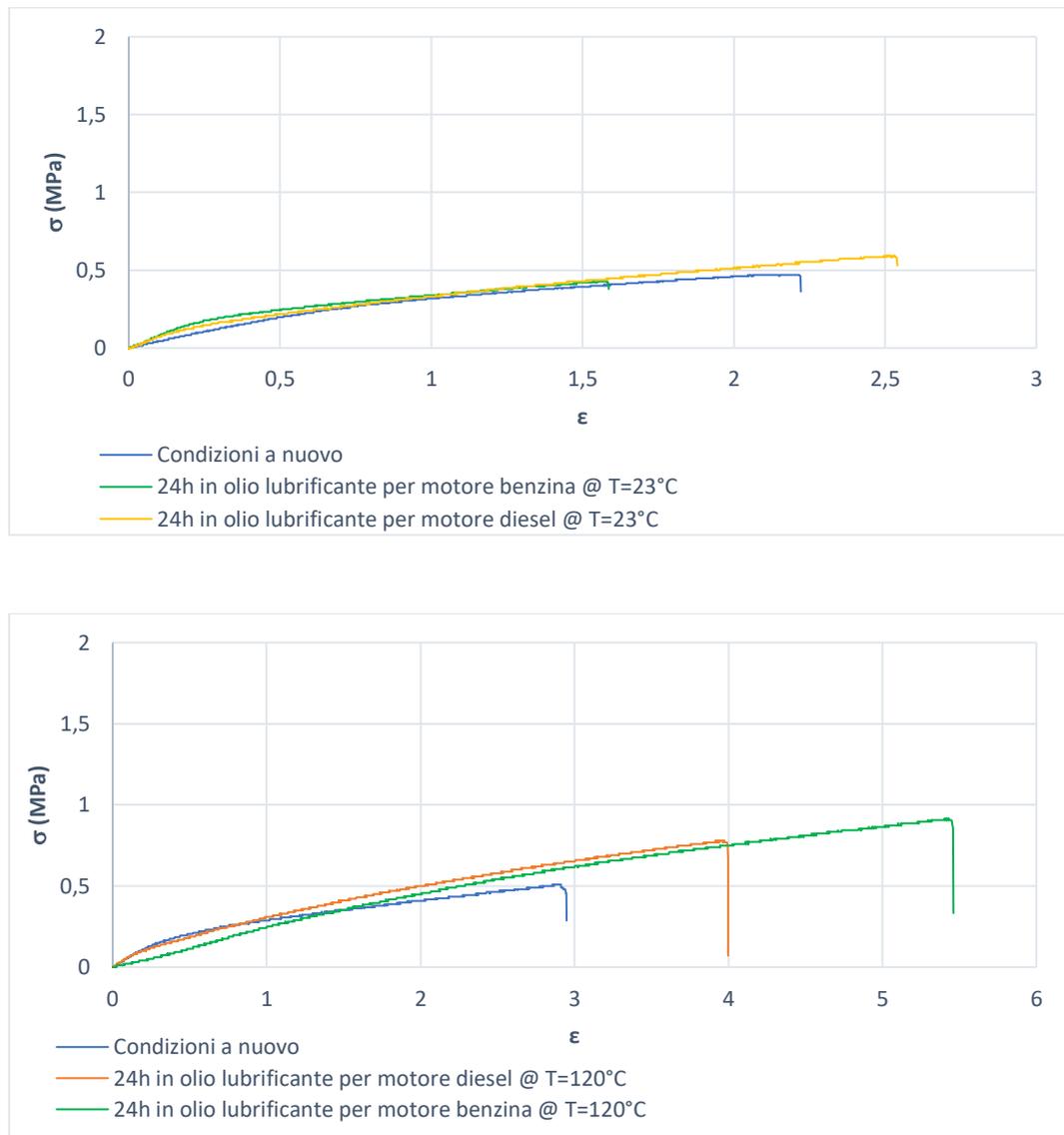


**Figura 3.23-** Curves  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5615 invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo diesel a  $T=120^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

Il silicone in esame, polimerizzato per 2 ore, mostra un aumento dell'allungamento a rottura, ma anche della forza massima ammissibile in seguito ad invecchiamento; effetto indipendente dal tipo di olio, ma anche dalla temperatura. I grafici riportano il risultato della condizione più critica legata ad invecchiamenti realizzati ad alta temperatura.

L'andamento è del tutto analogo anche per gli invecchiamenti realizzati a temperatura ambiente.

Dato che i principali cambiamenti si osservano nelle prime ore di immersione anche per il sigillante SI5615, il seguente grafico (figura 3.24) riporta l'andamento delle curve  $\sigma$ - $\epsilon$  nelle prime 24 ore di immersione in entrambi gli olii lubrificanti e per entrambe le temperature di invecchiamento provate:



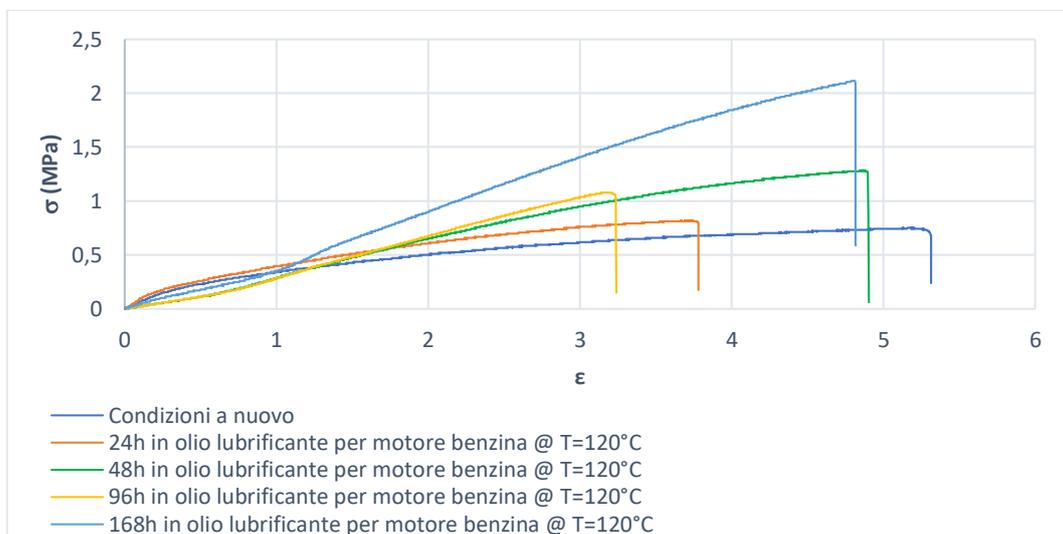
**Figura 3.24-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5615 in diverse condizioni di invecchiamento;

Il silicone indipendentemente dal tempo di polimerizzazione, dal tipo di olio con il quale è stato realizzato l'invecchiamento e dalla temperatura alla quale è stato realizzato presenta una variazione delle proprietà meccaniche, diventa più elastico e sopporta una forza maggiore.

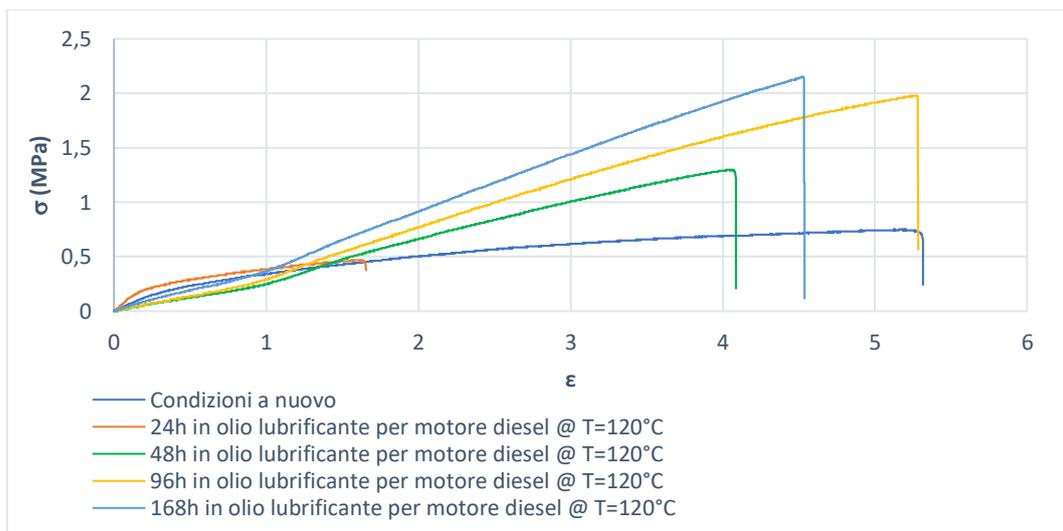
È come se l'effetto dell'olio fosse benefico, in particolar modo, per il sigillante SI5615. Questi prodotti trattati con olio possono infatti presentare un miglioramento delle proprietà meccaniche dovuto a reazioni di polimerizzazione aggiuntiva. È ragionevole credere che l'aumento dell'elasticità sia legato all'assorbimento di una quantità di liquido, ma l'aumento di pari passo della forza massima è invece legato sicuramente a *post-curing*.

### 3.2.2.5 Sigillante bicomponente SI5622

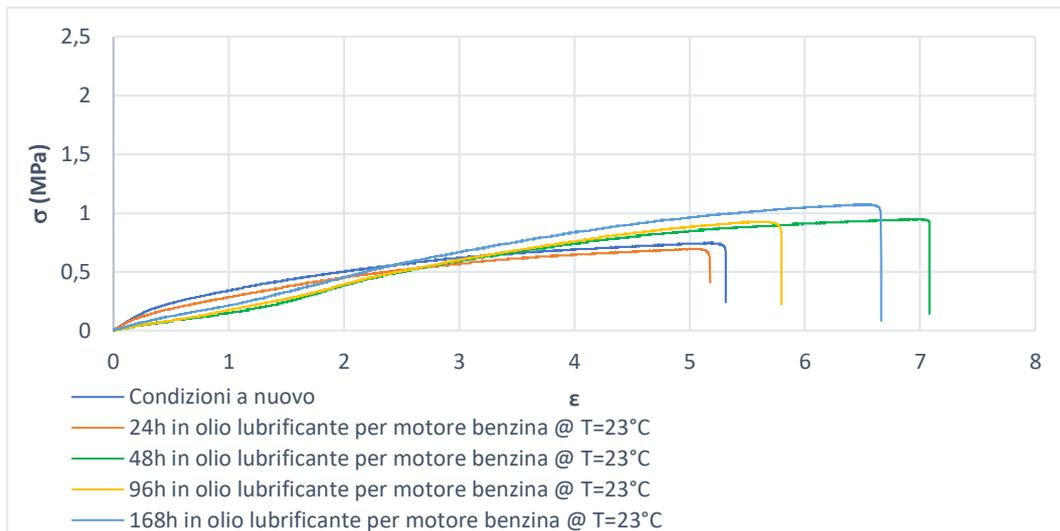
Possiamo ripetere quanto visto finora anche per l'ultimo silicone considerato. I grafici (figure 3.25, 3.26, 3.27, 3.28) quindi riportano le curve  $\sigma$ - $\epsilon$  in diverse condizioni di invecchiamento per il silicone SI5622, in seguito ad una reazione di indurimento pari a 2 ore, dapprima si riportano i risultati relativi agli invecchiamenti ad alta temperatura e in seguito quelli a temperatura ambiente.



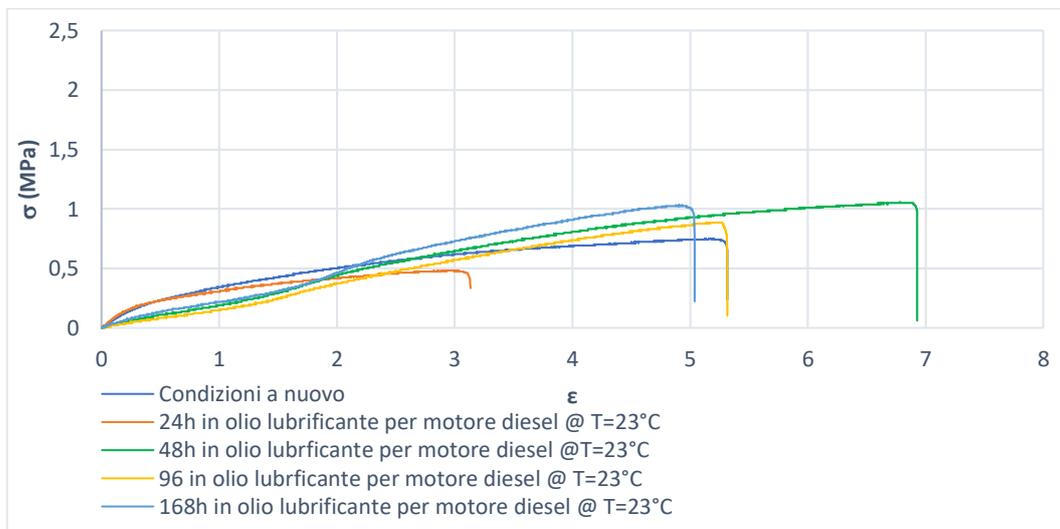
**Figura 3.25-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5622 invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo benzina a  $T=120^\circ\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;



**Figura 3.26-** Curves  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5622 invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo diesel a  $T=120^\circ\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;



**Figura 3.27-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5622 invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo benzina a  $T=23^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;



**Figura 3.28-** Curve  $\sigma$ - $\epsilon$  del sigillante SI5622 invecchiato in olio lubrificante per un motore di tipo diesel a  $T=23^{\circ}\text{C}$  in funzione dei differenti tempi di invecchiamento;

Come mostrano i grafici, questo sigillante a differenza di tutti quelli provati finora mostra una variazione in termini di allungamento a rottura e forza massima sopportabile anche dopo le prime 24 ore di immersione in olio. Il comportamento è più visibile alle alte temperature, ma non dipende dal tipo di olio con il quale è stato realizzato l'invecchiamento.

### 3.2.3 Forza e allungamento a rottura

Sono stati valutati gli andamenti della forza massima  $F_m$  e dell'allungamento percentuale  $\epsilon$  in funzione del tempo di polimerizzazione e del tempo di immersione in olio. Aumentando il tempo di polimerizzazione il sigillante diventa più rigido e sopporta una forza massima maggiore; mentre

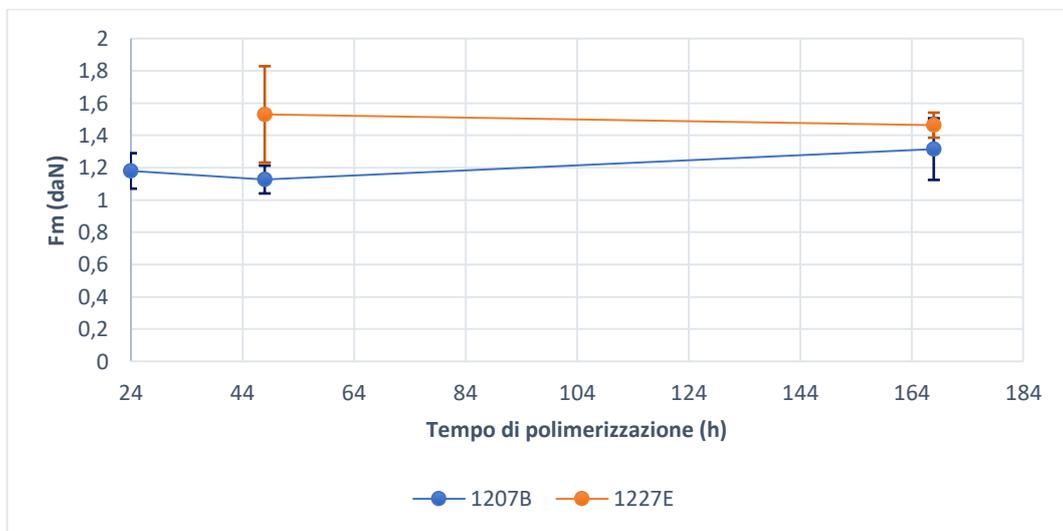
invecchiato in olio, a causa dell'assorbimento di liquido, diventa più elastico, ma dovrebbe sopportare una forza minore prima di rompersi, anche se non avviene sempre così per tutti i siliconi provati.

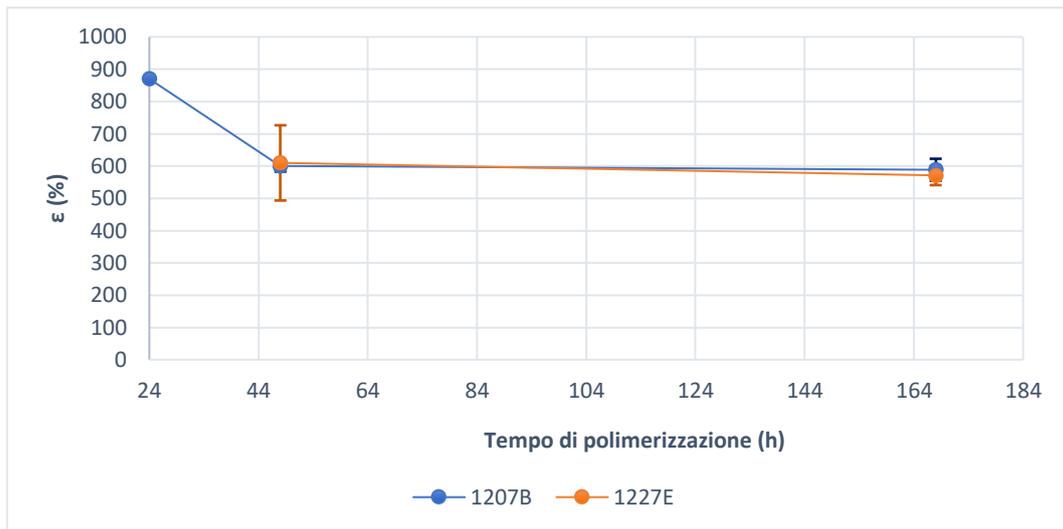
I provini sono stati realizzati di sezione costante e sono state considerate valide le sole prove che vedevano la rottura del provino all'interno del tratto utile.

I risultati che emergono dalle prove di trazione possono essere affetti da differenti errori legati ad imperfezioni nella realizzazione dei provini: essendo questa manuale è molto facile che all'interno del prodotto siano inglobate bolle d'aria non visibili dall'esterno, ma anche alle modalità di realizzazione della prova: il dinamometro opera con una cella da 1kN, valore di gran lunga superiore al carico massimo che un silicone può sopportare prima di rompersi, quindi non sempre il valore rilevato è preciso. Dove possibile sono state inserite nei grafici le barre di errore che mostrano la deviazione standard della misura e quanto detto finora.

### 3.2.3.1 Sigillanti monocomponenti

Dapprima è stata considerata la variazione delle proprietà meccaniche in funzione del tempo di polimerizzazione; in figura 3.29 possiamo vedere l'andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura per i siliconi monocomponenti:



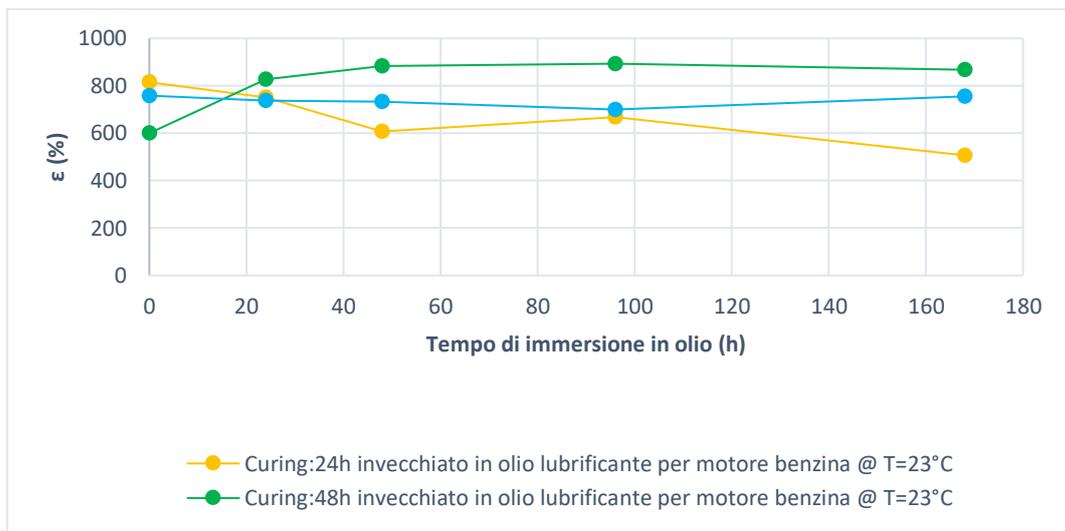
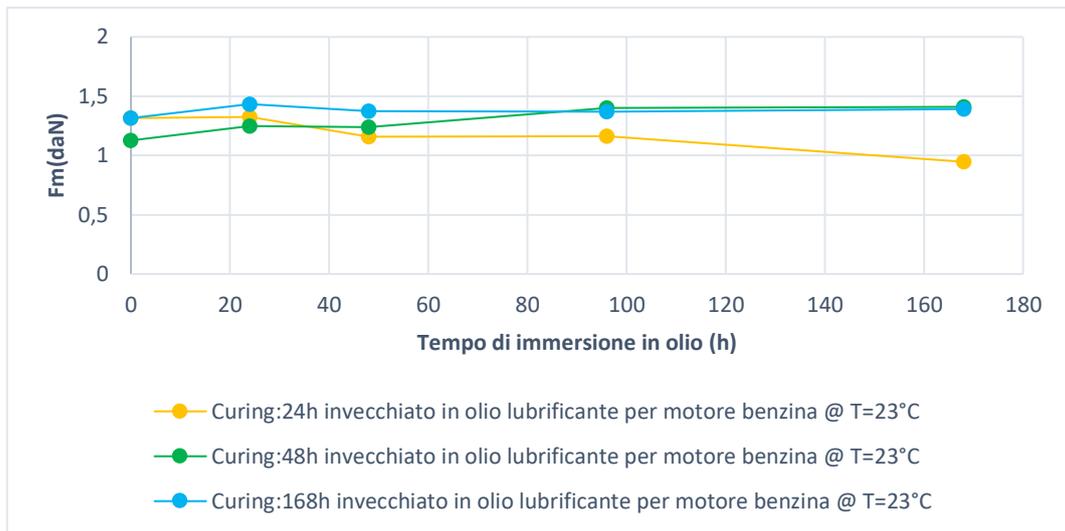


**Figura 3.29**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di polimerizzazione per i sigillanti monocomponenti;

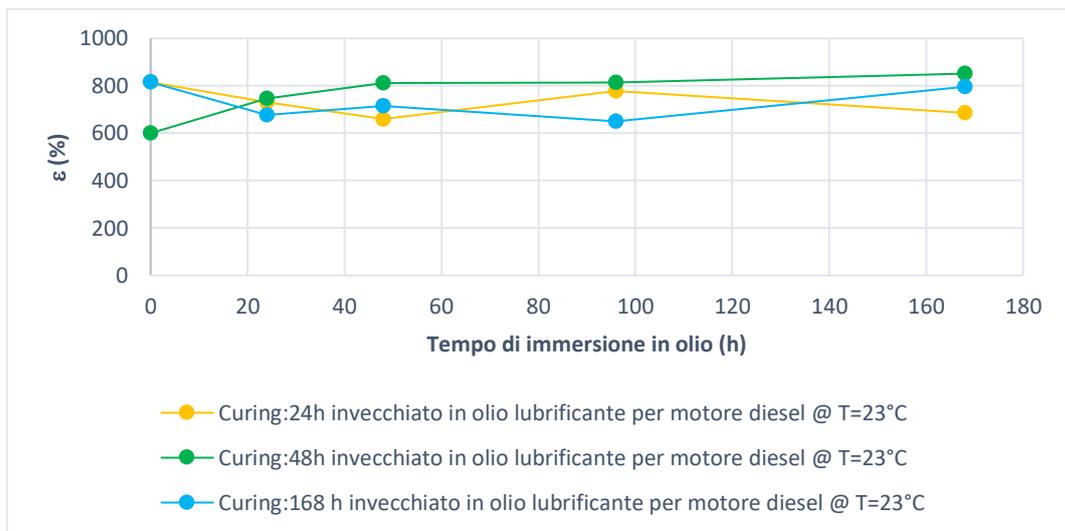
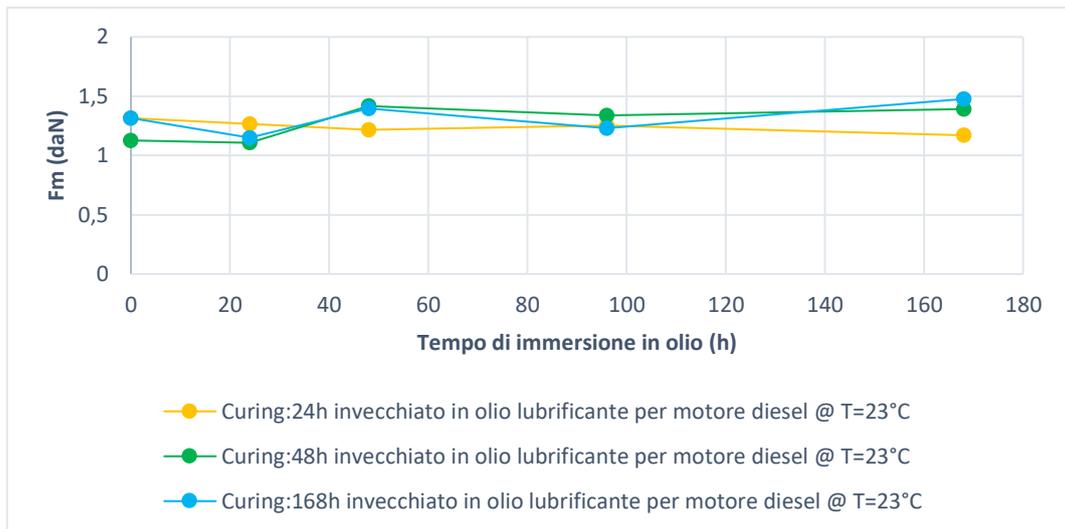
L'andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura risulta coerente con quanto atteso: aumentando il tempo di polimerizzazione la forza massima aumenta con una diminuzione dell'allungamento a rottura. La variazione delle proprietà meccaniche del silicone 1207B è significativa fra le 24 e le 48 ore di polimerizzazione, poi il valore dell'allungamento a rottura e della forza massima si mantengono circa costanti, per il sigillante 1227E non è possibile valutare questo cambiamento perché dopo 24 ore il silicone non è ancora polimerizzato.

