ANNO ACCADEMICO 2018/19

POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale

Tesi di laurea di magistrale

Studio reologico di gomma EPDM con strumentazione R.P.A. per ottimizzazione dell'estrusione tramite metodologia 6σ

Relatore: Prof. Paolo Minetola

Corelatore: Prof. Giuseppe Gozzelino

Relatore aziendale: Ing. Aurelio Giorgianni

Candidato: Carlo Pitrola

Luglio 2019

RINGRAZIAMENTI

È passato un anno ed è stato indimenticabile!
È impensabile poter descrivere in poche righe tutti i bei ricordi che ho raccolto durante questo percorso, seppur in poco tempo ho avuto modo di conoscere ed imparare molto.
La tesi è stata per me, non soltanto la chiusura di un ciclo, l'esame finale, quanto uno dei più grandi insegnamenti di vita che potessi ricevere.
Se ripenso a quando ho iniziato mi rendo conto di quanto sia potuto arrivare lontano e di come abbia avuto l'opportunità di crescere; ho trovato uno nuovo stimolo e la voglia di eccellere nel mio lavoro.
Per questo devo in primo luogo ringraziare la Cooper Standard di Ciriè e i suoi dipendenti; in questa azienda ho avuto modo di conoscere persone stupende e mi dispiace non poter dedicare ad ognuna di esse una frase poiché lo meriterebbero.
Un ringraziamento speciale vorrei però dedicarlo a Sandra Borace ed Andrea Raso per avermi accolto come loro ospite nel laboratorio per tutto questo tempo e per essere sempre stati pronti a dirmi le giuste parole, sia di conforto che di rimprovero; mi hanno aiutato ad affrontare serenamente anche i giorni più difficili, trattato con rispetto e professionalità, mai con sufficienza e di questo sono loro grato.
Un sentito ringraziamento va senz'altro a Vincenzo Signore che è riuscito a coinvolgermi nell'ambiente aziendale investendo molto tempo ad istruirmi e correggermi; è un ragazzo molto in gamba, sempre ad un passo avanti, ma d'altro canto è proprio il suo lavoro.
Con lui ho avuto il piacere di trascorrere molto tempo e ne sono lieto.
Un grazie di cuore va ad Aurelio Giorgianni, mio tutor aziendale, capo e amico; per suo merito ho avuto la possibilità di mettermi in gioco e prefissarmi nuovi obiettivi.
Ho avuto la fortuna di trovare sopra di me una persona brillante e di buon cuore, che ha riposto in me molta fiducia in più occasioni. Spero un giorno di potergli somigliare nel mio lavoro.
Vorrei ringraziare inoltre i Professori Paolo Minetola e Giuseppe Gozzelino per l'interesse mostrato nel mio progetto.
Mando un grosso abbraccio alla mia famiglia: mamma, papà, Gaia, zia e zio, per tutto l'appoggio che sono stati in grado di darmi in questi anni di università; senza di loro non sarei la persona che sono oggi.
Alla mia ragazza Simona posso solo dire che è una persona unica, negli ultimi anni è stata senza dubbio il mio centro, sempre pronta a spronarmi e a farmi vivere dei momenti incredibili; ovviamente non mi riferisco alle varie attività adrenaliniche in cui mi ha catapultato, ma alle piccole azioni, a quei semplici momenti di quotidianità per cui la amo.
Purtroppo nella vita molti amici vanno e vengono, ma sono felice di aver avuto l'occasione di ritrovare il mio amico Giovanni; è un ragazzo capace e sincero e senza il suo aiuto non ce l'avrei fatta in molti momenti difficili.
Riprendendo il suo soprannome posso dire che è meraviglioso poterlo avere come compagno di vita.
Un grazie al dottor Pioli per essere stato il migliore compagno di studi nel mio percorso universitario; ci siamo fatti da spalla a vicenda.
È stato bello.
Per ultimo ringrazio mio fratello Simone; sei e sei sempre stato la mia più grande certezza; ti conosco da quando sono nato e onestamente sono fiero di questa fortuna.
Sei la persona più caparbia e allo stesso tempo in gamba che conosca; ti auguro di poter superare qualsiasi muro ti si pari davanti e di ottenere i successi che meriti.

Carlo Pitrola

INDICE

INTRODUZIONE 6
STATO DELL'ARTE 8
1.0. RICETTAZIONE 9
Fillers 9
Plastificanti e adiuvanti di processo 10
Agenti responsabili della vulcanizzazione 10
1.1. MIXING 11
Mescolazione dispersiva e distributiva 11
Strumentazioni 12
1.2. ESTRUSIONE 15
Alimentazione e matrice 16
Forni di vulcanizzazione 16
Altre operazioni 17
REOMETRIA 18
2.1. VISCOELASTICITÁ 19
2.2. VULCANOMETRIA NEI REOMETRI CON ROTORE OSCILLANTE 23
2.3. RUBBER PROCESS ANALYZER 26
Principi costruttivi 26
Acquisizione ed elaborazione dei dati 28
Large Amplitude Oscillatory Strain (LAOS) 28
Long Chain Branching Index (LCB index) 32
DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE) 35
3.1 6 SIGMA 35
Define 36
Measure e Gage R&R 37
Analyze, improve e control 38
3.2 DESIGN OF EXPERIMENTS 39
Fattori e livelli 39
Risposte 41
Struttura dell'esperimento 43
RISULTATI E CONCLUSIONI 46

4.1 RISULTATI DELL'ESPERIMENTO....46
YM1: Componente elastica della coppia resistente S' 47
Confronto tra viscosità Mooney (YM2) e viscosità reale (YM4)....48
YM3: Tempo di vulcanizzazione t5 49
YE: Grumi e sezioni 50
4.2. ANALISI DEL SOFTWARE....51
4.3 CONFIRMATION RUN 53
LCB index 8,3....54
LCB index 9....55
4.4 POSSIBILI SVILUPPI....56
BIBLIOGRAFIA 57

INTRODUZIONE

La Cooper-Standard Automotive è una multinazionale leader nel settore del mercato delle guarnizioni in gomma.
La guarnizione automobilistica è solitamente prodotta tramite estrusione in continuo; la gomma allo stato crudo (in gergo tecnico mescola o compound) viene forzata in una matrice per ottenere il profilo desiderato, successivamente fatta vulcanizzare ed infine tagliata su misura.
Ogni mescola utilizzata presenta una specifica ricettazione in funzione delle caratteristiche chimico-meccaniche desiderate sul componente, ne consegue che l'utilizzo di diverse tipologie di semilavorato possano fornire una varietà delle proprietà richieste sul prodotto finito.
Oltre ai reparti di estrusione e finitura, la sede CSA di Ciriè dispone di una propria sala mescole dotata di due miscelatori (Banbury); questi sono in grado di alimentare le linee produttive con del compound autoprodotto.
La capacità di soddisfare autonomamente il fabbisogno di materiale fornisce allo stabilimento un grande vantaggio nella gestione delle esigenze, oltre ad una elevata esperienza sul campo.
Al fine di ottenere un prodotto di qualità superiore è possibile ottimizzare contemporaneamente sia il processo di mixing sia l'estrusione.
Se da un lato la guarnizione automobilistica è per natura un bene economicamente "povero", dall'altro il processo produttivo risulta sorprendentemente complesso.
Il componente è prodotto tramite la coestrusione di due o più mescole elastomeriche; alcune di queste, ricettate in modo tale da avere maggiori caratteristiche meccaniche (compatte), rivestono un lamierino in acciaio formando con esso la parte dell'aggancio con la lamiera.
L'altra mescola, contenente nella ricetta degli agenti rigonfianti, presenta nel prodotto finito un aspetto ed un comportamento che ricordano quello di una "spugna", da cui il nome in gergo (sponge).
La parte in spugna va a costituire il bulbo della guarnizione, la cui forza resistente generata durante lo schiacciamento è uno dei parametri chiave nella progettazione, dovendo contemporaneamente mantenere una buona tenuta e consentire una chiusura confortevole della portiera.
Usualmente all'interno della sezione sono presenti dei fili inestensibili in fibra di vetro che conferiscono resistenza a trazione in fase di estrusione, oltre ad impedire l'eccessiva flessione della guarnizione durante il montaggio e la conseguente formazione di grinze sul componente.
Seppur l'aspetto progettuale non sia banale è l'industrializzazione del processo di maggiore complessità.
L'impianto di estrusione si presenta sotto forma di una linea su cui si susseguono all'in circa una dozzina di macchinari in serie eseguenti differenti operazioni.
Ognuna operazione concorre alla realizzazione del profilo e in alcuni casi, per la loro perfetta esecuzione, è necessaria una regolazione contemporanea di più macchine.
Bisogna tenere presente che sebbene si tratti di una lavorazione in continuo, con degli strumenti che teoricamente operano in condizioni stazionarie, nella situazione reale è naturale riscontrare delle variazioni, seppur blande, delle condizioni di processo.
All'interno della matrice vengono convogliati fino a quattro flussi diversi, spinti ognuno da una propria vite di estrusione, tramite un moto ben lontano dall'essere laminare.
Andando poi ad analizzare la natura del materiale utilizzato: l'elastomero, si evidenzia come esso sia reologicamente più complesso in confronto alle materie termoplastiche.
Il compound presenta naturalmente caratteristiche di anisotropia globale e locale; queste sono dovute allo status stesso del prodotto che si vuole ottenere, ma che certamente peggiorano la sua processabilità.
Inoltre, non vi è possibilità di riutilizzare o di riciclare il profilo tramite un intervento termico una volta che esso è stato vulcanizzato,

Infine, la fase precedente all'estrusione, il mixing, lavora tramite una produzione a lotti (batches); i diversi cassoni di materiale fabbricato andranno ad alimentare la vite mentre questa lavora in continuo.
È facile immaginare che, se presente una differenza reologica tra i vari cassoni, essendo questi prodotti con tempi, condizioni e materie prime differenti, questa comporti una possibile destabilizzazione del processo di estrusione.
La conoscenza raggiunta negli anni dall'azienda consente una certa dimestichezza nel gestire i casi in cui si debba riallineare il processo al prodotto desiderato, ma rimane senza dubbio un disturbo che genera una perdita economica non indifferente a causa dello scarto che ne è derivante.
Un primo intervento importante al fine di generare del saving è la perfetta ottimizzazione della mescola prodotta; riuscire ad avere uno standard elevato nella fase di mixing vuole dire potere limitare le perdite ai soli casi straordinari di mal funzionamento dei macchinari.
In letteratura ad oggi esistono già diversi controlli qualità finalizzati ad individuare eventuali mescole non conformi che, se portate nel reparto di estrusione, genererebbero enormi quantitativi di scarto.
Nel caso della Cooper Standard sono state adottate negli anni due prove di controllo secondo norme ASTM: una tramite reometro MDR (Moving die reometer), l'altra tramite viscosimetro Mooney; questa metodologia è storicamente affermata nel mondo della gomma.
Entrambe le misurazioni vanno a studiare l'avanzamento della fase di vulcanizzazione e a verificare che la reazione rimanga entro i tempi limite richiesti; scarse informazioni sono invece fornite per quanto concerne l'aspetto reologico che il prodotto avrà nella fase di pre-vulcanizzazione, ossia nello spazio che intercorre tra introduzione all'interno della vite di estrusione fino all'entrata nei forni di vulcanizzazione.
Può capitare che semilavorati ritenuti idonei ai controlli di routine in sala mescole, abbiano un comportamento inaspettato durante la lavorazione manifestando fenomeni di "Scorch" sul componente finito, di grumi, o di variazione della sezione al di fuori dei limiti concordati col cliente; ne consegue lo scarto del prodotto.
Esistono dunque episodi in cui risulta evidente una parziale cecità nella valutazione interna delle proprie mescole, dichiarate conformi a seguito delle procedure di controllo standard e successivamente scartate in quanto problematiche.
Al fine di ricercare e definire un nuovo sistema di misura mirato all'analisi reologica del proprio prodotto, la Cooper Standard ha programmato un'attività di 6-sigma attrezzandosi con un RPA, "Rubber process analyzer".
Questo strumento è nato come evoluzione tecnologica diretta dell'MDR; come esso le prove effettuate sono di tipo dinamo-meccanico ma le potenzialità sono decisamente superiori.
Come si vedrà nel dettaglio l'RPA è in grado di variare i propri parametri di input durante l'avanzamento del test; ne consegue la possibilità di costruire ed adattare la prova alle proprie esigenze.
Con il presente scritto ci si prepone di riportare e analizzare l'attività di ottimizzazione di una mescola sponge utilizzata per la guarnizione vano porta di un suv compatto di una nota casa automobilistica statunitense, attualmente una delle maggiori produzioni della sede di Ciriè.
In primo luogo, sarà necessario introdurre il lettore al progetto illustrando quali sono le fasi del processo in dettaglio e fornendogli un'infarinatura generale sul funzionamento dello strumento e sulla lettura dei risultati da esso forniti; successivamente verrà presentato il progetto 6-sigma e analizzati i risultati.

STATO DELL'ARTE

L'elastomero è un composto organico ad elevato peso molecolare, costituito ossia da lunghe catene polimeriche (macromolecole).
La sua principale peculiarità è un'elevatissima deformabilità ed elasticità[1], infatti quando viene sottoposto a sforzo mostra marcati allungamenti; una volta che viene lasciato rilassare segue un rapido ritorno elastico.
Oltre a questa sua nota proprietà, l'elastomero è applicato nel mondo industriale per la sua funzione di assorbimento e smorzamento delle vibrazioni (comportamento viscoelastico).
La gomma è in aggiunta un buon isolante acustico ed elettrico dotato di resistenza alla corrosione e inerzia chimica; tutte queste proprietà assieme all'idrorepellenza lo rendono idoneo all'applicazione nel campo delle guarnizioni.
Nel settore automotive i profili di tenuta per portiere e i canali di scorrimento dei finestrini, in gergo raschia vetro, sono tipicamente prodotti in gomma EPDM (dall'inglese Ethylene-Propylene Diene Monomer), un materiale plastico con un'eccellente resistenza all'ozono e alle temperature; è in aggiunta molto facile da lavorare e soprattutto economicamente vantaggioso[2][3].
Al fine di ottenere un ottimo compromesso tra requisiti meccanici e lavorabilità questa tipologia di mescola si presenta soventemente sotto forma di "blend", ossia viene utilizzata una base polimerica ad alto contenuto di etilene dotata di una struttura spiccatamente cristallina e un secondo polimero EPDM con una minore percentuale di natura amorfa.
La parte cristallina dà sostenutezza alla mescola fornendo dei buoni risultati in termini di resistenza meccanica; quella amorfa invece aumenta la viscosità dell'impasto aumentandone la lavorabilità.

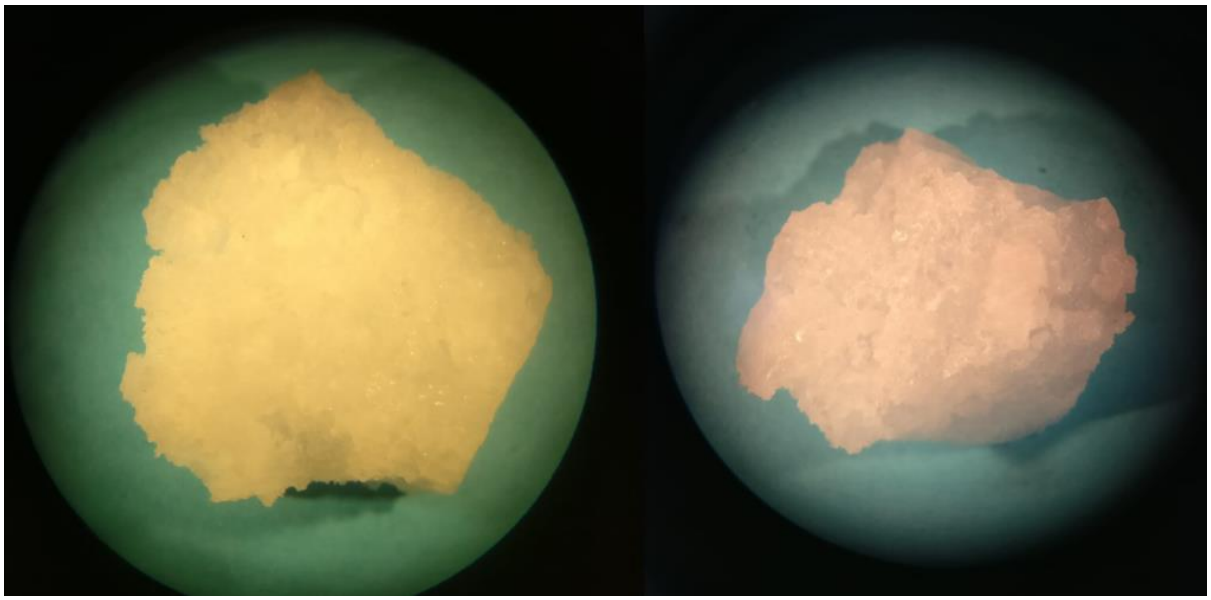


Figura 0-1.1 Differenze visive tra polimeri EPDM con diverso grado di ramificazione. Fonte: laboratorio, Cooper Standard Ciriè

Il polimero mostra bassa resistenza ai solventi, olii e benzine; inoltre a causa delle scarse proprietà meccaniche è necessaria l'aggiunta di diverse sostanze ausiliarie quali cariche, additivi di processo e plastificanti.

[1]Baccaredda Boy M., Materie plastiche ed elastomeri, Casa editrice ambrosiana, Milano (Italia), 1976
[2]Mark M. Green, Harold A. Wittcoff, *Organic Chemistry Principles and Industrial Practice*, Weinheim (Germania), Wiley, luglio 2003
[3] Douglas K. Louie, *Elastomers*, in *Handbook of sulphuric acid manufacturing*, Richmond Hill (Canada), DKL Engineering, Inc., 2005

1.0. RICETTAZIONE

La ricettazione non deve solo tenere in conto del futuro utilizzo del prodotto, fornendogli le opportune caratteristiche, ma anche della lavorazione per deformazione plastica che il crudo subirà prima della vulcanizzazione, del tipo di vulcanizzazione e della natura economica del componente.
Le dosi degli ingredienti vengono indicate, per motivi di natura storica, non utilizzando le unità di misura del sistema internazionale.
La somma in peso della base in EPDM viene considerata pari a 100 "phr" (per hundred rubber); assegnato questo valore percentuale agli elastomeri, gli agenti che verranno introdotti andranno a sommarsi superando il 100%.
Questo approccio consente ad un compoundatore di comprendere quanto stia "caricando" la propria mescola con additivi.
Tra le sostanze componenti del blend possiamo distinguere quattro principali categorie:

- Fillers (cariche)
- I plastificanti
- Gli adiuvanti di processo
- Gli agenti responsabili della vulcanizzazione

Fillers

Le cariche si presentano solitamente in forma granulare o farinosa, l'elevato rapporto superficie/volume consente loro di riempire gli spazi vuoti lasciati tra le macromolecole del polimero.
Una struttura più amorfa favorisce un maggiore inserimento di cariche a causa dell'elevato disordine molecolare; questo aspetto è importante nel determinare i quantitativi di elastomeri nei blends.
Alcuni fillers, in particolar modo il nero di carbonio e la silice, svolgono una funzione rinforzante all'interno della gomma; i benefici in termini di caratteristiche meccaniche sono rilevanti: il modulo elastico può aumentare fino ad un ordine di grandezza.
Le proprietà benefiche di queste sostanze sono inversamente proporzionali alla dimensione del granulo, più questo è piccolo, maggiore sarà il rapporto superficie/volume che esso avrà: portando ad un migliore comportamento meccanico del componente.
Il nero di carbonio, principale carica delle mescole per guarnizioni, è un particolato carbonioso che si presenta sotto forma di particelle sferiche delle dimensioni di 10-400 nm fuse tra loro in aggregati stabili.

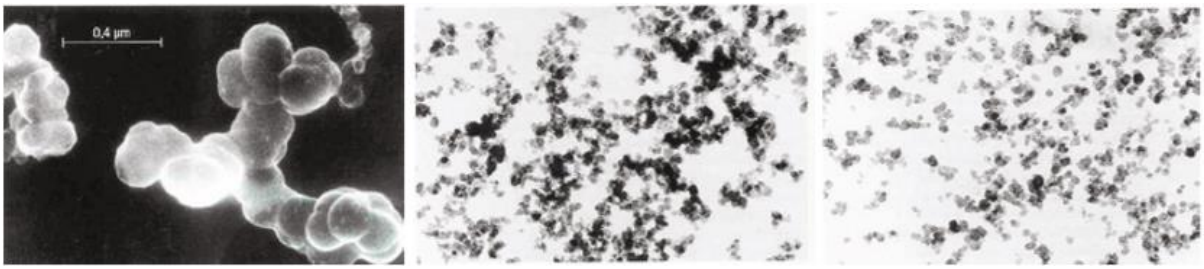


Figura 1.2 Fotografie di particelle di nero di carbonio con un microscopio elettronico a scansione. Fonte: Degussa AG

Esso si lega tramite adsorbimento chimico e meccanico all'elastomero.
Altre cariche come il carbonato di calcio vengono definite come "inerti"; esse svolgono principalmente una funzione riempitiva nella mescola, non reagiscono in alcun modo ma permettono di mantenere un prezzo competitivo sul prodotto finale.

Il loro principale scopo è un aumento della viscosità del semilavorato per una migliore lavorazione senza però andare a modificare le proprietà finale del prodotto.

Plastificanti e adiuvanti di processo

In questa categoria di prodotti si indicano tutte quelle sostanze, liquidi alto bollenti o solidi basso fondenti, che incorporati negli elastomeri rendono più agevole la loro lavorazione.
Tra questi vi sono gli olii minerali, essi vengono versati nella fase di miscelazione meccanica, che verrà di seguito trattata (1.1 Mixing) in questo scritto.
La loro azione consiste nell'eliminare le forze di Van der Walls tra le macromolecole degli elastomeri agendo come lubrificanti e permettendo quindi una maggiore libertà di movimento di una catena rispetto all'altra.
Aumentano la lavorabilità del compound prodotto diminuendone la durezza.
Grazie alla loro capacità fluidificante favoriscono l'inserimento dei diversi ingredienti nella mescola al fine di ottenere una migliore fase di masticazione.
Alcuni polimeri particolarmente difficili da lavorare vengono forniti dalle case produttrici nella loro versione "olio estesa"; contengono già al loro interno un quantitativo di plastificante che può arrivare fino al 50% in peso della balla; in questo modo si ha un ammorbidimento dell'elastomero.
Gli adiuvanti di processo sono delle miscele di molecole ad alto peso molecolare di esteri e saponi di acidi grassi legati a cariche chimicamente inerti.
Provocano anche essi una migliore plasticità degli elastomeri che porta ad una rapida incorporazione dei riempitivi e di altri ingredienti in polvere.
Tramite il loro utilizzo si ottiene una notevole riduzione del consumo energetico in tutte le fasi di lavorazione.
I vulcanizzati risultanti dai composti caricati con adiuvanti di processo hanno proprietà di rilascio migliori e mostrano anche una finitura migliore.

Agenti responsabili della vulcanizzazione

Il processo di vulcanizzazione nel settore delle guarnizioni viene solitamente ottenuto mediante l'utilizzo di zolfo come agente reticolante; un'alternativa possibile risiede in perossidi, ma questa opzione è nata storicamente per consentire la vulcanizzazione di elastomeri con legami saturi.
Le gomme perossidiche inoltre mostrano un cattivo comportamento in fase di estrusione oltre manifestare spesso fenomeni di efflorescenza esteticamente inaccettabili.
L'EPDM è una gomma che presenta legami insaturi di conseguenza vi è la possibilità da parte dello zolfo di reagire; quest'ultimo durante la trasformazione chimica si lega alle macromolecole a seguito di un riscaldamento termico.
I legami covalenti che vanno a costituirsi trasformano il composto da uno stato principalmente viscoso ad uno stato solido elastico.
Di contro, nella vulcanizzazione con zolfo è necessario l'utilizzo di agenti acceleranti e di attivatori.
Il ruolo degli acceleranti è quello di aumentare la velocità di vulcanizzazione e di migliorarne l'efficacia; per poter sviluppare completamente la loro azione richiedono la presenza di sostanze attivanti di natura organica o inorganica.
Tra gli attivanti inorganici il più importante è senza dubbio l'ossido di zinco; l'azione degli ossidi metallici può essere ulteriormente esaltata dall'impiego di attivanti organici.
Tra questi gli acidi grassi sembrano essere molto efficaci: formando complessi con il sale di zinco dell'accelerante, ne favoriscono la solubilità nell'idrocarburo gomma e ne migliorano quindi la reattività.

1.1. MIXING

È definito "compound" il prodotto semilavorato di una qualsiasi gomma; questo non è altro che il risultato della miscelazione e compattazione dei vari ingredienti presenti nella ricetta.
La fase di mixing è il primo processo di trasformazione degli elastomeri, si tratta di un'operazione meccanica in cui il polimero viene masticato e amalgamato ai suoi additivi tramite l'utilizzo rulli rotanti di modeste dimensioni.
Il risultato di questa lavorazione è un solido viscoso allo stato crudo, non ancora vulcanizzato, in cui i vari elementi costituenti sono stati distribuiti e dispersi omogeneamente nel materiale.
Le pressioni in gioco agenti durante il processo sono elevate, ciò comporta la presenza di importanti shear stress, forze di attrito e di un conseguente aumento delle temperature all'interno della mescola.
Il raffreddamento va assolutamente monitorato e pilotato con un sistema di condizionamento opportuno, infatti se da un lato un elastomero a caldo presenta un comportamento reologico maggiormente incline alla sua manipolazione, dall'altro lato la possibilità di fare innescare la reazione di vulcanizzazione precocemente è un rischio presente.
Ricordiamo che il processo chimico di reticolazione degli elastomeri si attiva termicamente ed è irreversibile; per questo motivo, qualsiasi sia la destinazione e la qualità del prodotto in gomma, che esso sia estruso, iniettato, stampato o calandrato, esso verrà vulcanizzato solo a seguito di tutte le altre operazioni.
Un altro fattore chiave è il tempo di mescolazione: tempi lunghi possono portare all'indebolimento eccessivo delle macrostrutture polimeriche, viceversa step eccessivamente corti non consentono una giusta dispersione.
Un effetto unico delle ricette EPDM è poi il fenomeno di "black scorch", ciò avviene quando verso la fine del ciclo di mixing la viscosità del composto inizia a crescere e si traduce in un conseguente aumento di richiesta di potenza del mixer.
Questo evento diventa palese solo alla fine della vulcanizzazione e provoca la presenza di particelle bruciate e numerosi difetti superficiali all'interno del componente finito; di conseguenza va evitato.

Mescolazione dispersiva e distributiva

Come precedentemente detto, le proprietà dei moderni elastomeri possono essere ottenute tramite la miscelazione di blends polimerici con dei filler particolati.
L'incorporazione di additivi nella gomma genera miglioramenti nelle caratteristiche fisiche degli elastomeri in modo più o meno marcato in funzione:

- della dimensione e della distribuzione delle particelle;
- della forma degli aggregati di particelle;
- dell'attività superficiale delle cariche, ossia della capacità che queste hanno di interagire con il polimero.

Ne consegue che, poiché molti additivi sono forniti sotto forma di pellet, il processo di miscelazione dovrebbe garantire la decomposizione di questi aggregati in frammenti ridotti a piccole nano-particelle; inoltre queste dovrebbero essere sparse in modo omogeneo all'interno della mescola nel minor tempo di miscelazione possibile.
Si possono quindi distinguere due principali meccanismi di mixing:

- Mixing dispersivo (o intensivo)
- Mixing distributivo (o estensivo)

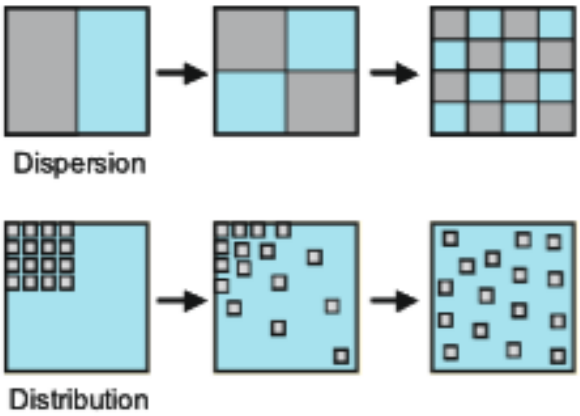


Figura 1.3 Rappresentazione schematica di mixing dispersivo e distributivo. Fonte: Mixing of rubber compound, Limper

Il primo caso comporta la rottura dei costituenti solidi dalle loro dimensioni originali in entità più piccole; è un processo che richiede un enorme quantitativo energetico ma garantisce il beneficio di una maggiore superficie di contatto tra filler ed elastomero ed un conseguente aumento delle proprietà del materiale.
Il secondo porta ad un'omogeneizzazione delle sostanze all'interno della mescola.
Si evita in questo modo la presenza di accumuli localizzati di filler che causerebbero difetti sul prodotto finito.
Entrambi i meccanismi devono coesistere in una fase di mixing ottimale; nell'arco degli anni diversi studi del settore hanno portato alla progettazione ed all'affinamento delle strumentazioni attualmente esistenti.

Strumentazioni

Indipendentemente da come venga strutturata una sala mescole, il banbury (mescolatore chiuso) ne è il cuore; la capacità produttiva della linea e la qualità dei suoi prodotti dipendono principalmente dalla dimensione della camera interna e dalla sua efficienza.
Esso è il principale autore della dispersione dei materiali grezzi oltre a fornire un primo contributo alla miscelazione.
Questo macchinario, il cui nome deriva dal suo ideatore, è modulare nella costruzione e si compone in tre organi principali (figura 1.3).
Nella parte superiore si trova la tramoggia di alimentazione, le sostanze grezze sono introdotte all'interno del mixer tramite questa unità.
Un pistone, solitamente pneumatico, scende coassialmente alla tramoggia consentendo di compattare dall'alto i materiali e di evitarne un'eventuale fuoriuscita durante la lavorazione.
Nella fase iniziale del ciclo produttivo gli operatori caricano una parte dei prodotti rispettando le tempistiche preimpostate; gli ingredienti rimanenti vengono invece convogliati automaticamente nella camera di lavoro tramite rete pneumatica (polveri) o idraulica (olii minerali), questo a causa della loro pericolosità e difficile gestione.

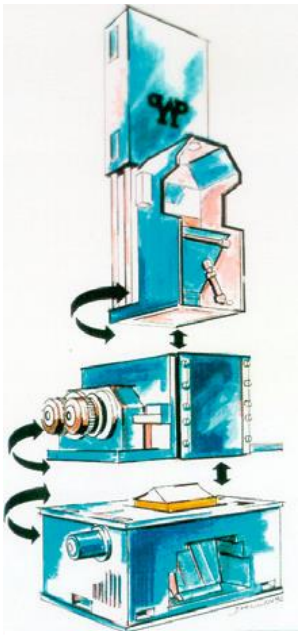


Figura 1.3 Organi costituenti del banbury, Fonte: Mixing of rubber compound, Limper

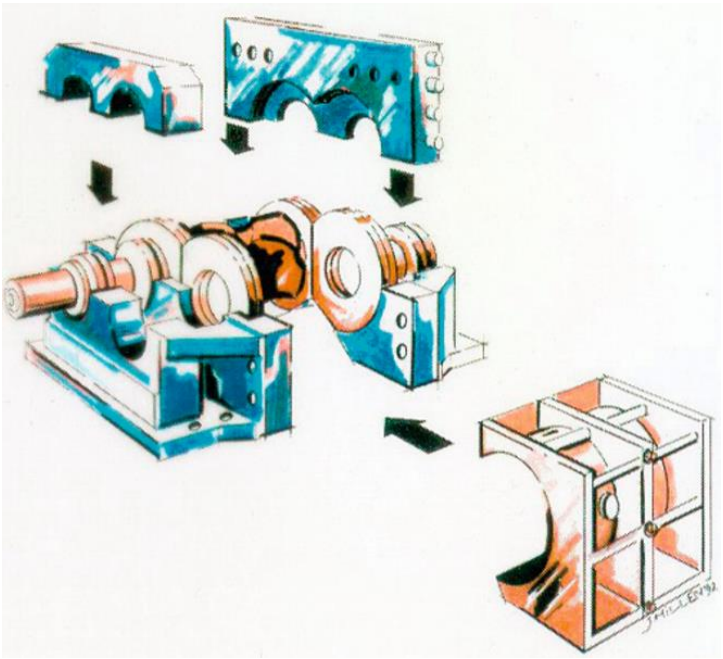


Figura 1.4 Struttura interna di un miscelatore chiuso. Fonte: Mixing of rubber compound, Limper

L'effettivo processo di miscelazione avviene nella parte centrale del macchinario, la camera interna (figura 1.5); sul basamento si poggiano direttamente i cuscinetti dei due rotori, inoltre questo definisce assialmente lo spazio disponibile.
Lateralmente vengono montate due armature semicilindriche, queste limitano radialmente la camera e consentono un rapido accesso ad essa in caso di manutenzione.
I due rotori hanno una forma prevalentemente cilindrica con diverse alette che si sviluppano diagonalmente sul corpo; ruotando in contemporanea con senso di marcia opposto triturano e disperdono le materie prime in modo energico (mixing intensivo); successivamente obbligano la mescola a muoversi sia tangenzialmente che assialmente all'interno della camera (mixing estensivo).
Al fondo del banbury si trova la piastra base, essa contiene una porta di scarico; in fase di masticazione quest'ultima rimane chiusa e il materiale che scende dalla zona di alimentazione viene prelevato dai rotori e riportato in circolo nella parte superiore del macchinario.
Una volta concluso il tempo di lavorazione viene aperta la botola e fatto cadere il compound per gravità.
Il sistema di condizionamento è presente in tutte le superfici a contatto con la mescola, compresi i rotori; le temperature vengono inoltre monitorate da termocoppie collocate nelle diverse posizioni.
Esistono due tipologie di mixer interno: a rotori tangenziali e a rotori compenetranti.
Il fattore discriminante tra i due modelli è la posizione dei rotori, nel primo caso (figura 1.5 A) i rulli sono liberi di ruotare a velocità distinte poiché non vi è compenetrazione tra gli organi in fase di rotazione; solitamente la differenza in termini di giri al minuto non supera il valore del dieci per cento e può essere regolata in base alle esigenze.
Questa tipologia di rotore ha un fattore di riempimento (fill factor) che si aggira attorno al 70-85% del volume disponibile, necessario se si vuole ottenere un buon risultato in termini di omogeneizzazione.
Nell'intermixer a rotori compenetranti, soluzione storicamente figlia della precedente, i percorsi descritti dalle alette si sovrappongono, di conseguenza la velocità di rotazione deve essere identica, il verso è opposto.

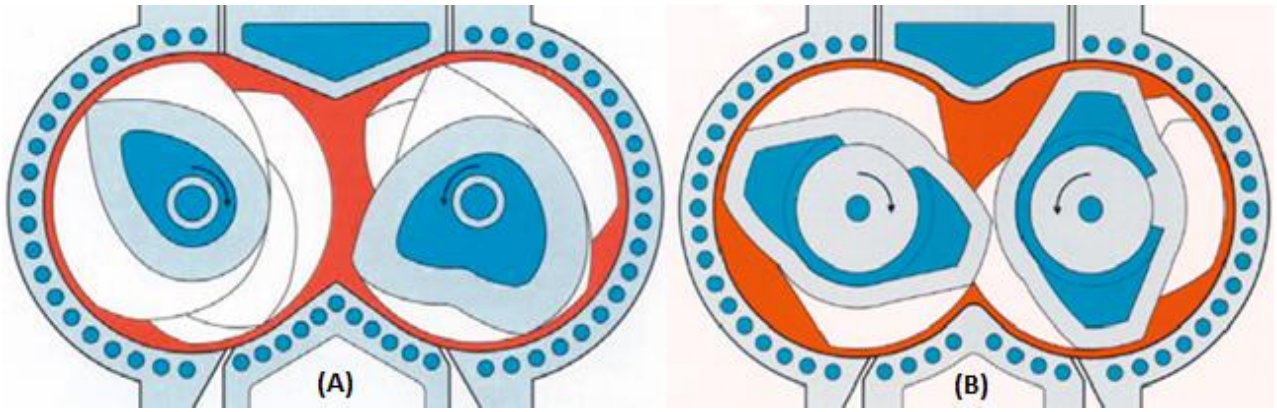


Figura 1.5 Differenze costruttive tra intermixer tangenziale (A) e a rotori compenetranti (B). Fonte: Mixing of rubber compound, Limper

Se comparata alla soluzione tangenziale questa configurazione presenta, a parità di area superficiale interna e diametro dei rotori, una camera di miscelazione ridotta ma un conseguente aumento del rapporto superficie/volume.
Ciò migliora notevolmente il condizionamento.
Il maggiore controllo in temperatura sul materiale consente un aumento della velocità di lavoro e, in aggiunta, lo spazio minore concesso tra i rotori induce un'azione di mescolamento più vigorosa.
Il fill factor è minore di circa il 5% rispetto al tangenziale, la potenza richiesta a parità di volume (in litri) della camera è invece maggiore del 10-20%.
Il miglioramento qualitativo sul prodotto è notevole e difficilmente paragonabile; il rotore compenetrante è qualitativamente parlando maggiormente performante.
Usualmente a seguito del passaggio nell'intermixer il materiale non è ancora del tutto omogeneo e si prevedono ulteriori manipolazioni in dei mescolatori aperti.
Essi sono costituiti da dei rulli rotanti in acciaio disposti orizzontalmente; sono perfettamente cilindrici e il loro secondo scopo, oltre alla migliore diffusione delle sostanze, è l'abbattimento delle temperature a seguito dello scarico dell'intermixer.
I rulli sono opportunamente condizionati per evitare di "scottare" la mescola e per consentire un'aderenza di questa sulle pareti lisce.
Il semilavorato viene fatto passare nell'intercapedine presente tra i cilindri, l'effetto ottenuto ricorda quello di un mattarello da cucina, la mescola spianata si distende sull'intera superficie di uno dei due rulli, quello con velocità di rotazione minore.
Superato il tempo di lavorazione previsto, vengono attivati dei coltelli che permettono di espellere il materiale dalla postazione di lavoro.
Lo step successivo è il batch-off, dove il compound viene immerso in un liquido antiadesivo, raffreddato ed infine confezionato in box o pedane.

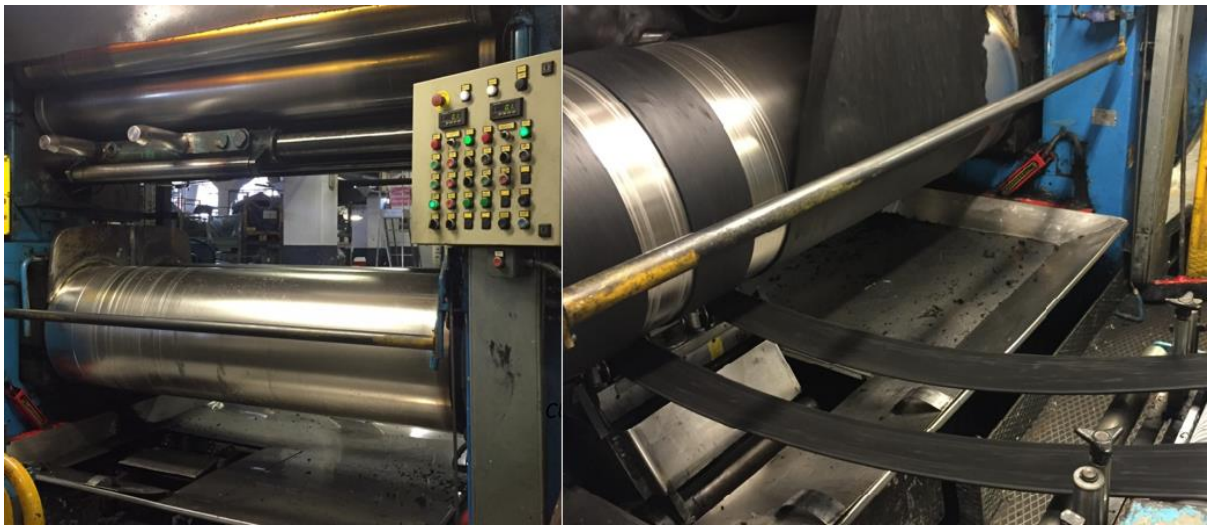


Figura 1.6 Mescolatore aperto inattivo e in marcia. Fonte: Cooper Standard, Ciriè

1.2. ESTRUSIONE

La linea di estrusione è dove la guarnizione prende forma, si tratta di un processo semiautomatico gestito in continuo.
Un impianto può arrivare misurare fino ai 150 metri di percorso che il trafilato deve effettuare prima della raccolta; il layout viene solitamente disposto a ferro di cavallo in modo da occupare il minor spazio possibile e avere meno metri di percorrenza tra un macchinario e l'altro.
Le zone di alimentazione e di raccolta sono inoltre le parti dell'impianto in cui vengono effettuate la maggior parte delle operazioni, di conseguenza vengono ravvicinate.

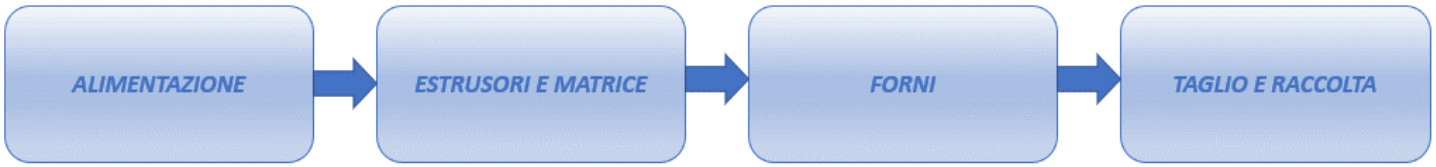


Figura 1.7 Rappresentazione schematica del processo di estrusione

Gli step principali di questa lavorazione prevedono:

- Il passaggio dei materiali (le diverse tipologie di compound, il lamierino e i fili inestensibili) all'interno di una matrice con il fine di modellare la sezione desiderata.
- la vulcanizzazione degli elastomeri tramite il transito del profilo all'interno dei forni
- il raffreddamento del prodotto
- la verniciatura della parte in spugna
- il taglio automatico, su misura del componente

Prima di venire inforcato all'interno dell'estrusore il semilavorato può essere filtrato da un macchinario apposito, ciò può avvenire immediatamente a seguito della fase di mixing oppure direttamente all'alimentazione dell'impianto di trafilatura.
Questa operazione consente di liberarsi dalle impurezze presenti nella gomma grezza causate da contaminazioni delle materie prime o dovute a fattori esterni.
La mescola viene fatta passare attraverso un estrusore a pompa ad ingranaggi che forza l'ingresso in una matrice dotata di maglie sottili.
Maggiore è la purezza richiesta sul prodotto minore è la dimensione delle maglie; le pressioni viceversa aumentano con filtri molto fitti.

Sempre in fase preliminare all'ingresso nella matrice vi è la piegatura del lamierino metallico ottenuta tramite un dispositivo a rulli molto basilare che ricorda una profilatura in continuo per lamiere; la sagoma ottenuta costituisce lo scheletro della parte dell'aggancio della guarnizione che va ad accoppiarsi con la lamiera del veicolo.
Successivamente all'interno della matrice uno o più flussi di materiale (di mescola compatta) va a rivestire l'anima metallica.
L'aggancio, parte più resistente del profilo, svolge anche la funzione di appiglio per i traini disposti lungo la linea.
Il tiraggio a valle da parte dei motori consente un avanzamento costante della guarnizione lungo le varie postazioni e velocizza inoltre il passaggio in matrice.

Alimentazione e matrice

La gomma grezza viene convogliata nei rulli di alimentazione dell'estrusore; una volta al suo interno tramite la rotazione continua di una vite elicoidale la sostanza è masticata e plastificata a temperatura controllata, nel frattempo avanza fino alla testa da dove è successivamente iniettata in matrice.
La matrice rappresenta il negativo del prodotto finale, al suo interno i vari materiali si incontrano e aderiscono fra loro; essa è costruita su più livelli attraverso l'assieme di diverse piastre metalliche.
Andando a vedere sequenzialmente in ogni piastra, nel passaggio alla successiva è presente l'aggiunta di un nuovo dettaglio nella sagoma scavata.
Nei vari livelli i nuovi flussi di materiale vengono convogliati fino al completo ottenimento del profilo desiderato.
Durante la progettazione di una matrice la maggiore difficoltà che insorge è quella di trovare un opportuno bilanciamento fluidodinamico: la viscosità di due differenti compound alla stessa temperatura può discostarsi notevolmente, a maggior ragione se il confronto è fatto tra una mescola compatta e una spugna, viceversa la velocità di uscita in direzione assiale è necessariamente la medesima poiché forzata dagli attriti con le parti rigide del componente.
Le gomme meno viscose di conseguenza non potendo scorrere più velocemente rispetto alle altre tendono a distorcere la forma dell'estruso.
Nell'estrusione in continuo la logica seguita nell'individuazione dei punti d'iniezione è opposta rispetto quella adottata per uno stampo chiuso: le zone sottili vanno riempite per prime poiché il materiale ha sempre la possibilità di sfogare verso l'esterno piuttosto che dirigersi nei settori più stretti.
Al termine del passaggio al suo interno, il crudo uscente dalla matrice ha già l'aspetto del componente finale seppur ancora allo stato crudo.

Forni di vulcanizzazione

La fase di reticolazione delle catene polimeriche può essere gestita tramite differenti tecnologie.
Una possibile classificazione può essere fatta in funzione del metodo di diffusione del calore o in funzione del punto di inizio vulcanizzazione che può avvenire dall'esterno del profilo verso l'interno o viceversa.
Prima della "cottura" vera e propria ci si assicura che la forma del componente non possa variare ulteriormente a causa di deformazioni termiche, ciò avviene tramite il transito del trafilato il un piccolo forno con la funzione di preshock.

Normalmente questo, ad infrarossi, trasmette il calore mediante irraggiamento attivando sulla superficie esterna il processo di formazione dei ponti zolfo; in questo modo si dà un primo shock termico al compound e si rende la sua superficie più resistente.
Una prima possibile soluzione per la vulcanizzazione vera e propria è l'utilizzo di un forno a gas a temperature molto elevate che possono variare in funzione del tipo di trafilato e dalla velocità del traino.
La trasmissione del calore avviene dall'esterno verso l'interno per convezione forzata dell'aria calda.
Un'altra possibilità è la cottura per induzione magnetica; in questo caso si sfrutta la polarità del nero di carbonio presente all'interno della mescola per riscaldare dall'interno il materiale attraverso un campo di corrente elettrica alternata.
Il ribaltamento del campo elettrico, che si ripete molteplici volte nell'arco di un secondo, produce un effetto di scuotimento delle molecole, questa frizione intermolecolare genera un calore che riscalda in modo completamente diverso rispetto al metodo convenzionale.
Un'ultima possibilità risiede nell'immersione del profilo attraverso bagni di sale fuso; questa soluzione è da un lato molto efficiente dal punto di vista termodinamico, ma richiede delle attrezzature apposite al loro corretto utilizzo.
Dopo il passaggio nei forni il trafilato viene raffreddato per immersione in vasche riempite d'acqua fredda.
Un sistema di ricircolo preleva continuamente il liquido, lo filtra e raffredda di nuovo; in seguito lo riversa all'interno delle vasche.