La variazione delle proprietà meccaniche in funzione del tempo di polimerizzazione è stata valutata sia prima di qualsiasi tipo di invecchiamento, sia in seguito all'immersione in olio, ma si è riportato il solo andamento delle proprietà meccaniche relativo alle condizioni a nuovo, dato che nel caso di invecchiamento ci sarebbero stati da considerare due effetti in contrasto: l'ulteriore reazione di polimerizzazione che comporta un minore allungamento e l'immersione in olio che comporta, nella maggior parte dei casi, un maggior allungamento del silicone.

Le proprietà meccaniche variano anche in funzione del tempo di immersione in olio, i seguenti grafici riportano l'andamento della forza massima e dell'allungamento percentuale dei diversi sigillanti, induriti per differenti ore, in funzione del tempo di immersione in un olio lubrificante per motore di tipo diesel e in un olio lubrificante per motore di tipo benzina. Si riportano dapprima le condizioni dei due sigillanti invecchiati a temperatura ambiente (figure 3.30, 3.31).



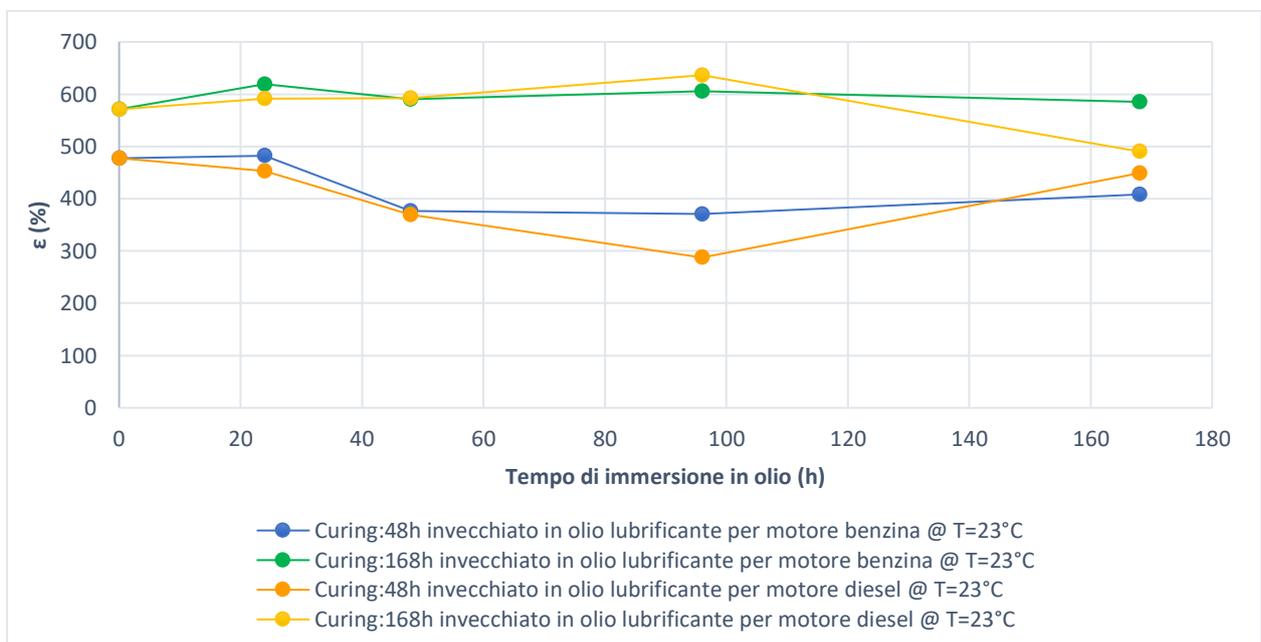
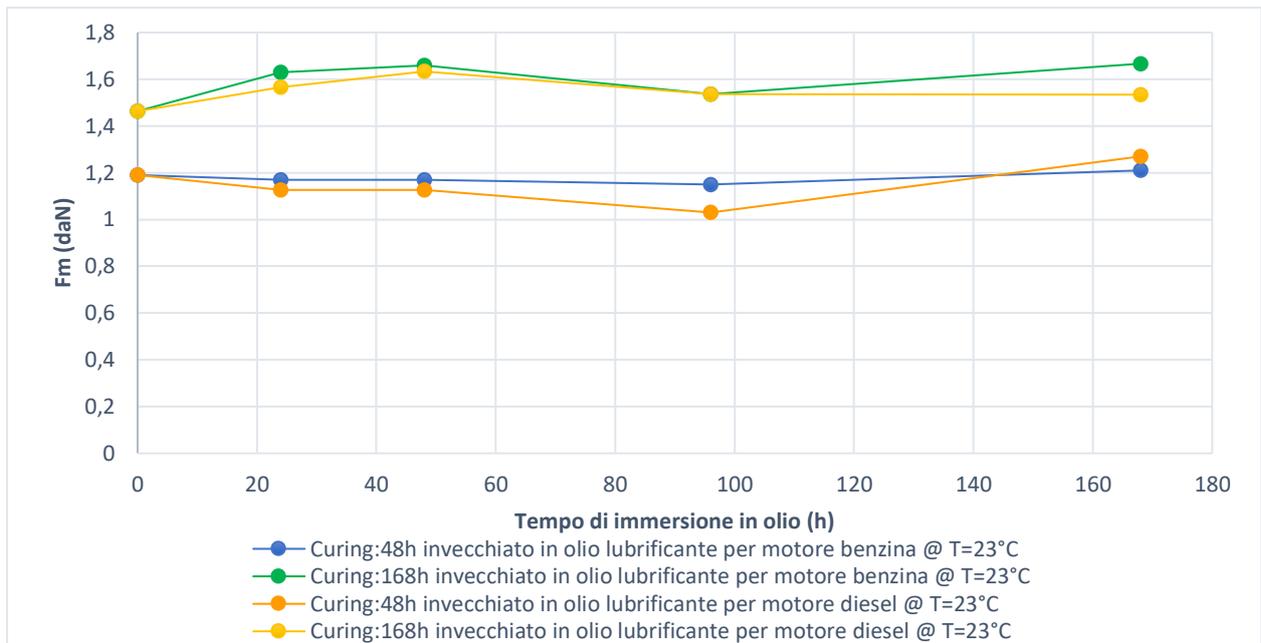
**Figura 3.30**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di immersione in olio lubrificante per motore benzina per il sigillante monocomponente 1207B;



**Figura 3.31**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di immersione in olio lubrificante per motore diesel per il sigillante monocomponente 1207B;

Notiamo che la condizione di polimerizzazione relativa a 24 ore è quella che presenta le maggiori variazioni di proprietà meccaniche in seguito all'immersione in olio; mentre le altre condizioni, relative a 48 e 168 ore di polimerizzazione, presentano un andamento costante delle proprietà meccaniche dopo le prime 48 ore in olio. L'effetto dei due diversi tipi di olio è lo stesso, quindi la variazione delle proprietà meccaniche non è dovuta ad un attacco chimico alle macromolecole del sigillante, ma piuttosto all'assorbimento di una frazione di olio.

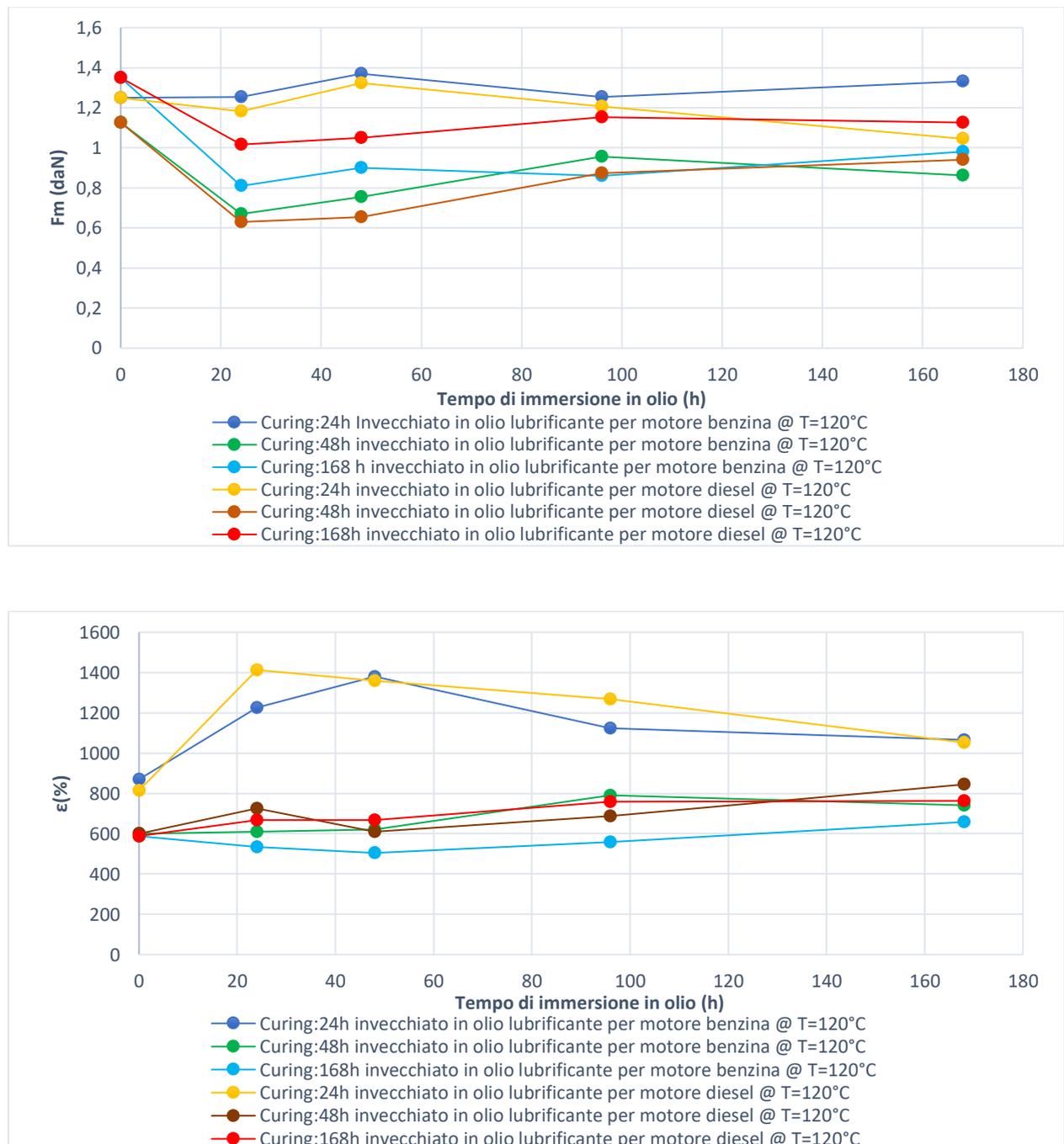
Si riportano di seguito gli stessi grafici per l'altro silicone monocomponente provato (1227E):



**Figura 3.32**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di immersione in olio per il sigillante monocomponente 1227E;

A differenza del precedente (1207B) questo sigillante presenta una maggiore costanza delle proprietà meccaniche in seguito ad invecchiamento a temperatura ambiente. Anche in questo caso i due diversi oli lubrificanti hanno lo stesso effetto sul silicone, e quindi non c'è motivo di pensare che l'olio attacchi chimicamente il reticolo del polimero. Le proprietà meccaniche cambiano dopo le prime ore di immersione in olio e le curve corrispondenti all'uno o all'altro olio hanno un andamento del tutto simile e si stabilizzano ad un valore circa costante, indice dell'assorbimento di una frazione di liquido nelle prime ore e di una situazione di saturazione successivamente.

Gli stessi invecchiamenti sono stati realizzati ad alta temperatura ( $T=120^{\circ}\text{C}$ ) per verificare la costanza delle proprietà meccaniche anche in condizioni più severe.

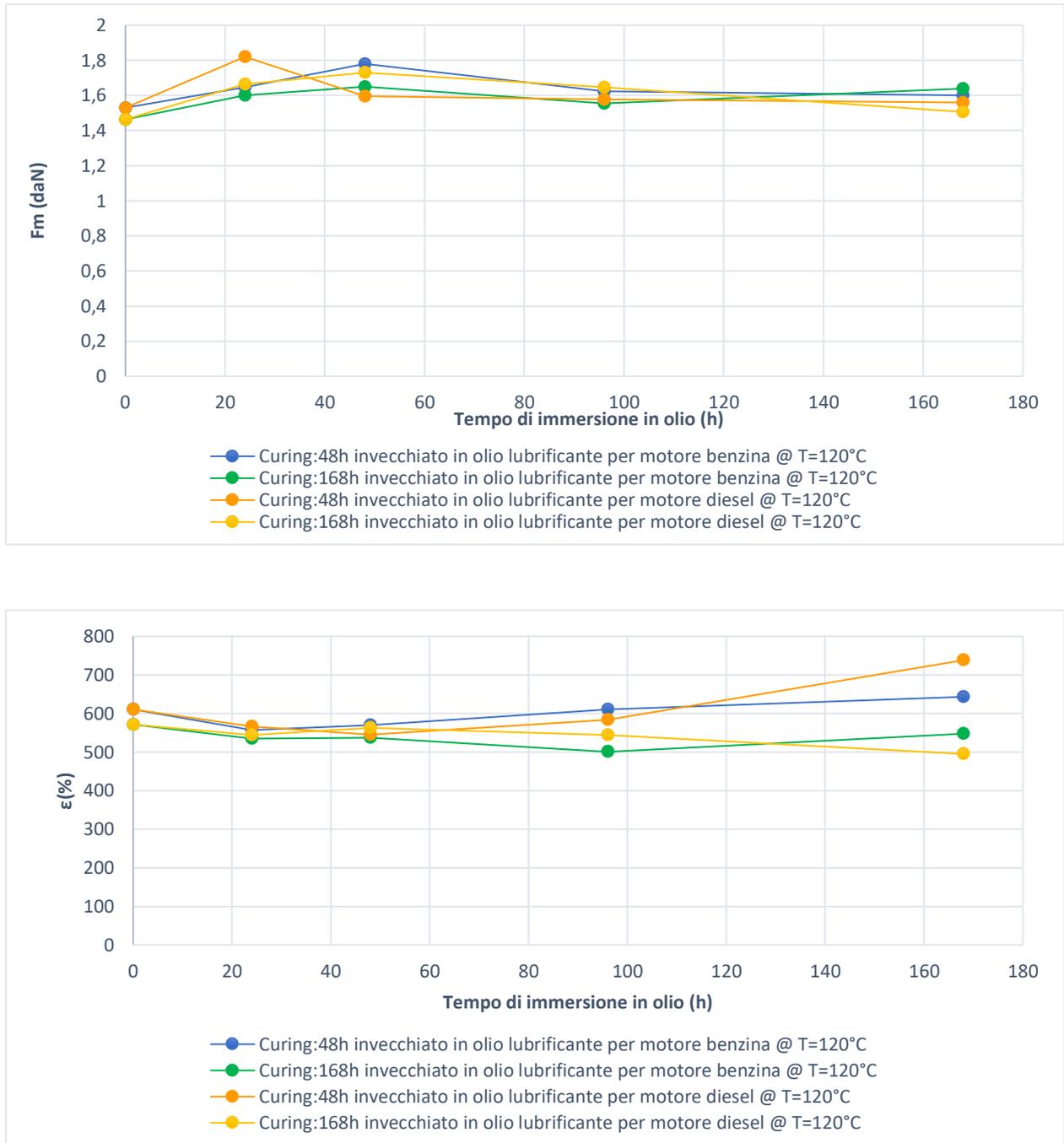


**Figura 3.33**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di immersione in olio per il sigillante monocomponente 1207B;

Come si evince da figura 3.33 il silicone 1207B, ad eccezione della condizione relativa alle 24 ore di polimerizzazione, presenta una certa costanza delle proprietà meccaniche. Il risultato è anche quello atteso, e grazie all'azione dell'alta temperatura, gli andamenti sono più evidenti: la forza massima

presenta una leggera diminuzione in seguito alle prime 24-48 ore di immersione, e un leggero aumento dell'allungamento a rottura.

Si riportano adesso i grafici relativi alle stesse prove per il silicone 1227E:



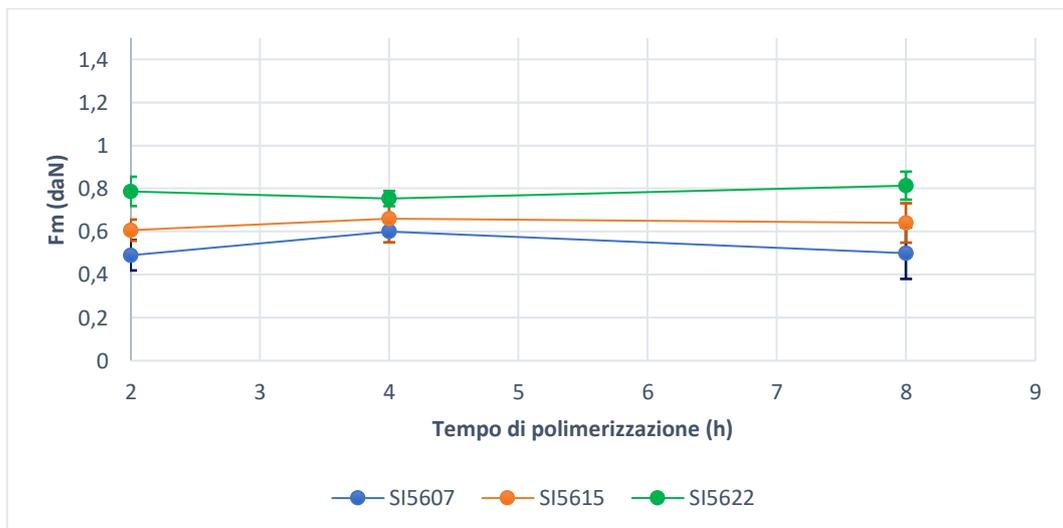
**Figura 3.34**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di immersione in olio per il sigillante monocomponente 1227E;

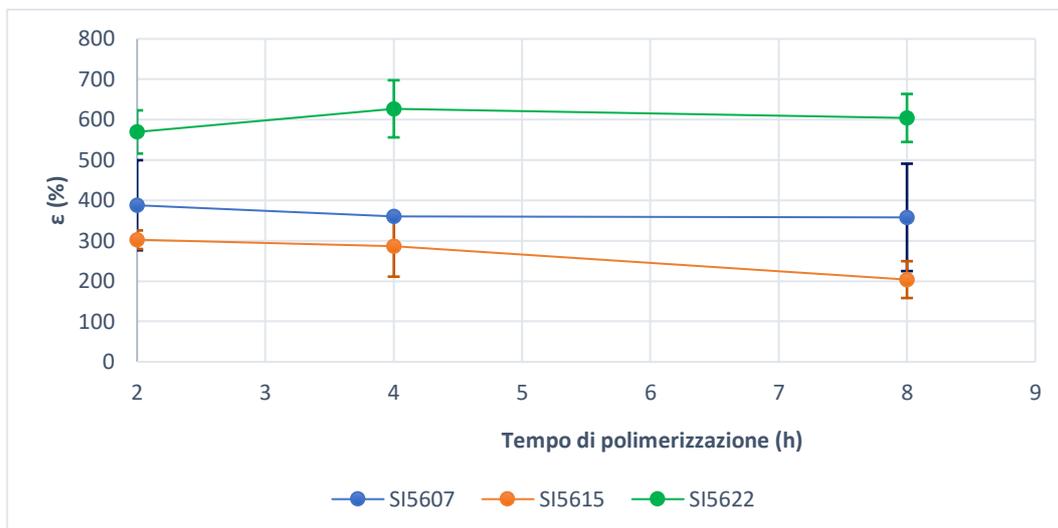
Questo silicone reagisce anche meglio del precedente all'azione dell'alta temperatura: presenta una costanza dei valori analizzati; dopo le prime 48 ore la curva relativa all'andamento della forza massima è pressoché considerabile piatta.

### 3.2.3.2 Sigillanti bicomponenti

Dal momento che l'obiettivo del presente lavoro è la caratterizzazione dei prodotti bicomponenti, per valutare una loro possibile sostituzione ai siliconi monocomponenti finora analizzati, si sono effettuate le stesse tipologie di prove valutando l'andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura prima in funzione del tempo di polimerizzazione e poi in funzione del tempo di immersione in olio. Abbiamo già visto come per i siliconi monocomponenti ciò che è determinante nella variazione delle proprietà meccaniche sono le prime 24 ore di immersione e che il silicone 1227E risponde bene ad attacchi chimici e variazioni di temperatura dell'ambiente a cui è sottoposto.

I seguenti grafici (figura 3.35) mostrano l'andamento delle proprietà meccaniche dei siliconi bicomponenti provati in funzione del tempo di polimerizzazione:





**Figura 3.35**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di polimerizzazione per i sigillanti bicomponenti;

I siliconi bicomponenti, proprio perché il processo di polimerizzazione è più immediato e dipende dalla natura di un catalizzatore (o agente vulcanizzante) miscelato alla base del sigillante, presentano forza massima e allungamento a rottura non dipendenti dal tempo di polimerizzazione. Questa è una sostanziale differenza con i siliconi monocomponenti per i quali l'aumento del tempo di polimerizzazione comporta l'ottenimento di un prodotto meno elastico grazie alla diffusione delle molecole d'acqua nel reticolo del polimero e consequenzialmente la maggiore formazione di *cross-link* fra le catene principali.

Un'altra sostanziale differenza fra i siliconi monocomponenti e quelli bicomponenti è nel valore di forza massima e di allungamento a rottura che sopportano prima di rompersi.

La tabella 3.3 riporta i valori di forza massima e di allungamento a rottura delle tipologie di sigillanti prese in analisi in assenza di invecchiamenti in olio:

**Tabella 3.3**-Forza e allungamento a rottura massimi per i sigillanti analizzati, in assenza di invecchiamenti:

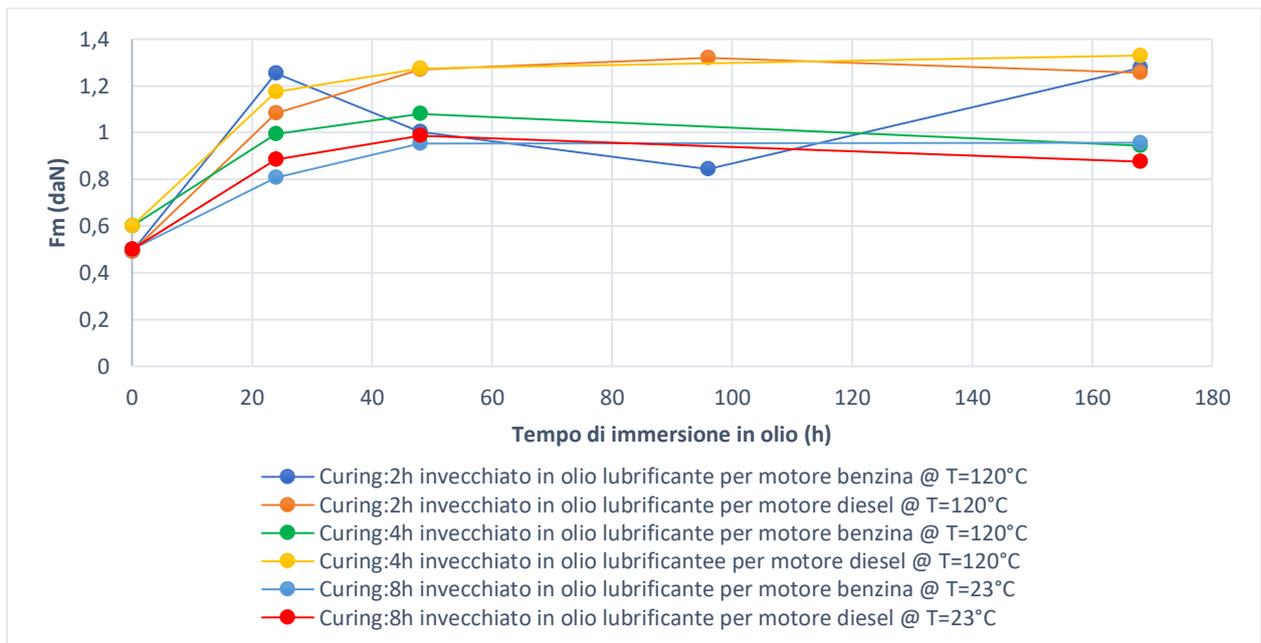
Tipologia di sigillante	$F_m$ (daN)	$\epsilon$ (%)
1207B	1,32	870
1227E	1,53	609,9
SI5607	0,6	387,9
SI5615	0,66	302,5
SI5622	0,81	626,8

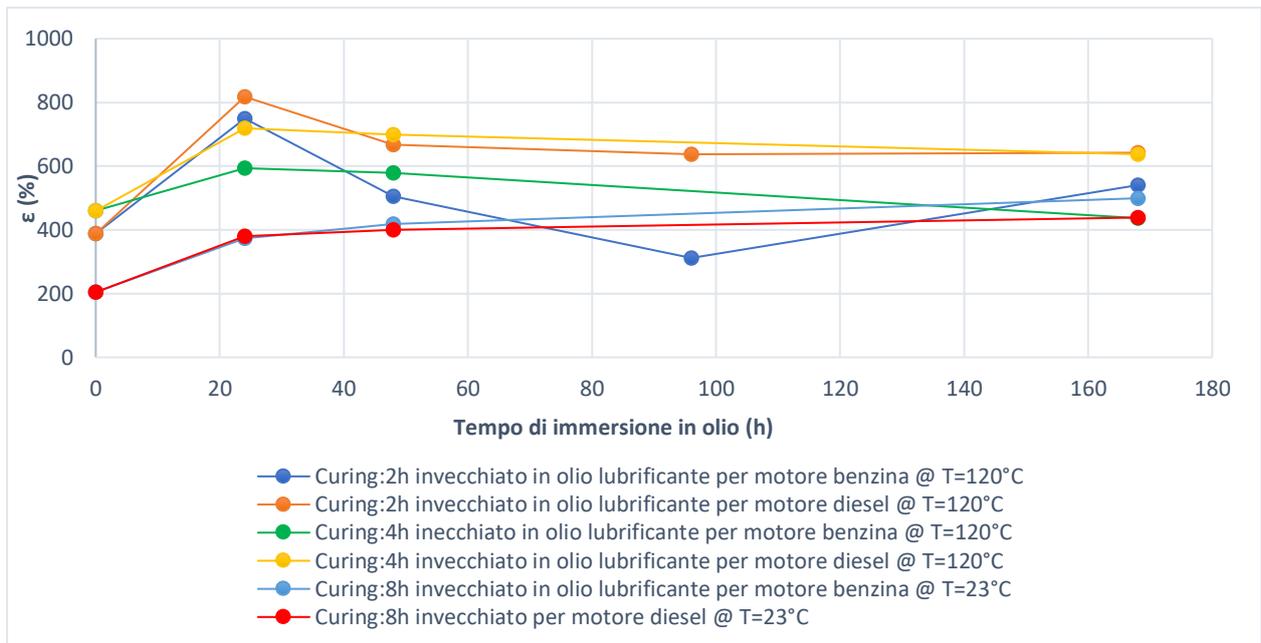
Nella scelta di un sigillante piuttosto che di un altro bisogna valutare non soltanto l'espressione della forza massima e dell'allungamento a rottura, ma la capacità dello stesso di mantenere questi valori in qualsiasi condizione. La scelta di un silicone piuttosto che di un altro materiale è piuttosto correlata alla sua adattabilità alle variazioni di temperatura e alla sua buona resistenza agli agenti chimici e atmosferici. Inoltre, ad un silicone, il cui compito è quello di sigillare, non sono richieste elevate proprietà meccaniche perciò non necessariamente, guardando la tabella sovrastante, sarà preferibile un

sigillante monocomponente. Il silicone, dovrà garantire costanza delle sue proprietà meccaniche, piuttosto che proprietà meccaniche elevate.

Per quanto riguarda gli invecchiamenti in olio, già dall'analisi del modulo elastico si è notato come per i sigillanti monocomponenti l'immersione in olio comporti una diminuzione dello stesso, mentre per i sigillanti bicomponenti il contatto con olio non porti tanto ad una variazione della pendenza della curva, ma piuttosto ad un aumento della forza massima ammissibile e dell'allungamento a rottura.

I seguenti grafici (figura 3.36) riportano gli andamenti della forza massima e dell'allungamento a rottura in seguito all'immersione di provini di silicone in olio lubrificante a temperatura ambiente e a temperatura pari a 120°C.

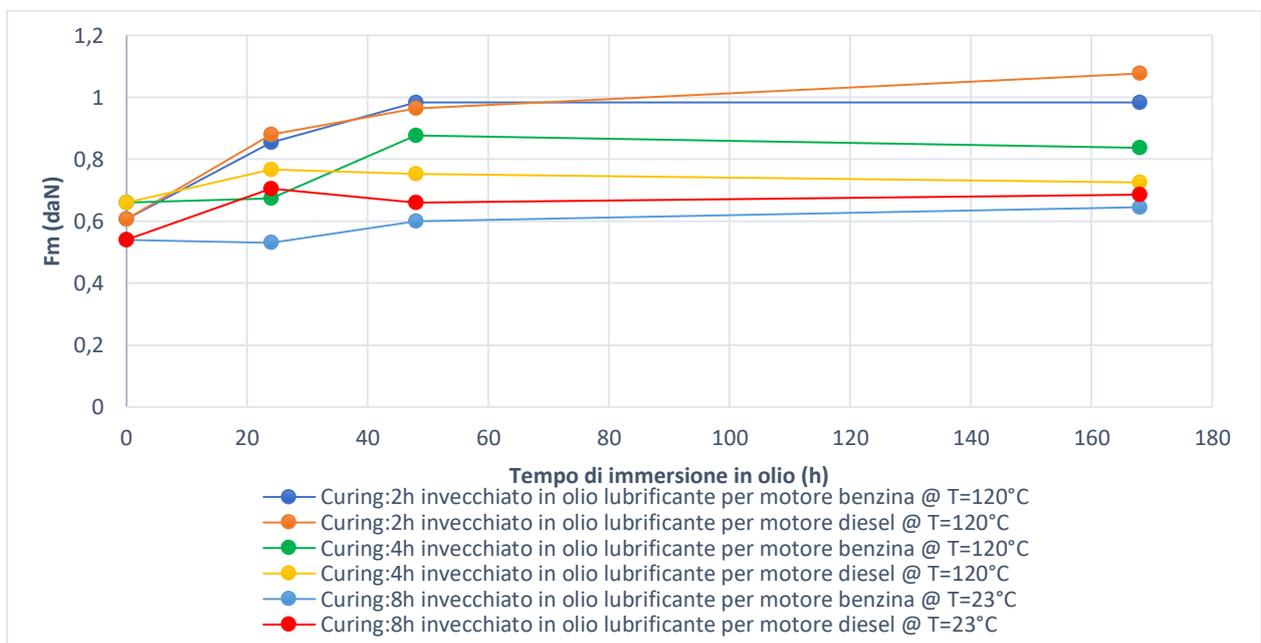


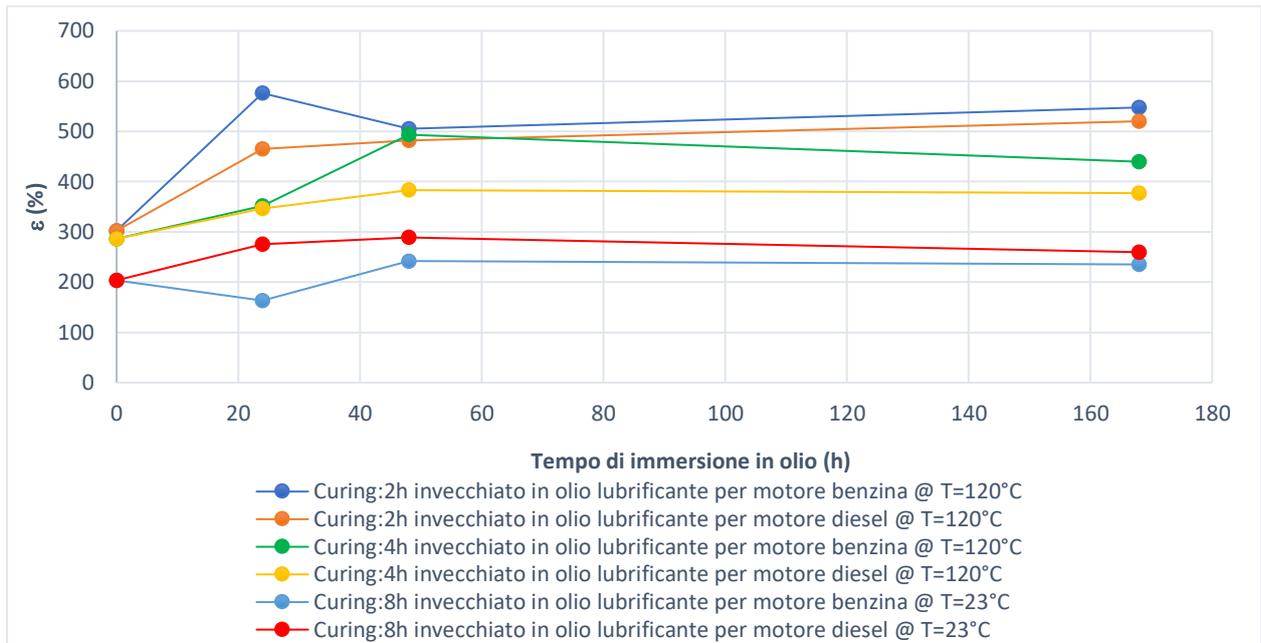


**Figura 3.36** -Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di immersione in olio per il sigillante bicomponente SI5607;

Il silicone SI5607, seppur presenta dei valori di forza massima e di allungamento a rottura inferiori di quelli di un monocomponente, li mantiene in qualsiasi condizione di invecchiamento indipendentemente dal tipo di olio e dalla temperatura, come si evince dai grafici. Nelle prime 24 ore di immersione c'è un aumento della forza massima e dell'allungamento a rottura che poi rimangono costanti nelle ore successive.

Risultati molto simili si trovano per il sigillante bicomponente SI5615, come mostrano i grafici che seguono (figura 3.37):

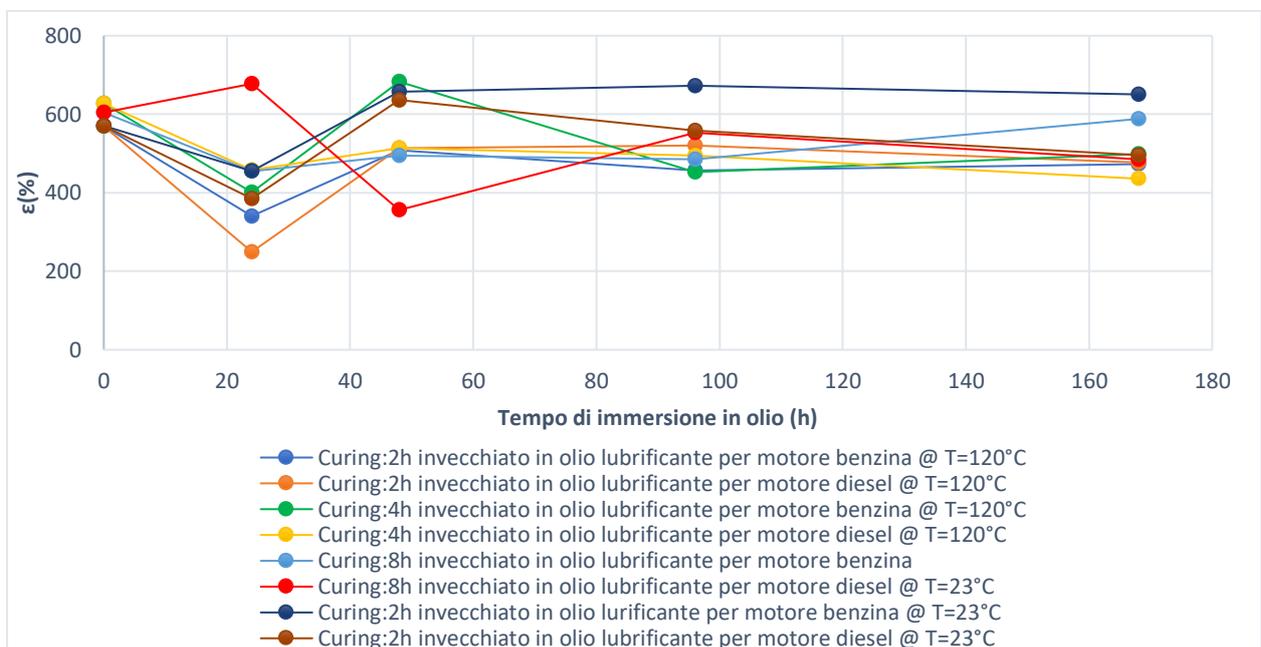
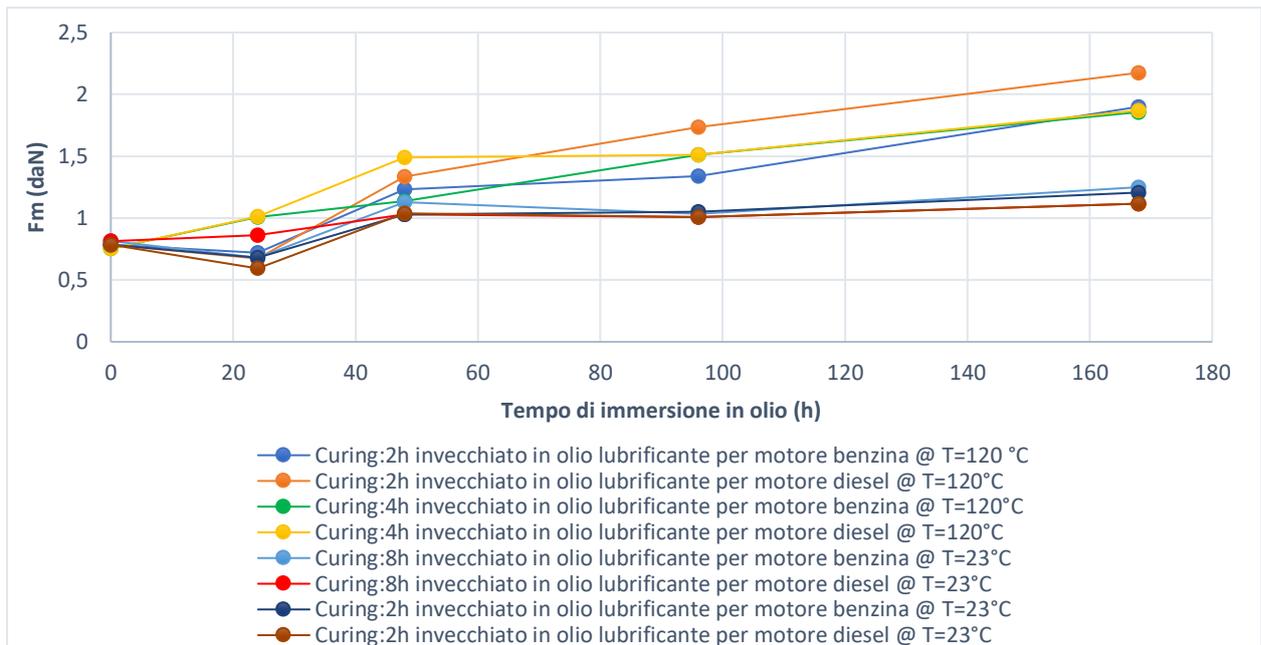




**Figura 3.37**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di immersione in olio per il sigillante bicomponente SI5615;

Dai grafici notiamo che il silicone, dopo le prime 48 ore di immersione in olio, a temperatura ambiente e ad alta temperatura presenta una costanza delle proprietà misurate, anche nella condizione più critica relativa al tempo di polimerizzazione minore (pari a 2 ore). Ancora una volta, indipendentemente dal tipo di olio, le proprietà meccaniche presentano lo stesso andamento, quindi la variazione non è attribuibile ad un attacco chimico da parte dell'olio alle macromolecole del silicone.

L'ultimo silicone provato, SI5622, ha invece un comportamento anomalo completamente differente da quelli provati finora (sia monocomponenti che bicomponenti) come si evince dai grafici sottostanti che riportano l'andamento delle proprietà meccaniche in funzione del tempo di immersione in olio:



**Figura 3.38**-Andamento della forza massima e dell'allungamento a rottura in funzione del tempo di immersione in olio per il sigillante bicomponente SI5622;

Il silicone indipendentemente dal tempo di polimerizzazione vede un netto e repentino cambiamento delle proprietà finora discusse almeno nelle prime 96 ore di immersione in olio, tanto ad alta temperatura, quanto a temperatura ambiente. L'effetto è chiaramente maggiore ad alta temperatura. Il comportamento di questo sigillante differisce dagli altri, ma visto che l'andamento delle curve è molto simile in caso di olio lubrificante per motore di tipo diesel o di tipo benzina, non si può pensare ad una degradazione del polimero per azione dei componenti presenti nell'olio.

Si possono trarre delle valutazioni analizzando i grafici: in genere il contatto con olio determina un aumento dell'allungamento a rottura, cioè il silicone inglobando olio diventa più deformabile, in questo caso l'effetto è il contrario: aumentando il tempo di immersione in olio il silicone diventa meno elastico. L'unica spiegazione è legata ad una reazione di polimerizzazione aggiuntiva, promossa o dall'azione dell'alta temperatura o dall'azione di un qualche componente chimico presente in entrambi gli olii.

### 3.2.4 Misure di durezza

Per verificare gli andamenti emersi dalle prove di trazione è stato effettuato un altro set di prove per capire in che modo gli invecchiamenti incidono sulle proprietà dei sigillanti provati. Le misure di durezza, a differenza delle prove di trazione, sono misure più precise e dettagliate, essendo la misura di durezza una misura puntiforme, essa dipende solo dalle proprietà della superficie e dallo stato e dall'uniformità della reticolazione, in particolar modo per i prodotti vulcanizzati.

#### 3.2.4.1 Sigillanti monocomponenti

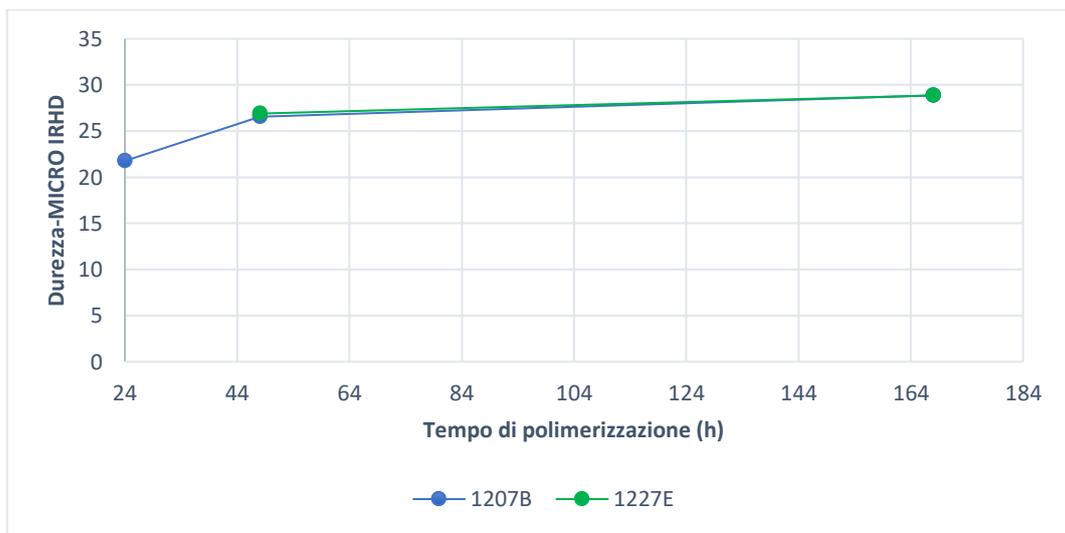
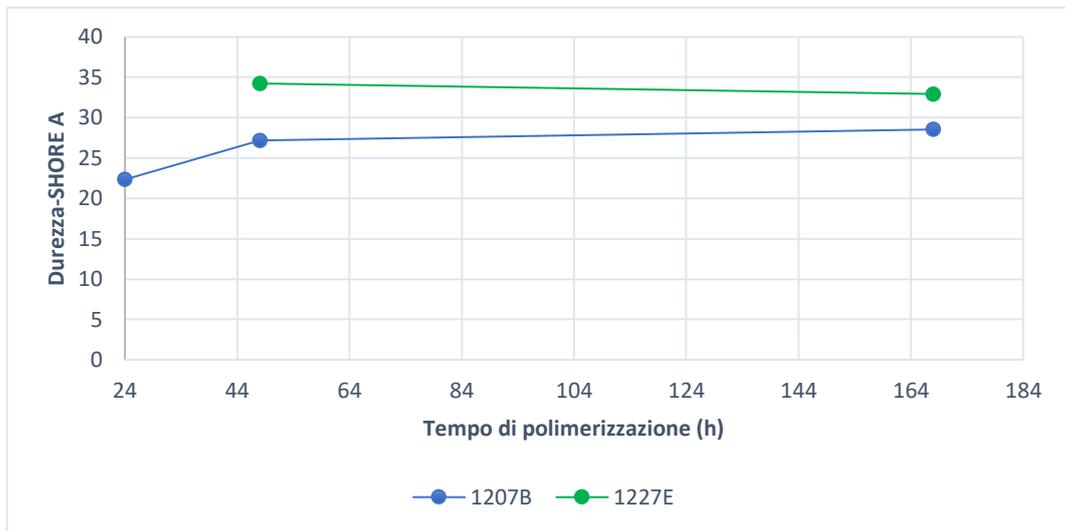
È stato valutato il cambiamento di durezza, secondo due diverse scale, in funzione del tempo di polimerizzazione e in funzione del tempo di immersione in olio.

Le misure di durezza, secondo la normativa (Norma FCA No. 9.55719), sono realizzate utilizzando la scala Shore A; in questo lavoro si sono effettuate le misure secondo un'altra scala standardizzata IRHD di tipo micro per valutare l'attendibilità dei risultati prodotti dal metodo Shore di solito meno attendibile. Le misure realizzate con il durometro Shore sono caratterizzate da una rapidità e facilità di esecuzione, ma sono anche molto approssimative.

In funzione del tempo di polimerizzazione, per i sigillanti monocomponenti, sono state considerate le seguenti condizioni di *curing*:

- 48 e 168 ore per il sigillante 1227E;
- 24, 48 e 168 ore per il sigillante 1207B.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti.



**Figura 3.39**-Misure di durezza dei sigillanti monocomponenti in funzione del tempo di polimerizzazione, a nuovo, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;

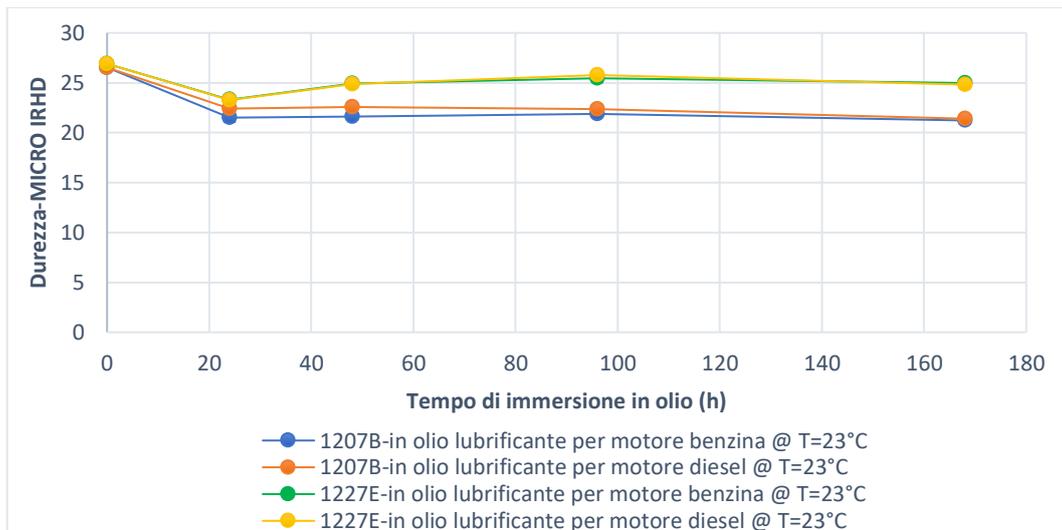
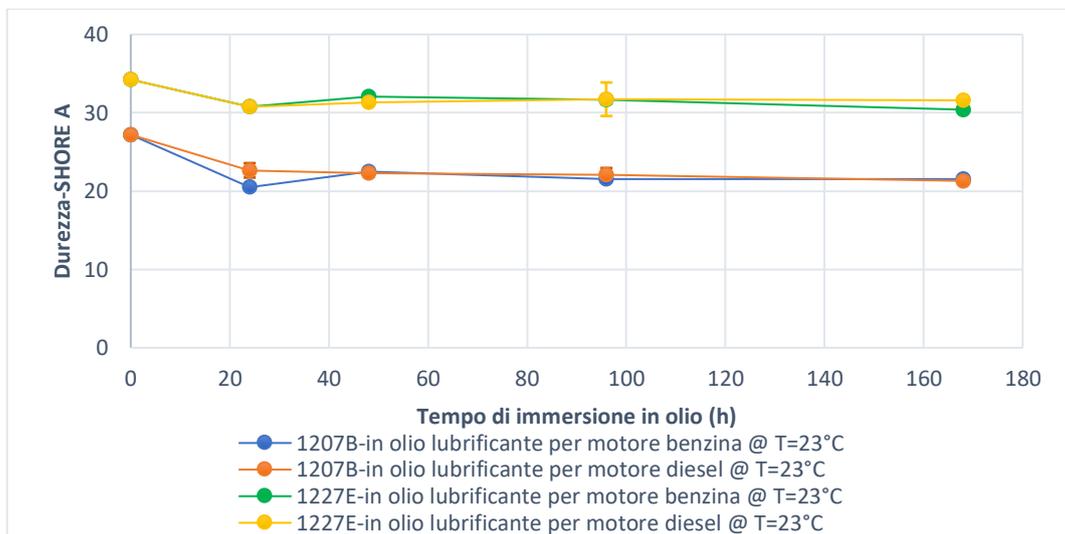
Si evince come al crescere del tempo di polimerizzazione aumenta la durezza; questo perché aumentando il tempo di *curing* aumenta il tempo che le molecole di acqua hanno di penetrare all'interno del sigillante non curato con formazione di un maggior numero di *cross-link* fra le catene principali, responsabili di un maggior infragilimento del sigillante. Gli andamenti della durezza in funzione del tempo di polimerizzazione sono riportati soltanto in condizioni a nuovo, dato che l'effetto dell'invecchiamento in olio, soprattutto ad alte temperature, potrebbe dare risultati contrastanti a questi, perché se da una parte aumentando il tempo di indurimento la durezza aumenta, dall'altra l'invecchiamento in olio comporta una riduzione della durezza dovuta all'assorbimento di liquido.