Altre operazioni

Le operazioni a seguito della vulcanizzazione possono essere considerate come una prima forma di finitura applicata direttamente in linea.
Solitamente una di queste è la verniciatura del prodotto; questa garantisce una migliore resa estetica e funzionale: l'attrito con le superfici della lamiera è diminuito, riducendo a sua volta il rumore di sfregamento molto fastidioso che si manifesterebbe in assenza del reagente.
Si previene inoltre la formazione di graffiature e grinze.
Prima del taglio effettivo del componente si ha una stazione di foratura che interviene sul bulbo della guarnizione; l'operazione può essere eseguita meccanicamente o attraverso dei laser.
L'intervento di questa stazione di lavoro viene effettuato in linea e non in seguito per consentire lo sfiato del profilo lungo la trafila ed evitare che esso rigonfi a causa delle elevate pressioni al suo interno; infatti dell'aria compressa tiene aperto il bulbo fino a questo punto, dove si è sicuri che la vulcanizzazione sia definitivamente ultimata e che la sezione non possa cedere su stessa.
Durante l'esercizio del componente i fori sono fondamentali per evitare un fenomeno di rimbalzo della portiera sul metallo.
Un primo controllo qualitativo della guarnizione avviene direttamente lungo le ultime fasi della produzione; uno strumento ottico, il "Pixargus", dotato di diverse telecamere esegue una scansione della spugna e localizza eventuali grumi, considerati un grosso difetto estetico e in quanto tale una non conformità.
Se presente il difetto, una marcatrice segna il materiale che verrà a seguito scaricato automaticamente in un cassone in lontananza dal materiale conforme.
L'elemento finale della linea di estrusione è la taglierina che, riconoscendo le distanze, effettua un taglio chirurgico alla lunghezza desiderata.

REOMETRIA

Spesso erroneamente si suppone che la qualità delle mescole elastomeriche dipenda solo dalla ricettazione o dalla natura delle materie prime utilizzate per produrle, mentre l'influenza degli step di processo viene sottovalutata.
Tuttavia negli ultimi anni il continuo aumento della domanda ha spinto le industrie a cercare di aumentare la velocità produttiva e allo stesso tempo di ridurne il costo dando un maggior peso allo studio della fase di mescolazione.
Tempi stringenti nella lavorazione spingono ad un suo maggiore controllo con il fine di raggiungere le proprietà richieste sul prodotto.
Nella pratica attuale, le variazioni nelle caratteristiche nel crudo sono spesso insufficientemente identificate dai metodi di analisi più comunemente diffusi.
Questo comporta che problemi durante il mixing possano risultare evidenti solo nelle successive trasformazioni della sostanza, laddove la perdita economica può diventare consistente.
Strumenti più moderni che presentano prestazioni nettamente superiori iniziano a prendere piede nel settore e connessi ad essi anche degli studi specifici.
L'obiettivo comune è riuscire ad avere maggiori informazioni da fornire ai processi produttivi in modo tale da adattarli in funzione dell'informazione estrapolata.
In questo capitolo andremo a spiegare nel dettaglio come sono strutturati alcuni dei test per prodotti elastomerici attualmente in commercio, evidenziandone limitazioni e pregi.
In particolare, ci si soffermerà nell'analisi delle misure di Scorch effettuate dai reometri con rotore oscillante, unica tipologia di test consolidata e riconosciuta globalmente (ISO289 1-4 / ASTM D1646 A-C / DIN 53523) nel settore della gomma, nonché uno dei test usualmente utilizzato dalle aziende per certificare esternamente il proprio prodotto.
Successivamente si introdurrà lo strumento RPA, che in recenti studi ha mostrato interessanti capacità analitiche; ne verrà spiegato il funzionamento e le tipologie di misurazioni che esso può svolgere, in particolare la prova LAOS (large amplitude oscillatory strain): oggetto di questo studio.
Per una migliore comprensione dell'insieme sarà necessario dare, in un primo momento, alcune informazioni di carattere generico sul concetto di viscoelasticità.

2.1. VISCOELASTICITÁ

Nonostante i polimeri siano caratterizzati dalle temperature di fusione (Tm e Tm') e di transizione vetrosa (Tglass), che in un certo senso fanno da divisorio tra una fase liquida, una fase intermedia dove si ha un fluido ad altissima viscosità e una fase solida amorfa vetrosa, il modo di reagire alle sollecitazioni di questi materiali non è mai né puramente elastico come un solido né puramente viscoso come un liquido.

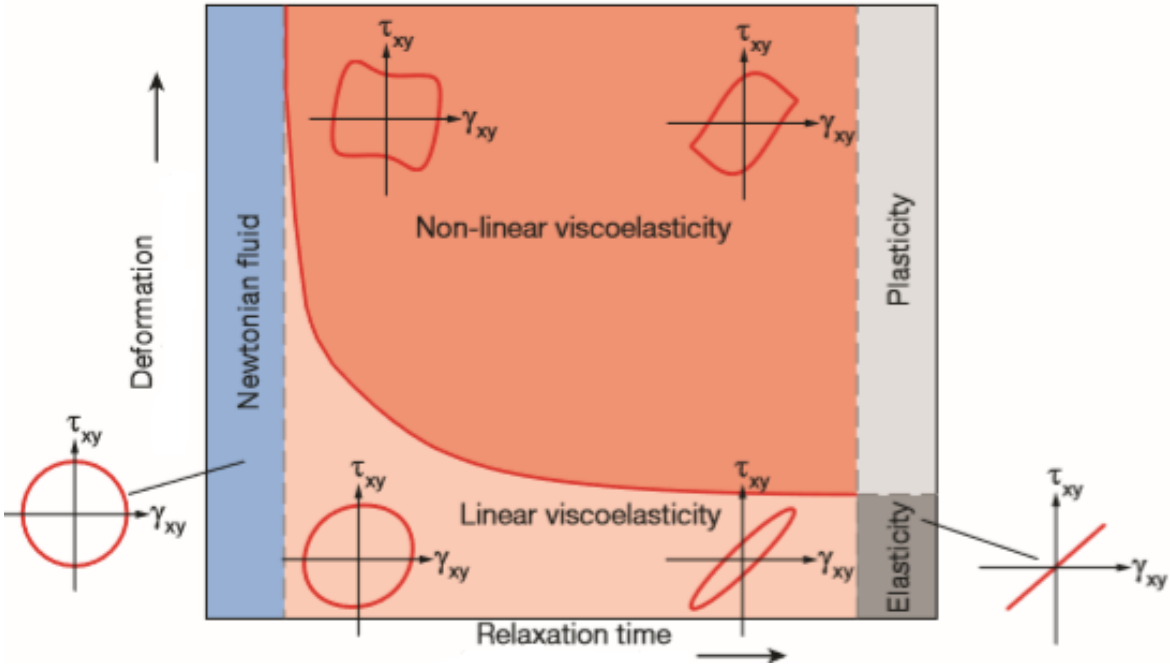


Figura 2.1: Suddivisione schematica del comportamento di risposta dei polimeri alle sollecitazioni, in funzione del tempo di rilassamento e della deformazione Fonte: Fundamental of Polymer rheology

Prima dell'Ottocento gli unici due modelli matematici in grado di rappresentare il comportamento di opposizione al movimento erano definiti dalla legge di Newton sulla viscosità dei fluidi e dalla legge di Hooke sull'elasticità dei solidi.
Non esisteva alcuna teoria in grado di modellizzare un materiale che avesse in qualche modo la risposta di entrambe le fasi.
La sostanza in questione viene definita viscoelastica ed impiega una parte dell'energia meccanica che le si fornisce per deformarsi elasticamente con una risposta immediata e con la tendenza a ritornare al precedente stato di quiete; la parte restante invece viene dissipata nel tempo attraverso un comportamento viscoso.
Questo vuol dire, parlando nello specifico di un polimero o di una mescola, che una porzione dello sforzo applicato attiva lo scorrimento delle catene polimeriche che tentano di riorganizzarsi al nuovo stato di sollecitazione; queste in fase di scarico rimarranno nella configurazione acquisita.
Andando poi ad analizzare la resistenza alla deformazione, questa sarà in funzione sia della deformazione stessa sia della velocità con cui essa avviene.
Un primo modello matematico fu espresso da Maxwell, lo studioso ipotizzò di poter rappresentare analiticamente il tipo di materiale in questione attraverso la messa in serie di una molla e uno smorzatore.
La molla segue l'equazione costitutiva di Hooke che espressa in termini di sforzi e deformazioni diviene:

2.1) $\tau_{xy}^{G} = G' * \gamma_{xy}$

La deformazione è proporzionale allo stress applicato attraverso il modulo elastico caratteristico del materiale che chiameremo **G'**.
L'elemento viscoso adopera la legge di Newton:

2.2) $\tau_{xy}^{\eta} = \eta \dot{\gamma}^{\eta}{}_{xy}$

Lo studioso ipotizza che lo stress applicato al sistema sia lo stesso sia per l'elemento fluido sia per quello solido, mentre invece la deformazione totale sia la somma dei due diversi contributi.

2.3) $\tau_{xy} = \tau_{xy}^{G} = \tau_{xy}^{\eta}$
2.4) $\gamma_{xy} = \gamma_{xy}^{G} + \gamma_{xy}^{\eta}$

Differenziando la seconda rispetto al tempo si ottiene una funzione della velocità di deformazione.

2.5) $\dot{\gamma}_{xy} = \dot{\gamma}_{xy}^{G} + \dot{\gamma}_{xy}^{\eta}$

Andando infine a combinare le varie equazioni si ottiene l'equazione differenziale lineare proposta da Maxwell: $\frac{d\tau_{xy}}{dt} = G' \frac{d\gamma_{xy}}{dt} - \frac{\tau_{xy}}{\lambda}$; dove $\lambda = G'/\eta$ viene usualmente definito come tempo di rilassamento caratteristico del materiale (figura 2.1).

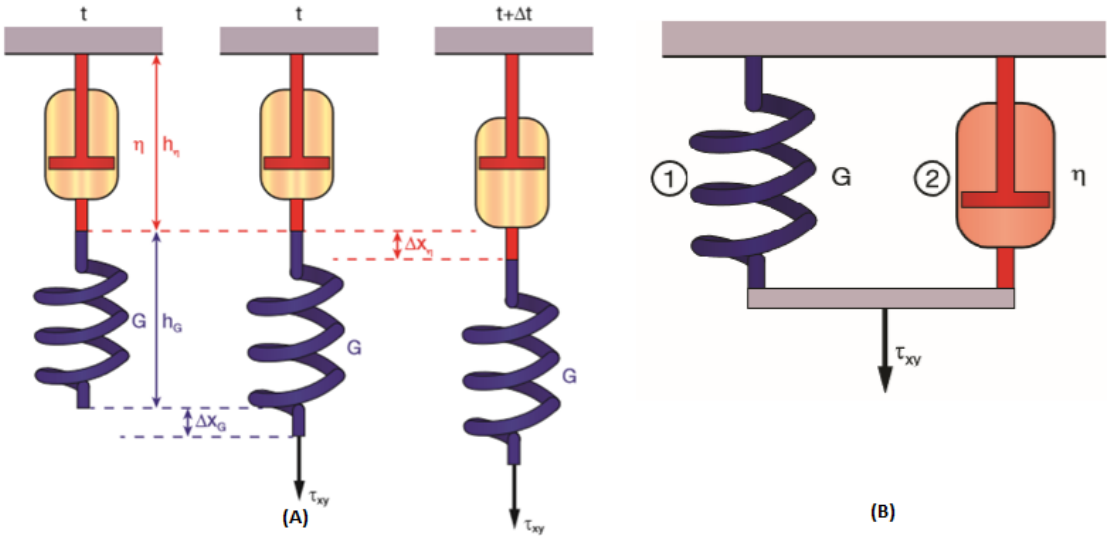


Figura 2.2. Rappresentazione schematica dei modelli viscoelastici di Maxwell (A) e di Kevin (B); Fonte: Fundamental of Polymer rheology

Nel caso in questione (figura 2.2.A), a seguito dell'applicazione di uno sforzo costante nel tempo, l'elemento elastico e quello viscoso vedono entrambi la stessa tensione; in un primo momento si ha la reazione della molla e successivamente nel tempo lo scorrimento viscoso.
La risoluzione dell'equazione differenziale fornisce una valida rappresentazione del fenomeno di rilassamento, e quindi dell'andamento delle tensioni interne.

Se invece di va ad analizzare il comportamento a creep, questo non è caratterizzato adeguatamente: l'allungamento del modello è scomposto in due tempi separati e non esiste alcuna iterazione tra la velocità di deformazione elastica e lo smorzatore, situazione che invece si verifica nella realtà.
Un'altra configurazione venne proposta successivamente da Kevin (figura 2.2.B); in questo caso il due elementi costitutivi sono collocati in parallelo.
Rispetto a Maxwell si ha una situazione opposta: se applicata una forzante costante nel tempo, si riesce a simulare con efficacia l'avanzamento della deformazione ma non l'andamento degli sforzi interni.

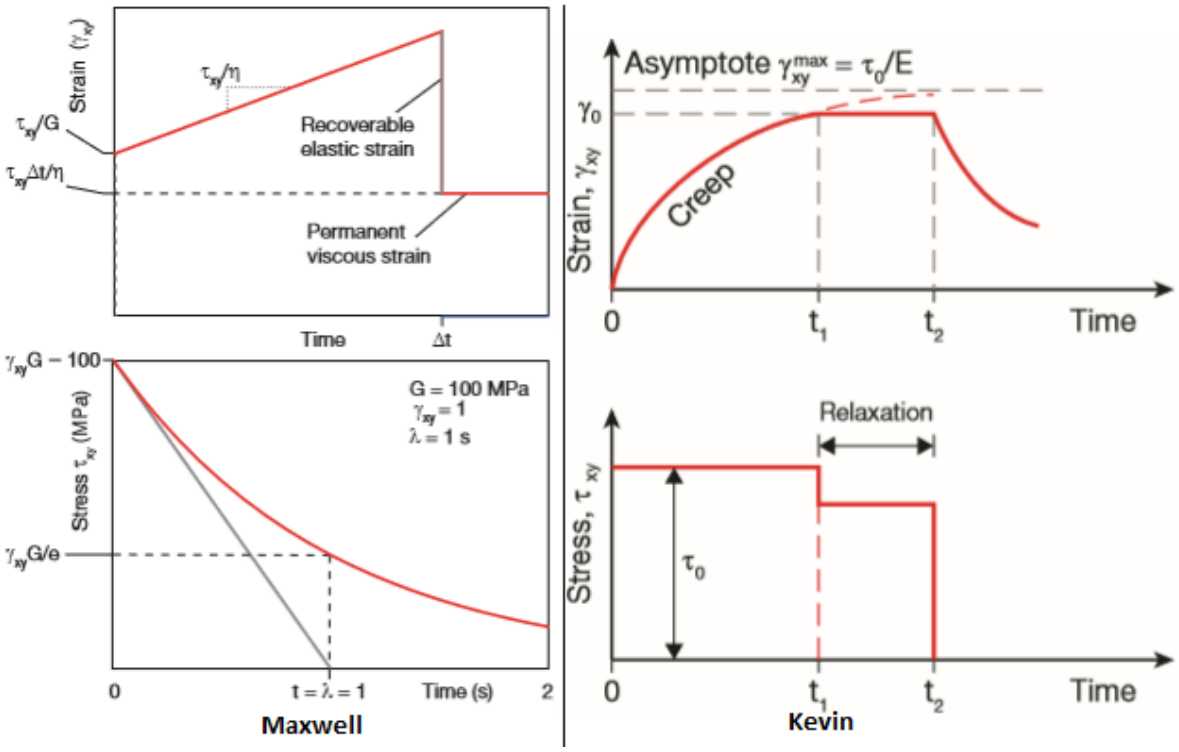


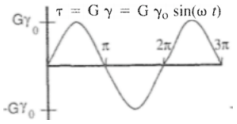
Figura 2.3. Creep e Stress relaxation applicati ai modelli di Maxwell e di Kevin; Fonte: Fundamental of Polymer rheology

Negli anni diverse soluzioni di natura più complessa sono state proposte, in cui si prevede l'utilizzo di più elementi in serie e in parallelo; è necessario specificare però che ognuna di esse (comprese quelle di Maxwell e Kevin) perde di efficacia se applicata in simulazioni in cui si studia la risposta nel breve periodo temporale e non nel lungo.
Il modo migliore per indagare sulla risposta del polimero nel breve intervallo temporale è attraverso dei test in cui si applica una forza o deformazione di natura sinusoidale e in cui viene misurata di conseguenza la sollecitazione (o deformazione) risultante.
Questo è il motivo per cui un numero considerevole di strumenti applicati nel mondo della gomma sfrutta il movimento oscillatorio di un rotore in una camera chiusa con al suo interno il campione dell'elastomero.
Consideriamo ora la deformazione imposta:

$$\gamma_{xy}(t) = \gamma_0 sin\omega t$$

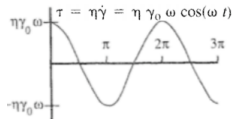
Se il provino di questo genere di test fosse di natura perfettamente elastica, gli output misurati in termini di coppia resistente alla rotazione seguirebbero a loro volta un andamento sinusoidale, perfettamente in fase con l'input fornitogli.

$$\tau^{G}{}_{xy}(t) = \tau_0 sin\omega t;\ G' = \frac{\tau_0 sin\omega t}{\gamma_0 sin\omega t} = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$$



Nel caso invece di un materiale perfettamente viscoso si avrebbe uno sfasamento della risposta di esattamente 90°.

$$\tau^{\eta}{}_{xy}(t) = \tau_0 cos\omega t;\ \eta = \frac{\tau_0 cos\omega t}{\gamma_0 cos\omega t} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0}$$



I materiali elastomerici, dotati come abbiamo visto di caratteristiche sia conservative che dissipative, avranno un comportamento intermedio ai due casi estremi.
Se sottoposti ad una forzante oscillatoria risponderanno anch'essi con tensioni sinusoidali aventi la stessa frequenza ma sfasate in avanti di un angolo δ compreso tra 0 e $\pi/2$, ritardo analogo a quello riscontrato nelle simulazioni di creep.

$$\tau_{xy}(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta);\ G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0}(cos\delta + isin\delta) = G' + iG"$$

Il modulo complesso G* che viene a formarsi è costituito da una parte reale caratteristica della componente elastica (Storage Modulus) della risposta ed una immaginaria rappresentante quella viscosa (Loss Modulus).
L'angolo Delta è lo sfasamento tra i due moduli sul piano immaginario, di conseguenza la sua tangente è uguale al loro rapporto, $tan\delta = \frac{G"}{G'}$; esso varia in funzione delle temperature, pressioni e frequenze cui è sottoposta la sostanza viscoelastica ed individua la capacità di assorbire e dissipare l'energia meccanica ricevuta in quelle condizioni rispetto a quella di accumularla per poi scaricarla a seguito della perturbazione.
Nel caso si valuti l'andamento delle tensioni in funzione della deformazione oscillatoria imposta, l'applicazione del modello costitutivo di Maxwell (non più applicato quindi ad una forzante costante nel tempo), migliore nello studio degli sforzi, consente una buona approssimazione del caso in esame e permette alle strumentazioni una facile lettura delle tensioni.

$$\tau_{xy}(t) = [\frac{G\gamma_0\omega t}{1-(\omega t)^2}][\omega\lambda \sin(\omega t) + \cos(\omega t)]$$

È possibile stimare i due moduli:

$$G' = \left[\frac{G(\omega\lambda)^2}{1+(\omega\lambda)^2}\right];\ G" = \left[\frac{G(\omega\lambda)}{1+(\omega\lambda)^2}\right]$$

L'angolo delta e i suoi due moduli sono ritenuti tra i parametri più importanti nella definizione dell'impronta digitale di un materiale elastomerico; essi danno molte informazioni sulla sua natura chimica e fisica.
Il loro valore non è fisso ma varia in funzione di temperatura, deformazione, velocità di deformazione.
Come vedremo è possibile, studiando queste variazioni, ottenere consapevolezza non solo del comportamento reologico, ma della struttura atomica della sostanza.

2.2. VULCANOMETRIA NEI REOMETRI CON ROTORE OSCILLANTE

Alcuni test di laboratorio vengono effettuati sulla mescola per descrivere la sua lavorabilità nelle future fasi produttive, assicurarsi che il materiale sia idoneo ai propri standard ed infine certificare la sua qualità.
Ad oggi è possibile effettuare diverse varietà di misurazioni, in funzione delle proprietà da analizzare, richieste nel compound e nel prodotto finito.
Nonostante tutto i metodi che efficacemente hanno preso piede nel settore sono pochi[4] [5]; principalmente le informazioni indagate riguardano la reologia del materiale, espressa in termini di viscosità, e la cinetica della vulcanizzazione.
La viscosità fornisce un importante dato sulla capacità dell'elastomero di essere processato in fase di estrusione, mentre invece lo studio dell'avanzamento della reticolazione è necessario per definire le tempistiche della sua lavorazione.
Entrambe le informazioni possono essere rilevate, nel caso di una mescola sponge, da un test di vulcanizzazione effettuato in un viscosimetro Mooney.
Lo strumento in questione, il cui nome deriva dal suo creatore, è stato storicamente il primo reometro costruito appositamente per la gomma.

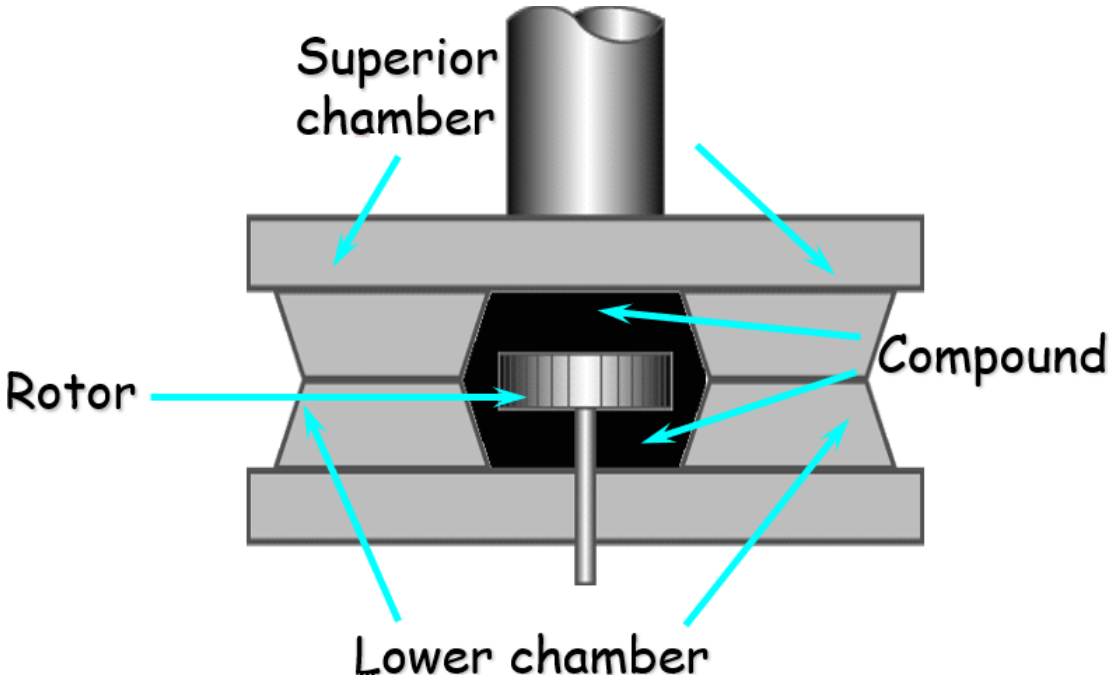


Figura 2.4. Rappresentazione schematica della camera di un viscosimetro Mooney; Cooper Standard Ciriè

In una camera riempita del materiale allo stato crudo, viene fatto ruotare un disco metallico connesso ad un rotore; il disco, annegato nel materiale fluido, lo sottopone a deformazioni oscillatorie.
Nel frattempo le alte temperature consentono allo zolfo di reagire con le macromolecole attraverso la reazione chimica; viene misurata la coppia resistente fino al completamento di quest'ultima.