La durezza del sigillante 1227E non è stata misurata dopo 24 ore di polimerizzazione perché il sigillante non indurito mai completamente poteva danneggiare i penetratori dei durometri. Si nota inoltre una maggiore precisione nella misura utilizzando la tecnica della micro-durezza, lo possiamo vedere soprattutto nella misura della durezza del sigillante 1227E, la quale dovrebbe aumentare aumentando il

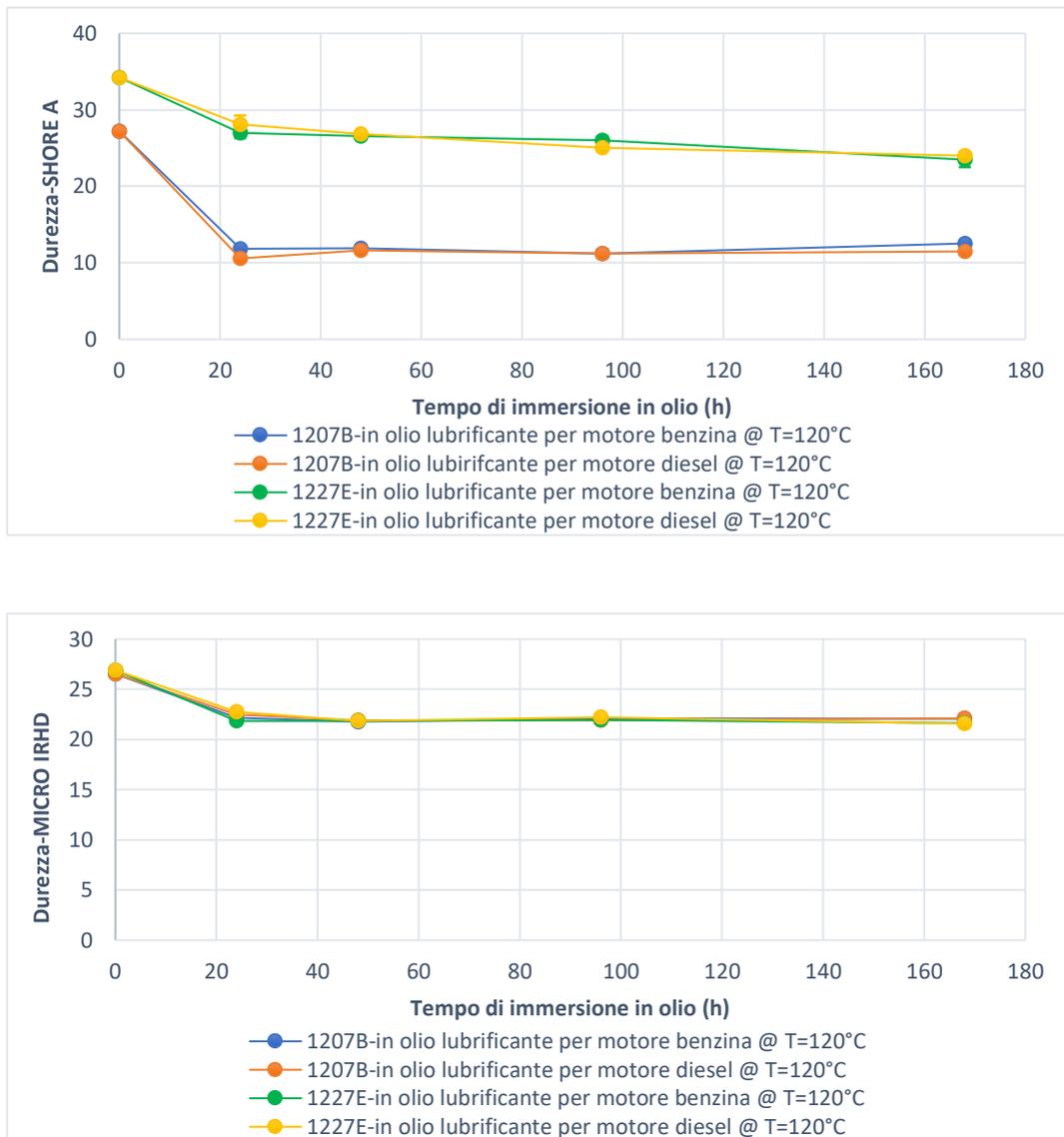
tempo di polimerizzazione, ed è quello che rileviamo con il metodo della micro-durezza, rispetto al metodo SHORE, che mostra addirittura una diminuzione della durezza.

Il sigillante 1207B per cui è stato possibile provare un tempo di polimerizzazione pari a 24 ore presenta un aumento considerevole della durezza fra la condizione di 24 ore e la condizione di 48 ore di *curing*, assestandosi ad un valore di circa 28,5 SHORE A e 28,8 MICRO IRHD.

I grafici nel seguito (figure 3.40, 3.41), riportano invece le curve di durezza, sempre secondo le due differenti scale, in funzione del tempo di immersione nelle due tipologie di olio, partendo da due diverse condizioni di polimerizzazione: 48 e 168 ore. Dapprima sono riportate le curve di durezza per gli invecchiamenti realizzati a temperatura ambiente e poi per quelli realizzati ad alta temperatura:



**Figura 3.40-** Misure di durezza dei sigillanti monocomponenti in funzione del tempo di immersione in olio ( $T=23^{\circ}\text{C}$ ), polimerizzati per 48 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;



**Figura 3.41-** Misure di durezza dei sigillanti monocomponenti in funzione del tempo di immersione in olio ( $T=120^{\circ}\text{C}$ ), polimerizzati per 48 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;

Come si evince dalle misure di durezza, con entrambi i metodi, l'effetto dell'invecchiamento è quello di comportare una riduzione della durezza misurata nelle condizioni a nuovo, tanto più evidente quanto più è alta la temperatura alla quale è realizzato l'invecchiamento. La diminuzione della durezza non avviene a causa di un attacco chimico da parte dell'olio, visto che i sigillanti presentano lo stesso comportamento indipendentemente dall'olio impiegato, ma è legata all'assorbimento di liquido all'interno della struttura solida. L'effetto è più evidente alle alte temperature dove l'assorbimento di olio è favorito, essendo il fenomeno della diffusione funzione della temperatura, e dove la viscosità dei fluidi diminuisce. L'effetto è particolarmente significativo nelle prime 24 ore dove si assorbe il massimo quantitativo di liquido che il sigillante può ospitare, dopo le prime 24 ore la struttura è satura di olio e quindi non assorbendo ancora liquido il valore della durezza si assesta a quello misurato dopo le prime ore di immersione.

Qualitativamente l'aumento di temperatura prodotto dalla somministrazione di calore accelera le reazioni chimiche che presiedono alla degradazione del materiale, tuttavia in questi invecchiamenti

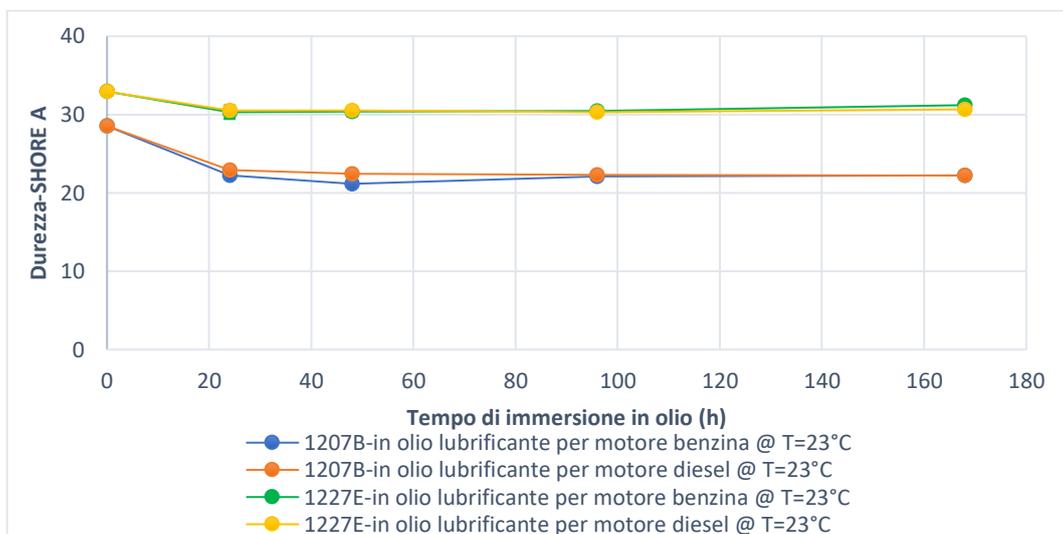
realizzati ad una temperatura pari alla temperatura di esercizio non si osservano fenomeni di degradazione chimica. Assumendo che la velocità di invecchiamento sia pari alla velocità della reazione chimica che porta alla degradazione del materiale e supponendo che sia una sola la reazione di degradazione e che questa non vari nel campo di temperatura a cui si eseguono le prove si può costruire la retta di vita termica del materiale o retta di Arrhenius. Da tale grafico possiamo conoscere, in funzione della temperatura alla quale è realizzato l'invecchiamento, il numero di ore in cui il materiale resiste prima che ci sia un fenomeno di degradazione chimica e, conseguenzialmente, la temperatura di esercizio alla quale può trovarsi il materiale senza subire reazione di degradazione.

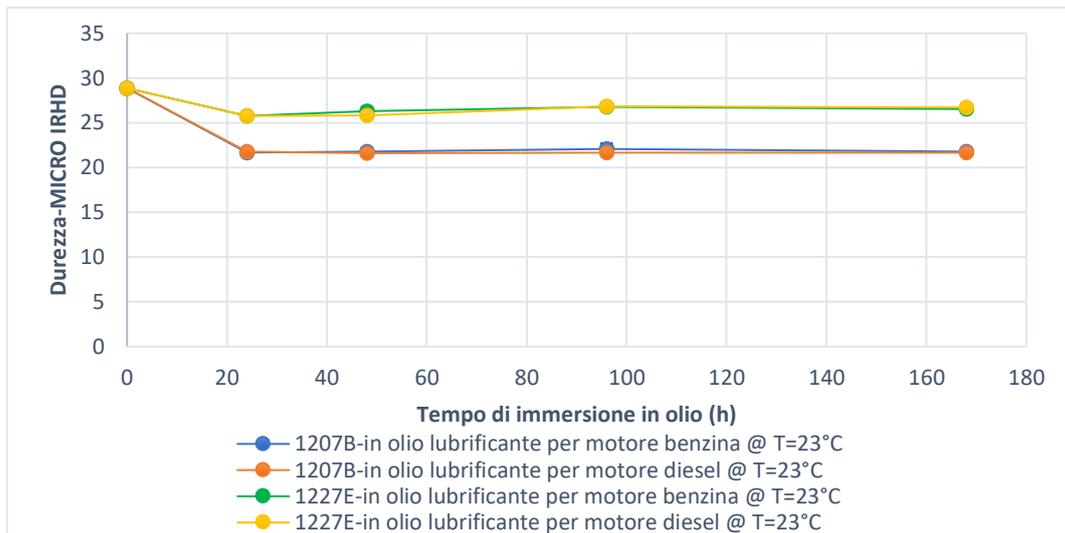
Il modello di Arrhenius predice i tempi di fallimento in condizioni accelerate dovute ad aumenti di temperatura:

$$t \propto \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (3.5)$$

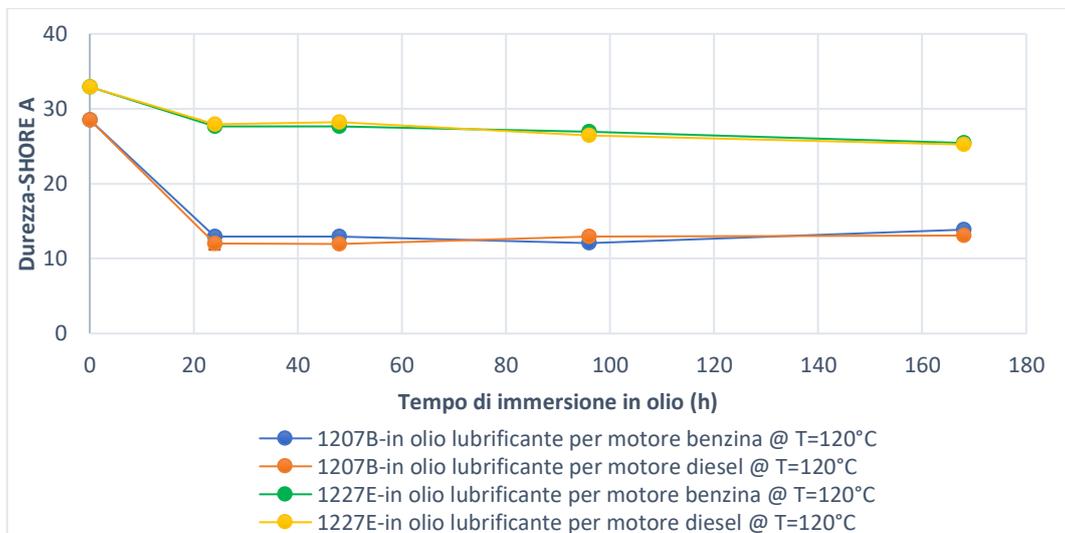
Dove  $E_a$  è l'energia di attivazione della reazione che porta alla degradazione dell'elastomero, mentre  $T$  è la temperatura assoluta e  $R$  la costante universale dei gas.

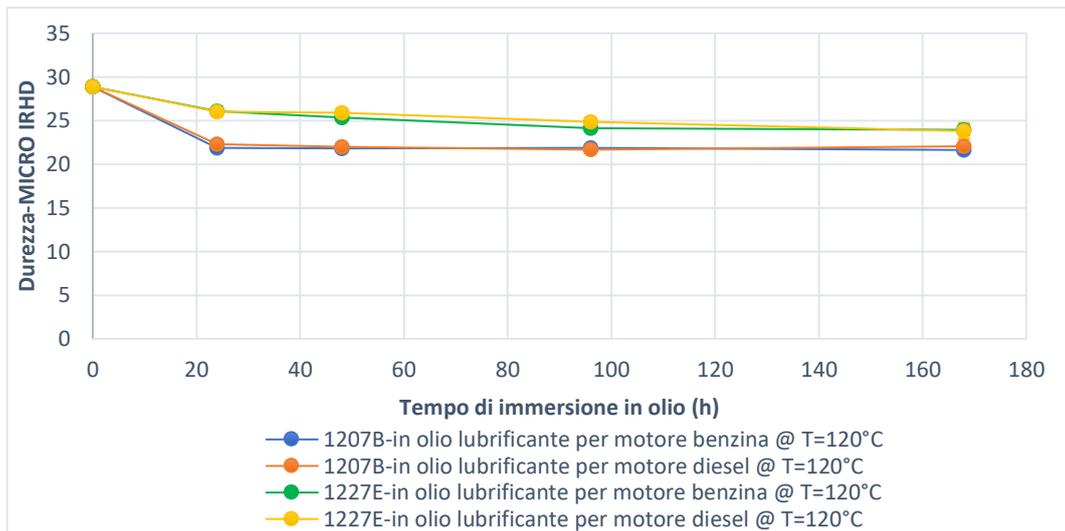
I grafici che seguono (figure 3.42, 3.43) riportano le curve di durezza dei siliconi monocomponenti in seguito a polimerizzazione completa (pari a 7 giorni) invecchiati nei due differenti olii prima a temperatura ambiente e poi a 120°C:





**Figura 3.42-** Misure di durezza dei sigillanti monocomponenti testati del tempo di immersione in olio ( $T=23^{\circ}\text{C}$ ), polimerizzati per 168 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;



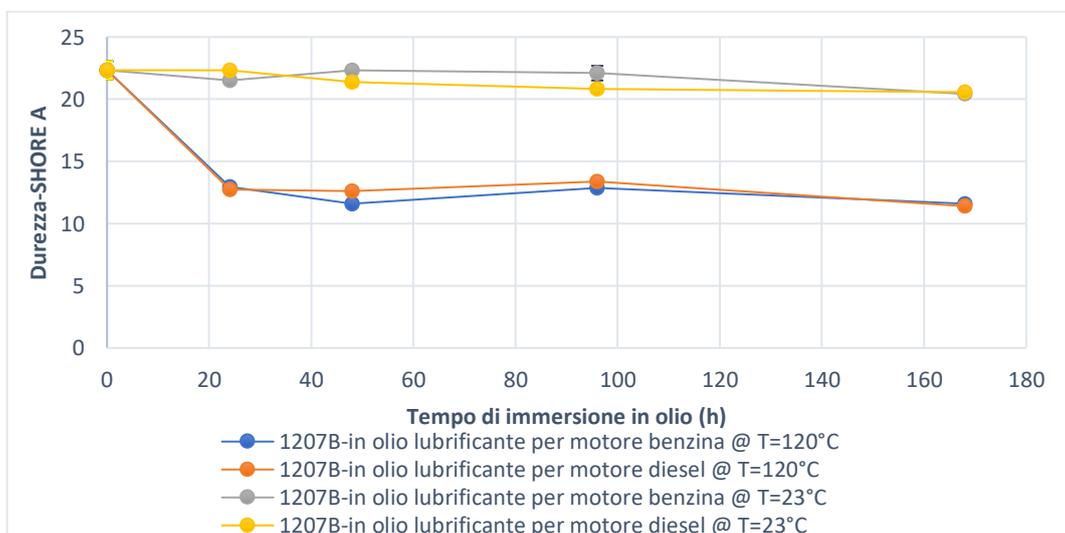


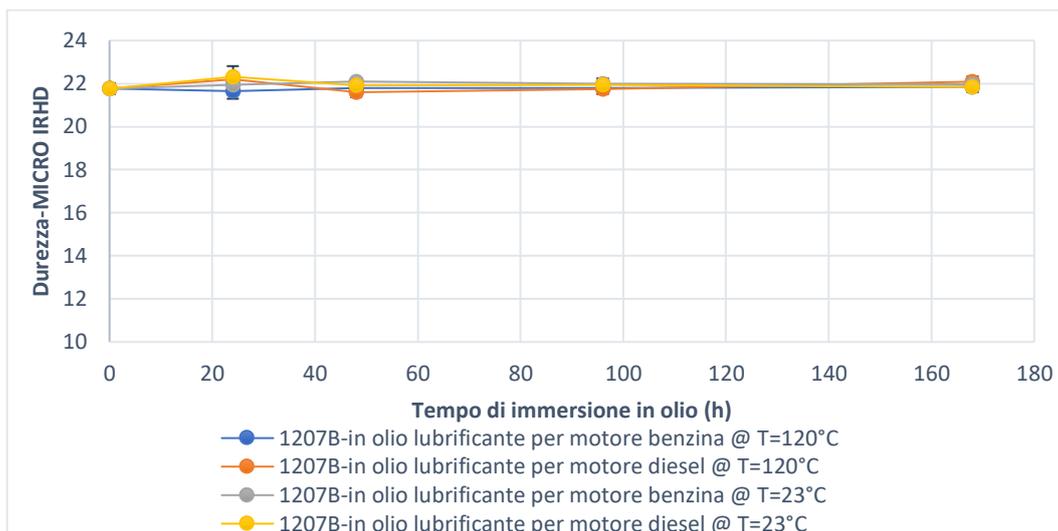
**Figura 3.43-** Misure di durezza dei sigillanti monocomponenti in funzione del tempo di immersione in olio ( $T=120^{\circ}\text{C}$ ), polimerizzati per 168 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;

Il comportamento dei sigillanti, a polimerizzazione completa, è del tutto simile a quello del sigillante polimerizzato per 48 ore: quindi il processo di indurimento può dirsi concluso anche prima dei 7 giorni.

In entrambi i casi, quando l'invecchiamento è realizzato ad alta temperatura, i valori di durezza misurati con il metodo SHORE A sono più attendibili rispetto alle misure di micro-durezza questo perché il valore rilevato pari a 12,5 SHORE A per entrambi i sigillanti è un valore fuori scala per le misure IRHD (con la scala micro). Il campo di utilizzo delle misure micro va da 25 a 95 IRHD, per misurare la durezza secondo il metodo *ISO 48 Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of hardness* bisogna utilizzare un'altra scala (*Low IRHD*).

È stato infine valutato il cambiamento di durezza del sigillante 1207B, polimerizzato per 24 ore, in funzione del tempo di immersione in olio. I grafici successivi (figura 3.44) riportano le curve relative al solo sigillante 1207B, senza alcun confronto con il sigillante 1227E del quale non si riportano gli andamenti della durezza non essendo stato possibile misurarne il valore a nuovo.





**Figura 3.44-** Misure di durezza del sigillante monocomponente 1207B in funzione del tempo di immersione in olio (T=120°C, T=23°C), polimerizzato per 24 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;

Le misure di durezza del sigillante 1207B, seppur polimerizzato per sole 24 ore, rispecchiano quelle del sigillante a completa polimerizzazione.

Entrambi i sigillanti monocomponenti provati, in olio non presentano *post-curing*, se ci fossero fenomeni di questo tipo preponderanti rispetto all'assorbimento di liquido nelle prime fasi avremmo dovuto registrare un aumento della durezza piuttosto che una diminuzione. Nel processo di invecchiamento di un sigillante non completamente polimerizzato sono infatti in gioco due fenomeni:

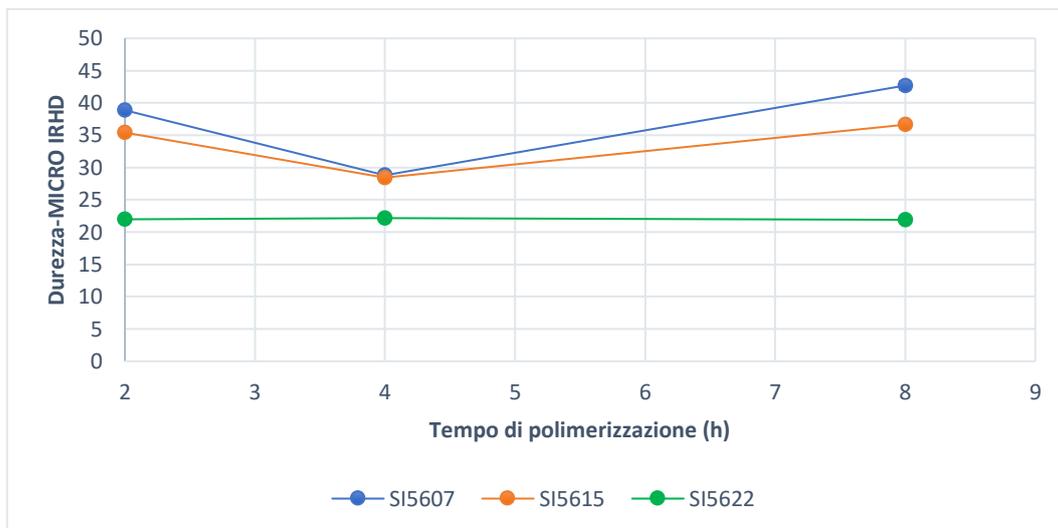
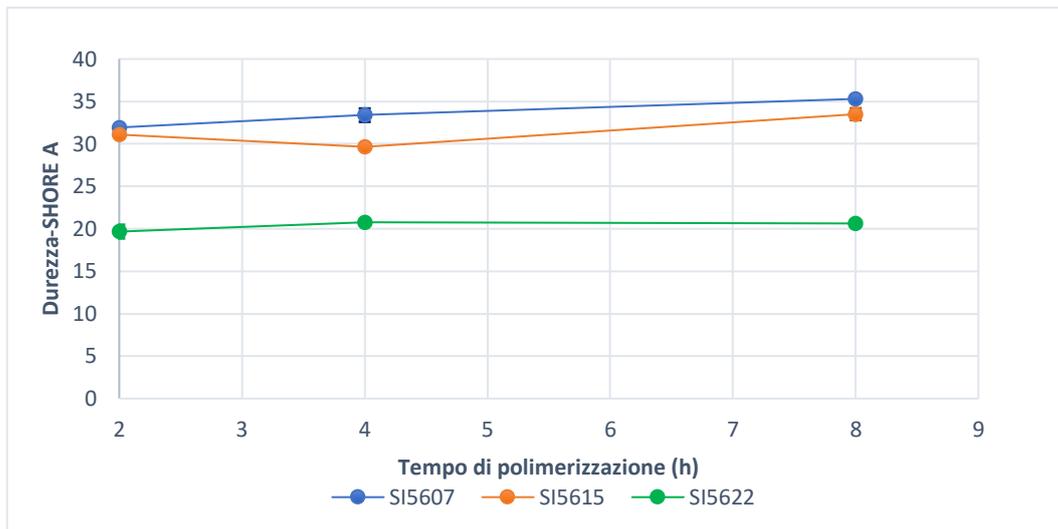
- Danneggiamento delle proprietà meccaniche a causa dell'inglobamento di liquido nella struttura del sigillante;
- Miglioramento delle proprietà meccaniche dovuto a *post-curing*.

In base all'andamento nelle prime 24 ore di invecchiamento dei valori di durezza possiamo valutare quale fenomeno prevale sull'altro.

#### 3.2.4.2 Sigillanti bicomponenti

Anche per i sigillanti bicomponenti SI5607, SI5615, SI5622 è stato effettuato un altro set di prove legato alla misura della durezza, secondo due differenti scale in funzione del tempo di polimerizzazione e in funzione del tempo di immersione in olio.

Si riportano dapprima gli andamenti delle misure di durezza, in funzione del tempo di polimerizzazione senza aver realizzato alcun invecchiamento.



**Figura 3.45**-Misure di durezza dei sigillanti bicomponenti in funzione del tempo di polimerizzazione, a nuovo, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;

A differenza dei sigillanti monocomponenti, che induriscono per reazione con l'umidità dell'aria, i siliconi a due componenti reagiscono per reazione chimica fra gli stessi, anche in un tempo molto più breve. L'andamento della durezza, in funzione del tempo di polimerizzazione, non dovrebbe presentare forti cambiamenti, di fatto il sigillante SI5622 ha un valore costante di durezza all'aumentare del tempo di *curing*, confermato con entrambe le tecniche di misura di durezza.

Gli altri due siliconi invece, presentano un andamento della durezza costante se valutato con il metodo SHORE, mentre una diminuzione fra 2 e 4 ore di indurimento se valutata con il metodo delle micro-durezze.

La diminuzione di durezza rilevata con il metodo di misura delle micro-durezze potrebbe essere legata al lato su cui è stata realizzata la misura, il metodo delle micro-durezze a differenza del metodo Shore rileva una differenza fra la misura realizzata dal lato di sigillante che in fase di polimerizzazione è stato a contatto con il supporto e il lato di sigillante che invece è stato a contatto con aria. Gli altri valori di durezza, relativi alle condizioni di indurimento di 2 e 8 ore sono stati rilevati sulla superficie a contatto

con l'aria, invece il valore relativo alla condizione di polimerizzazione di 4 ore è stato misurato sul lato di sigillante a contatto con il supporto per questo motivo non in linea con l'aumento di durezza legato all'aumento del tempo di polimerizzazione.