[4] Levin, N. M.: Demands on Testing and Quality Technique in the 1990, Polymer Testing
[5] Burhin, H. G.: Improved Techniques for Charakterization of Polymer and Compounds before, during and after Cure, Kautschuk

L'idea di Mooney fu quella di fornire ai compoundatori un dato distintivo della variazione di viscosità nella lavorazione della gomma, infatti nella sua trasformazione chimica essa passa dall'essere un fluido fortemente viscoso fino a diventare un solido dalle spiccate caratteristiche elastiche.
Il test in questione è normato e riconosciuto globalmente come test di controllo, di conseguenza le condizioni di temperatura, frequenza ed angolo di oscillazione della prova sono standardizzate ed è possibile quindi un confronto diretto tra i risultati.
In un grafico vengono riportati i valori di coppia riscontrati in funzione del tempo; l'unità di misura utilizzata è la "Viscosità Mooney", essa vale all'in circa un pollice per libbra forza ossia circa 0.083 Nm.

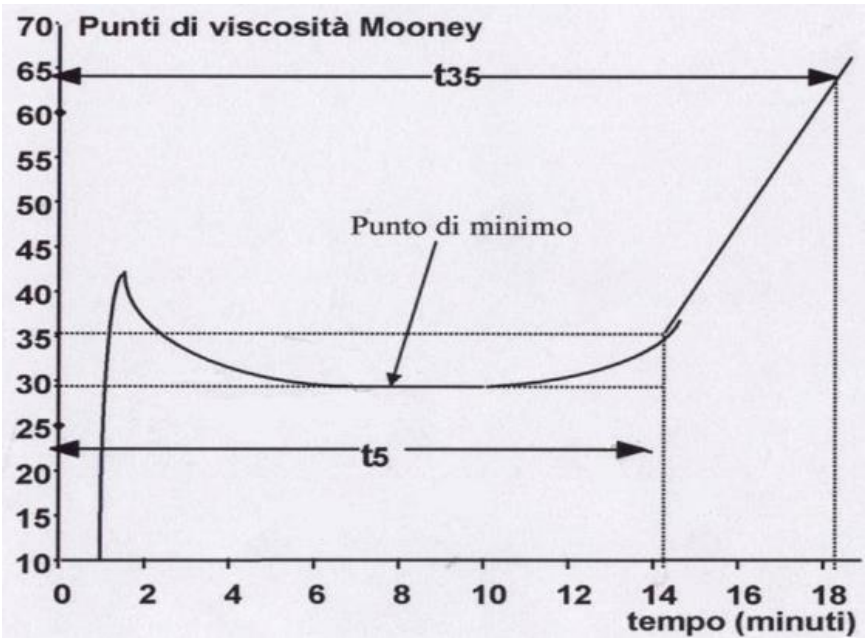


Figura 2.5 Curva di vulcanizzazione di una mescola elastomerica; Fonte Laboratorio Cooper Standard Ciriè

Andando ad analizzare la curva in figura, si nota un iniziale ritardo nell'applicazione della deformazione; è buona prassi infatti sottoporre il materiale ad un preriscaldamento per plastificarlo.
Durante la prima fase di rotazione l'inerzia è maggiore, la temperatura del materiale all'interno della camera non è ancora omogenea e le zone non a contatto con il componente metallico rimangono inizialmente a temperature inferiori.
In aggiunta la messa in moto della parte meccanica richiede uno sforzo aggiuntivo nell'avviamento, che seppur minimo, risulta evidente nella scala Mooney; si ha quindi la presenza di un primo picco seguito da un andamento decrescente man mano che si porta in temperatura tutto il materiale.
Il minimo (Mm) della curva rappresenta il punto in cui inizia ad innescarsi la trasformazione, esso viene utilizzato anche come informazione della lavorabilità del compound a quelle condizioni termiche.
Successivamente la formazione dei legami covanti con gli atomi di zolfo genera un'impennata dei valori Mooney misurati sul campione; esso vulcanizzando acquisisce maggiore resistenza meccanica.
Convenzionalmente vengono definiti diversi stadi che la sostanza deve superare durante la reazione così da avere una stima del suo avanzamento.
I vari step sono calcolati in funzione del Mm misurato; si registra il tempo trascorso dall'inizio del test fino al loro raggiungimento.

Tra di essi, in particolare, il t5 rappresenta i minuti che il provino impiega affinché il valore dal minimo aumenti di 5 MU (Mooney Units); il dato in questione si può considerare come un parametro indicativo della completa attivazione del processo chimico e può essere utilizzato come riferimento per definire le tempistiche della lavorazione.
Il t5 viene utilizzato come un punto di non ritorno per il cambiamento delle caratteristiche del prodotto; in fase di progettazione per avere una buona prestazione del proprio processo si cerca di correlarlo alle tempistiche di stazionamento all'interno della vite di estrusione e della matrice e di non superare questo valore limite fino alla fase di cottura.
Nel caso di stampaggio ad iniezione invece sarà necessario assicurarsi che il completo riempimento dello stampo avvenga antecedentemente.
Una volta fissata la soglia temporale della propria lavorazione si può viceversa avere un riscontro qualitativo assicurandosi che il compound prodotto non sia più "veloce" o più "lento" in termini di t5.
Una mescola veloce rischierebbe di scottare nella lavorazione o quanto meno di presentare difetti estetici sul componente finito, una mescola lenta potrebbe dare luogo a vulcanizzazioni incomplete.
Ciò che ha reso vincente questa tipologia di test sono la sua facilità e rapidità di applicazione; è possibile avere un riscontro immediato della bontà della fase di mixing effettuata.
Il risultato può essere ottenuto in tempo reale durante la produzione degli altri batch produttivi poiché la durata della prova è simile.
Per potere avere un valido discrimine dei propri lotti produttivi è necessaria la presenza di un importante quantitativo di misurazioni come storico; allo stesso tempo la presenza di database costruiti in anni e anni di lavoro scoraggia le aziende del settore nell'implementare sistemi di controllo più moderni che rimangono a tutti gli effetti solamente sperimentali.
Parlando del viscosimetro Mooney inoltre, è doveroso fare presente che ciò che si misura non è a tutti gli effetti una viscosità ma una coppia resistente.
Come si è visto precedentemente ciò che viene rilevato dai trasduttori è il modulo complesso G*, costituito sia da una componente viscosa che da una elastica; è proprio quest'ultima che aumenta notevolmente a seguito della vulcanizzazione.
La presenza di valori Mooney simili, su elastomeri di natura diversa, potrebbe non essere affatto indicativa della loro stessa lavorabilità poiché è un fattore influenzato principalmente dal suo comportamento viscoso, viceversa confrontando prodotti di natura chimica molto simile o identica (stesso polimero o stessa ricetta) il confronto è sensato.

2.3. RUBBER PROCESS ANALYZER

Il "Rubber Process Analyzer", RPA, costituisce l'evoluzione tecnologica del Reometro a cavità oscillante (Moving Die Rheometer, MDR) ma, al contrario di quest'ultimo, non si limita alla sola funzione di "vulcanometro", ossia di strumento in grado di studiare la cinetica di reticolazione della gomma.
Come il suo precursore, l'RPA è in grado di effettuare delle misurazioni dinamo-meccaniche sui campioni di polimero o di mescola cruda ricavandone informazioni di natura reologica.

Principi costruttivi

Il funzionamento del RPA, similmente al MDR, prende spunto dal viscosimetro Mooney: il provino viene inserito in una camera di forma biconica (in prima approssimazione può essere considerata tale) generata dalla chiusura verticale di due semi-stampi.

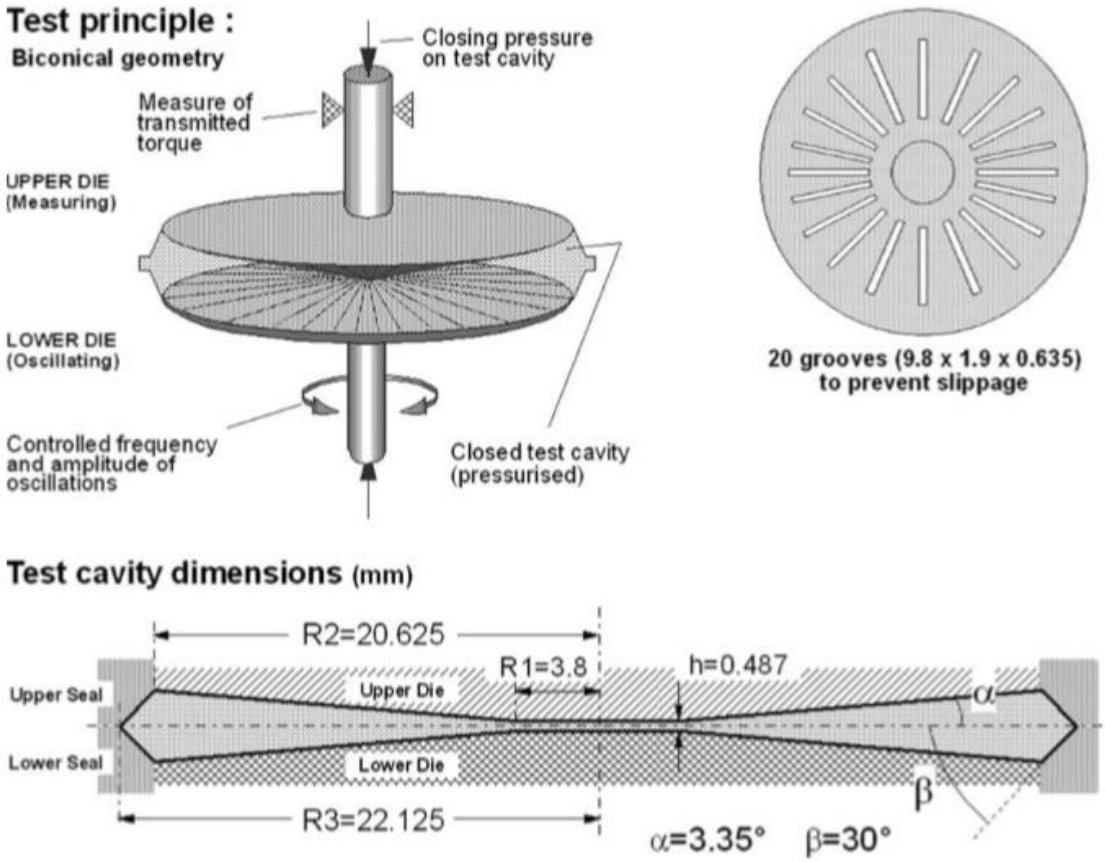
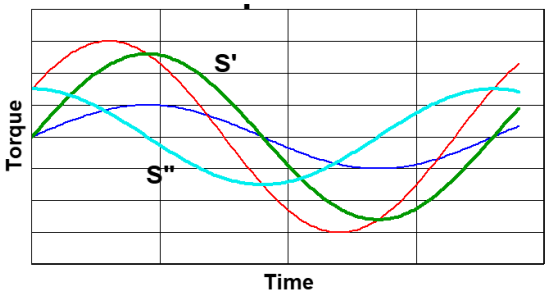


Figura 2.6. Rappresentazione della geometria del gap dello strumento RPA 2000 e del suo funzionamento; Fonte: Effect of Temperature on Dynamic Rheological Properties, Le Blanc, Paris

Antecedentemente alla misurazione si ha una fase preliminare di plastificazione del materiale: (tempo di "delay") la sagoma viene in questo modo riempita uniformemente dalla sostanza e le condizioni, al suo interno, divengono simili a quelle dei vari processi di lavorazione.
Durante la plastificazione l'eventuale eccesso in volume viene scaricato lateralmente in una canaletta circolare connessa alla camera da un passaggio molto stretto; questa sorta di canale di bava permette di non inficiare i risultati della prova.

Nonostante la presenza di questo scarico, è comunque buona prassi nell'utilizzo dello strumento calcolare il volume esatto del "gap" (figura 2.1) e, in funzione della densità del provino, inserire per ogni test il peso corretto per il completo riempimento.
Di questo modo si migliorano notevolmente la ripetibilità e la riproducibilità del sistema di misura, diventando trascurabili le iterazioni uomo-macchina nella fase di caricamento del campione.
A stampi chiusi, l'interno viene mantenuto pressurizzato e isolato termicamente; la presenza di un sofisticato sistema di riscaldamento/raffreddamento e di sensori di temperatura fornisce una risoluzione del decimo di grado Kelvin nel range tra i 50-200°C.
Sia i sensori che le termocoppie sono collocati su entrambe le pareti e lo strumento considera accettabile la misurazione solo quando il valore è in tolleranza in entrambe le parti.
Considerando anche il limitato spessore della sagoma biconica la prova reometrica effettuata può ritenersi isoterma durante il prelievo dei dati entro i limiti imposti.
Una prima differenza rispetto al reometro MDR e al viscosimetro Mooney è la possibilità di modificare in utilizzo la temperatura settata (test di "Temperature Sweep"); ogni singolo rilevamento puntuale viene comunque effettuato in condizioni di stabilità termica, ma il sistema di riscaldamento/raffreddamento interviene tra una misurazione e l'altra.
Nel caso di raffreddamenti repentini l'RPA utilizza un sistema di condizionamento ad aria compressa per favorirne la reattività.
A seguito della fase di Delay, una volta uniformata la temperatura all'interno del "gap", un rotore presente nella camera inferiore viene messo in moto; il materiale a contatto con esso è sottoposto ad una torsione oscillante ed obbligato a deformazioni cicliche di natura sinusoidale.
Nel semi-stampo superiore invece, la parete è fissa e un trasduttore di coppia montato su di essa registra la resistenza a torsione della sostanza.
Su entrambe le facce (superiore ed inferiore) la superficie è sagomata di modo che il provino non abbia uno scorrimento rispetta ad essa.
L'elastomero al suo interno rimane pertanto solidale con entrambe le pareti dello stampo deformandosi di conseguenza.
Il più grosso pregio dello strumento rispetto al suo precursore risiede nella gestione dell'angolo di rotazione e della sua frequenza, a contrario del MDR, l'RPA mentre è in funzione può modificare i due parametri.
Le prove effettuabili sono quindi molteplici e programmabili; in particolare andando a modificare gli allungamenti cui è sottoposto il materiale si può raggiungere circa il 1000% di strain (novanta gradi di rotazione) sollecitando in modo marcato il provino, contro il 7% fisso di un reometro.

Acquisizione ed elaborazione dei dati



- Sinusoidal strain is applied
- Sinusoidal torque is measured
- Torque is split into:
  - Elastic torque, S', sine wave, in phase with strain
  - Viscous torque, S", cosine wave out of phase with strain
  - S' sinewave + S" sinewave = S* sinewave

Figura 2.7 Andamento della risposta misurata in una prova dinamo-meccanica e suddivisione della componente elastica da quella viscosa

Durante la misurazione viene applicato sul materiale un allungamento di natura sinusoidale; il provino viene obbligato a deformarsi ciclicamente all'interno della camera e, in risposta, tenta di opporsi.
Come è stato precedentemente trattato, i polimeri di elastomero e gomme allo stato crudo hanno però un comportamento spiccatamente viscoelastico.
Questo significa che solo in parte si oppongono allo sforzo fornitogli con una risposta immediata e che la restante energia viene scaricata internamente al materiale nel tentativo di riadattarsi alle condizioni imposte.
La coppia torcente che rileva il trasduttore montato nel Die Gap è quindi figlia di entrambi i contributi: quello elastico e quello viscoso.
In un grafico (figura 2.7) con in ascissa il tempo e in ordinata le curve di strain applicato (curva blu) e di coppia resistente (curva rossa) risulta evidente che le due sinusoidi hanno la stessa frequenza ma che si ha un ritardo nella seconda rispetto alla prima.
Una prima elaborazione del software dello strumento suddivide l'output misurato **S*** nei due contributi: **S'** (curva verde), componente elastica in fase con la sollecitazione imposta, ed **S"** componente viscosa sfalsata di un angolo di 90°.
L'angolo delta è quindi ricavato ed annessa ad esso la sua tangente; conoscendo poi in modo dettagliato il volume del materiale all'interno della camera, cosa complessa da fare in un viscosimetro Mooney, si possono individuare i valori di Loss Factor (modulo elastico del materiale) e Storage Factor (modulo viscoso).
Quando il software acquisisce un dato segue un determinato schema logico: in primo luogo lo strumento si porta nelle condizioni richieste in termini di temperatura, frequenza ed angolo di rotazione, dopo di che prima di prelevare l'informazione si eseguono alcuni cicli di stabilizzazione per ridurre al minimo gli effetti inerziali delle parti meccaniche.
Successivamente la stessa misurazione viene ripetuta più volte e il risultato fornito nei report ne è la media.

Large Amplitude Oscillatory Strain (LAOS)

L'RPA è in grado di effettuare correttamente il test ISO 289 al pari di un Mooney o di un MDR, anzi, vista la componentistica di maggior pregio, può fornirne dei risultati leggermente più accurati; nonostante tutto limitarsi a questa sola applicazione non sfrutterebbe appieno le sue potenzialità.
Lo strumento viene invece utilizzato in analisi mirate sia nello studio dei polimeri elastomerici che delle mescole; di quest'ultime si possono indagare ad esempio le caratteristiche sul crudo o effettuare test di curing (dove si studia il materiale in fase di reticolazione) più strutturati della semplice prova di Scorch.

In generale le condizioni delle misurazioni non sono fisse ma vengono adattate in funzione del tipo di campione e delle informazioni ricercate.
Non si ha quindi un modello standard ma ci si può solo riferire a famiglie di test in base al parametro che si decide di fare variare: la temperatura, la frequenza o l'ampiezza della rotazione.
Tra i possibili studi, uno su cui si è recentemente interessata la comunità scientifica riguarda il comportamento viscoelastico non lineare degli elastomeri; questi materiali, come si è visto, se sottoposti a deformazioni oscillatorie di natura sinusoidale rispondono a loro volta con una coppia resistente di uguale frequenza ma sfasata.
Nel caso di piccoli strain la risposta sarà anche essa sinusoidale; ricorrendo ad una rappresentazione grafica tramite le curve di Lissajous, con in ascissa la deformazione e in ordinata lo shear stress, si otterrà la forma di un'ellisse inclinata (figura 2.1, 2.8).
Si è in presenza, in questo caso, di un comportamento viscoelastico in regime lineare.
Se si effettuano ulteriori misurazioni nelle stesse condizioni di temperatura e frequenza e si va ad aumentare gradualmente la deformazione applicata, si nota come in un primo momento, l'ellisse aumenti la sua area e cambi il suo angolo di inclinazione.
La maggiore area è da ricondursi ad un aumento dell'energia dissipata dal provino poiché sottoposto ad allungamenti più pronunciati.
L'inclinazione diversa invece è indicativa di una modifica nel $tan\delta$, che varia a seguito del cambiamento di condizioni del test.

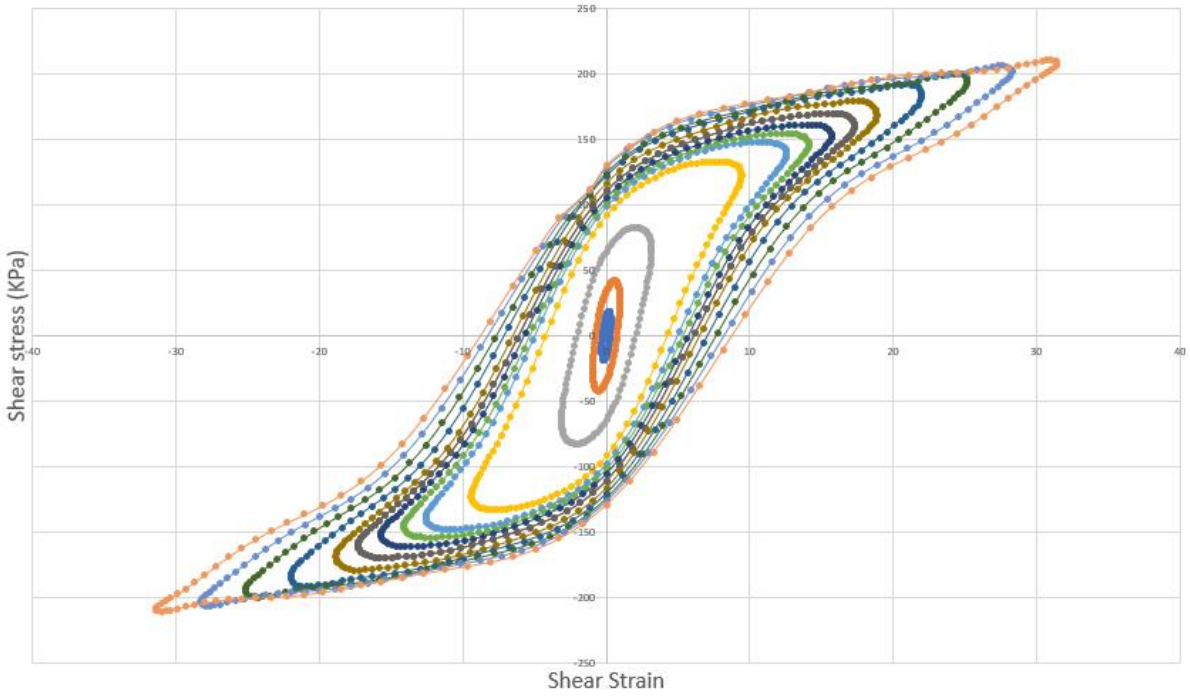


Figura 2.8 Variazione delle curve di Lissajous in presenza di non linearità della risposta; Fonte: RPA, Cooper Standard Ciriè

Quando il campione raggiunge le alte deformazioni (all'in circa il 30% di allungamento) l'ellisse inizia a deformarsi; questo fenomeno viene chiamato comportamento non lineare del materiale; ossia si perde la correlazione diretta tra l'input fornito e l'output misurato.
Nel caso precedentemente descritto, in presenza di una forzante sinusoidale, si otterrà un andamento dello stress che non è più armonico.