Le tabelle 3.4 e 3.5 riportano le differenze fra i valori di durezza misurati lato aria e lato supporto per il sigillante SI5615 e per il sigillante SI5607:

**Tabella 3.4**-Valori di durezza, secondo le due diverse scale, per il sigillante SI5615 lato aria e lato supporto:

Scala di misura	Curing:2h (lato supporto)	Curing:2h (lato aria)	Curing:4h (lato supporto)	Curing:4h (lato aria)	Curing:8h (lato supporto)	Curing:8h (lato aria)
SHORE A	29	31,9	29,65	-	34,5	33,75
MICRO IRHD	28,65	35,43	28,5	-	33,75	34,25

**Tabella 3.5**-Valori di durezza, secondo le due diverse scale, per il sigillante SI5607 lato aria e lato supporto:

Scala di misura	Curing:2h (lato supporto)	Curing:2h (lato aria)	Curing:4h (lato supporto)	Curing:4h (lato aria)	Curing:8h (lato supporto)	Curing:8h (lato aria)
SHORE A	26,25	31,93	33,38	-	35,3	35
MICRO IRHD	27,6	38,9	28,8	-	42,7	41,6

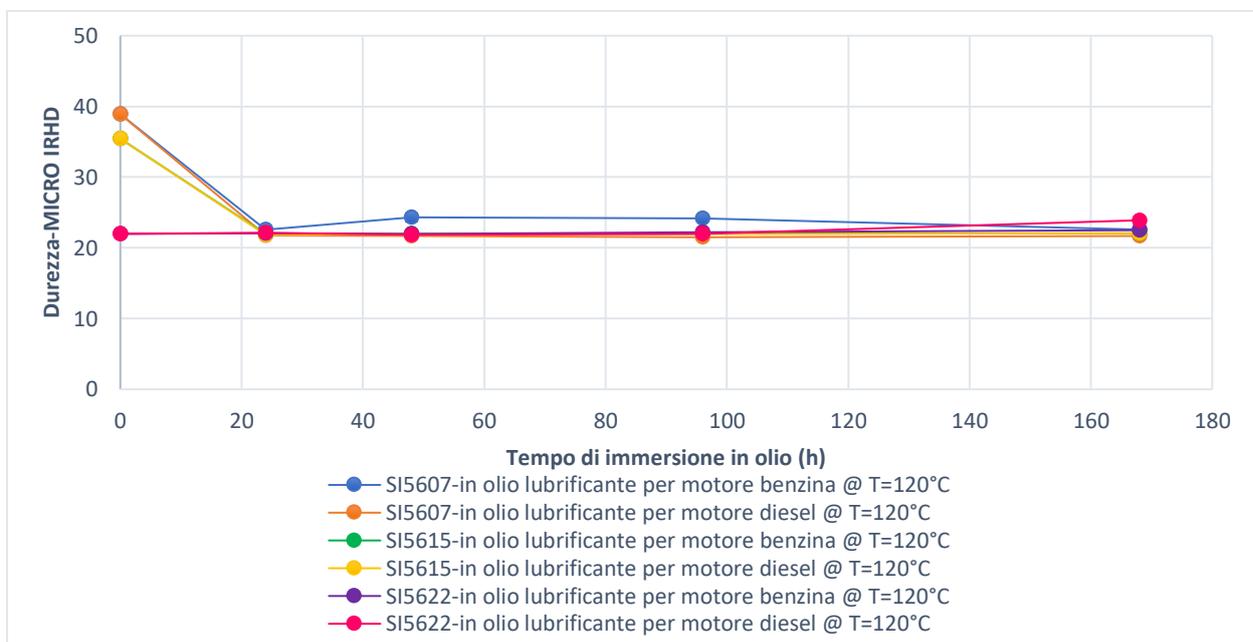
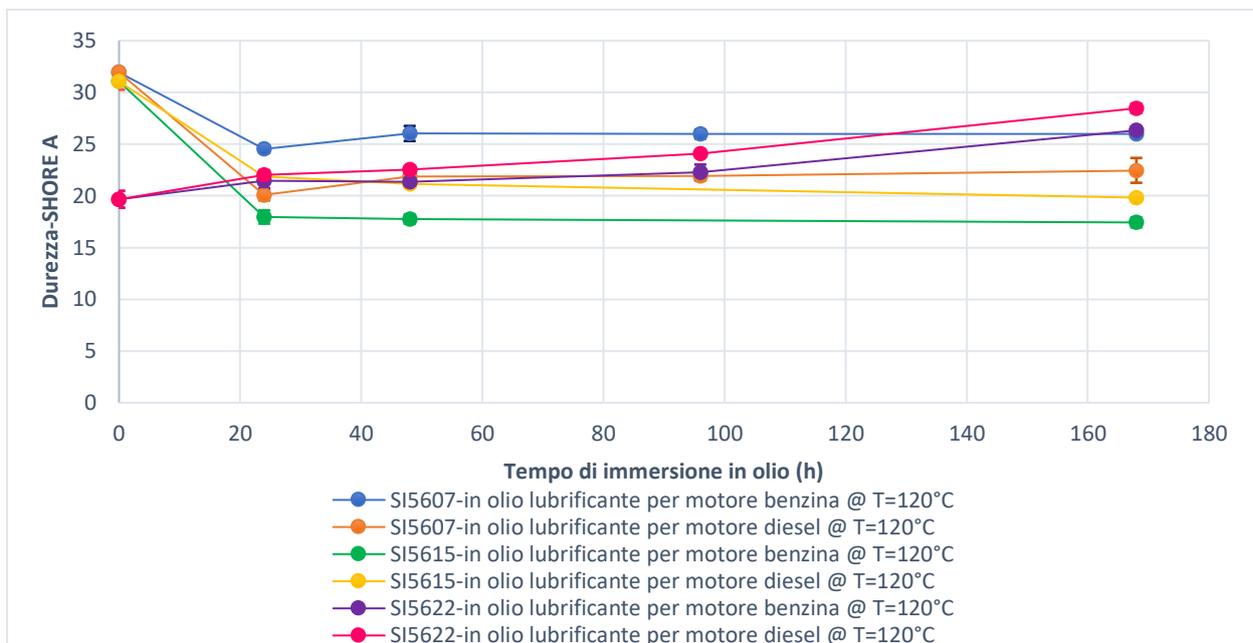
La durezza del sigillante che è indurito a contatto con l'aria è maggiore, dato il più alto numero di *cross-link* che si formano fra le catene principali, probabilmente non essendo l'aria in grado di diffondere entro tutta la struttura del sigillante questo presenterà un valore di durezza inferiore, di qualche punto, sulla superficie che polimerizza non direttamente a contatto con l'aria.

Si è preso in considerazione sempre il valore di durezza misurato sul lato che in fase di *curing* era a contatto con l'aria, poiché è l'umidità presente nell'aria la principale responsabile del processo di polimerizzazione quindi non avrebbe avuto senso riferirsi ad un valore misurato sul lato opposto.

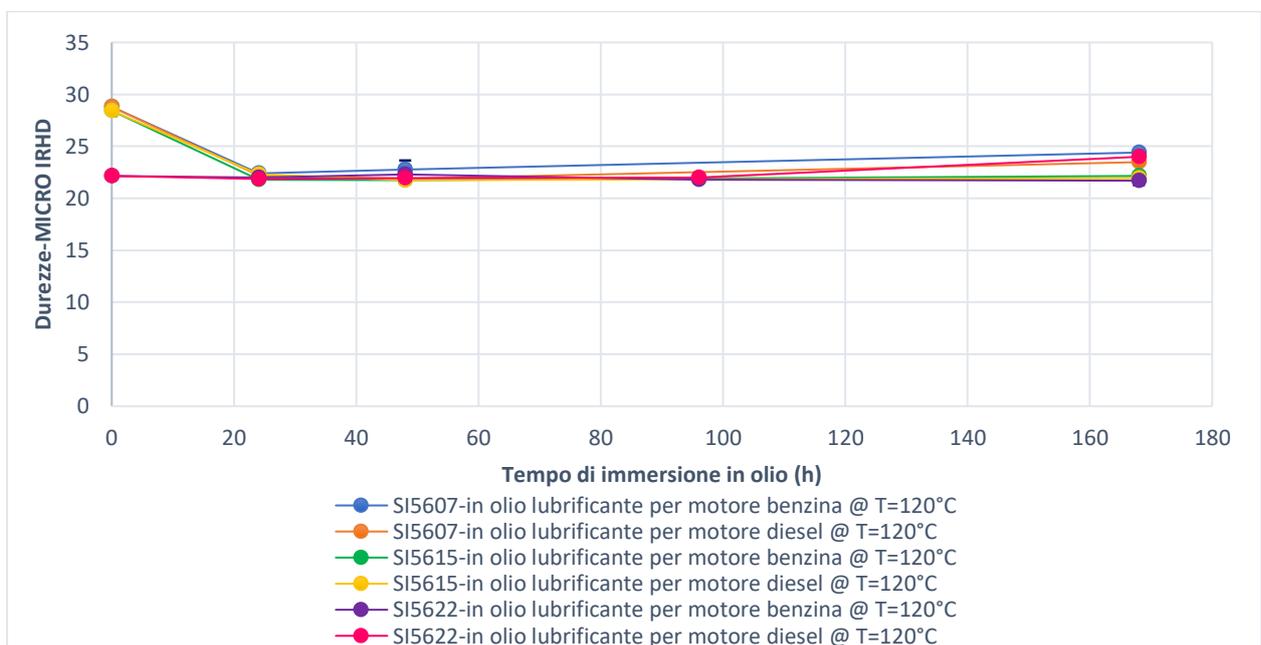
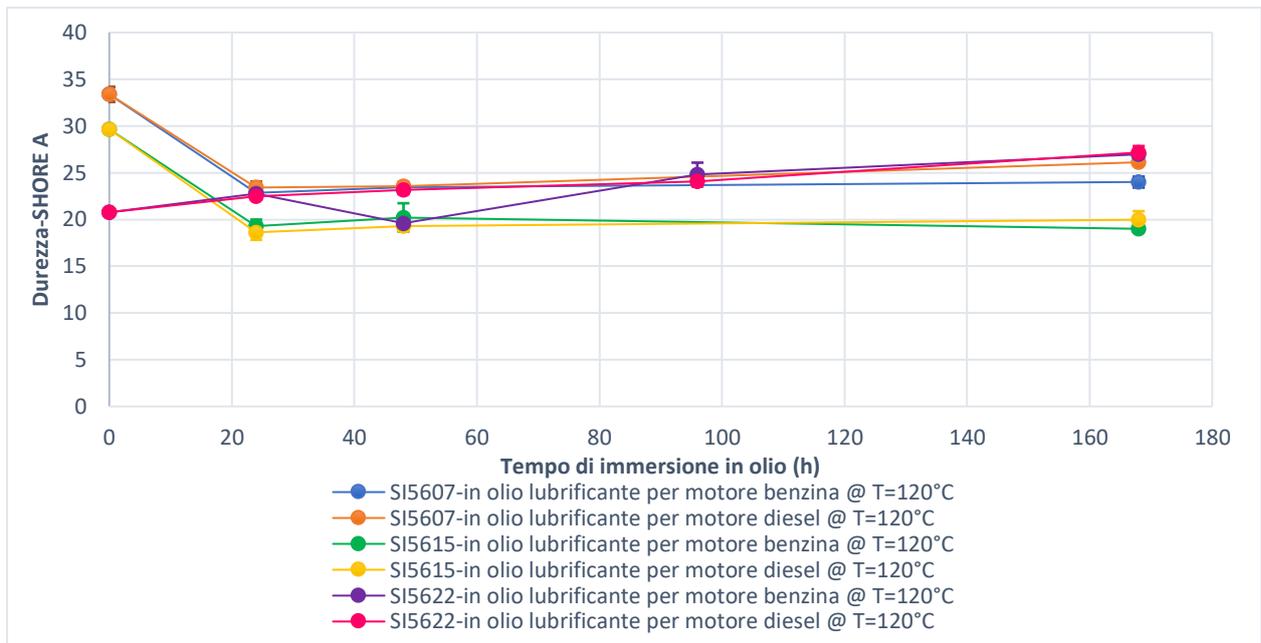
Per mancanza di disponibilità di prodotto non è stato possibile valutare tutte le combinazioni di invecchiamento, ma visto che la polimerizzazione di questi sigillanti è praticamente immediata il tempo di indurimento non dovrebbe in alcun modo influire sulle proprietà meccaniche. Sono state così provate le seguenti condizioni:

- Provini polimerizzati per 2 ore e invecchiati in olio lubrificante per motore di tipo diesel e di tipo benzina a temperatura pari a 120°C;
- Provini polimerizzati per 4 ore e invecchiati in olio lubrificante per motore di tipo diesel e di tipo benzina a temperatura pari a 120°C;
- Provini polimerizzati per 8 ore e invecchiati in olio lubrificante per motore di tipo diesel e di tipo benzina a temperatura pari a 23°C.

Si riportano quindi i risultati ottenuti:



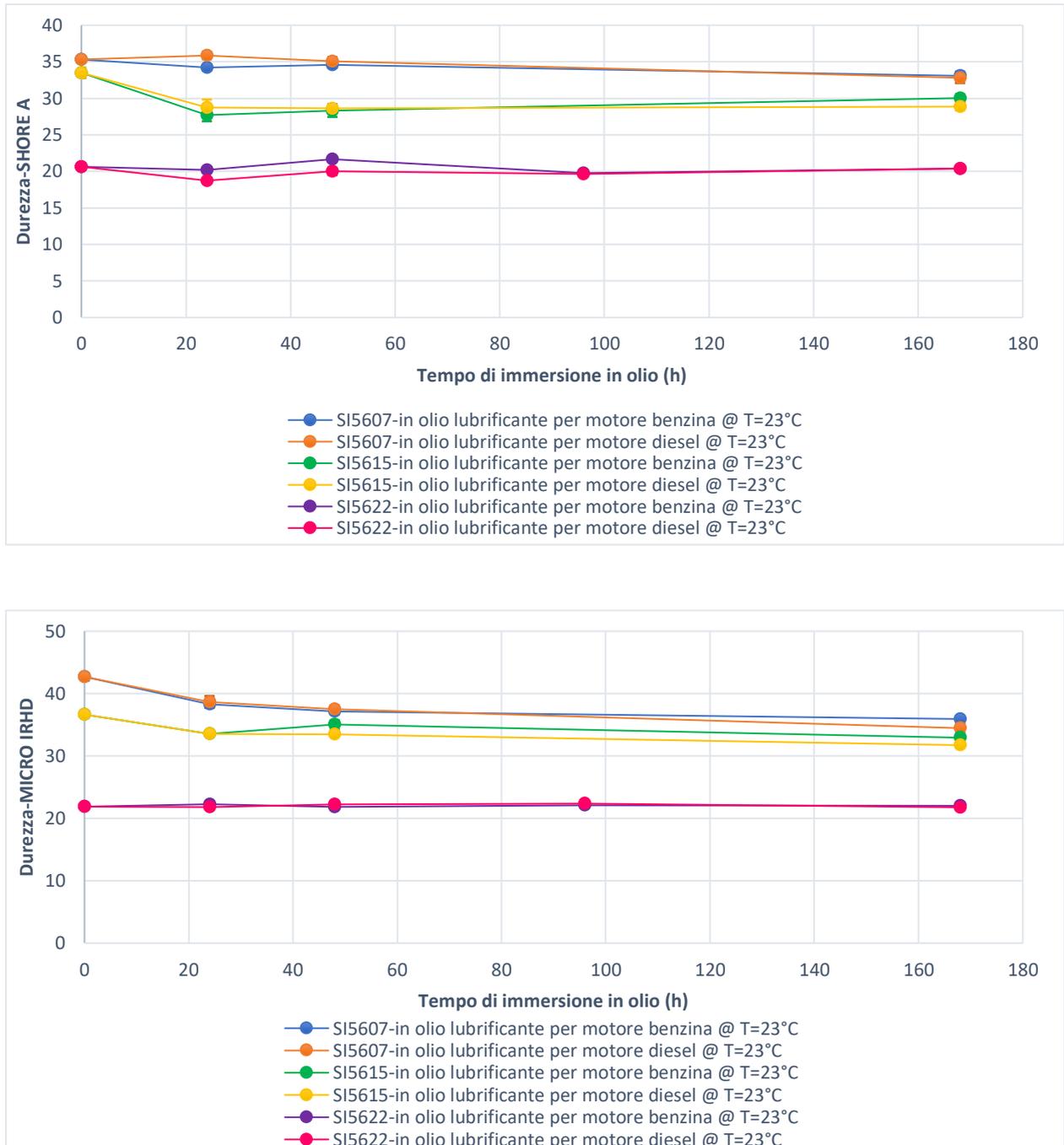
**Figura 3.46** - Misure di durezza dei sigillanti bicomponenti in funzione del tempo di immersione in olio ( $T=120^{\circ}\text{C}$ ), polimerizzati per 2 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;



**Figura 3.47-** Misure di durezza dei sigillanti bicomponenti in funzione del tempo di immersione in olio ( $T=120^{\circ}\text{C}$ ), polimerizzati per 4 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;

Il comportamento alle alte temperature dei siliconi bicomponenti SI5607 e SI5615 è del tutto analogo a quello dei sigillanti monocomponenti provati: c'è infatti nelle prime ore di invecchiamento in olio una diminuzione di alcuni punti di durezza dovuta all'assorbimento di liquido all'interno del solido e non sicuramente ad un attacco chimico essendo appunto analogo il comportamento del sigillante in presenza di olio lubrificante per motore di tipo diesel e di olio lubrificante per motore benzina.

A differenza di tutti i sigillanti provati finora il silicone SI5622 presenta un aumento della durezza in funzione del tempo di immersione in olio: questo è probabilmente legato al prevalere del processo di *post-curing* rispetto all'assorbimento di olio.



**Figura 3.48-** Misure di durezza dei sigillanti bicomponenti in funzione del tempo di immersione in olio ( $T=23^{\circ}\text{C}$ ), polimerizzati per 8 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;

Il comportamento dei siliconi SI5607 e SI5615, in seguito ad invecchiamento a temperatura ambiente è molto simile a quello dei monocomponenti. I siliconi, rispetto alle condizioni a nuovo, presentano una

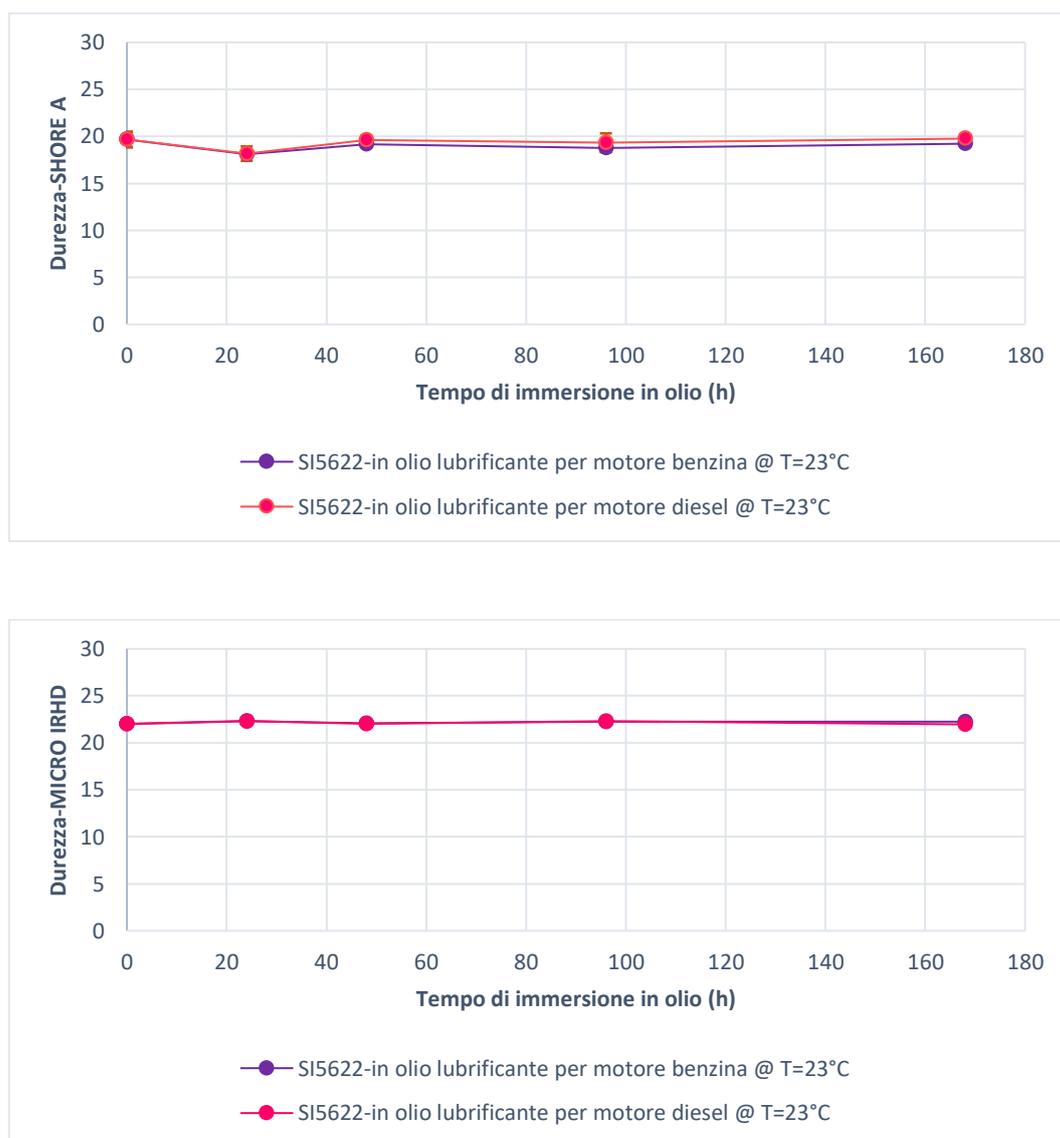
leggera diminuzione di durezza, più evidente se la misura è effettuata con il durometro IRHD. La diminuzione di durezza è più evidente alle alte temperature sempre perché la diffusione dell'olio all'interno della struttura del sigillante è favorita in queste condizioni.

Il silicone SI5622 invece, al variare del tempo di immersione in olio presenta un valore costante di durezza.

I sigillanti bicomponenti, a differenza dei sigillanti monocomponenti, presentano una diminuzione di durezza, se immersi in olio ad alta temperatura, meno evidente.

L'alta temperatura nei sigillanti bicomponenti favorisce oltre che l'assorbimento di olio, delle reazioni di *post-curing*.

Per il sigillante SI5622 è stata inoltre provata la condizione di invecchiamento a temperatura ambiente, dopo un tempo di polimerizzazione pari a 2 ore. In seguito, si riportano i grafici:



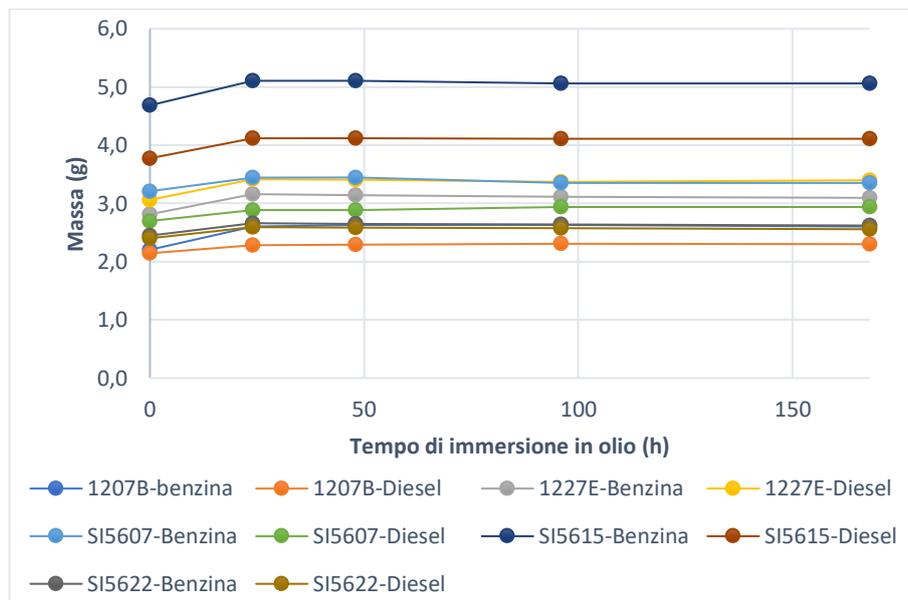
**Figura 3.49-** Misure di durezza del sigillante bicomponente in funzione del tempo di immersione in olio ( $T=23^{\circ}\text{C}$ ), polimerizzati per 2 ore, metodo SHORE A e metodo MICRO IRHD;

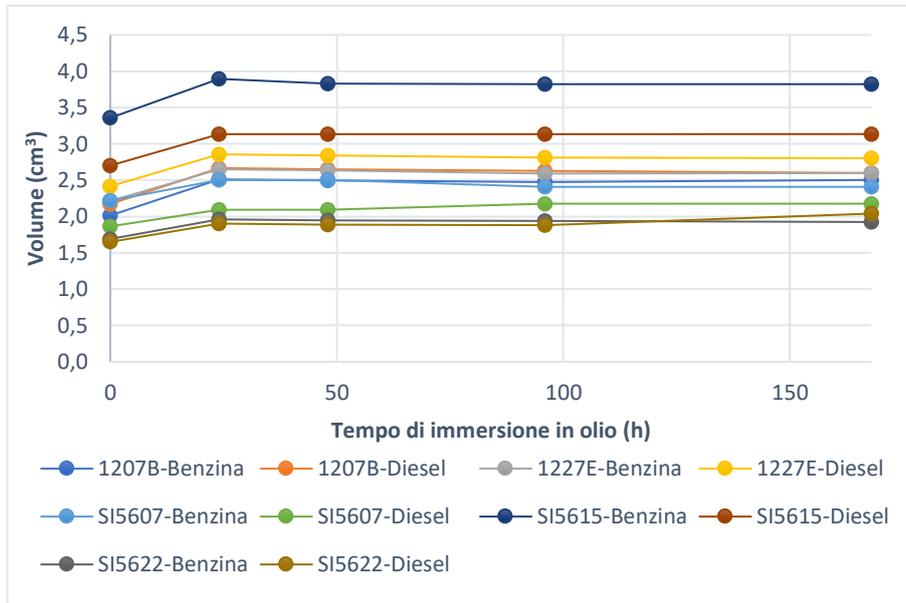
### 3.3 Determinazione del cambiamento in massa e in volume

Per verificare quanto ipotizzato dai risultati delle curve di durezza è stato effettuato un nuovo set di prove per capire in che modo il liquido con cui sono stati realizzati gli invecchiamenti influenzi la variazione delle proprietà meccaniche, monitorando la massa e il volume dei differenti prodotti nelle diverse condizioni.

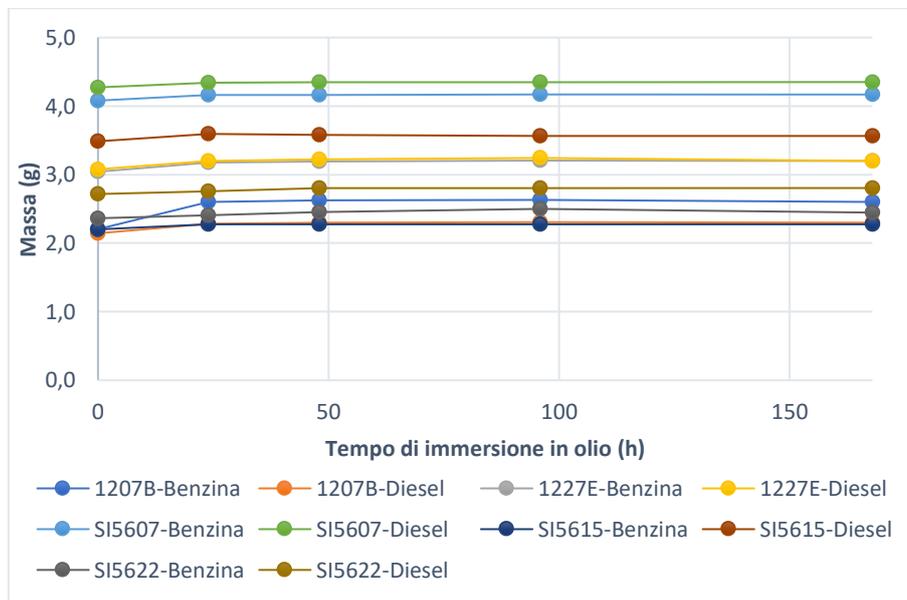
In accordo con i risultati emersi dalle prove di durezza, che presentano una variazione della stessa, più o meno considerevole, nelle prime 24 ore, i cambiamenti di massa e di volume si registrano nello stesso tempo di immersione.

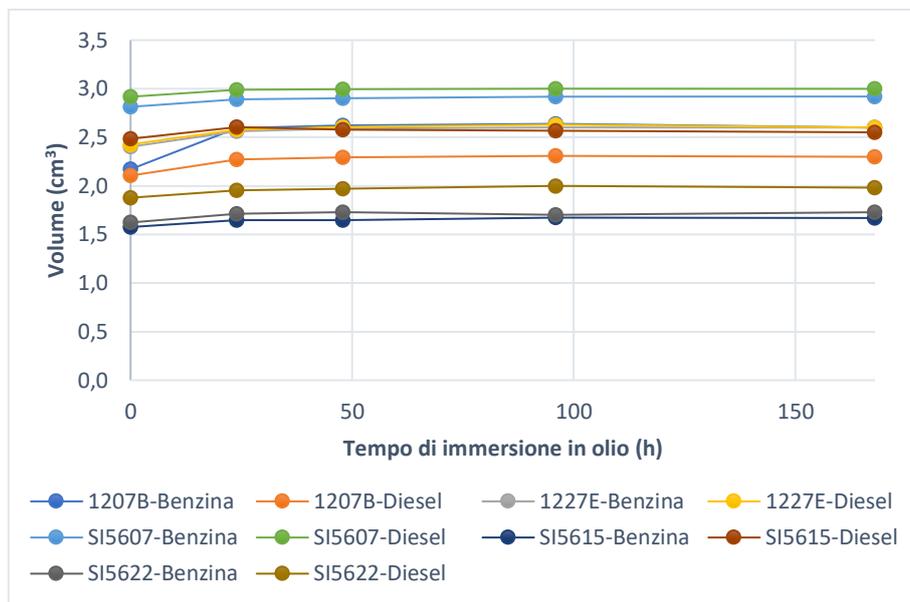
Le figure 3.50 e 3.51 riportano le variazioni di massa e di volume di tutti i siliconi provati, prima a temperatura uguale a 120°C e poi a temperatura ambiente:





**Figura 3.50**-Andamento della massa (g) e del volume (cm<sup>3</sup>) in funzione del tempo di immersione in olio per invecchiamenti realizzati a T=120°C





**Figura 3.51**-Andamento della massa (g) e del volume (cm<sup>3</sup>) in funzione del tempo di immersione in olio per invecchiamenti realizzati a T=23°C

Tutti i sigillanti presentano un aumento della massa e del volume nelle prime ore di immersione in olio, dopo le prime 24 ore il volume e anche la massa rimangono costanti, indice di una saturazione del prodotto. Allo stesso modo le proprietà meccaniche variano solo nelle prime ore a causa appunto dell'inglobamento di una frazione di liquido all'interno del polimero, piuttosto che a causa di un attacco chimico dei componenti dell'olio alla macromolecola del polimero.

In accordo con la normativa ASTM D471-16a è stata valutata la variazione percentuale di massa come segue:

$$\Delta M(\%) = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \cdot 100 \quad (3.6)$$

dove  $M_1$  e  $M_2$  sono rispettivamente la massa prima e dopo l'immersione, e la variazione percentuale di volume:

$$\Delta V(\%) = \frac{(V_2 - V_1)}{V_1} \cdot 100 \quad (3.7)$$

dove  $V_1$  e  $V_2$  sono rispettivamente il volume prima e dopo l'immersione.

Visto che il cambiamento notevole si riscontra soltanto nelle prime 24 ore la tabella 3.6 riporta le variazioni percentuali di massa e volume di tutti i sigillanti testati nelle prime ore di immersione:

**Tabella 3.6-** Variazioni percentuali in massa e in volume dei sigillanti testai in seguito all'immersione in olio:

<b>Tipo di sigillante</b>	<b>Tipo di olio</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Variazione percentuale in massa (%)</b>	<b>Variazione percentuale in volume (%)</b>
1207B	Lubrificante per motore benzina	120	18,9	22,8
1207B	Lubrificante per motore diesel	120	19,9	24,6
1227E	Lubrificante per motore benzina	120	11,5	18,2
1227E	Lubrificante per motore diesel	120	12,3	19,7
SI5607	Lubrificante per motore benzina	120	7	12,2
SI5607	Lubrificante per motore diesel	120	7,4	12,9
SI5615	Lubrificante per motore benzina	120	9,1	15,9
SI5615	Lubrificante per motore diesel	120	9	16
SI5622	Lubrificante per motore benzina	120	8	15,5
SI5622	Lubrificante per motore diesel	120	8,7	15,9

<b>Tipo di sigillante</b>	<b>Tipo di olio</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Variazione percentuale in massa</b>	<b>Variazione percentuale in volume</b>
1207B	Lubrificante per motore benzina	23	6,3	8
1207B	Lubrificante per motore diesel	23	18,1	19,5
1227E	Lubrificante per motore benzina	23	4	6,2
1227E	Lubrificante per motore diesel	23	4,4	6,7

SI5607	Lubrificante per motore benzina	23	1,6	2,5
SI5607	Lubrificante per motore diesel	23	2,1	2,7
SI5615	Lubrificante per motore benzina	23	3,1	4,8
SI5615	Lubrificante per motore diesel	23	3,4	4,5
SI5622	Lubrificante per motore benzina	23	1,5	4,1
SI5622	Lubrificante per motore diesel	23	1,9	5,6

Le variazioni percentuali calcolate sono tanto maggiori quanto maggiore è la temperatura alla quale si è realizzato l'invecchiamento, questo perché l'olio deve diffondere all'interno del materiale ed essendo il coefficiente diffusivo dipendente dalla temperatura tanto maggiore sarà la temperatura tanto più olio riuscirà a diffondere nel reticolo.

Gli assorbimenti misurati nelle prime ore di immersione sono molto simili sia che l'olio lubrificante sia impiegato per motore con funzionamento di tipo benzina, sia per motore con funzionamento tipo diesel questo perché i due olii sono molto simili in termini di viscosità ed in termini di composizione chimica: in caso di invecchiamenti realizzati con olio lubrificante per motore di tipo diesel il rigonfiamento è leggermente maggiore essendo leggermente minore la viscosità dell'olio, chiaramente se l'olio è più viscoso ci impiega di più a penetrare nel materiale. In tabella 3.7 sono riportate le viscosità cinematiche dei due olii utilizzati:

**Tabella 3.7-**Viscosità degli olii lubrificanti utilizzati:

Tipologia di olio	Viscosità a T=100 °C (cP)
Lubrificante per motore benzina	10,2
Lubrificante per motore diesel	9,7

Anche il silicone SI5622 presenta un aumento della massa e del volume solamente nelle prime ore di immersione in olio. Gli andamenti della forza massima e dell'allungamento a rottura e le curve di durezza però avevano mostrato un miglioramento delle proprietà meccaniche riconducibile ad una reazione di polimerizzazione aggiuntiva. In genere la reazione di polimerizzazione è accompagnata ad un restringimento del prodotto (e quindi ad una diminuzione del volume), ma dato che la polimerizzazione avviene per poliaddizione il restringimento è inferiore allo 0,2% ed è trascurabile rispetto all'assorbimento di liquido, che però è minore rispetto a quello di un prodotto monocomponente.

Le curve che indicano la variazione della massa e del volume nel tempo hanno un andamento molto simile alle curve di durezza, ma opposto: mentre la durezza diminuisce in seguito al rigonfiamento del materiale e quindi all'assorbimento di una frazione di olio, il volume in particolare aumenta per le stesse ragioni. Il silicone monocomponente 1207B è quello, che anche per gli invecchiamenti realizzati a temperatura ambiente, presenta un maggior incremento di volume nelle prime ore di immersione ed è

quindi quello caratterizzato da una maggiore variazione della durezza e delle altre proprietà meccaniche analizzate. Nonostante sia quello con una maggiore variazione percentuale, si tratta comunque di una variazione contenuta: a temperatura pari a 120°C la variazione percentuale di volume non supera il 25%.

## Conclusioni

Obiettivo del presente lavoro di tesi è caratterizzare dal punto di vista meccanico i siliconi bicomponenti che non sono mai stati applicati nella sigillatura del motore e della scatola cambio, il lavoro si concentra anche sulla caratterizzazione di due siliconi monocomponenti e il loro confronto per una proposta di riduzione costi.

Un elastomero è una sostanza che ha le proprietà fisiche tipiche della gomma naturale tra cui la capacità di subire grosse deformazioni elastiche e dare elevati allungamenti a rottura senza rompersi; questo avviene grazie alla costituzione degli elastomeri: lunghe catene polimeriche connesse ad altre tramite *cross-link*. In assenza di questi legami secondari fra le macromolecole lo stress applicato comporterebbe una deformazione permanente che invece non avviene infatti rimuovendo il carico l'elastomero assume la conformazione originaria. La formazione dei *cross-link* fra le catene secondarie viene detta vulcanizzazione o reticolazione e trasforma il polimero in un materiale rigido, insolubile ed infusibile (polimero termoindurente). Il numero di legami incrociati deve essere relativamente basso per produrre una gomma di grande estensibilità, se il processo di vulcanizzazione è spinto si ottiene infatti una gomma dura e meno estensibile. Le proprietà degli elastomeri sono sensibili al calore, alla luce, alla temperatura e ai fluidi con cui vengono in contatto, ma dato che molti di questi polimeri sono utilizzati in applicazioni ingegneristiche è molto utile conoscere i tempi di vita media.

Tutti gli elastomeri sono materiali polimerici e in particolare i siliconi contengono legami -Si-O sulla catena principale e questo conferisce loro differenti proprietà rispetto ad altri polimeri contenenti -C sulla catena; in particolare il legame -Si-O è a più alta energia (~ 433 kJ/mol) rispetto al legame -C-C (~ 355 kJ/mol) e questo conferisce al polimero grande resistenza al calore; invece la maggiore flessibilità della catena è data dalla maggiore lunghezza di legame, quella di Si-O è di 1.64 Å rispetto a 1.53 Å di quella C-C. La combinazione della catena organica/inorganica conferisce ai siliconi una combinazione unica di proprietà, fra le altre buona capacità di resistere agli olii e alle alte temperature e per questo motivo in campo *automotive* vengono impiegati per la sigillatura del motore e per la sigillatura della scatola cambio.

La molecola di silicone inoltre tende ad assumere una conformazione elicoidale con i gruppi organici rivolti verso l'interno di questa struttura e questo conferisce loro altre proprietà come la flessibilità e l'elasticità.

Sperimentazioni già effettuate sui prodotti monocomponenti hanno dimostrato che i sigillanti a base di Si, seppur non caratterizzati da alti moduli elastici, mantengono a lungo e sotto diverse condizioni di temperatura e in diversi ambienti chimici le loro prestazioni. Sulla base delle prove realizzate è stato possibile verificare che quanto affermato è valido sia per i sigillanti monocomponenti, sia per i sigillanti bicomponenti provati ad eccezione del sigillante SI5622.

Inoltre, per ogni campione sono state effettuate prove di durezza al fine di verificare con più precisione l'andamento suggerito dalle prove di trazione. Dai risultati ottenuti risulta evidente, che per invecchiamenti di breve durata dell'ordine di una settimana, le prime 24 ore degradano il materiale comportando un ammorbidimento, un maggiore allungamento, ma una minore resistenza alla trazione. L'invecchiamento in olio, se di breve durata, comporta quindi un leggero cambiamento delle proprietà meccaniche, le quali variano allo stesso modo sia che l'invecchiamento sia realizzato con olio lubrificante per motore di tipo diesel, sia con olio lubrificante per motore di tipo benzina. Ciò comporta il fatto che la variazione delle proprietà meccaniche non è legata ad un attacco chimico di un qualche

tipo di componente presente negli olii nei confronti delle macromolecole dei siliconi, ma ad assorbimento di liquido.

Inoltre, la durezza dei siliconi non è stata valutata solamente con il convenzionale metodo SHORE, ma è stata inserita un'altra scala di misura (IRHD). Utilizzando la prima scala di misura di durezza la realizzazione della prova è più semplice, essendo anche portatile la versione di durometro, ma la misura stessa può essere affetta da altri errori legati ad esempio alla forza con la quale l'operatore preme l'indendatore sul provino in gomma; inoltre i risultati sono dipendenti dal tempo di esecuzione della prova e la misura non è in grado di discernere i diversi gradi di vulcanizzazione.

La seconda scala di durezza, per la quale il durometro esiste solo in versione da banco, è molto più precisa e tiene conto anche del differente lato sul quale viene effettuata la prova: infatti misurando la durezza dal lato di sigillante che polimerizzando ha avuto accesso diretto all'umidità dell'aria troveremo un valore di durezza maggiore rispetto alla misura di durezza sul lato di sigillante che polimerizzando era a contatto con il supporto. Di fatti, se le misure di durezza fossero realizzate con questa tecnica si dovrebbe prendere in considerazione di inserire sulla normativa il lato sul quale eseguire la misura. Le misure realizzate con la scala IRHD di tipo Micro sono più lunghe (la prova dura circa 40 secondi piuttosto che 20), ma i risultati sono più attendibili, non dipendi dalla durata della prova e possiamo discernere anche il grado di vulcanizzazione.

Per verificare quanto ipotizzato è stato effettuato un nuovo set di prove, monitorando la variazione di volume e di massa in seguito ad invecchiamento: si osserva un aumento del volume e della massa successivamente alle prime ore di immersione in olio. L'aumento legato alla diffusione dell'olio all'interno della struttura siliconica è maggiore se l'invecchiamento è realizzato ad alta temperatura, essendo il coefficiente diffusivo funzione della temperatura. Ciò dimostra che la variazione delle proprietà meccaniche è legata all'assorbimento di una frazione liquida.

Si è inoltre valutata la possibilità di stimare i parametri che influenzano il processo di polimerizzazione, primo fra tutti il coefficiente di diffusività dell'acqua; attraverso prove sperimentali mirate alla misura di variazione di peso non è stato fattibile stimarlo. Si era pensato infatti di determinarlo attraverso una misura della variazione di massa durante il processo di indurimento, pensando ad un aumento della massa legato all'assorbimento di molecole d'acqua, in realtà il silicone polimerizzando produce una notevole quantità di sottoprodotti volatili quindi monitorando la massa del sigillante quello che si osserva è piuttosto una diminuzione della stessa legata all'evaporazione dei sottoprodotti. Nel processo di polimerizzazione di un silicone ci sono infatti due fenomeni in competizione: l'assorbimento delle molecole d'acqua almeno finché non si forma la prima pelle e l'evaporazione dei sottoprodotti e a prevalere nei 7 giorni di polimerizzazione è sempre il secondo, dopo di che la massa si stabilizza.

Oltre alla determinazione delle proprietà meccaniche per la scelta di un silicone piuttosto che di un altro può essere significativa una prova di adesione sui substrati in genere utilizzati sui quali si applica il prodotto.

Questo studio sperimentale ha dimostrato che i siliconi monocomponenti, sebbene abbiano un maggiore tempo di polimerizzazione di almeno 7 giorni affinché il processo sia completo, hanno migliori proprietà meccaniche: sono difatti caratterizzati da un maggiore allungamento a rottura oltre che da una maggiore resistenza alla trazione, e mantengono queste proprietà meccaniche anche in condizioni differenti dalle condizioni normali di esercizio. In particolare, il sigillante 1227E ha un maggiore tempo di polimerizzazione, ma una migliore capacità di resistere agli ambienti chimici e siccome il suo costo è decisamente inferiore se confrontato a quello dell'altro sigillante, 1207B, si potrebbe pensare ad una sostituzione del secondo con il primo, seppure questo polimerizza in tempi minori.

I prodotti bicomponenti, ad eccezione del silicone SI5622, mantengono anch'essi le proprietà meccaniche in differenti condizioni e ambienti chimici seppure a nuovo sono caratterizzati da minore resistenza alla trazione rispetto ai siliconi monocomponenti. Il loro principale vantaggio è nel processo di polimerizzazione piuttosto breve, il prodotto infatti indurisce per reazione chimica fra i due componenti, quindi già al momento della miscelazione all'interno dell'ugello.

Bisogna però prestare particolare attenzione nell'utilizzo di un prodotto bicomponente. I principali svantaggi sono legati al prodotto che rimane all'interno dell'ugello miscelatore, bisogna infatti erogare il sigillante subito per non avere perdita di prodotto polimerizzato e quindi non più utilizzabile e perdita del miscelatore insieme al prodotto. Il costo del miscelatore è trascurabile se questo è di tipo statico, ma non tanto se è di tipo dinamico; invece il costo del prodotto perso non è affatto trascurabile essendo una frazione elevata se confrontata al totale contenuto di un'intera cartuccia. Altri svantaggi legati all'utilizzo di un prodotto bicomponente sono legati alla gestione e allo stoccaggio, non sempre il rapporto di miscelazione è di 1:1, quindi nell'ordinazione del prodotto bisogna prendere in considerazione anche questo aspetto.

Tuttavia, il vantaggio di un sigillante bicomponente risiede nella sua capacità di polimerizzare indipendentemente dall'ambiente esterno, la sua applicazione è preferibile in giunti in cui non vi è accesso all'umidità dell'aria per non rischiare di avere il cosiddetto effetto "cuore morbido" cioè un prodotto indurito solo all'esterno, ma all'interno ancora liquido. Inoltre, essendo la polimerizzazione praticamente immediata può essere vantaggioso l'impiego di un silicone bicomponente anche per velocizzare la produzione.



## Lista dei simboli

- $\gamma_s$  Tensione superficiale del solido a contatto con l'aria,  $\text{N m}^{-2}$
- $\gamma_L$  Tensione superficiale del liquido a contatto con l'aria,  $\text{N m}^{-2}$
- $\gamma_{SL}$  Tensione superficiale del solido a contatto con il liquido,  $\text{N m}^{-2}$
- $\theta$  Angolo di contatto formato fra la goccia di liquido e la superficie solida
- P Permeabilità della superficie solida all'umidità dell'aria
- p Tensione di vapore dell'acqua nell'atmosfera
- V Volume equivalente di materiale che reagisce con una mole di acqua
- t Tempo di polimerizzazione, h
- z Profondità dello strato polimerizzato, cm
- T Temperatura, °C
- $P_o(T)$  pressione di saturazione
- D Coefficiente di diffusione dell'acqua,  $\text{mm}^2 \text{h}^{-1}$
- S Solubilità del vapore d'acqua nello strato curato,
- $\epsilon$  Deformazione
- $L_o$  Tratto utile del provino, mm
- $\Delta L_o$  Incremento di lunghezza del tratto utile del provino, mm
- $F_m$  Forza massima misurata dal dinamometro prima della rottura del provino, daN
- $M_t$  Massa di acqua assorbita al tempo t, g
- $M_\infty$  Massa di acqua assorbita alle condizioni di saturazione, g
- l Spessore dei provini, mm
- $\sigma$  Tensione monoassiale applicata durante la prova di trazione, MPa
- $S_o$  Area iniziale della sezione del tratto calibrato,  $\text{mm}^2$
- E Modulo di Young, MPa
- R Costante universale dei gas,  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
- $E_a$  Energia di attivazione della reazione di degradazione del polimero,  $\text{J mol}^{-1}$



## Bibliografia

Alkhalghi S., Gedde U.W., Hedenqvist M.S., Braña M.T., Bellander M., 2015, Deterioration of automotive rubbers in liquid biofuels: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 1238-1248

Buckley G.S., Roland C.M., 2013, Influence of Liquid Media on Lifetime Predictions of Nitrile Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. [DOI: 10.1002/app.40296]

David E. Packham, n.d., Theories of Fundamental Adhesion, in “Handbook of Adhesion Technology”, Springer, Chap.2.

De Buyl F., 2012, A generalized cure model for one-part room temperature vulcanizing sealants and adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 27:5-6, 551-565. [DOI: 10.1080/1694243.2012.705482]

Eric Papon, n.d., Adhesive Families, in “Handbook of Adhesion Technology”, Springer, Chap.14.

Erol Sancaktar, n.d., Classification of Adhesive and Sealant Material, in “Handbook of Adhesion Technology”, Springer, Chap.12.

Facciano C., 2015, Materiali elastomerici: prove IRHD e MicroIRHD per nuove opportunità per migliorare la qualità degli articoli in gomma stampata ed ultime innovazioni nel settore automotive. *Atti convegno “Prove su materiali elastomerici e plastici (pigmentati e verniciati)”*, ISEO (BS), Italy, 28 ottobre 2015

Farfan-Cabrera L. I., Gallardo-Hernández E. A., Pérez-González J., 2017, Compatibility study of common sealing elastomers with a biolubricant (Jatropha oil). *Tribology International*. 116 (2017) 1-8

Farfan-Cabrera L. I., Gallardo-Hernández E. A., Pérez-González J., 2018, Deterioration of seals of automotive fuel systems upon exposure to straight Jatropha oil and diesel. *Renewable Energy*, 127(2018) 125-133

Gillen K.T., Bernstein R., Celina M., n.d., The challenges of accelerated aging techniques for elastomer lifetime predictions- Part 1. *Prediction of Elastomer Lifetime*, Vol.12

Goglio L., Rezaei M., 2012, Variations in mechanical properties of an epoxy adhesive on exposure to warm moisture. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 28:14-15, 1394-1404. [DOI: 10.1080/01694243.2012.697392]

Gregory L. Anderson, n.d., Design with Sealants, in “Handbook of Adhesion Technology”, Springer, Chap.28.

Kashi S., et al., 2018, Mechanical, Thermal, and Morphological Behaviour of Silicone Rubber during Accelerated Aging. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*.1525-6111 [DOI: 10.1080/03602559.2017.1419487]

Klosowski J.M. and Smith S.B, Dow Cprning Corportation, 1990, Sealant Materials, in “*Engineered Materials Handbook Vol.3: Adhesives Materials*”, Sect. 3. ASM International, pp.187-192, pp.215-222. [ISBN 0-87170-281-9]

Lavery M., 2002, Sealants in the automotive industry. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 22(2002) 443-445

Louis H. Sharpe, 1990, Fundamentals of Adhesives and Sealants Technology, in “*Engineered Materials Handbook Vol.3: Adhesives Materials*”, Sect. 1. ASM International, pp.1-60. [ISBN 0-87170-281-9]

Lucas F.M. da Silva, Andreas Ochsner, Robert D. Adams, n.d., Introduction to Adhesive Bonding Technology, in “Handbook of Adhesion Technology”, Springer, Chap.1, pp. 1-8.

Ludwigs A., n.d., Spreading of Liquids on Substrates, in “Handbook of Adhesion Technology”, Springer, Chap.5.

Martin E.R. Shanahan, Wulff Possart, n.d., Wetting of Solids, in “Handbook of Adhesion Technology”, Springer, Chap.4.

Maxwell R.S., Cohenour R., Sung W., Solyom D., Patel M., 2003, The effects of  $\gamma$ -radiation on the thermal, mechanical and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber. *Polymer Degradation and Stability*. 80 (3) 443-450

Meals R.N. and Lewis F.M., 1959, *Silicones*, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA.

Michelle M. Gauthier, Raytheon Company, Missile System Division, 1990, Adhesives Materials, in “*Engineered Materials Handbook Vol.3: Adhesives Materials*”, Sect. 2. ASM International, pp.73-93. [ISBN 0-87170-281-9]

Ohki Y., et al., 2016, Aging Mechanism of Silicone Rubber by Heat and Gamma-rays.

Oldfield D., Symes T., 1996, Long term natural ageing of silicone elastomers. *Polymer Testing*. 15 (2) 115-128

Patel M., Skinner A.R., 2000, Thermal ageing studies on room-temperature vulcanised polysiloxane rubber. *Polymer Degradation and Stability*. 73(2001) 399-402

Pr. Maurice Brogly, n.d., Forces Involved in Adhesion, in “*Handbook of Adhesion Technology*”, Chap.3.