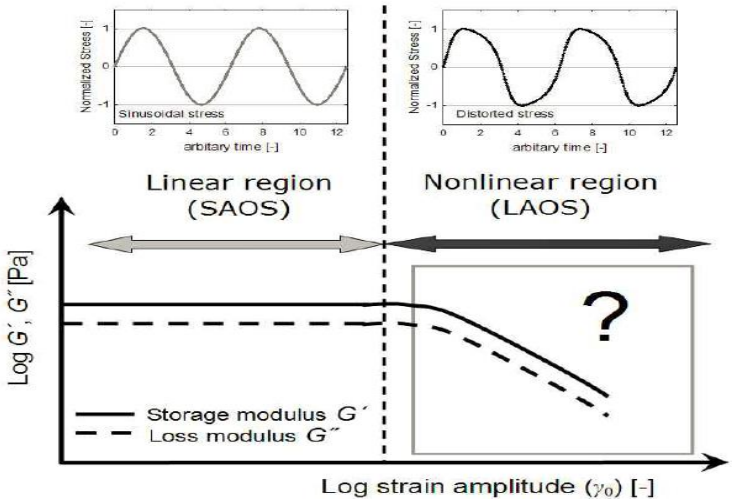


Figura 2.9 Andamento dei due moduli in campo lineare e non lineare, in presenza di una forzante armonica; Cooper Standard Ciriè

Il test in questione viene chiamato LAOS, Large Amplitude Oscillatory Strain e può essere effettuato sia sulla mescola cruda che sui polimeri.
Nella camera inferiore il rotore percorre angoli marcati che possono raggiungere anche i 90 gradi, ossia l'equivalente di un allungamento del 1000% sul provino.
L'applicazione di questo test sui compound consente di simulare efficacemente le fasi di lavorazione che precedono la cottura, laddove il materiale viene manipolato in modo intensivo.
Come si è visto, al variare delle condizioni cui è sottoposta la gomma, si riscontrano dei cambiamenti nella reologia, a maggior ragione se si oltrepassa il limite di non linearità dove si perde la proporzionalità tra sforzo e deformazione; sarebbe quindi impensabile poter valutare la lavorabilità di un prodotto di questo tipo limitandosi alle sole informazioni acquisite in campo lineare.
Si tenga presente che durante lo svolgimento di un Laos applicato a questo particolare scopo, la mescola non deve assolutamente reticolare poiché la nuova struttura chimica mostrerebbe caratteristiche del tutto diverse alle informazioni ricercate.
Nel caso in esame è stata applicata una temperatura di 90°C con una frequenza di rotazione di 0,5 Hz.
La letteratura moderna studia il fenomeno attraverso modelli di flusso viscoelastico risolti agli elementi finiti, applicazione che non è ancora gestibile automaticamente dai software di uno strumento di misura; questi ultimi sfruttano invece delle trasformate di Fourier per suddividere il segnale di sforzo nel suo spettro di frequenze caratteristiche.
La curva pur non essendo di natura armonica si ripete ciclicamente nel tempo con la stessa cadenza della forzante; è possibile quindi scomporla matematicamente in una sommatoria di N sinusoidi, definite armoniche, di frequenze multiple intere a quella imposta.
Avremo in particolare armoniche di ordine pari e dispari in base al rapporto di proporzionalità del periodo; il contributo delle pari, teoricamente nullo, è in realtà molto piccolo ed è utilizzato come riscontro della bontà dell'approssimazione analitica effettuata.
Le dispari sono le quantità indagate e il loro peso sulla misura complessiva diminuisce andando in ordine di numerazione.
Questo vuol dire che la prima armonica, o principale, contiene una grande percentuale del segnale o nel caso di campo di deformazioni lineari l'intero valore, mentre invece a partire dalla nova in poi l'apporto sommato è pressappoco trascurabile.

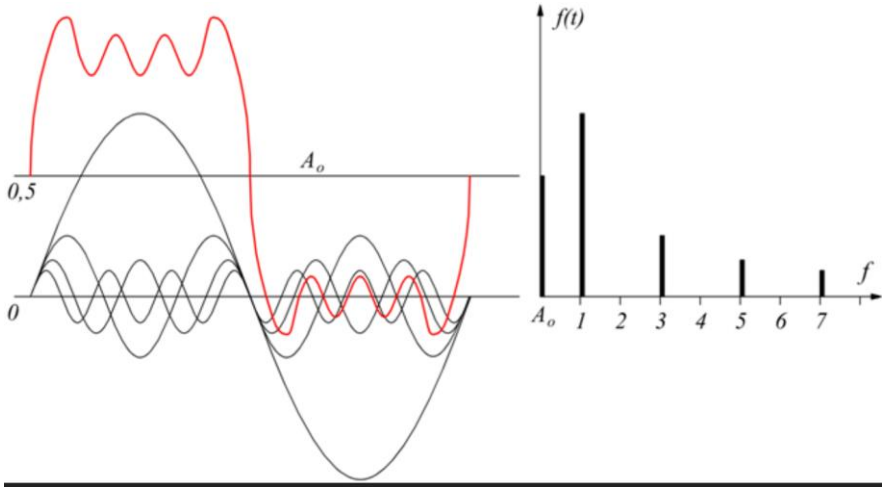


Figura 2.10 Scomposizione di una curva ciclica mediante trasformate di Fourier

L'elaborazione utilizzata trova riscontro nel modello di Maxwell generalizzato, dove rispetto a quello classico si cerca di avere una rappresentazione migliore del comportamento viscoelastico sia in presenza di linearità che non.
In questo caso vengono collocati in parallelo più elementi di Maxwell, costituiti quindi da una molla e un elemento viscoso messi in serie, ognuno di essi rappresenterà un'armonica prefissata dotata del suo contributo da solido elastico e da fluido newtoniano.
Recentemente si è iniziato a studiare l'andamento dei rapporti tra le diverse armoniche cercando di dimostrare come essi possano in qualche modo essere usati come indici in grado di discriminare particolari caratteristiche fisiche o chimiche.
Se si interpreta l'armonica principale come la quota della risposta lineare che la sostanza fornisce, la terza e la quinta armonica in rapporto alla prima evidenziano di conseguenza di quanto il materiale si discosta dalla linearità; dopodiché le giustificazioni teoriche sono immediate.
Ad esempio, in una recente pubblicazione il Professore Le Blanc dell'università M.Curiè di Parigi ha dimostrato sperimentalmente come si possa avere riscontro della cattiva dispersione delle cariche all'interno dei compound; per fare ciò è andato ad effettuare delle prove di Strain sweep su mescole caricate (misurazioni a deformazione man mano crescente) nel campo delle grandi deformazioni (Laos) e ha inizialmente distinto il contributo dei filler[6].
Nel dettaglio, il docente francese ha riportato gli andamenti del rapporto tra S', prima armonica del contributo elastico dello sforzo resistente, ed S'_3, terza trasformata, sia per la mescola che per il polimero non lavorato; conseguentemente è riuscito a ricavare il contributo che i filler avevano nella misurazione.
Successivamente ha misurato campioni provenienti dallo stesso batch produttivo ma processati ulteriormente per una migliore dispersione delle cariche.
La curva misurata perde in presenza di una buona fase di mescolamento quasi completamente il suo massimo (curva full model figura 2.11).

[6] Jean L. Leblanc, University P. & M. Curie, Polymer Rheology and Processing, France

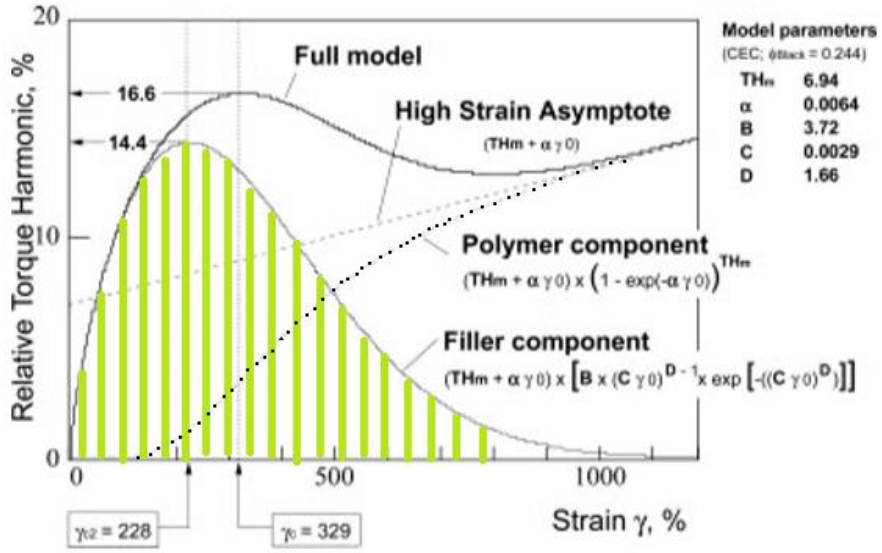


Figura 2.11 Scomposizione della curva S'/S'$_3$ in funzione della deformazione nei due contributi (polimero e cariche); Fonte Jean L. Leblanc, University P. & M. Curie, Polymer Rheology and Processing, France

Nonostante i risultati ottenuti sui provini di compound possano fornire una maggiore conoscenza sulle caratteristiche del proprio semilavorato, è altrettanto vero che queste informazioni sono accessibili solo a seguito del mixing, quando la mescola è oramai prodotta.
Di fatto focalizzarsi su un approccio di questo tipo porterebbe solo a creare un nuovo standard di controllo qualitativo con il quale poter discriminare un eventuale materiale anomalo; inoltre, come è stato precedentemente detto, le misurazioni secondo le attuali norme ISO in vigore difficilmente potrebbero essere rimpiazzate, poiché questo causerebbe la perdita di anni di elaborazioni, oltre a richiedere un investimento non indifferente.
Nell'ottica dell'ottimizzazione del compound preposta in questo studio è quindi necessario risalire a monte andando a ricercare le informazioni direttamente sulla materia prima principale: il polimero; l'obiettivo principale è la ricerca di un parametro significativo all'interno dell'elastomero grezzo che possa suggerire l'adattamento delle condizioni di processo in fase mescolazione.
In questo modo ci si può assicurare una maggiore stabilità delle caratteristiche reologiche del compound e di conseguenza delle condizioni delle operazioni a valle.
Si è comunque scelto di indagare a fondo durante questo percorso sulle proprietà della gomma cruda caricata che lo strumento RPA è in grado di fornire rispetto agli altri macchinari.

Long Chain Branching Index (LCB index)

Il test Laos trova nell'analisi reometrica dei polimeri una sua possibile applicazione; in questo caso le condizioni della misurazione sono differenti: la temperatura scelta è di 150°C mentre la frequenza di 0,1 Hz.
La condizione termica è ben più alta, non essendo presenti cariche e in particolare zolfo in grado di provocare una possibile reazione di vulcanizzazione, inoltre le alte temperature favoriscono il comportamento non lineare del materiale.
Si lavora a frequenze più basse per esaltare i fenomeni d'interazione e scorrimento delle catene macromolecolari che possono aver luogo durante la rotazione; è proprio attraverso la loro manifestazione che si è in grado di indagare riguardo la struttura atomica presente nell'elastomero.

In letteratura diversi altri test per dinamometri rotazionali sono stati programmati con lo stesso scopo, ma risultano spesso piuttosto sommari e imprecisi, oppure viceversa richiedono tempi di analisi difficilmente applicabili ad un contesto produttivo.
In un'altra metodologia di misurazione si tenta di studiare la conformazione della catena polimerica sottoponendo il campione a un frequency sweep, un test in cui varia la frequenza della forzante.
Il frequency sweep è strutturato in modo da sottoporre il polimero a piccole rotazioni (limitate alla risposta lineare) in un campo variabile di frequenze.
Se si confrontano le bassissime frequenze, che simulano idealmente una prova statica in cui si ha il solo scorrimento viscoso delle molecole, con le alte frequenze in cui al contrario la risposta misurata è prevalentemente elastica, è possibile avere accesso alla carta d'identità dell'elastomero; nel caso di EPDM ad esempio si potrebbe addirittura risalire alla percentuale di etilene presente al suo interno.
Quando però si parla di "bassissime frequenze" ci si riferisce valori dell'ordine di 10^{-3}-10^{-4} Hz ossia a durate del test di ore, se non giorni; un possibile approccio è quello di troncare le frequenze più basse in modo da rendere il test applicabile anche al di fuori di studi prettamente sperimentali, ma purtroppo il risultato è in questo caso piuttosto approssimato e incompleto.
Per quanto riguarda il LAOS invece è possibile stabilire un indice rappresentativo del grado di ramificazione del materiale in esame: l'LCB Index (Long chain branching index).
L'ipotesi su cui si basa questo parametro è la seguente: il comportamento non lineare nei polimeri è spiegato dalla complessa struttura che essi hanno, in quanto le catene polimeriche annodate ed intrecciate tra di loro possono improvvisamente liberarsi durante la deformazione marcata; questo fenomeno se portato agli estremi genera un abbassamento delle caratteristiche meccaniche del materiale, del suo modulo viscoso ed elastico.
In un campo non lineare di deformazioni di una macromolecola maggiormente ramificata si ha una risposta in termini di sforzo più simile alla sua condizione di linearità poiché riuscire a dipanare il groviglio di atomi risulta impegnativo, viceversa in una catena lineare, in cui lo scorrimento libero delle macrostrutture è favorito, la non linearità è accentuata.
L'LCB Index viene definito come il rapporto tra il modulo elastico dell'armonica principale con quello della quinta armonica:

$$LCB\ Index = \frac{G_1'}{G_5'}$$

Nel dettaglio a valori maggiori di questo parametro coincideranno gradi di ramificazione più elevati; andando a rappresentare le curve di Lissajous di diversi polimeri (figura 2.12) si nota come in presenza di un minore grado di ramificazione nel terzo campione rispetto ai primi due si abbia una più limitata richiesta di energia da parte della sostanza (area della curva di Lissajous) per raggiungere lo stesso allungamento percentuale.
Particolarmente interessante è poi l'andamento della curva di un polimero lineare: esso presenta una forma bilobata oltre ovviamente ad una minore area.
In altri studi viene applicato un secondo indice di branching più sensibile alla presenza di strutture macromolecolari lineari, non facilmente distinguibili con il primo; esso però ha il difetto di essere influenzabile anche dal peso molecolare oltre che al grado di ramificazione.
Nel nostro studio si è comunque scelto di misurare l'LCB index definito in precedenza poiché l'EPDM analizzato è sempre altamente ramificato.

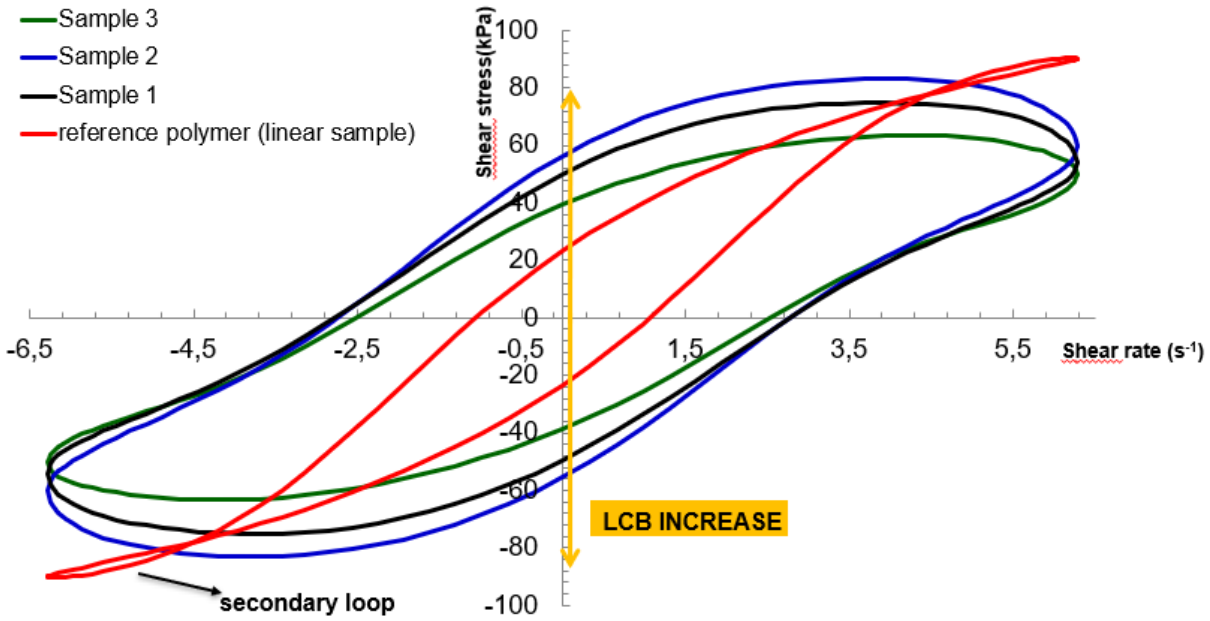


Figura 2.12 Curve di Lissajous di un test LAOS su quattro polimeri differenti; Fonte: Alpha Technology presentazione

DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE)

3.1 6 SIGMA

Il 6 sigma è un particolare metodo di problem solving applicato dalle aziende come strumento qualitativo per ridurre la presenza di "difetti" all'interno della propria produzione, cioè, in altri termini un lavoro focalizzato all'individuare e correggere le possibili causali di perdita economica; ciò avviene attraverso il controllo dello scarto quadratico medio, il cui simbolo è appunto la lettera greca σ.
Rispetto al modo tradizionale di pensare, in cui il profitto è generato dalla differenza dei ricavi con i costi, e più aumenta il prezzo a parità di costo più si guadagna, in questo genere di attività il target è inverso: si guadagna attraverso il saving, ossia tentando di abbattere qualsiasi causale di spesa non strettamente necessaria.
A livello teorico l'obiettivo di uno studio di questo genere è quello di arrivare ad avere ben sei deviazioni standard dai limiti di specifica al nominale del parametro monitorato, ossia riuscire ad avere una variabilità produttiva che occupa solo metà dei limiti imposti; ciò è però spesso inapplicabile, basti pensare che persino in aeronautica militare nella progettazione dei componenti venga spesso fissato un target di "solo" cinque sigma.
Si intende quindi con il termine più genericamente un lavoro atto a mettere sotto maggiore controllo il processo rendendolo efficace ed efficiente.

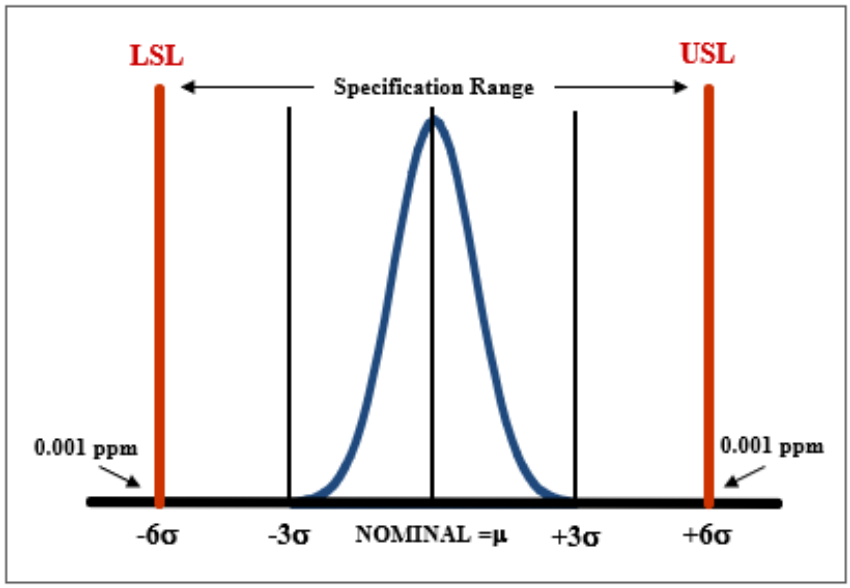


Figura 3.1 Rappresentazione grafica del 6Sigma; Fonte Cooper Standard Ciriè

La tipologia di attività deve inoltre rispettare un approccio sistematico ben definito con cui aggredire e risolvere il problema; si può strutturala in cinque fasi principali:

- Il define
- Il measure
- L'analyze
- L'improve
- Il control

Define

Nella prima parte del progetto è necessario in primo luogo individuare attraverso un'analisi di Pareto la maggiore problematica nel processo; ossia quella che a livello economico maggiormente impatta.
Seppur si abbia conoscenza delle proprie debolezze è comunque corretto dimostrarlo numericamente così da essere certi di indirizzare le proprie attenzioni nella giusta direzione.
Nel caso in esame, stati individuati i difetti maggiormente diffusi e le mescole sulle quali fossero presenti.
Questi elementi sono stati catalogati come le "bad situation" a cui fare riferimento per le comparazioni tra inizio e fine dell'attività.
Il "Define" comprende inoltre un insieme di report atti a fornire una visione d'insieme di come funzioni il processo e di quali siano i parametri coinvolti in esso.
Tra la documentazione redatta possiamo trovare ad esempio il SIPOC (Supplier, input, output, costumers, figura 3.2): questo documento grafico è una ricostruzione delle operazioni necessarie alla lavorazione del prodotto da monitore e in parallelo, una lista dei vari enti che intercorrono in essa, partendo dai produttori di materie prime fino all'acquirente stesso (interaziendale o cliente esterno).
Il risultato che si ottiene dal punto di vista concettuale è l'avanzamento dei due flussi: uno legato alle materie e alla loro trasformazione, l'altro legato alle operazioni effettuate.

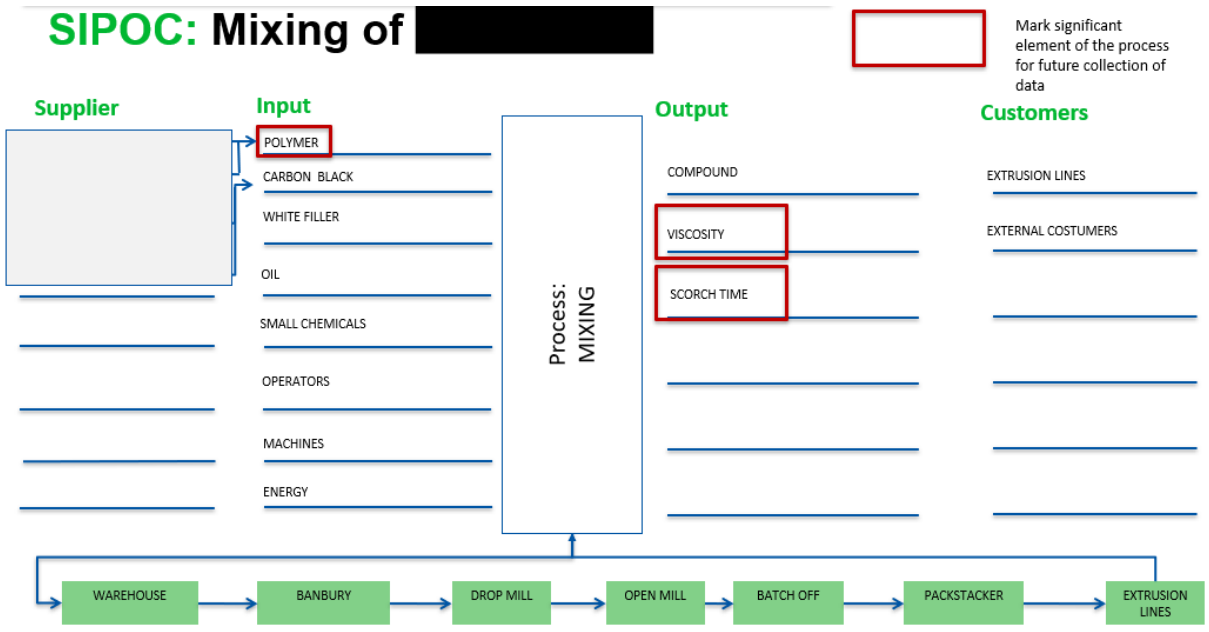


Figura 3.2 SIPOC

Un altro report di rilevante importanza è il "Critical to Quality tree".
Questo schema con struttura ad albero tenta di dare risposte semplici al perché si effettua un lavoro 6-sigma, qual è il suo scopo e con quali target si vuole affrontarlo: con tre semplici domande si può iniziare ad avere chiara la tipologia di attività che si andrà a svolgere.
Si noti come in entrambi i casi presi ad esempio le informazioni richieste presuppongano sempre dei dati oggettivi; in nessuno caso si chiede di fornire una spiegazione al problema affrontato poiché una risposta peccherebbe di un vizio di forma legato all'esperienza, spesso peggiore nemica della statistica.

Il “Critical to Quality tree” viene anche utilizzato per decidere, in funzione dei target prefissati, il livello di complessità e l’efficacia degli strumenti statistici da applicare.
Nel caso in esame, piuttosto ambizioso, si è scelto come vedremo in seguito di costruire un “Design of experiments”, uno studio già abbastanza strutturato.

Measure e Gage R&R

In questa fase viene effettuata una raccolta dei dati ritenuti sensibili emersi nel precedente “Define” durante un lasso temporale significativo.
La collezione deve avvenire attraverso metodi di misura già implementati e certificati di cui è assicurata l’effettiva validità.
Se un parametro individuato è di recente sviluppo o non è possibile garantire a priori una sua corretta misurazione, come nel caso dell’LCB index dell’RPA, è buona prassi accertarsi della concreta efficacia del sistema adottato.
Per il test LAOS è quindi stato effettuato un “Gage R&R” attraverso il software statistico “Minitab”.

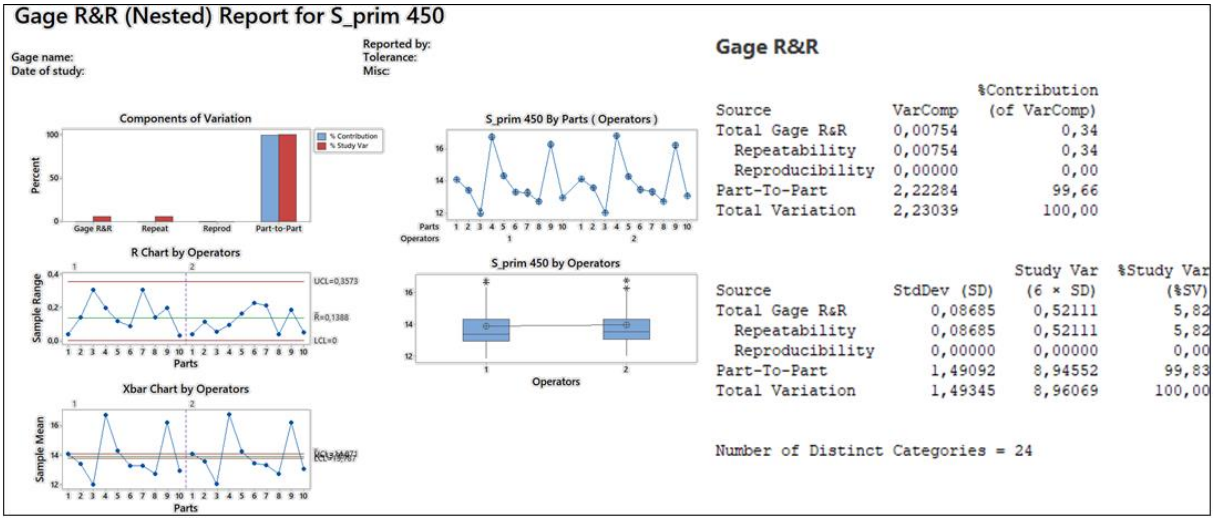


Figura 3.3 Gage R&R, Test LAOS parametro S’. Fonte:software Minitab

Il Gage R&R è un’analisi di un sistema di misura che consente di fornire una stima della sua variabilità e ripetibilità; si tratta un approccio metodico utilizzato per confermare la concretezza dei risultati forniti.
Iniziare un’attività di ricerca con un nuovo apparecchio senza le verifiche opportune potrebbe essere deleterio per lo studio in atto; soprattutto se la metodologia, con la quale la strumentazione effettua il rilevamento, può in qualche modo essere influenzata da fattori esterni (errori dell’operatore, temperatura non stabile, tempistiche non rispettate, ecc…) o da fenomeni di deriva temporale.
Queste possibili variazioni causerebbero una carenza nella ripetibilità della misura, ossia un’incapacità di poter rimettere in pista lo stesso test in uguali condizioni (medesimo campione, strumento, operatore, ecc..) ed ottenere risultati identici.
Misura inversa dell’influenza dei fattori esterni è invece la riproducibilità.
Con essa si intende il grado di concordanza tra una serie di valori di un parametro sotto monitoraggio quando le singole misurazioni sono effettuate cambiando una o più condizioni. Nel

caso dell'RPA in cui il luogo di misurazione è fisso e condizionato, il parametro che può variare è l'operatore.
In figura 3.3 sono mostrati i risultati ottenuti con l'R&R del LAOS applicato alla mescola del progetto; si è ricorso a due operatori per misurare i campioni ottenuti da dieci batch di differenti giornate produttive.
In condizioni teoriche lo studio richiederebbe ad ogni operatore di ripetere tre volte la misurazione su tutti i campioni di modo che ognuno di questi abbia tre rilevamenti per individuo.
Bisogna però tenere presente che le prove dinamo-meccaniche sono distruttive e non è possibile di conseguenza utilizzare lo stesso provino; è necessario analizzare parti adiacenti dello stesso pezzo di gomma ammettendo la loro uguaglianza.
Il software di calcolo inoltre utilizza una particolare funzione che tiene conto dell'ipotesi approssimativa.
Il contributo rilevato sulla variabilità delle misure dovuta ai differenti batch supera il 99%; questo risultato è ottimo perché solo lo 0,34% è implicabile al sistema di raccolta dati (ripetibilità più riproducibilità); lo strumento è in grado quindi di riconoscere la differenza tra due compound mescolati in giorni differenti e con lotti distinti delle stesse materie prime.
La differenza tra i due differenti operatori (riproducibilità) è nulla poiché la misurazione è completamente automatica.

Analyze, improve e control

Successivamente alla raccolta dati è possibile applicare uno o più strumenti di analisi statistica per trovare una correlazione diretta tra le variabili di processo rilevate e i difetti del processo stesso.
Tra i tool comunemente utilizzati possiamo ad esempio elencare l'analisi della varianza (ANOVA), i grafici di Pareto, le regressioni e le correlazioni dirette o indirette.
Ognuno di essi trova una sua applicazione in funzione della tipologia di dato trattato.
Il primo possibile intervento di miglioramento si ha solo nella fase di "Improve" che avviene a seguito delle elaborazioni; in questo stadio attraverso i risultati ottenuti si possono organizzare uno o più piani d'azione da testare.
Bisogna specificare che gli strumenti analitici sopracitati, in quanto statistici, si basano esclusivamente su una quantità campionaria degli avvenimenti e in qualsiasi caso, anche in presenza di molti dati, ammettono un livello di fiducia definito a priori; è necessario pertanto non accettare ciecamente le risposte ottenute ma indagare ulteriormente su di esse.
Una volta accertata la loro veridicità per ultima fase vi è il "control", in cui individuata l'azione correttiva si monitorano per un ultimo periodo i parametri di processo significativi per verificarne i benefici.

3.2 DESIGN OF EXPERIMENTS

Con il termine esperimento si indica una procedura sistematica atta a mettere sotto controllo delle condizioni, a proporre delle ipotesi, a scoprire nuovi fenomeni o più semplicemente a meglio gestire situazioni già note.
Nel caso di un processo produttivo "l'esperimento" non è nient'altro che lo studio dei propri parametri (input) con il fine ultimo di avere consapevolezza degli effetti che essi hanno sul prodotto (output).
L'obiettivo è quindi quello di riuscire a rispondere ad una domanda che si incontra soventemente: perché i problemi capitano?

Fattori e livelli

Il primo passo per la realizzazione di questo tipo di studio consiste nell' effettuare uno "screening" del processo, ossia individuare dei fattori ritenuti significativi nella lavorazione; di essi poi sono scelti due o più possibili livelli di settaggio che verranno proposti nei test e che determinano i limiti del dominio sperimentale, cioè i valori estremi entro i quali il processo viene studiato.
I parametri possono esprimere una quantità numerica discreta come ad esempio due differenti temperature, oppure un flag, ossia una variabile che può assumere solo due diversi stati (on-off) come l'utilizzo o meno di un determinato macchinario.
È opportuno sottolineare che l'attività in questione richiede il coinvolgimento di diverse figure all'interno del sistema in esame ed un numero notevole di prove, alcune delle quali anche con possibili esiti negativi.
Il quantitativo di tempo e risorse può facilmente diventare esoso ed è quindi spesso consigliabile focalizzarsi sui pochi contributi ritenuti maggiormente impattanti e monitorare i restanti in modo da poterli eventualmente considerare in un secondo momento e solo se ritenuto necessario.
Per lo stesso motivo, la scelta di due soli livelli è spesso consigliata perché è già sufficiente ad esprimere i limiti inferiori e superiori entro cui muoversi, limitando, come vedremo, ad un numero ragionevole il numero delle misure necessarie allo studio.
Il termine Design indica per l'appunto come questi esperimenti vengano studiati e analizzati a fondo prima di essere eseguiti; lo scopo è quello di limitare al minimo lo sforzo e il costo che essi comportano ottenendo parallelamente il massimo dei benefici.
Le variabili prese in considerazione nel progetto in questione sono tre:

- Il grado di ramificazione del polimero
- Il tempo di lavorazione all'interno dell'intermixer
- Il quantitativo a ricetta degli adiuvanti di processo

La scelta di monitorare la predisposizione della principale materia prima di una mescola ad essere processata è legata, come già detto, alla necessità di avere un nuovo parametro di riferimento su cui adattare il proprio ciclo produttivo: l'LBC index.
In fase preliminare di studio è stato riscontrato che i lotti dell'EPDM in questione presentano una variabilità tra produzioni differenti; viceversa all'interno della stessa campagna produttiva la differenza in termini di complessità della macrostruttura diventa minima.
Per il progetto sono stati quindi scelti e isolati due cassoni provenienti da differenti campagne e su di essi è stato misurato all'RPA il parametro noto:

- LCB index polimero 1 = 8,1
- LCB index polimero 2 = 8,5

Fino ad oggi questo materiale grezzo è stato adoperato indistintamente, assumendo che esso sia sempre identico e si comporti di volta in volta allo stesso modo; purtroppo è invece fisiologico per qualsiasi sistema produttivo avere una propria variabilità interna.
Ciò che diventa fondamentale allora è riuscire a determinare se e di quanto questa non costanza reologica della materia prima impatti sulla variabilità del proprio prodotto.
Gli altri due input scelti vogliono rappresentare le possibili modifiche significative che si possono applicare nella fase di mixing di un compound: un cambiamento al processo o un cambiamento alla ricetta.
Aumentare il tempo di mescolamento di un intermixer può portare a una migliore dispersione delle cariche, una maggiore omogeneizzazione del composto o viceversa danneggiare eccessivamente le catene macromolecolari e causare la presenza di grumi e scottati nel profilo estruso; si è deciso di confrontare il tempo ciclo di lavorazione standard della spugna rispetto ad un suo incremento percentuale del 10%.
Per quanto riguarda la ricettazione invece, l'utilizzo di un numero maggiore di phr di cere provoca un rammollimento della mescola ed un abbattimento della sua viscosità.
Il materiale più fluido può essere elaborato più agevolmente all'interno della vite senza fine poiché si ha una minore resistenza meccanica; l'altra faccia della medaglia si può presentare in presenza di un eccessivo rammollimento del compound che potrebbe in alcuni casi rendere cedevole la sezione di uscita dalla matrice e quindi causare una non conformità in termini di quotatura del profilato.
Con gli adiuvanti di processo si è voluto osare maggiormente per indagare a fondo sull'apporto che forniscono realmente; rispetto alla ricetta standard dove sono presenti 1,5 phr di questi prodotti, ci si è spinti a sei volte tanto.

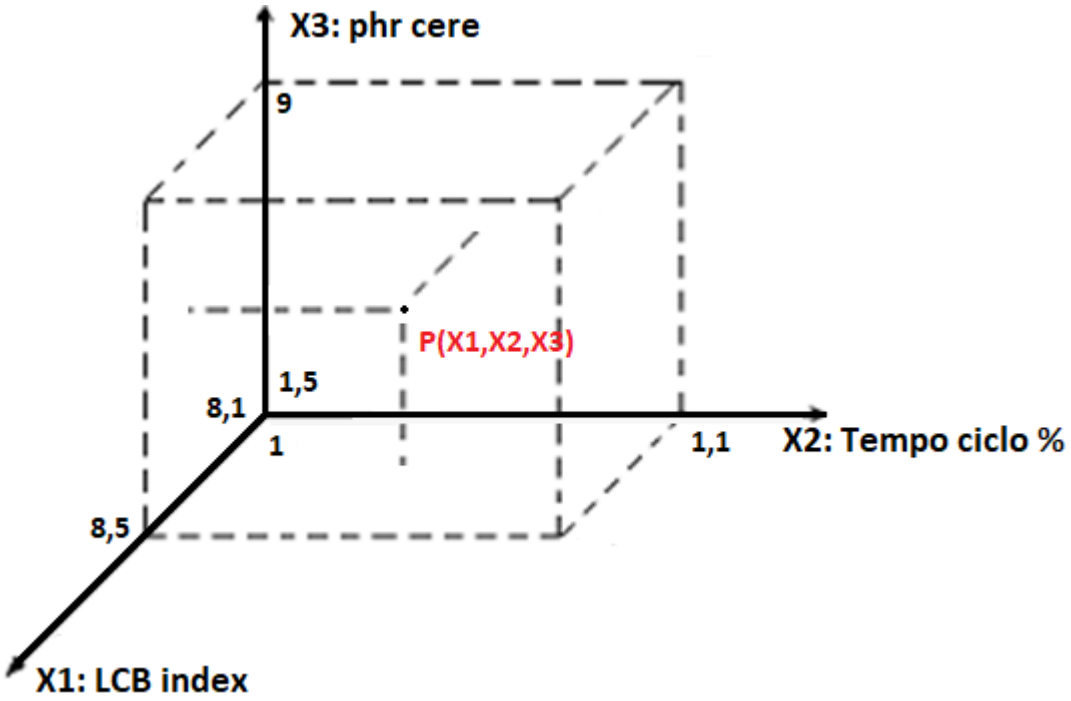


Figura 3.4: Dominio sperimentale del Design of Experiment

Risposte

Una volta definito il dominio d'analisi comprendente di tutte le possibili combinazioni dei fattori scelti, è sufficiente individuare dei parametri rappresentativi della performance positiva o negativa del test; essi vengono anche chiamati risposte dell'esperimento e al contrario delle variabili in input possono essere in gran numero senza che ciò determini un aumento del quantitativo di prove da effettuare.
Qualora sia necessario avere più variabili sotto controllo per accertarsi della bontà del finito è anzi caldamente consigliato verificare tutti questi parametri (y di processo) contemporaneamente. Potrebbe accedere, alle volte, che l'ottimizzazione di uno di essi porti viceversa all'instabilità di un'altra variabile dipendente; in questi casi è necessario trovare il giusto compromesso.
Per ottimizzare un semilavorato si può cercare un riscontro sulle proprietà che esso ha precedentemente e successivamente alla sua lavorazione finale; si è quindi suddiviso le risposte dell'esperimento in due macro-gruppi: il primo riguardante la reologia della mescola "YM", il secondo la qualità della guarnizione estrusa "YE".
Gli output scelti per il mixing sono quattro, i primi due coinvolgono la prova standard di certificazione dei compound, lo Scorch, e sono la viscosità Mooney (YM2 = Mm) e il t5
(YM3 = t5), ricavati dalla curva di vulcanizzazione.
I restanti hanno invece natura sperimentale e si ottengono dal risultato di un test LAOS sul campione in gomma cruda: la componente elastica della coppia resistente S' (YM1 = S') e il modulo viscoso G" (YM4 = G").
Confrontandosi con lo studio di Le Blanc sulla correlazione tra dispersione delle cariche e comportamento elastico in campo non lineare[7], si è andati a ricercare la percentuale di allungamento per la quale i valori di S' fossero maggiormente variabili e si potesse apprezzare maggiormente una possibile differenza in termini di omogeneizzazione.
Lo studioso francese colloca il possibile picco della sua curva tra il 400 e il 600% di strain dipendentemente dal materiale analizzato; nel caso della spugna in esame, emulando il recente studio, si è riusciti ad individuarlo ad un valore di circa 450% di allungamento.
Su questa condizione è stato costruito successivamente il test LAOS per il DOE.

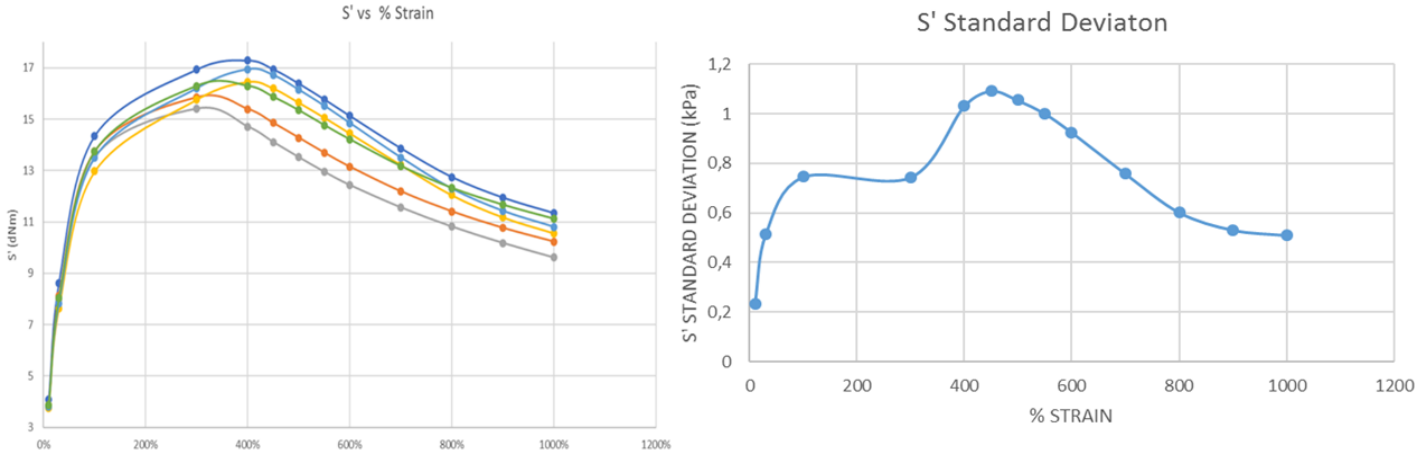


Figura 3.5: Studio della variabilità di S' sul compound preso in esame

[7] Jean L. Leblanc, University P. & M. Curie, Polymer Rheology and Processing, France

Il modulo viscoso (Loss factor) misurato dallo strumento fornisce una stima indicativa dell'energia assorbita dal materiale a seguito di una deformazione imposta.
A differenza della viscosità Mooney (Mm), che altro non è che una coppia resistente comprendente di entrambi i contributi della viscoelasticità, questo parametro è effettivamente rappresentativo della sola resistenza alla velocità di deformazione.
L'andamento del valore Mooney trova una forte similitudine con quello del G" solo quando il primo è applicato come confronto per dei materiali con caratteristiche somiglianti (o lo stesso materiale), motivo per cui è però ritenuto più che sufficiente per l'applicazione di controllo della conformità dei compound rispetto al loro master-batch.
Poter confrontare le due variabili in un design of experiment può fornire un'idea della natura di questa approssimazione.
Le YE misurate sul profilato coinvolgono le principali causali di scarto che possono essere associate ad un cattivo comportamento della gomma cruda.
La prima risposta individua la quantità grumi presenti nelle guarnizioni estruse con un singolo cassone di mescola (YE1 = lumps).

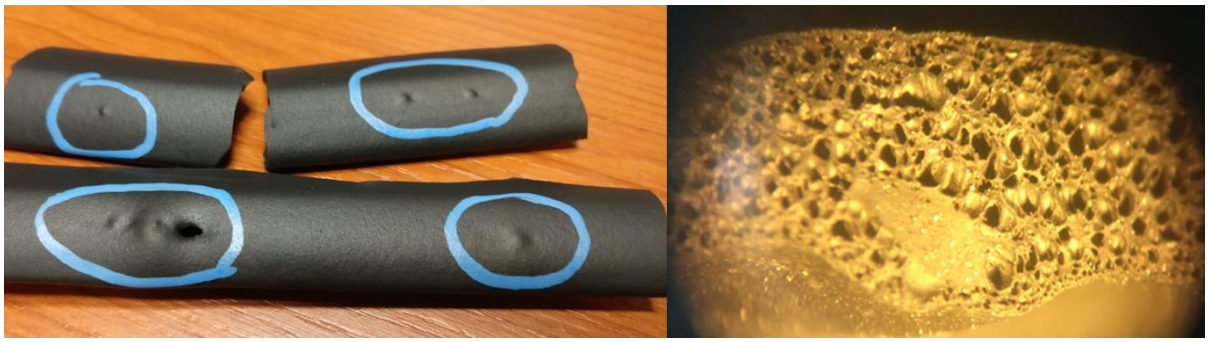


Figura 3.6: difetti estetici, grumi

Questo genere di difetto estetico si presenta usualmente sotto forma di bozzo lungo il bulbo dell'estruso; in altri casi, in cui è più marcato, possono apparire dei buchi nella sezione.
Le condizioni che possono causare la formazione di grumi sono molteplici, ma spesso dipendono da delle condizioni non ottimali della mescola, come una cattiva dispersione delle cariche o la presenza di punti di pre-vulcanizzato o più semplicemente un tempo di vulcanizzazione residuo eccessivamente basso (t5).
I difetti estetici vengono automaticamente individuati da uno strumento posto lungo la linea che effettua una scansione ottica della superficie ed isola i componenti fallati.

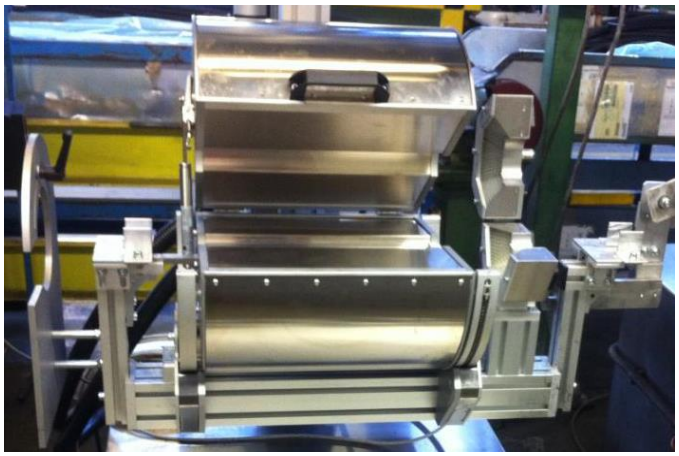


Figura 3.7: Strumento di scansione ottica automatica

Le ultime variabili dipendenti si riconducono alle quote della sezione; tramite l'utilizzo di un microscopio elettronico, sono state prelevate alcune informazioni sulle dimensioni del profilo, digitalizzate e successivamente monitorate.