Sandesh B., Sriharsha H., Sathish R. U., Nikhil G., 2017, Investigation of tensile properties of RTV Silicone based Isotropic Magnetorheological Elastomers. *MATEC Web of Conferences*. 144, 02015(2018)

Song L., Chen J., 2016, Lifetime prediction of silicone rubber cold shrinkable joint based on accelerated thermal aging.

Staudt Y., Odenbreit C., Schneider J., 2018, Failure behaviour of silicone adhesive in bonded connections with sample geometry. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 82(2018) 126-138

Su Woo C., Seen Choi S., Beom Lee, Sub Kim H., 2010, Useful Lifetime Prediction of Rubber Components Using Accelerated Testing. *IEEE Transactions in reliability*. 59 11-17

Weltschev M., Heming F., Haufe M., Heyer M., 2017, The influence of the age of biodiesel and heating oil with 10% biodiesel on the resistance of sealing materials at different temperatures. *Mat-wiss. U. Werkstofftech.* 2017,48,837-845

Winkenbach R., von Arndt E., Mindermann H., 1987, Interactions Between Sealing Materials and Lubricating Oil Additives. *SAE Technical Paper.* 870509

Wu J., Dong J., Wang Y., Gond B. K., 2017, Thermal oxidation ageing effects on silicone rubber sealing performance. *Polymer Degradation and Stability.* 135(2017) 43-53

Yoshimura K., Kunieda K., Suzuki N., 2017, Experimental Investigation on the Influence of Engine Oil Additives on Silicone Rubber. *Int. J. Fuels Lubr.* 10(2):2017 [DOI: 10.4271/2017-01-0877]

## ThreeBond 1207B

RTV Silicone

ThreeBond **1207B** is a one component silicone based liquid gasket. It vulcanizes at room temperature (RTV) and forms a rubber-like elastic body offering excellent resistance to vibration and shock. It also has an excellent resistance to heat, automotive oils and fluids and effectively seals joints that are subjected to high temperature.

### 1. Features

- Acetone type
- One component solvent free silicone
- Moisture curing
- Service temperature : -60 / +200°C (+250)°C
- Powertrain sealant, flange sealant

### 2. Properties

#### Before curing

Test	Results	Units
Colour	Black	-
Viscosity at 25°C	100	Pa.s
Specific gravity at 25°C	1.01	-
Tack free time	8	min

#### After curing

Test	Results	Units
Hardness	30	Shore A
Elongation	400	%
Tensile strength	2.0	MPa
Shear strength		
Al / Al	0.9	MPa
Fe / Fe	1.6	
Thermal conductivity	0.2	W/(m.K)
Low-Molecular-Weight content (LMW)	87	ppm
Siloxane $\sum D_n$ (n = 3-10)		

### Chemical resistance

Chemicals	Results	Units
Water (90 ~ 95°C x 24 h)	- 0.6	weight %
Petrol (45 ~ 50°C x 24 h)	+ 5.0	weight %
Oil (95 ~ 100°C x 24 h)	- 6.0	weight %

### 3. Handling

- Before use, please refer to the safety data sheet.
- Prior to opening the container, let it reach room temperature to avoid condensation inside.
- To obtain optimal results, remove humidity, grease and other impurities from the surfaces to be assembled.
- Depending on the materials (dimensions and surface roughness), apply an appropriate and uniform amount of liquid gasket on the surface, then assemble rapidly.
- Tack free time and curing speed will vary depending on room temperature and humidity ratio.
- The product once transferred into another container should not be returned to the original one. Any excess product should be wiped out using a cloth.
- Excess product may be removed using TB2890D cleaner.
- Keep the product in its original container, tightly sealed and store it in a dark, dry and well ventilated place at **10 ~ 25°C**.

Data given here were compiled to the best of our knowledge and are based on experiments and tests of our Company. We cannot guarantee the results obtained through the use of our products, and all products are sold and samples given without any warranty, expressed or implied, of fitness for any particular purpose or otherwise and upon condition that the user shall make his own tests to determine the suitability of the product for his purpose.

## ThreeBond 1227E

RTV Silicone

ThreeBond 1227E is a one component silicone based liquid gasket. It vulcanizes at room temperature (RTV) and forms a rubber-like elastic body offering excellent resistance to vibration and shock. It also has an excellent resistance to heat, automotive oils and fluids and effectively seals joints that are subjected to high temperature.

### 1. Features

- Oxime type
- One component solvent free
- Moisture curing
- Service temperature ; -60 / +200°C (+250)°C

### 2. Properties

#### Before curing

Test	Results	Units
Colour	Black	-
Viscosity at 25°C	310	Pa.s
Specific gravity à 25°C	1.28	-
Tack free time	20	min

#### After curing

Test	Results	Units
Hardness	33	shore A
Elongation	390	%
Tensile strength	2.30	MPa
Shear strength Al / Al	2.1	MPa
Effective temperature range	- 60 ~ 200 (250 *)	°C

### 3. Handling

- Before use, please refer to the safety data sheet.
- Prior to opening the container, let it reach room temperature to avoid condensation inside.
- To obtain optimal results, remove humidity, grease and other impurities from the surfaces to be assembled.
- Depending on the materials (dimensions and surface roughness), apply an appropriate and uniform amount of liquid gasket on the surface, then assemble rapidly.
- Tack free time and curing speed will vary depending on room temperature and humidity ratio.
- The product once transferred into another container should not be returned to the original one. Any excess product should be wiped out using a cloth.
- Excess product may be removed using TB2890D cleaner.
- Keep the product in its original container, tightly sealed and store it in a dark, dry and well ventilated place at **10 ~ 25°C**.

Data given here were compiled to the best of our knowledge and are based on experiments and tests of our Company. We cannot guarantee the results obtained through the use of our products, and all products are sold and samples given without any warranty, expressed or implied, of fitness for any particular purpose or otherwise and upon condition that the user shall make his own tests to determine the suitability of the product for his purpose.

ThreeBond Europe S.A.S. Tel.: +33 (0)1 34 32 39 60  
26 avenue des Béthunes Fax: +33 (0)1 34 32 39 61  
Parc d'activités des info@threebond.fr  
Béthunes www.threebond-europe.com  
95310 St-Ouen-l'Aumône  
FRANCE

## LOCTITE® SI 5607™

Noto come LOCTITE® 5607™  
Maggio 2014

### DESCRIZIONE DEL PRODOTTO

LOCTITE® SI 5607™ ha le seguenti caratteristiche:

<b>Tecnologia</b>	Silicone
<b>Natura chimica</b>	Silicone Alcosilico
<b>Aspetto - Parte A</b>	Pasta bianca <sup>LMS</sup>
<b>Aspetto - Parte B</b>	Pasta grigia <sup>LMS</sup>
<b>Aspetto (Miscelato)</b>	Grigio
<b>Componenti</b>	Bicomponente- richiede miscelazione
<b>Mix Ratio, in volume - Parte A: Parte B</b>	2 : 1
<b>Viscosità</b>	Tissotropico
<b>Reticolazione</b>	Polimerizzazione a temperatura ambiente Umidità atmosferica
<b>Applicazione</b>	Incollaggio e Sigillatura

LOCTITE® SI 5607™ è un silicone bicomponente neutro a media velocità di polimerizzazione. Applicazioni tipiche includono l'incollaggio e la sigillatura nel mercato dell'elettrodomestico, ed applicazioni generali laddove sia richiesta una lunga tenuta dopo l'applicazione.

### PROPRIETA' TIPICHE DEL PRODOTTO NON POLIMERIZZATO

#### Parte A:

Peso Specifico @ 25 °C	1,2-1,35 <sup>LMS</sup>
Viscosità, Brookfield - RVT, 25 °C, mPas:	
Fusione 6, velocità 10 rpm	25 000-60 000

Punto di infiammabilità - Vedere MSDS

#### Parte B:

Peso Specifico @ 25 °C	1,6-1,8 <sup>LMS</sup>
Viscosità, Cone & Plate, 25 °C, mPas:	
Gradiente di velocità 20 s <sup>-1</sup>	20 000-35 000

Punto di infiammabilità - Vedere MSDS

#### Miscelato:

Punto di infiammabilità - Vedere MSDS

### PROPRIETA' TIPICHE DEL PRODOTTO:

**POLIMERIZZAZIONE** La miscelazione della parte A con la parte B inizia la polimerizzazione. Un ciclo secondario di polimerizzazione attraverso l'umidità ambientale finalizza il processo in 7 giorni.

### Tempo pelle

Il tempo pelle è il tempo entro il quale l'adesivo forma la pelle superficiale quando esposto ad umidità relativa atmosferica compresa tra 50 ± 5% ad una temperatura compresa tra 25 ± 2°C

"tempo-pelle", minuti 25-70<sup>LMS</sup>

### Tempo di fissaggio

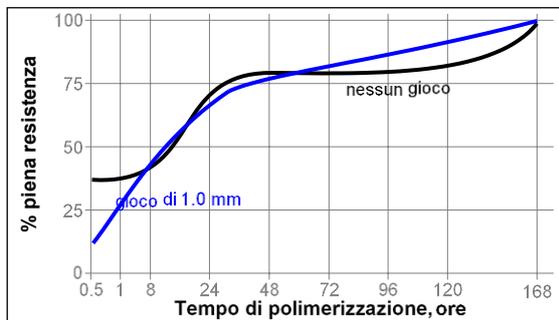
Il tempo di fissaggio è il tempo utile all'adesivo per sviluppare resistenza a taglio di 0.1 N/mm<sup>2</sup>.

Tempo di fissaggio, ISO 4587, minuti:

Acciaio @ 25 °C	10-15
Alluminio Alclad @ 25 °C	15-20

### Velocità di polimerizzazione e tempo

Il grafico sottostante dimostra la resistenza a taglio sviluppata nel tempo a 22 °C / 50 % RH su alluminio (Alclad), e sottoposto a test in accordo con la normativa ISO 4587.



### PROPRIETA' TIPICHE DEL MATERIALE POLIMERIZZATO

Polimerizzato per 24 ore @ 22 °C / 50% RH

#### Proprietà Fisiche:

Durezza Shore , ISO 868, Shore A	30-50 <sup>LMS</sup>
Resistenza a trazione , ASTM D 882	N/mm <sup>2</sup> ≥1,0 <sup>LMS</sup> (psi) (≥145)

Allungamento , a rottura, ASTM D 882, % ≥80<sup>LMS</sup>

Polimerizzato per 7 giorni @ 22 °C / 50% RH

#### Proprietà Fisiche:

Coefficiente di dilatazione termica, ISO 11359-2, K <sup>-1</sup> :	
Post Tg	2,0×10 <sup>-04</sup>
Resistenza a trazione , ASTM D 882	N/mm <sup>2</sup> 2 (psi) (290)

Modulo elastico , ASTM D 882	N/mm <sup>2</sup> 0,6 (psi) (100)
Allungamento , a rottura, ASTM D 882, %	180
Resistenza a strappo, ISO 34-2 , Die C	N/mm 7,4 (lb./in.) (42)

Legno (Pino):	N/mm <sup>2</sup> 1,2 (psi) (180)
0 gioco	
gioco 1.0 mm	N/mm <sup>2</sup> 0,9 (psi) (125)

**Proprietà Elettriche:**

Costante dielettrica / Fattore di dissipazione, IEC 60250:	
1 kHz	3,92 / 0,023
1 MHz	3,89 / 0,003

Resistività volumetrica, IEC 60093, Ω·cm	2,1×10 <sup>14</sup>
Resistenza rottura dielettrico, IEC 60243-1, 19,8 kV/mm	

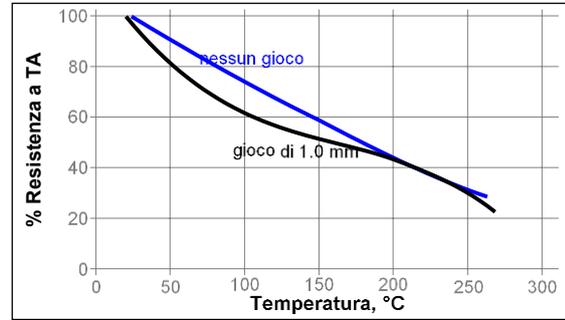
**RESISTENZA TIPICA AI FATTORI AMBIENTALI**

Polimerizzato per 7giorni @ 22 °C / 50% RH

**Resistenza al calore**

Testato in temperatura

Resistenza a taglio, ISO 4587, Alluminio (Alclad)



**PRESTAZIONI DEL MATERIALE POLIMERIZZATO**

Polimerizzato per 24 ore @ 22 °C / 50% RH

**Resistenza a Taglio:**

Resistenza a taglio, ISO 4587:	
Alluminio (Alclad)	N/mm <sup>2</sup> ≥1,0 <sup>LMS</sup> (psi) (145)

Polimerizzazione 7giorni @ 22 °C / 50% RH

**Proprietà Adesive**

Resistenza alla pelatura 180° ISO 8510-2:

Acciaio	N/mm 5,4 (lb/in) (30)
---------	--------------------------

Resistenza all'impatto, ISO 9653 J:

Alluminio (Alclad), senza gioco	2,3
Alluminio (Alclad), gioco da 1 mm	2,2

**Resistenza a Taglio:**

Resistenza a taglio, ISO 4587:	
Acciaio inox:	
0 gioco	N/mm <sup>2</sup> 1,4 (psi) (210)
gioco 1.0 mm	N/mm <sup>2</sup> 1,1 (psi) (165)
Acciaio galvanizzato:	
0 gioco	N/mm <sup>2</sup> 1,6 (psi) (225)
gioco 1.0 mm	N/mm <sup>2</sup> 1 (psi) (150)

Policarbonato:

0 gioco	N/mm <sup>2</sup> 2 (psi) (290)
gioco 1.0 mm	N/mm <sup>2</sup> 0,6 (psi) (85)

Valox®:

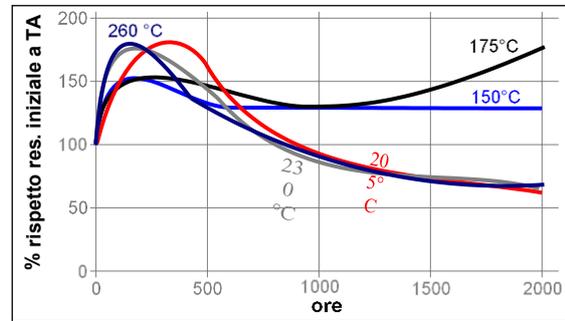
0 gioco	N/mm <sup>2</sup> 1,2 (psi) (170)
gioco 1.0 mm	N/mm <sup>2</sup> 0,7 (psi) (105)

Nylon:

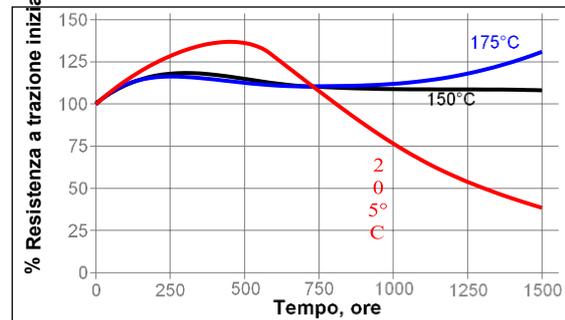
0 gioco	N/mm <sup>2</sup> 1,2 (psi) (170)
gioco 1.0 mm	N/mm <sup>2</sup> 0,9 (psi) (135)

**Invecchiamento a caldo**

Invecchiato alla temperatura indicata e testato a 22°C



**Resistenza a trazione, ISO 527-3,**



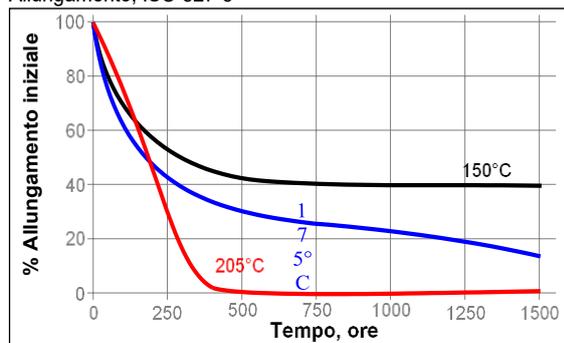
Henkel Americhe  
+860.571.5100

Henkel Europa  
+49.89.9268.0

Henkel Asia Pacifico  
+852.2233.0000

Per un accesso ancora più rapido al nostro Supporto Tecnico e Commerciale visitate: [www.loctite.com](http://www.loctite.com)

### Allungamento, ISO 527-3



### Resistenza chimica

Invecchiato alle condizioni indicate e testato @ 22°C.

Polimerizzato per 24 ore @ 22 °C / 50% RH

#### Proprietà Fisiche:

Durezza Shore , ISO 868, Shore A 30-50<sup>LMS</sup>  
 Resistenza a trazione , ASTM D 882 N/mm<sup>2</sup> ≥1,0<sup>LMS</sup>  
 (psi) (≥145)

Allungamento , a rottura, ASTM D 882, % ≥80<sup>LMS</sup>

Polimerizzato per 7giorni @ 22 °C / 50% RH

#### Proprietà Fisiche:

Coefficiente di dilatazione termica,, ISO 11359-2, K<sup>-1</sup>:  
 Post Tg 2,0×10<sup>-04</sup>  
 Resistenza a trazione , ASTM D 882 N/mm<sup>2</sup> 2 (psi)  
 (290)  
 Modulo elastico , ASTM D 882 N/mm<sup>2</sup> 0,6 (psi)  
 (100)

Allungamento , a rottura, ASTM D 882, % 180  
 Resistenza a strappo, ISO 34-2 , Die C N/mm 7,4  
 (lb./in.) (42)

#### Proprietà Elettriche:

Costante dielettrica / Fattore di dissipazione, IEC 60250:  
 1 kHz 3,92 / 0,023  
 1 MHz 3,89 / 0,003

Resistività volumetrica, IEC 60093, Ω·cm 2,1×10<sup>14</sup>  
 Resistenza rottura dielettrico, IEC 60243-1, 19,8 kV/mm

Ambiente	°C	% di resistenza iniziale	
		500 h	1000 h
Acqua	22	73	63
Isopropanolo	22	80	74
2% Ammoniaca/Acqua	22	70	65
Olio motore (10W-30)	22	100	100
Acqua/Glicole 50%	22	84	76
Benzina (verde)	22	28	28

### INFORMAZIONI GENERALI

Questo prodotto non è raccomandato per l'impiego con ossigeno puro e/o su sistemi ricchi di ossigeno e non deve essere utilizzato come sigillante per cloro od altri materiali fortemente ossidanti.

Per le informazioni relative all'impiego in sicurezza di questo prodotto consultate la Scheda Informativa in Materia di Sicurezza (MSDS).

### Istruzioni per l'uso

1. Per incollaggi strutturali ad elevata resistenza rimuovere eventuali contaminanti quali vernici,ossidi, olii, polvere, agenti distaccanti.
2. Usare guanti per ridurre il contatto con la pelle. NON utilizzare solventi pe pulire le mani.
3. **Doppia cartuccia:** Per iniziare l'uso di una cartuccia nuova rimuovere il tappo a chiusura ed estrarre una piccola quantità iniziale, assicurandosi che entrambe le parti A&B siano estruse. Inserire il mixer e dispensare approssimativamente 25-50mm, prima di applicare il prodotto sulle parti. Le cartucce utilizzate parzialmente potranno essere conservate con il mixer inserito che fungerà da tappo. Per riutilizzarle rimuovere il mixer ed inserirne uno nuovo agendo come sopra.
4. Il prodotto deve essere applicato sulle parti il più presto possibile. Quantità elevate e/o temperature elevate potranno ridurre il tempo di lavoro.
5. Tenere le parti assemblate ferme durante la polimerizzazione. La polimerizzazione dell'adesivo deve essere garantita prima di sottoporre il giunto incollato a qualsiasi carico.
6. I materiali in eccesso possono essere puliti con facilità con solventi non-polari.

### Loctite Material Specification<sup>LMS</sup>

LMS in data Novembre 23, 2009. Per le proprietà ivi riportate sono disponibili test report per ciascun lotto. I test report secondo LMS includono parametri di Controllo Qualità considerati appropriati alle specifiche per l'utilizzo da parte dei clienti. Controlli addizionali e completi sono effettuati per assicurare la qualità e la ripetitività del prodotto. Richieste specifiche del Cliente possono essere coordinate tramite l'apposito Ente "Henkel Loctite Quality".

### Immagazzinamento

Conservare il prodotto nel contenitore chiuso in luogo asciutto. Le informazioni sullo stoccaggio potrebbero essere riportate anche sull'etichettatura del prodotto.

### Stoccaggio a lungo termine

**Stoccaggio ottimale: da 8 °C a 21 °C. Lo stoccaggio a temperature inferiori a 8 °C o superiori a 28 °C, può inficiare le performances del prodotto.**

I materiali una volta prelevati dai loro contenitori possono essere contaminati durante l'utilizzo. Non re-immettere il prodotto nel contenitore originale. Loctite non si assume alcuna responsabilità per prodotti che siano stati contaminati o stoccati in condizioni diverse da quelle qui sopra specificate. Per ulteriori informazioni contattate il Servizio Tecnico locale.

#### Conversioni

$(^{\circ}\text{C} \times 1.8) + 32 = ^{\circ}\text{F}$

$\text{kV/mm} \times 25.4 = \text{V/millesimo di pollice (mill)}$

$\text{mm} \times 0.039 = \text{pollici}$

$\mu\text{m} \times 0.039 = \text{millesimo (mill)}$

$\text{N} \times 0.225 = \text{libbre}$

$\text{N/mm} \times 5.71 = \text{lb/in}$

riportante raccomandazioni per l'uso e l'applicazione del prodotto, sono basate sulla nostra conoscenza e sulle prove effettuate sul prodotto alla data del presente documento.

Il prodotto può avere diverse applicazioni e l'applicazione e le condizioni di funzionamento possono variare a seconda delle vostre condizioni ambientali di cui non siamo a conoscenza.

Henkel pertanto non può essere responsabile dell'idoneità del prodotto per i Vostri processi e condizioni di produzione nell'ambito dei quali viene usato il prodotto, così come le applicazioni e i risultati previsti. Vi raccomandiamo vivamente di effettuare vostre prove per confermare l'idoneità del prodotto.

Qualunque responsabilità per quanto riguarda le informazioni della Scheda Tecnica o qualunque altra raccomandazione verbale o scritta relativa al prodotto in questione è esclusa, salvo se non altrimenti esplicitamente concordato o se relativa a morte o lesione personale causata da nostra negligenza o per responsabilità prodotto obbligatoriamente applicabile per legge.

**In caso di prodotti consegnati da Henkel Belgium NV, Henkel Electronic Materials NV, Henkel Nederland BV, Henkel Technologies France SAS and Henkel France SA notare quanto segue:**

Nel caso in cui Henkel venga ugualmente considerata responsabile, a qualunque livello legale, la responsabilità di Henkel non eccederà in alcun caso l'ammontare della consegna coinvolta.

**In caso di prodotti consegnati da Henkel Colombiana, S.A.S. si applica il seguente disclaimer:**

Le informazioni fornite in questa scheda tecnica riportante raccomandazioni per l'uso e l'applicazione del prodotto, sono basate sulla nostra conoscenza e sulle prove effettuate sul prodotto alla data del presente documento.

Henkel pertanto non può essere responsabile dell'idoneità del prodotto per i Vostri processi e condizioni di produzione nell'ambito dei quali viene usato il prodotto, così come le applicazioni e i risultati previsti.

Vi raccomandiamo vivamente di effettuare vostre prove per confermare l'idoneità del prodotto.

Qualunque responsabilità per quanto riguarda le informazioni della scheda tecnica o qualunque altra raccomandazione verbale o scritta relativa al prodotto in questione è esclusa, salvo se non altrimenti esplicitamente concordato o se relativa a morte o lesione personale causata da nostra negligenza o per responsabilità prodotto obbligatoriamente applicabile per legge.

**In caso di prodotti consegnati da Henkel Corporation, Resin Technology Group, Inc., or Henkel Canada Corporation, si applica il seguente disclaimer:**

Le informazioni contenute in questa scheda tecnica sono fornite solamente a titolo informativo e si ritiene siano attendibili. Henkel non si assume responsabilità alcuna per i risultati ottenuti da altri sui metodi operativi dei quali non ha alcun controllo. E' responsabilità dell'utilizzatore determinare l'idoneità all'uso per le applicazioni qui riportate e di adottare le idonee precauzioni per la salvaguardia delle cose e delle persone contro qualsivoglia pericolo sia associato all'impiego del prodotto. In base a ciò, **Henkel Corporation disconosce esplicitamente qualunque garanzia esplicita od implicita, incluse garanzie di commerciabilità od idoneità all'uso per un impiego specifico, derivante dalla vendita o dall'uso di prodotti di Henkel Corporation. Henkel Corporation disconosce esplicitamente ogni responsabilità per danni conseguenti od accidentali di qualunque sorta, inclusa la perdita di profitti.**

.® indica un marchio registrato presso l'ufficio Marchi e Brevetti degli Stati Uniti.

Referenze 0.1

$\text{N/mm}^2 \times 145 = \text{libbre su pollice quadrato (psi) MPa}$

$\times 145 = \text{libbre su pollice quadrato (psi) N}\cdot\text{m} \times 8.851$

$= \text{lb}\cdot\text{in}$

$\text{N}\cdot\text{mm} \times 0.142 = \text{oz}\cdot\text{in mPa}\cdot\text{s} =$

$\text{cP}$

#### Nota:

Le informazioni fornite in questa Scheda Tecnica

La presente disamina di vari processi o composizioni non deve interpretarsi come indicazione che essi siano liberi da servitù di brevetti detenuti da altri o come licenza o sotto un qualunque brevetto di Henkel Corporation che possono coprire tali processi o composizioni. Si raccomanda che ciascun utilizzatore sottoponga a prove di verifica la sua applicazione potenziale prima di farne un uso ripetuto, utilizzando questi dati come guida. Questo prodotto può essere coperto da uno o più brevetti o richieste di brevetto negli Stati Uniti od in altri Paesi.