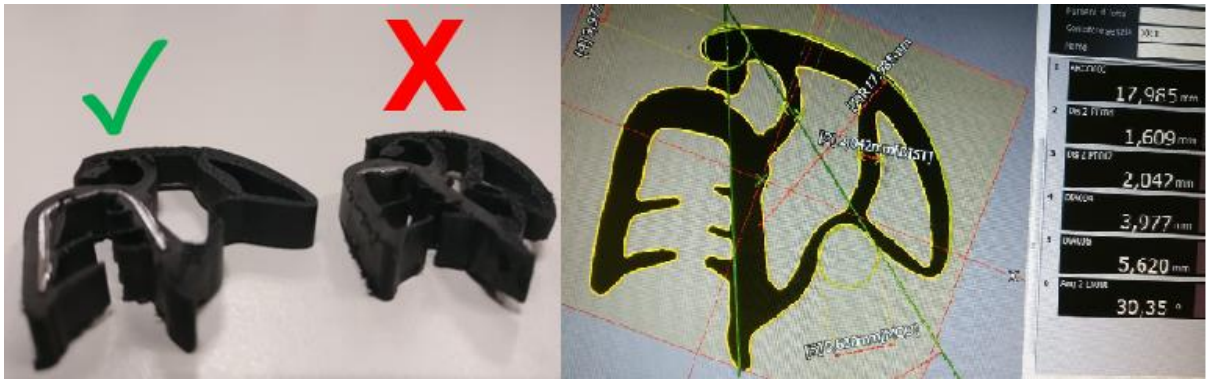


Figura 3.8 Parametri per lo studio della variazione di sezione

I tre parametri esaminati sono: la lunghezza dell'arcata maggiore del profilo (YE2 = arc length), lo spessore di una delle pareti in gomma sponge (YE3 = section thickness) ed infine l'angolo di apertura del bulbo (YE4 = Section Angle).

Struttura dell'esperimento

Una volta definite tutte le variabili dipendenti ed indipendenti dell'esperimento, il principale scopo in questo genere di attività è mettere a nudo le correlazioni all'interno del proprio processo, ossia ricercare una funzione che connetta gli input di processo agli output
Y = f (X1, X2, X3).
Bisogna stare attenti a trarre delle conclusioni poiché "Correlazione" non è sempre sinonimo di "Causa", due tipi di misure possono essere tra di esse correlate senza che una delle due sia effettivamente dovuta all'altra; può capitare, ad esempio, che entrambe siano sintomatiche di una causa terza comune.
L'effetto su una risposta può essere fornito da uno solo dei fattori o dall'interazione di più di essi.

A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Run	Response
+	+	+	+	+	+	+	1	y_1
+	+	−	+	−	−	−	2	y_2
+	−	+	−	+	−	−	3	y_3
+	−	−	−	−	+	+	4	y_4
−	+	+	−	−	+	−	5	y_5
−	+	−	−	+	−	+	6	y_6
−	−	+	+	−	−	+	7	y_7
−	−	−	+	+	+	−	8	y_8

Figura 3.9 Struttura di un disegno fattoriale completo a due livelli con tre variabili; Fonte: slide disegno sperimentale, Marini

Per questo motivo la tipologia di test in esame viene anche chiamata "disegno fattoriale completo a due livelli", poiché per arrivare ad una visione d'intero è necessario pilotare l'insieme completo di tutte le possibili combinazioni lineari dei livelli di fattori scelti[8].
Gli esperimenti da effettuare risultano essere in questo modo 2^k, dove k è il numero di input scelti (in questo caso tre).
Per poter ottenere tutti i valori delle incognite coinvolte in questo studio è stato necessario in primo luogo fare produrre le mescole secondo tutte le possibili configurazioni e successivamente monitorare il loro andamento in fase di estrusione.
È stato dato un ordine randomico alle prove effettuate per essere certi di non venire sviati da fenomeni tempo dipendenti.
I parametri di input non direttamente coinvolti dal DOE sono stati sempre monitorati e verificata la loro conformità rispetto alle specifiche interne aziendali.
Allo stesso tempo per non incorrere in sbagli dovuti a possibili errori di misurazione e fornire una base statistica più solida allo studio si è deciso di ripetere ogni "run" individuata per tre volte; di questo modo si accresce la popolazione statistica su cui fare affidamento.
Il complessivo dei test di mixing-estrusione eseguiti è quindi di ventiquattro elementi pianificati in un tempo di circa un mese e mezzo di lavoro; per avere un ulteriore aumento della quantità di dati è stato suddiviso ogni batch di compound in cinque parti a partire dall'inizio fino al fondo del cassone.
Su ognuna parte sono state effettuate le prove dinamo-meccaniche necessarie a determinare le YM del progetto.
La popolazione statistica risultante è di 120 individui, un numero abbastanza significativo per il genere di studio; in questo modo inoltre, per ognuna data combinazione dei fattori avremo ben quindici risultati diversi da confrontare, situazione che rende più complesso superare un test di regressione lineare ma che ci colloca in una posizione cautelativa.

Esaminiamo adesso in breve come il Design of experiment determini la presenza di legami tra gli input e gli output.
È possibile ricodificare i due differenti livelli dei fattori associando il segno meno alla quota minore della misura e il segno più alla quota maggiore; in questo modo si ricava una matrice di segni positivi e negativi (figura 3.9) in cui le colonne indicano i fattori (X1, X2, X3) e le loro combinazioni (X1X2, X1X3, X2X3, X1X2X3) e ogni riga rappresenta uno dei vari test.
La natura del segno delle variabili dipendenti è funzione della combinazione scelta per la prova, invece il simbolo matematico delle interazioni è calcolato moltiplicando i segni dei due singoli fattori; ad esempio se si volesse determinare il contributo di AB nella prima riga in figura, esso sarebbe positivo poiché sia il fattore A che il fattore B lo sono (+1 x +1), mentre invece assumerebbe un valore negativo nella terza riga (A = +1, B = -1).
Per determinare l'effetto che una colonna (fattore o combinazione di più fattori) ha su una risposta Y si utilizza la seguente equazione:

$$E^{Y}_{fattore} = \frac{\sum Y(fattore+) - \sum Y(fattore-)}{2^{k-1}}$$

L'effetto principale degli input è quindi calcolato come differenza della media dei valori di output a fattore positivo e la media di quelli a fattore negativo.

[8] Slide disegno sperimentale, Federico Marini

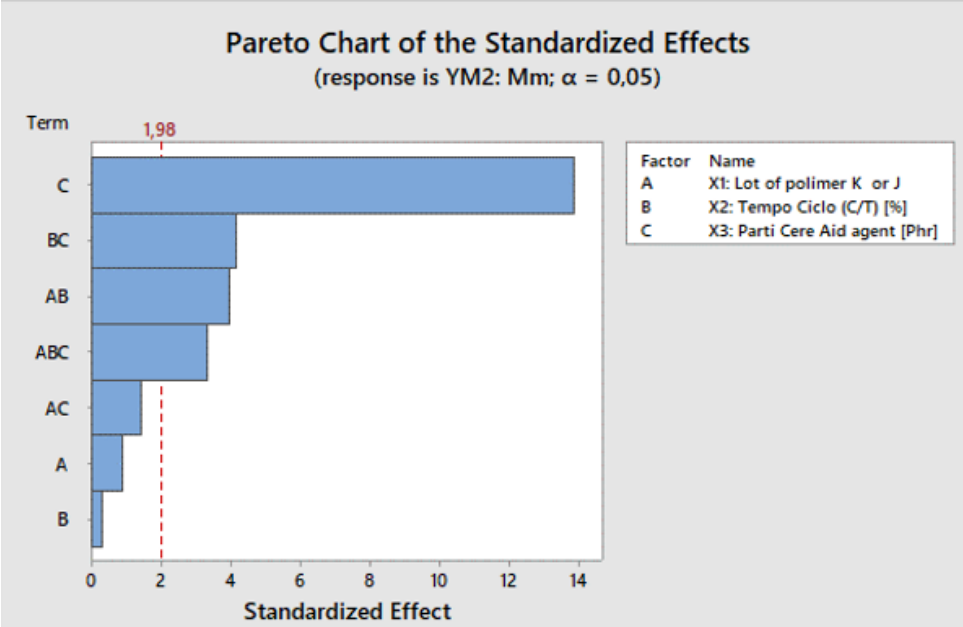


Figura 3.10 Confronto degli effetti standardizzati dei fattori.

Una volta calcolati gli effetti per tutti i casi esistenti è possibile confrontarli per individuare quale di essi sia maggiormente correlato al parametro qualitativo indagato (figura 3.10); ciò non è però ancore sufficiente ad assicurare che questa informazione sia statisticamente significativa.
Per esserne certi è necessario effettuare un T-test per valutare la deviazione standard associata alla stima degli effetti; ciò è automaticamente generato dalla funzione di analisi della varianza (ANOVA) del software, facilmente applicabile in questo contesto poiché presenti più misurazioni riferite allo stesso "episodio combinatorio".
Una volta determinata la deviazione standard sugli effetti essa è moltiplicata al t_{crit} calcolato per il livello di confidenza impostato (in questo caso 95%).
Graficamente ciò è rappresentato dalla linea rossa in figura, soglia oltre la quale il fattore in esame può considerarsi statisticamente influente.
Nell'esempio di figura 3.10 si può asserire che sia il fattore C che le combinazioni di BC, AB e ABC possono considerarsi correlati alla misura del processo indagata, ma allo stesso tempo è palese che il contributo del singolo valore C sia nettamente dominante sugli altri; invece quasi del tutto ininfluenti sono A e B.
Nonostante tutto è buona prassi, in seguito a questa analisi, studiare la regressione lineare tra le variabili dipendenti e indipendenti e la distribuzione normale dei residui.

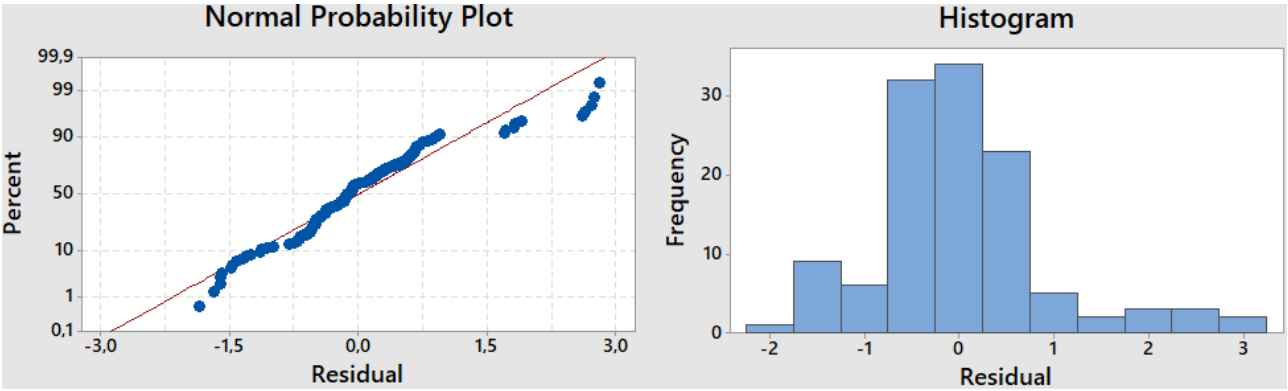


Figura 3.11 Regressione lineare e distribuzione normale dei residui dell'esempio di figura 3.10

RISULTATI E CONCLUSIONI

In questo capitolo sono trattati i vari report del Design of Experiment; per ognuno di essi si è stato ricercato un riscontro teorico che ne confermi la validità, importante per avere maggiore confidenza sulla conoscenza del processo stesso.
Parte più funzionale è invece quella dedicata all'ottimizzazione, dove, in seguito all'introduzione agli strumenti di analisi che il software Minitab fornisce alla propria utenza, si è scelto di presentare delle possibili soluzioni al lettore.
Lo scritto in questione si concluderà infine con la presentazione dell'attività di conferma per la verifica dei risultati ottenuti e con un breve accenno alle idee maggiormente applicabili per raggiungere il target di una migliore capability sulla qualità del prodotto.

4.1 RISULTATI DELL'ESPERIMENTO

I risultati di calcolo di un design of experiment si possono presentare esaustivamente sotto forma di tre grafici:

- Un Pareto che confronta gli effetti che le variabili di processo hanno sulla risposta in esame
- Un grafico dove si quantifica la variabilità causata da ogni fattore preso per singolo
- Un grafico dove si analizza l'influenza delle interazioni tra più fattori

La struttura del Pareto è stata precedentemente introdotta nello scorso capitolo; viene determinata una soglia limite oltre la quale è possibile accettare statisticamente una correlazione.
Le colonne poste in ordine decrescente possono quindi essere più o meno significative sulla misura in esame in base alla loro lunghezza.
Per avere una visione immediata di tutte le correlazioni presenti nello studio è stata costruita una tabella riepilogativa di tutti i grafici di Pareto.

		A	B	C	AB	AC	BC	ABC
S'	YM1	1	1	0	3	2	2	0
Mm	YM2	0	0	3	1	0	1	2
t5	YM3	0	0	2	2	0	3	1
Energy loss	YM4	0	2	3	2	2	1	0
Lumps	YE1	0	0	3	1	3	2	1
Arc length	YE2	0	0	3	1	1	0	1
Section thickness	YE3	3	3	1	1	0	2	0
Section Angle	YE4	0	3	0	1	0	0	1

Factor	Name
A	X1: Lot of Polymer K or J
B	X2: Cicle time [%]
C	X3: Aid agents [Phr]
3	STRONG INTERACTION
2	GOOD INTERACTION
1	SMALL INTERACTION
0	NO INTERACTION

Essa costituisce solo una soluzione grafica riepilogativa di tutti i casi riportati in seguito.
Nel grafico dei fattori individuali è molto importante tenere conto sia dell'inclinazione delle rette, significativa di un forte legame con la misura indagata, sia dei valori presenti in ordinata.
La variabile di una retta quasi orizzontale non presenterà nessun legame, viceversa un'inclinazione marcata potrebbe essere sintomatica di una forte correlazione: se e solo se una buona parte della variabilità dei campioni in esame è per lo più coperta (ordinate del grafico).
Per quanto riguarda le interazioni esse sono presenti quando le due curve tendono a non essere parallele.

YM1: Componente elastica della coppia resistente S'

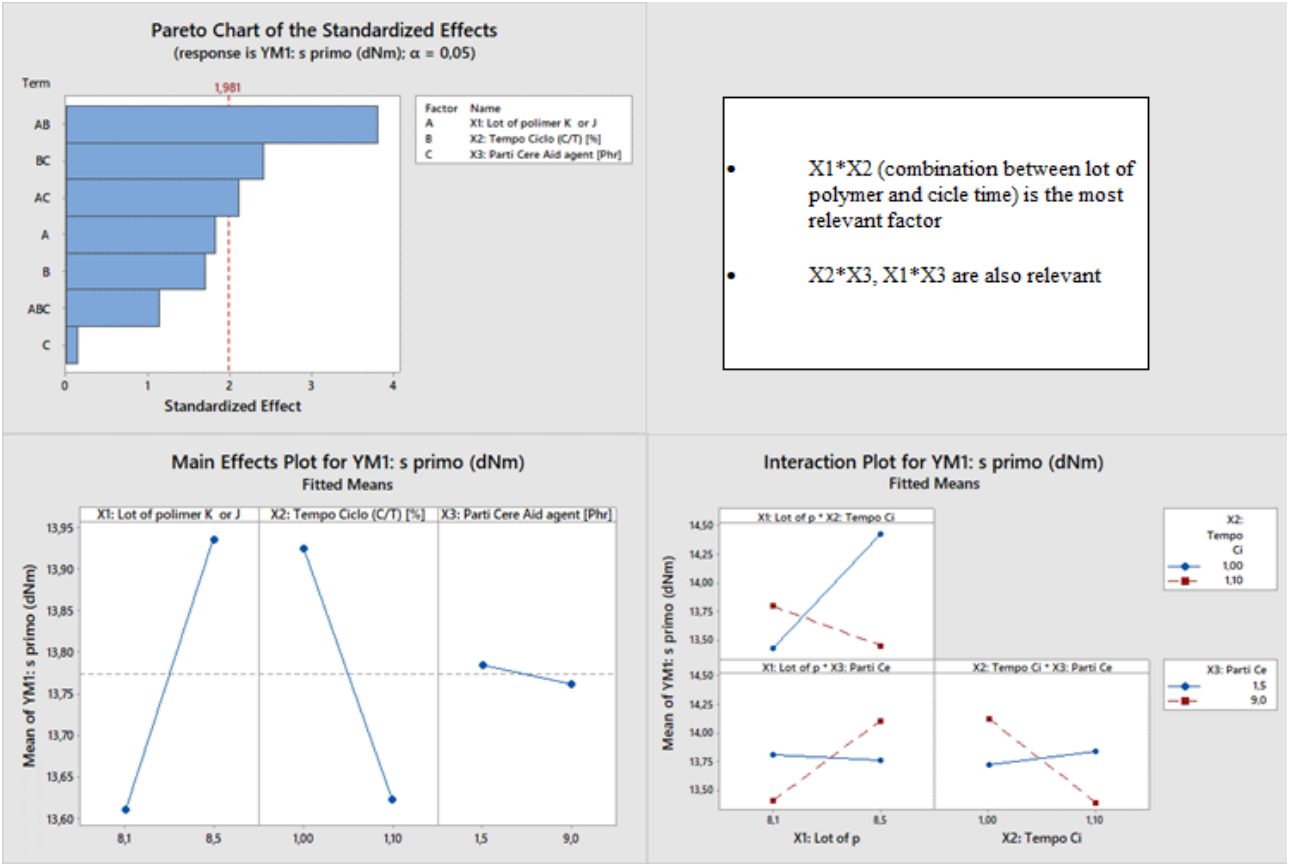


Figura 4.1 Risultati DOE: S'

Dal grafico di Pareto risulta evidente che il miglior modo per modificare l'elasticità della gomma allo stato crudo sia quello di intervenire simultaneamente sulla ramificazione del polimero e sul tempo di mescolamento.
Ragionando sui singoli effetti dei due fattori, essi hanno comunque un'influenza abbastanza rilevante, seppur minore, sulla resistenza meccanica della sostanza.
L'elasticità di un polimero EPDM è fortemente correlabile, a parità di percentuale di etilene, alla complessità della struttura macromolecolare.
Un maggiore tempo di lavorazione di un elastomero contribuisce invece al degrado meccanico e termico del materiale poiché processandolo si causa la rottura di alcune parti delle catene.
Parlando di mescole non basta però limitarsi a queste due considerazioni sul polimero; un altro elemento determinate per l'aumento del modulo elastico è infatti l'apporto delle cariche adsorbite.
Una giusta dispersione degli additivi all'interno della struttura polimerica porta maggiori benefici alle caratteristiche meccaniche della gomma.

Catene molecolari complesse comportano solitamente una densità minore del polimero dovuta ad un maggiore numero si spazi vuoti; questi spazi sono facilmente riempiti dagli agenti rinforzanti. Mescolando questa struttura districata per un tempo prolungato è però maggiormente probabile una sua rottura (con un conseguente abbassamento della resistenza meccanica); come si vede dal secondo contributo in termini di rilevanza, l'utilizzo di plastificanti può ridurre questo fenomeno.
Complessi meno districati invece se sottoposti a sforzi prolungati si comportano meglio e necessitano anzi di una migliore masticazione per incorporare gli additivi.
Le parti cere applicate al polimero meno ramificato non apportano nessun beneficio in termini di elasticità della mescola; questo è assolutamente normale poiché il loro utilizzo è principalmente legato alla caratteristica viscosa.

Confronto tra viscosità Mooney (YM2) e viscosità reale (YM4)

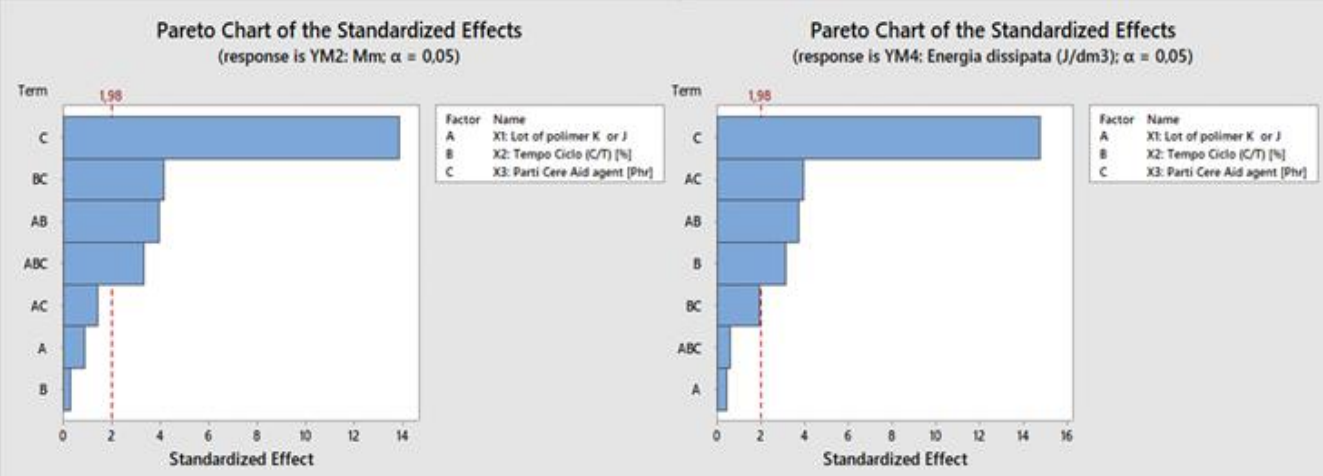


Figura 4.2 Viscosità Mooney (sinistra) vs Viscosità reale (destra)

La gomma, nella vulcanizzazione, passa da uno stato fluido molto viscoso (la mescola) ad essere un solido altamente elastico; ciò comporta che nel crudo i valori di tan delta siano elevati, ossia che nel suo comportamento viscoelastico prevalga la risposta fuori fase.
Ci si aspetta quindi che la componente elastica sia quasi trascurabile e non modifichi di molto l'andamento dell'Mm (Mooney) rispetto alla viscosità.
Confrontando i grafici sembra tangibile una forte similitudine tra le due variabili: gli adiuvanti di processo, il cui scopo è una riduzione sostanziale della viscosità, sono il fattore dominante in entrambi.
Si può confermare allora ciò che è stato asserito precedentemente: se si utilizzano campioni differenti della stessa tipologia di materiale il Mooney ha una approssimazione più che accettabile.
L'unica differenza tra i due tipi di misura si presenta nella valutazione della correlazione del tempo ciclo; il test Laos mostra come la durata della lavorazione possa ridurre la viscosità della sostanza, mentre il viscosimetro Mooney considera la variabile del tutto ininfluente.
Ciò probabilmente avviene per due motivi: la sensibilità minore dello strumento e la presenza del contributo elastico del materiale nell'unità Mooney, che, come abbiamo visto in precedenza, varia a sua volta nel tempo.
È doveroso sottolineare che un delta temporale della mescolazione pari al dieci per cento non causa una modifica così sostanziale alla lavorazione; in presenza di cambiamenti più marcati anche lo strumento classico percepirebbe una differenza.