#### Utilizzo dei marchi:

Se non diversamente specificato, tutti i marchi di cui al presente documento sono marchi di proprietà di Henkel Corporation negli Stati Uniti e altrove

# LOCTITE® SI 5615™

Noto come LOCTITE®5615™  
Maggio 2014

## DESCRIZIONE DEL PRODOTTO

LOCTITE® SI 5615™ ha le seguenti caratteristiche:

<b>Tecnologia</b>	Silicone
Natura chimica	Silicone Alcolossilico
Aspetto (Parte A)	Pasta nera omogenea esente da grumi <sup>LMS</sup>
Aspetto (Parte B)	Pasta bianca omogenea esente da grumi <sup>LMS</sup>
Aspetto (Miscelato)	Pasta nera
Componenti	Bicomponente- richiede miscelazione
Mix Ratio, in volume - Parte A: Parte B	2 : 1
Viscosità	Tissotropico
<b>Reticolazione</b>	Polimerizzazione a temperatura ambiente e Umidità atmosferica
<b>Applicazione</b>	Incollaggio e Sigillatura

LOCTITE® SI 5615™ è un silicone bicomponente a veloce polimerizzazione con eccellente adesione su superfici quali, vetro, metalli e Ceran®. LOCTITE® SI 5615™ ha una eccellente resistenza a temperature fino a 180 °C e una capacità di resistere a temperature più elevate se esposto per brevi periodi. Applicazioni tipiche sono l'incollaggio/sigillatura dei piani cottura vetro ceramica, assemblaggio di rivetti per applicazioni ad alte temperature, altre e molteplici applicazioni dove la resistenza all'alta temperatura è richiesta.

## PROPRIETA' TIPICHE DEL PRODOTTO NON POLIMERIZZATO

<b>Parte A:</b>		
Peso Specifico, g/cm <sup>3</sup>		1,15-1,35 <sup>LMS</sup>
Viscosità, Cono & Piatto, mPa·s (cP): Spindle CP20-2 Deg @ 20 s <sup>-1</sup>	30 000-100 000 <sup>LMS</sup>	
Punto di infiammabilità - Vedere MSDS		
<b>Parte B:</b>		
Peso Specifico, g/cm <sup>3</sup>		1,55-1,75 <sup>LMS</sup>
Viscosità, Cono & Piatto, mPa·s (cP): Spindle CP20-2 Deg @ 20 s <sup>-1</sup>	10 000-70 000 <sup>LMS</sup>	
Punto di infiammabilità - Vedere MSDS		
<b>Miscelato:</b>		
Tempo aperto di lavoro, minuti		5

## PROPRIETA' TIPICHE DEL PRODOTTO:

**POLIMERIZZAZIONE** La miscelazione della parte A con la parte B inizia la polimerizzazione. Un ciclo secondario di polimerizzazione attraverso l'umidità ambientale finalizza il processo in 7 giorni.

### Tempo pelle

Il tempo pelle è il tempo entro il quale l'adesivo forma la pelle superficiale quando esposto ad umidità relativa atmosferica compresa tra 50 ± 5% ad una temperatura compresa tra 25 ± 2°C

"tempo-pelle", minuti 12

### Tempo di fissaggio

Il tempo di fissaggio è il tempo utile all'adesivo per sviluppare resistenza a taglio di 0.1 N/mm<sup>2</sup>.

Tempo di fissaggio, ISO 4587, minuti 12

## PROPRIETA' TIPICHE DEL MATERIALE POLIMERIZZATO

Polimerizzato per 7giorni @ 22 °C / 50% RH

### Proprietà Fisiche:

Coefficiente di conducibilità termica, ISO 8302, W/(m·K)	0,64
Coefficiente di dilatazione termica, K <sup>-1</sup>	66×10 <sup>-6</sup>
Allungamento, a rottura, ASTM D 882, %	230
Durezza Shore, ISO 868, Durometro A	34
Resistenza a trazione, ASTM D 882	N/mm <sup>2</sup> 1,28 (psi) (185)
Modulo elastico, ASTM D 412	N/mm <sup>2</sup> 1,26 (psi) (182)

### Proprietà Elettriche:

Resistività superficiale, IEC 60093, Ω	19×10 <sup>15</sup>
Resistività volumetrica, IEC 60093, Ω·cm	38×10 <sup>15</sup>

## PRESTAZIONI DEL MATERIALE POLIMERIZZATO

### Proprietà Adesive

Polimerizzazione 7giorni a 22 °C / 50% RH

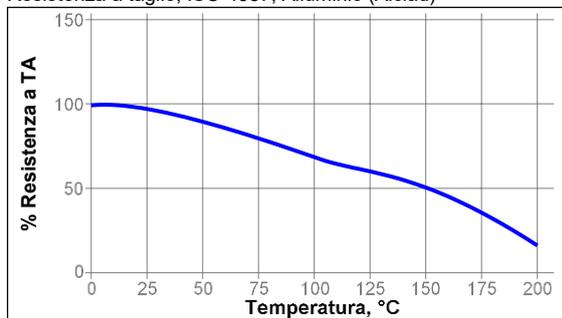
Resistenza a taglio, ISO 4587:

Alluminio (Alclad)	N/mm <sup>2</sup> 1,8 (psi) (260)
Acciaio dolce (sabbiato)	N/mm <sup>2</sup> 1,7 (psi) (250)
Acciaio INOX	N/mm <sup>2</sup> 1,8 (psi) (260)
Rame	N/mm <sup>2</sup> 1,7 (psi) (250)

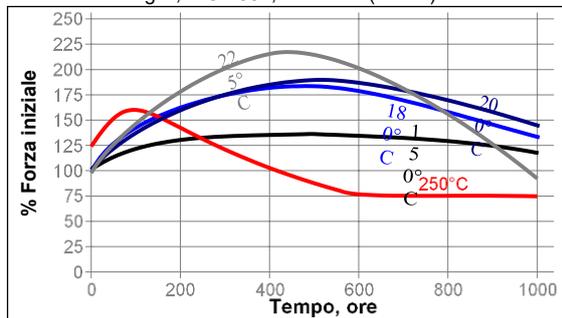
Zinco dicromato	N/mm <sup>2</sup> 1,6 (psi) (230)
Polycarbonato	N/mm <sup>2</sup> 1,5 (psi) (220)
PVC	N/mm <sup>2</sup> 1,5 (psi) (220)
Vetroresina (Matrice in resina epossidica)	N/mm <sup>2</sup> 0,4 (psi) (60)
PET	N/mm <sup>2</sup> 0,9 (psi) (130)
Nylon 66	N/mm <sup>2</sup> 1,3 (psi) (190)
Vetroresina	N/mm <sup>2</sup> 1,7 (psi) (250)
Fenolica	N/mm <sup>2</sup> 1,5 (psi) (220)
Legno (teak)	N/mm <sup>2</sup> 1,0 (psi) (145)
EPDM	N/mm <sup>2</sup> 0,1 (psi) (14)
ABS	N/mm <sup>2</sup> 0,7 (psi) (101)

**RESISTENZA TIPICA AI FATTORI AMBIENTALI**  
Polimerizzato per 7giorni a 22 °C

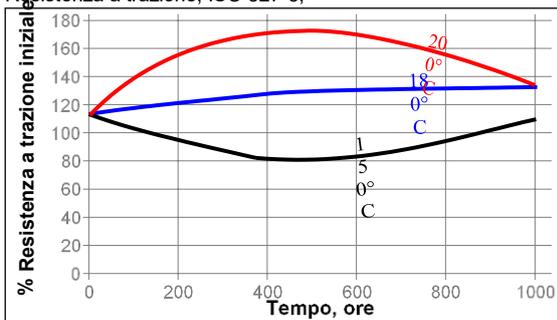
**Resistenza a caldo**  
Resistenza a taglio, ISO 4587, Alluminio (Alclad)



**Invecchiamento a caldo**  
Resistenza a taglio, ISO 4587, Alluminio (Alclad)



**Resistenza a trazione, ISO 527-3,**



**Resistenza Chimica / Solventi**  
Resistenza a taglio, ISO 4587, Alluminio (Alclad)

Ambiente	°C	% di resistenza iniziale		
		100 h	500 h	1000 h
5W30	150	30	30	30
IRM 902	150	45	70	85
Acqua/glicole	120	15	20	45
Acqua	60	65	70	90
Acqua	90	40	55	65

**INFORMAZIONI GENERALI**

Questo prodotto non è raccomandato per l'impiego con ossigeno puro e/o su sistemi ricchi di ossigeno e non deve essere utilizzato come sigillante per cloro od altri materiali fortemente ossidanti.

Per le informazioni relative all'impiego in sicurezza di questo prodotto consultate la Scheda Informativa in Materia di Sicurezza (MSDS).

**Istruzioni per l'uso**

1. Per una miglior resa la superficie corrispondente deve essere pulita e sgrassata.
2. I migliori risultati si ottengono utilizzando il mixer elicoidale avente diametro 8 mm e 24 elementi.
3. Dopo la dispensazione, accoppiare le parti immediatamente per sviluppare la migliore forza d'incollaggio.
4. **Doppia cartuccia:** inserire la cartuccia nella pistola e spingere i pistoni usando una pressione moderata. In seguito, rimuovere il tappo e estrarre una piccola quantità di adesivo assicurandosi che entrambe le parti A e B scorrano liberamente. Inserire il mixer statico alla fine della cartuccia e iniziare a dispensare l'adesivo. Eliminare i primi 3 - 5 cm dal mixer statico poichè potrebbero essere non sufficientemente miscelati  
**Bulk Containers:** Utilizzare dosatori volumetrici per assicurare la corretta mix ratio e utilizzare mixer statici per ottenere una adeguata miscelazione.

### Loctite Material Specification<sup>LMS</sup>

LMS in data Giugno 8, 2010 (Parte A) e LMS in data Giugno 8, 2010 (Parte B). Per le proprietà ivi riportate sono disponibili test report per ciascun lotto. I test report secondo LMS includono parametri di Controllo Qualità considerati appropriati alle specifiche per l'utilizzo da parte dei clienti. Controlli addizionali e completi sono effettuati per assicurare la qualità e la ripetitività del prodotto. Richieste specifiche del Cliente possono essere coordinate tramite l'apposito Ente "Henkel Loctite Quality".

### Immagazzinamento

Conservare il prodotto nel contenitore chiuso in luogo asciutto. Le informazioni sullo stoccaggio potrebbero essere riportate anche sull'etichettatura del prodotto.

#### Stoccaggio a lungo termine

**Stoccaggio ottimale: da 8 °C a 21 °C. Lo stoccaggio a temperature inferiori a 8 °C o superiori a 28 °C, può inficiare le performances del prodotto.**

I materiali una volta prelevati dai loro contenitori possono essere contaminati durante l'utilizzo. Non re-immettere il prodotto nel contenitore originale. Loctite non si assume alcuna responsabilità per prodotti che siano stati contaminati o stoccati in condizioni diverse da quelle qui sopra specificate. Per ulteriori informazioni contattate il Servizio Tecnico locale.

### Conversioni

$(^{\circ}\text{C} \times 1.8) + 32 = ^{\circ}\text{F}$

$\text{kV/mm} \times 25.4 = \text{V/millesimo di pollice (mill)}$

$\text{mm} \times 0.039 = \text{pollici}$

$\mu\text{m} \times 0.039 = \text{millesimo (mill)}$

$\text{N} \times 0.225 = \text{libbre}$

$\text{N/mm} \times 5.71 = \text{lb/in}$

$\text{N/mm}^2 \times 145 = \text{libbre su pollice quadrato (psi)}$

$\text{MPa} \times 145 = \text{libbre su pollice quadrato (psi)}$

$\text{N}\cdot\text{m} \times 8.851 = \text{lb}\cdot\text{in}$

$\text{N}\cdot\text{mm} \times 0.142 = \text{oz}\cdot\text{in}$

$\text{mPa}\cdot\text{s} = \text{cP}$

### Nota:

Le informazioni fornite in questa Scheda Tecnica riportante raccomandazioni per l'uso e l'applicazione del prodotto, sono basate sulla nostra conoscenza e sulle prove effettuate sul prodotto alla data del presente documento.

Il prodotto può avere diverse applicazioni e l'applicazione e le condizioni di funzionamento possono variare a seconda delle vostre condizioni ambientali di cui non siamo a conoscenza.

Henkel pertanto non può essere responsabile dell'idoneità del prodotto per i Vostri processi e condizioni di produzione nell'ambito dei quali viene usato il prodotto, così come le applicazioni e i risultati previsti. Vi raccomandiamo vivamente di effettuare vostre prove per confermare l'idoneità del prodotto.

Qualunque responsabilità per quanto riguarda le informazioni della Scheda Tecnica o qualunque altra raccomandazione verbale o scritta relativa al prodotto in questione è esclusa, salvo se non altrimenti esplicitamente concordato o se relativa a morte o lesione personale causata da nostra negligenza o per responsabilità prodotto obbligatoriamente applicabile per legge.

**In caso di prodotti consegnati da Henkel Belgium NV, Henkel Electronic Materials NV, Henkel Nederland BV, Henkel Technologies France SAS and Henkel France SA notare quanto segue:**

Nel caso in cui Henkel venga ugualmente considerata responsabile, a qualunque livello legale, la responsabilità di Henkel non eccederà in alcun caso l'ammontare della consegna coinvolta.

**In caso di prodotti consegnati da Henkel Colombiana, S.A.S. si applica il seguente disclaimer:**

Le informazioni fornite in questa scheda tecnica riportante raccomandazioni per l'uso e l'applicazione del prodotto, sono basate sulla nostra conoscenza e sulle prove effettuate sul prodotto alla data del presente documento.

Henkel pertanto non può essere responsabile dell'idoneità del prodotto per i Vostri processi e condizioni di produzione nell'ambito dei quali viene usato il prodotto, così come le applicazioni e i risultati previsti.

Vi raccomandiamo vivamente di effettuare vostre prove per confermare l'idoneità del prodotto.

Qualunque responsabilità per quanto riguarda le informazioni della scheda tecnica o qualunque altra raccomandazione verbale o scritta relativa al prodotto in questione è esclusa, salvo se non altrimenti esplicitamente concordato o se relativa a morte o lesione personale causata da nostra negligenza o per responsabilità prodotto obbligatoriamente applicabile per legge.

**In caso di prodotti consegnati da Henkel Corporation, Resin Technology Group, Inc., or Henkel Canada Corporation, si applica il seguente disclaimer:**

Le informazioni contenute in questa scheda tecnica sono fornite solamente a titolo informativo e si ritiene siano attendibili. Henkel non si assume responsabilità alcuna per i risultati ottenuti da altri sui metodi operativi dei quali non ha alcun controllo. E' responsabilità dell'utilizzatore determinare l'idoneità all'uso per le applicazioni qui riportate e di adottare le idonee precauzioni per la salvaguardia delle cose e delle persone contro qualsivoglia pericolo sia associato all'impiego del prodotto. In base a ciò, **Henkel Corporation disconosce esplicitamente qualunque garanzia esplicita od implicita, incluse garanzie di commerciabilità od idoneità all'uso per un impiego specifico, derivante dalla vendita o dall'uso di prodotti di Henkel Corporation. Henkel Corporation disconosce esplicitamente ogni responsabilità per danni conseguenti od accidentali di qualunque sorta, inclusa la perdita di profitti.**

La presente disamina di vari processi o composizioni non deve interpretarsi come indicazione che essi siano liberi da servizi di brevetti detenuti da altri o come licenza o sotto un qualunque brevetto di Henkel Corporation che possono coprire tali processi o composizioni. Si raccomanda che ciascun utilizzatore sottoponga a prove di verifica la sua applicazione potenziale prima di farne un uso ripetuto, utilizzando questi dati come guida. Questo prodotto può essere coperto da uno o più brevetti o richieste di brevetto negli Stati Uniti od in altri Paesi.

### Utilizzo dei marchi:

Se non diversamente specificato, tutti i marchi di cui al presente documento sono marchi di proprietà di Henkel Corporation negli Stati Uniti e altrove. ® indica un marchio registrato presso l'ufficio Marchi e Brevetti degli Stati Uniti.

### Referenze 0.2



ABS (TS-023)	0.1
PA6.6 (TS-043)	0.1
GRP(DSC-179)	0.1

**GENERAL INFORMATION**

**This product is not recommended for use in pure oxygen and/or oxygen rich systems and should not be selected as a sealant for chlorine or other strong oxidizing materials.**

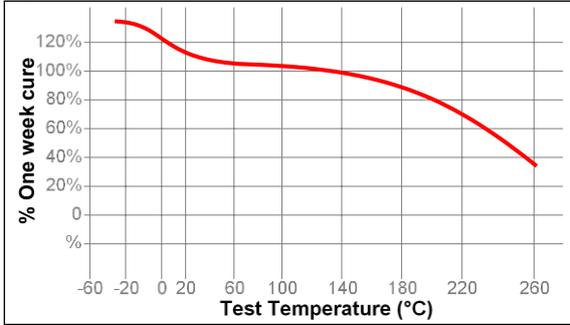
**For safe handling information on this product, consult the Safety Data Sheet (SDS).**

**TYPICAL ENVIRONMENTAL RESISTANCE**

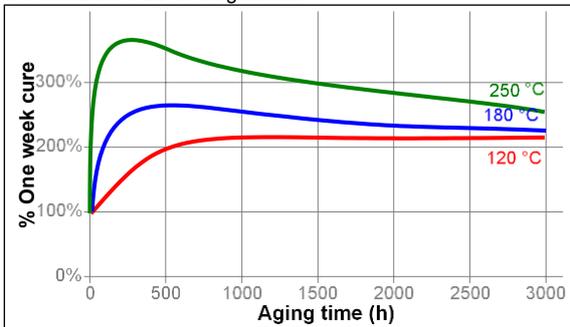
Cured for 7 days @ 22 °C

**Hot Strength**

Lap Shear Strength, ISO 4587, Grit Blasted Mild Steel (GBMS)



Heat Aging - Tensile Strength  
LOCTITE SI 5622 on Dog Bones



Solvent Aging  
LOCTITE SI 5622

Environment	°C	% of initial strength			
		100 h h	500 h h	1000 h h	3000 h h
ASTM - IRM 902	150	210	210	225	140
Water/glycol 50/50	120	215	200	175	180
Water	60	125	130	120	225
Water	90	165	160	185	205
Mineral Oil	150	225	185	200	90

**Directions for use:**

- For best performance the mating surface should be clean and free of grease.
- Special surface treatments can increase the bond strength and durability.
- Best results are achieved utilizing a helix 8mm diameter, 24 element mix nozzle.
- Dual Cartridges:** Insert the cartridge into the application gun and start the plunger into the cylinders using light pressure on the trigger. Next, remove the cartridge cap and expel a small amount of adhesive to be sure both sides are flowing evenly and freely. Attach the static mixing nozzle to the end of the cartridge and begin dispensing the adhesive. Purge and dispose of the first 3 - 5 cm from the end of the mix nozzle, as it may not be sufficiently mixed.  
**Bulk Containers:** Utilize volumetric dispense system to ensure proper mix ratio and utilize mix nozzle to obtain adequate mixing.
- Excess uncured adhesive can be wiped away with organic solvent (e.g. Acetone).
- Certain materials can inhibit the curing of LOCTITE SI 5622, such as organotin compounds, sulfur-containing materials and amine-containing materials.

**Not for product specifications**

The technical data contained herein are intended as reference only. Please contact your local quality department for assistance and recommendations on specifications for this product.

**Storage**

Store product in the unopened container in a dry location. Storage information may be indicated on the product container labeling.

**Optimal Storage: 8 °C to 21 °C. Storage below 8 °C or greater than 28 °C can adversely affect product properties.** Material removed from containers may be contaminated during use. Do not return product to the original container. Henkel Corporation cannot assume responsibility for product which has been contaminated or stored under conditions other than those previously indicated. If additional information is required, please contact your local Technical Service Center or Customer Service Representative.



### Conversions

$(^{\circ}\text{C} \times 1.8) + 32 = ^{\circ}\text{F}$   
 $\text{kV/mm} \times 25.4 = \text{V/mil}$   
 $\text{mm} / 25.4 = \text{inches}$   
 $\mu\text{m} / 25.4 = \text{mil}$   
 $\text{N} \times 0.225 = \text{lb}$   
 $\text{N/mm} \times 5.71 = \text{lb/in}$   
 $\text{N/mm}^2 \times 145 = \text{psi}$   
 $\text{MPa} \times 145 = \text{psi}$   
 $\text{N}\cdot\text{m} \times 8.851 = \text{lb}\cdot\text{in}$   
 $\text{N}\cdot\text{m} \times 0.738 = \text{lb}\cdot\text{ft}$   
 $\text{N}\cdot\text{mm} \times 0.142 = \text{oz}\cdot\text{in}$   
 $\text{mPa}\cdot\text{s} = \text{cP}$

#### Note:

The information provided in this Technical Data Sheet (TDS) including the recommendations for use and application of the product are based on our knowledge and experience of the product as at the date of this TDS. The product can have a variety of different applications as well as differing application and working conditions in your environment that are beyond our control. Henkel is, therefore, not liable for the suitability of our product for the production processes and conditions in respect of which you use them, as well as the intended applications and results. We strongly recommend that you carry out your own prior trials to confirm such suitability of our product.

Any liability in respect of the information in the Technical Data Sheet or any other written or oral recommendation(s) regarding the concerned product is excluded, except if otherwise explicitly agreed and except in relation to death or personal injury caused by our negligence and any liability under any applicable mandatory product liability law.

**In case products are delivered by Henkel Belgium NV, Henkel Electronic Materials NV, Henkel Nederland BV, Henkel Technologies France SAS and Henkel France SA please additionally note the following:**

In case Henkel would be nevertheless held liable, on whatever legal ground, Henkel's liability will in no event exceed the amount of the concerned delivery.

**In case products are delivered by Henkel Colombiana, S.A.S. the following disclaimer is applicable:**

The information provided in this Technical Data Sheet (TDS) including the recommendations for use and application of the product are based on our knowledge and experience of the product as at the date of this TDS. Henkel is, therefore, not liable for the suitability of our product for the production processes and conditions in respect of which you use them, as well as the intended applications and results. We strongly recommend that you carry out your own prior trials to confirm such suitability of our product.

Any liability in respect of the information in the Technical Data Sheet or any other written or oral recommendation(s) regarding the concerned product is excluded, except if otherwise explicitly agreed and except in relation to death or personal injury caused by our negligence and any liability under any applicable mandatory product liability law.

**In case products are delivered by Henkel Corporation, Resin Technology Group, Inc., or Henkel Canada Corporation, the following disclaimer is applicable:**

The data contained herein are furnished for information only and are believed to be reliable. We cannot assume responsibility for the results obtained by others over whose methods we have no control. It is the user's responsibility to determine suitability for the user's purpose of any production methods mentioned herein and to adopt such precautions as may be advisable for the protection of property and of persons against any hazards that may be involved in the handling and use thereof. In light of the foregoing, **Henkel Corporation specifically disclaims all warranties expressed or implied, including warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, arising from sale or use of Henkel Corporation's products. Henkel Corporation specifically disclaims any liability for consequential or incidental damages of any kind, including lost profits.** The discussion herein of various processes or compositions is not to be interpreted as representation that they are free from domination of patents owned by others or as a license under any Henkel Corporation patents that may cover such processes or compositions. We recommend that each prospective user test his proposed application before repetitive use, using this data as a guide. This product may be covered by one or more United States or foreign patents or patent applications.

**Trademark usage:** [Except as otherwise noted] All trademarks in this document are trademarks and/or registered trademarks of Henkel and its affiliates in the U.S. and elsewhere.

Reference **N/A**

---

**Henkel AG & Co. KGaA**  
40191 Düsseldorf, Germany  
Phone: +49-211-797-0

**Henkel Corporation USA**  
Madison Heights, MI 48071  
Phone: +1-248-583-9300

**Henkel (China) Co. Ltd.**  
201203 Shanghai, China  
+86.21.2891.8000

**For more information, please contact us on [www.henkel.com](http://www.henkel.com)**



**PETRONAS**

**SCHEDA**  
**TECNICA**

SELENIA DIGITEK

PURE ENERGY

CODICE

PRODOTTO: 1389

**IMPIEGO**

Lubrificante totalmente sintetico a basso contenuto di ceneri, specifico per motori EURO 5 ed EURO 6 di autovetture.

**SPECIFICHE**

SAE 0W-30, ACEA C2, FIAT 9.55535-GS1 CONTRACTUAL TECHNICAL REFERENCE N°F020.B12

**ANALISI**

<b>ANALISI</b>	<b>METODO</b>	<b>UNITA' DI MISURA</b>	<b>VALORE TIPICO</b>
ASPETTO	VISIVO	--	B&C
DENSITA' A 15°C	ASTM D4052	g/cm <sup>3</sup>	0,843
VISCOSITA' A 100°C	ASTM D445	cSt	10.2
P.TO DI INFIAMMABILITA' V.A. CI.	ASTM D92	°C	>200
P.TO DI SCORRIMENTO	ASTM D97	°C	<-40
T.B.N.	ASTM D2896	mg KOH/g	8
SCHIUMA A 24°C	ASTM D892	cc/s	TRACE/0

I dati menzionati non costituiscono specifica e sono soggetti a normali tolleranze di produzione.

SVILUPPO PRODOTTO

05/2017



## SCHEDA TECNICA

SELENIA WR FORWARD

CODICE PRODOTTO: 1388

### IMPIEGO

Lubrificante totalmente sintetico a basso contenuto di ceneri, specifico per motori EURO 5 ed EURO 6.

### SPECIFICHE

SAE 0W-30, ACEA C2, FIAT 9.55535-DS1 CONTRACTUAL TECHNICAL REFERENCE  
N°F842.F13, MS.90047

### ANALISI

ANALISI	METODO	UNITA' DI MISURA	VALORE TIPICO
ASPETTO	VISIVO	--	B & C
DENSITA' A 15°C	ASTM D4052	g/cm <sup>3</sup>	0,846
VISCOSITA' A 100°C	ASTM D445	cSt	9,7
INDICE DI VISCOSITA'	ASTM D2270	--	195
VISCOSITA' A -35°C	ASTM D 5293	cPs	6000
P.TO DI INFIAMMABILITA' V.A. CI.	ASTM D92	°C	>200
T.B.N.	ASTM D2896	mg KOH/g	8

I dati menzionati non costituiscono specifica e sono soggetti a normali tolleranze di produzione.

SVILUPPO PRODOTTO

12/2016