YM3: Tempo di vulcanizzazione t5

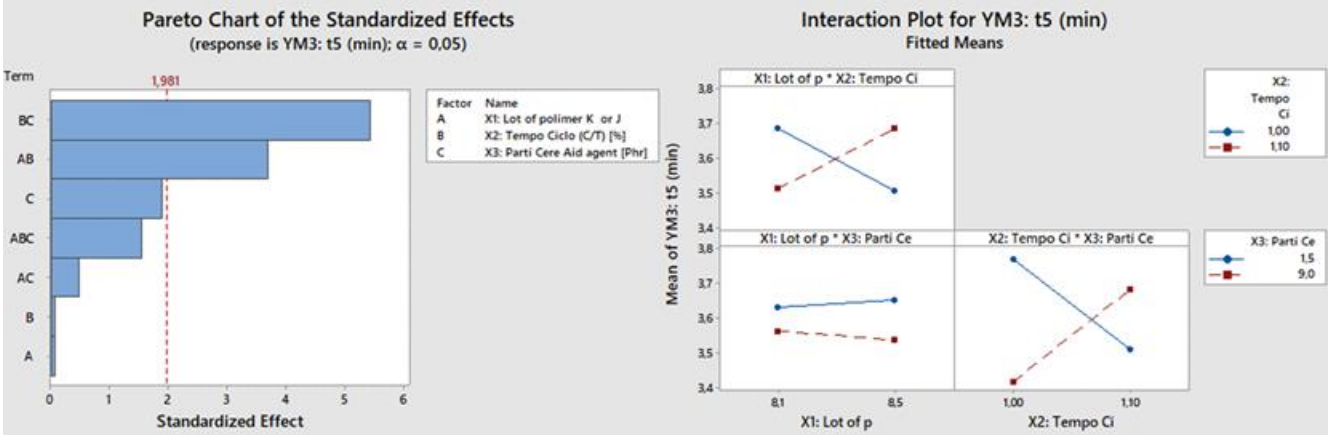


Figura 4.3 Risultati DOE: t5

La reazione di vulcanizzazione è una trasformazione irreversibile che richiede una determinata energia di attivazione.
L'equilibrio chimico porterebbe già a condizioni ambiente standard alla reticolazione ma con tempistiche piuttosto lunghe; per questo motivo si ricorre all'utilizzo di forni in linea di estrusione per accelerarne la cottura.
Una mescola quindi è fisiologicamente orientata verso questo cambiamento chimico/fisico e la l-entalpia di attivazione si riduce man mano che la sostanza accumula energia.
Considerando che nella fase di mescolamento i grandi attriti tra rotori e materie prime generano molto calore, si ricorre al t5 come un parametro indicatore del "tempo residuo" rimasto a quel compound.
Dall'analisi precedente dello scorso paragrafo è stato dimostrato come le parti cere siano un'importante causa nella modifica della viscosità, a sua volta principale responsabile delle forze di attrito.
Le forze d'attrito (e il calore che ne consegue) prolungate nel tempo producono un'energia termica che accelererà la mescola; questo fenomeno spiega l'elevata correlazione tra il t5 e interazione tra tempo ciclo e parti cere.
Questo è un possibile esempio in cui è un fattore terzo ad essere causa dell'incognita, ma allo stesso tempo questo viene influenzato dalle variabili misurate; si parla allora di correlazione indiretta.

YE: Grumi e sezioni

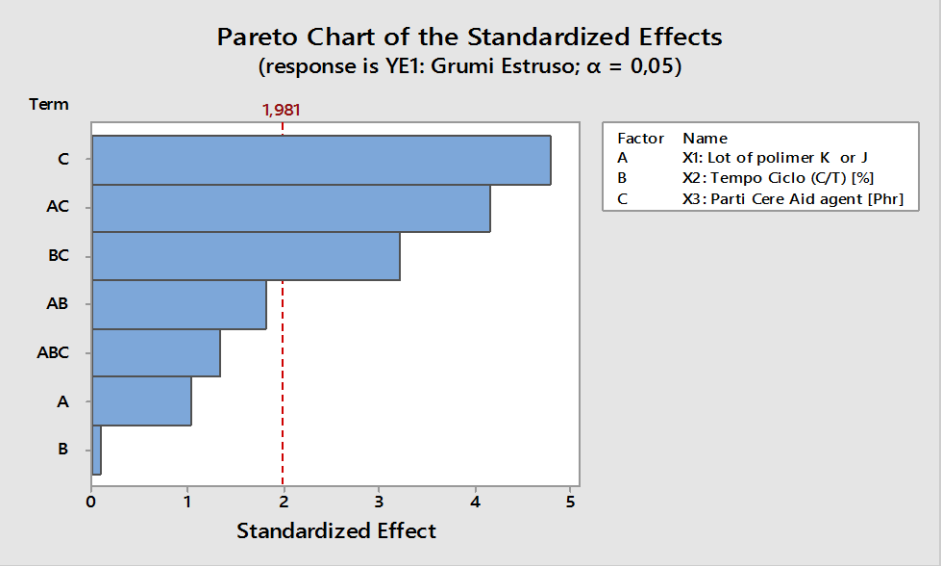


Figura 4.4 risultati DOE grumi

La formazione di grumi sul prodotto finito può avvenire per svariate ragioni; le principali cause spesso riscontrate sono però:

- un t5 estremamente basso (in gergo ci si riferisce ad una "mescola veloce");
- la presenza di punti all'interno del semilavorato in cui si ha una vulcanizzazione anticipata (punti di scottato);
- un cattivo flusso del materiale nella matrice, che può causare l'accumulo prolungato nel tempo della sostanza in alcune zone dell'elemento di estrusione.
  Questi accumuli rischiano di vulcanizzare e venire poi rilasciati all'improvviso.

In questo studio non è possibile apprezzare appieno la prima delle tre opzioni poiché tutti i lotti prodotti hanno un tempo di vulcanizzazione conforme ai limiti di specifica interni (t5 compreso); nonostante tutto, l'interazione tra tempo di mixing e i phr di cere, che come si è visto può essere riconducibile indirettamente alla velocità della mescola, risulta essere il terzo contributo.
Le rimanenti cause sono entrambe condizionate dalla processabilità del materiale e quindi anche dal quantitativo di plastificanti nella ricetta.

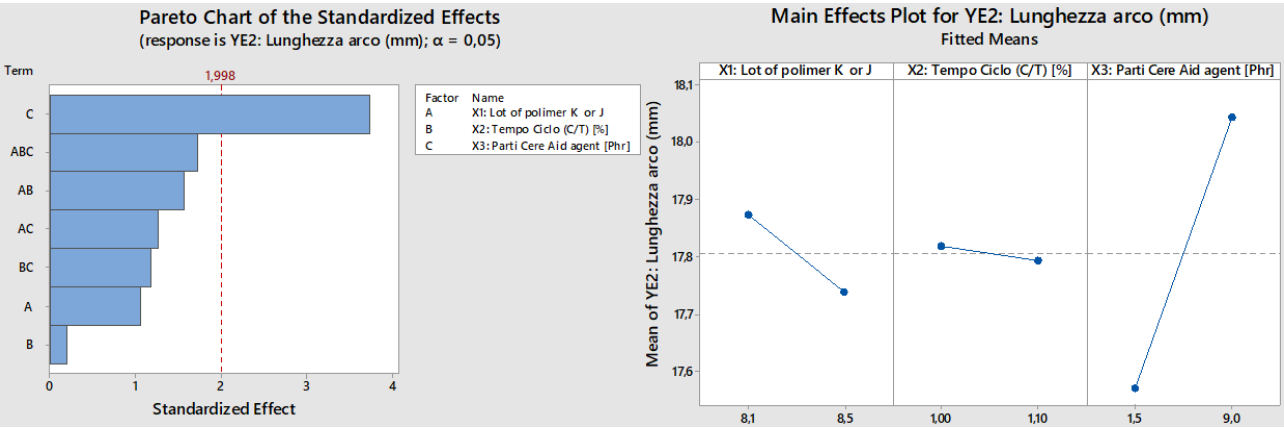


Figura 4.5 risultati DOE Sezione

Una modifica sul flusso del materiale porta però allo stesso tempo a delle differenze nella dimensione della sezione; essa aumenta in presenza di un fluido più scorrevole; questa condizione può essere ottima quando la catena polimerica
È necessario però comprendere allora entro quale limite sia possibile minimizzare il quantitativo di grumi senza però spingersi troppo vicini ai limiti delle quote del profilo.

4.2. ANALISI DEL SOFTWARE

I grafici di Pareto forniscono un valore aggiunto alla conoscenza del proprio processo, consentendo spesso di trovare dei legami inaspettati tra le variabili presenti e migliorando di conseguenza la comprensione delle dinamiche dei problemi, ma sono solo una delle possibili applicazioni del DOE.
In primo luogo, il software è in grado di costruirsi delle funzioni Y=f (X1, X2, X3) che approssimano l'andamento dell'output nelle tre (in questo caso) variabili.
In Minitab è inoltre presente una funzione di ottimizzazione in cui è possibile richiedere al programma di ricercare il migliore compromesso dei valori di input per raggiungere uno o più target di processo contemporaneamente.
Come già detto in precedenza, può capitare che due risposte della stessa lavorazione richiedano una soluzione antitetica o che l'ottimo di una incognita sia fisicamente irraggiungibile; in questo genere di situazioni viene applicato un metodo di scelta multicriterio.
Viene impostato un parametro di desiderabilità, $0 \leq d \leq 1$, in cui si valuta la percentuale con la quale gli output rispecchiano il target rispetto alla lunghezza di quell'asse del dominio sperimentale; successivamente è ricercato numericamente il punto di massimo di questo indicatore.
Nel caso in cui una delle risposte sia preferenziale alle altre è possibile richiedere una priorità sulla sua desiderabilità.
A titolo di esempio è stato richiesto al software quali fossero le condizioni ottimali per poter centrare i valori delle misurazioni di controllo qualità del viscosimetro Mooney all'interno dei limiti di specifica (figura 4.6).

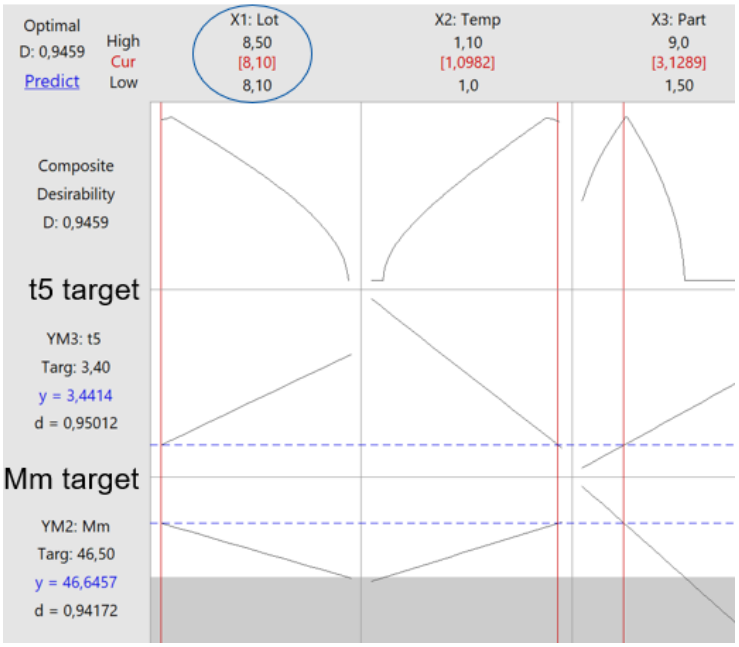


Figura 4.6 Funzione Predict Minitab (1)

In questo primo esempio viene consigliato di utilizzare un lotto di polimero poco ramificato (8,1) aumentando del dieci per cento il tempo della sua lavorazione ed infine inserendo a ricetta un quantitativo all'in circa pari al doppio di adiuvanti di processo normalmente previsti (3 phr); ciò è perfettamente in linea con quanto mostrato in precedenza: in presenza di catene poco diramate è necessario prolungare il mescolamento delle sostanze per una migliore omogeneizzazione.
Questa soluzione ideale non è però sempre applicabile: il grado di ramificazione del polimero infatti, pur essendo una variabile di processo, non è comunque frutto di una propria scelta o almeno non attualmente.
Esso deriva da una variabilità del processo del fornitore e in quanto tale viene subita dal proprio.
Si è deciso di conseguenza di riproporre alla funzione di ottimizzazione la stessa ricerca ma vincolando questa volta l'indice di Branching al valore di 8,5, che comporta una struttura molecolare già piuttosto complessa.
Lo scopo è quello di determinare il migliore compromesso anche in presenza di una materia prima che non rispecchia l'ottimo e verificare di conseguenza la possibilità di riadattare le sue condizioni di mescolamento.

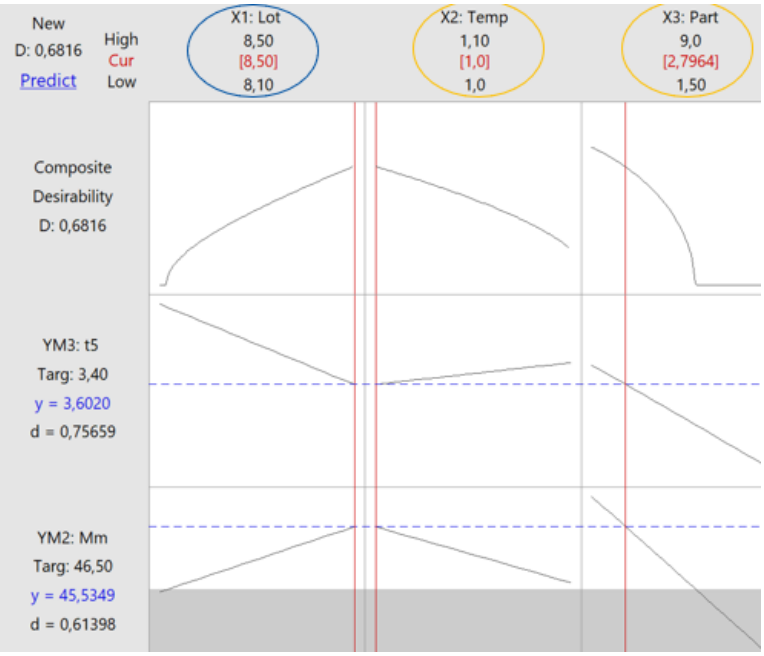


Figura 4.7 funzione Predict Minitab (2)

Il risultato implica ovviamente una minore desiderabilità che passa dal 94% al 68%; il cambiamento suggerito rispetto alla situazione precedente ricade principalmente sul tempo ciclo proposto che si riduce fino all'attuale standard produttivo.
Una terza elaborazione disponibile nel design of experiment fornisce invece una soluzione grafica dell'andamento delle funzioni y all'interno ed esterno del dominio sperimentale.
Questa possibilità viene ottenuta fissando il valore di tutti i fattori controllati ad eccezione di due (nel nostro caso si fisserà una sola variabile); con questi ultimi, viene poi costruito un grafico (Contour Plot) su un piano cartesiano i cui limiti sono rappresentati dai valori estremi dello studio e al cui interno sono disegnate delle curve di livello degli output analizzati (figura 4.8).
Nell'esempio in figura sono presenti sei aree di colori differenti che suggeriscono il probabile quantitativo di scarto in linea di estrusione dovuto alla presenza di grumi nel trafilato.

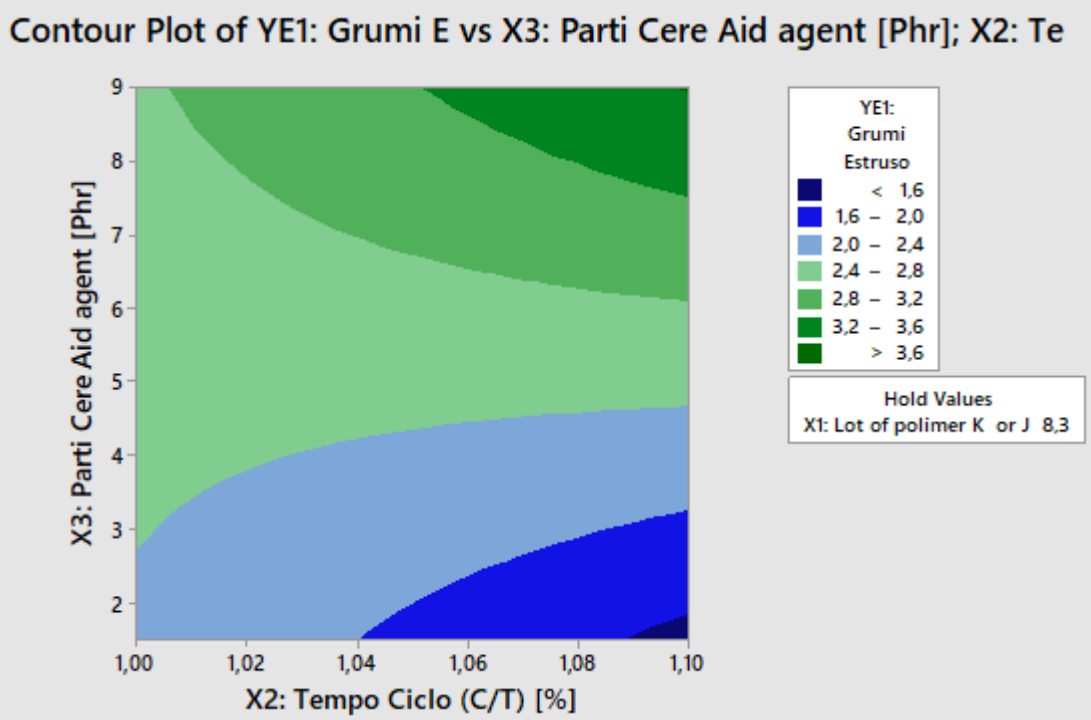


Figura 4.8 Contour plot per Grumi

Utilizzando in parallelo un numero sufficiente di questi grafici, ognuno per una diversa y di processo, è possibile avere in maniera rapida una soluzione visiva delle possibili alternative e decidere infine le impostazioni ritenute ottimali.

4.3 CONFIRMATION RUN

A seguito di un Design of Experiment è fondamentale accertarsi della validità delle sue conclusioni; ciò solitamente viene fatto riproponendo alla lavorazione dei casi ritenuti interessanti, in cui sono fissate le condizioni di ingresso e successivamente misurate quelle in uscita.
I risultati ottenuti vanno poi confrontati con le risposte predette dal foglio di calcolo costruito.
L'attività in questione viene anche chiamata "Confirmation Run" e rappresenta la conclusione dello studio sperimentale trattato in questo scritto; è importante infatti essere certi di poter replicare nella realtà i valori analitici ottenuti.
La prova è stata strutturata in questo modo:

1. sono stati individuati due cassoni di polimero
2. per ognuno di essi è stato misurato l'indice di Branching
3. su Minitab è stato costruito il Contour Plot delle risposte della fase di estrusione ad un LCB index fissato
4. in entrambe le casistiche sono state prodotte due mescole di prova contenenti una, le condizioni migliori ottenibili, il Good, l'altra, le condizioni peggiori, il BAD.
5. in linea di estrusione sono stati poi rilevati i valori reali degli output di processo, discriminando inoltre l'eventuale necessità da parte degli operatori di riadattare le condizioni dell'impianto al nuovo semilavorato

La scelta dei parametri da ottimizzare in questa analisi è ricaduta sul quantitativo di grumi e sulla lunghezza dell'arco principale della guarnizione; non si è ricorso ad una ottimizzazione delle variabili di controllo della fase di mixing poiché lo scopo principale dello studio è quello di poter beneficiare di una migliore gestione del processo ultimo, con la possibilità, anzi, di ridiscutere lo standard qualitativo della prima fase di lavorazione, se necessario.
Ovviamente nella "Good soluction" si è ricercata una riduzione sostanziale del quantitativo di difetti estetici, rappresentata nel grafico dall'area con il valore inferiore; situazione opposta per l'opzione peggiore.
Per quanto riguarda la lunghezza in esame invece si è riscontrato che per valori elevati è probabile la non conformità del prodotto finito.

LCB index 8,3

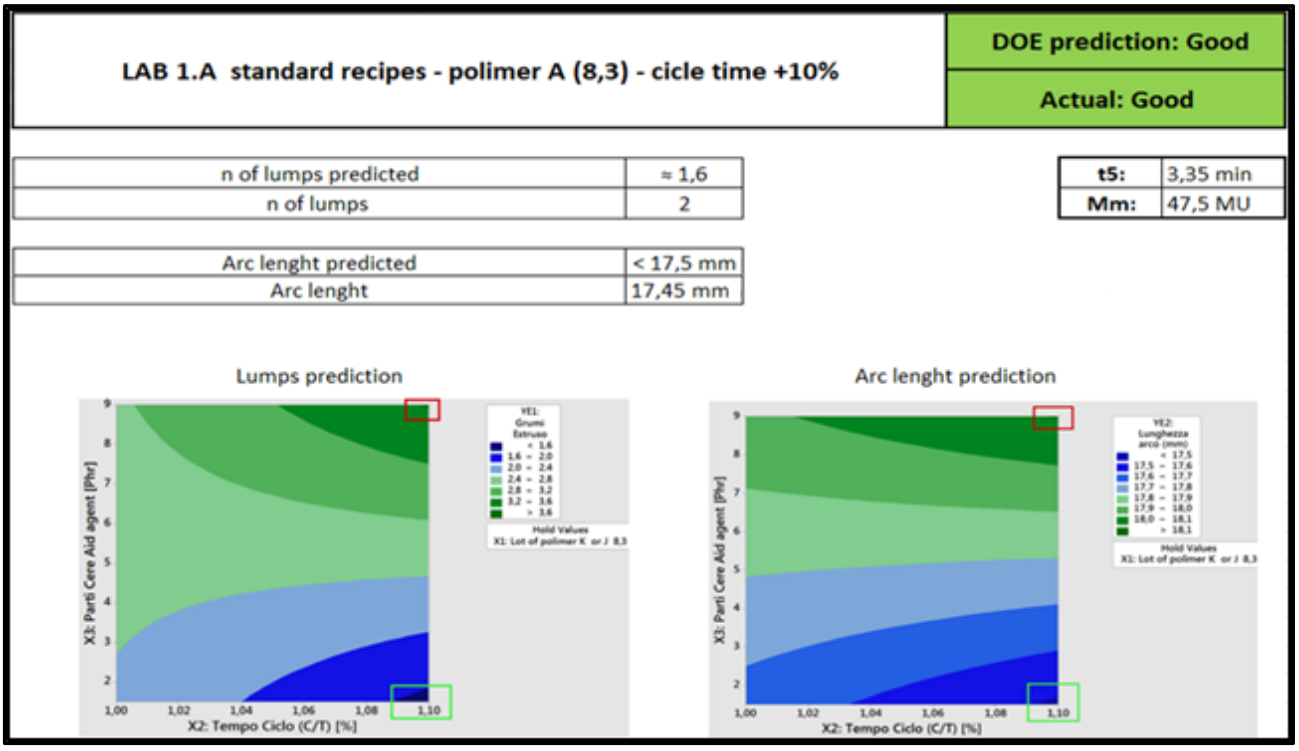


Figura 4.9 Confirmation Run LCB index 8,3: GOOD

Il primo lotto di polimero utilizzato presentava un grado di ramificazione abbastanza basso (LCB index = 8,3); in questo caso i due grafici di livello hanno un andamento molto simile e i valori predittivi, in positivo e negativo, per grumi e dimensioni del bulbo corrispondono.
Nella configurazione migliore è richiesto un aumento delle tempistiche di mixing senza apportare modifiche alla ricetta del compound; nella versione negativa è richiesto lo stesso cambiamento ma portando i phr di cere fino a 9.
Entrambe le mescole hanno rispettato i valori predetti dal design of experiments; la prima in particolare non ha necessitato di modifiche nei parametri di estrusione.
La seconda invece come era previsto ha presentato diverse difficoltà: si è ricorso a ben tre modifiche sostanziali nei parametri dell'impianto per riuscire a riadattare la sezione dell'estruso.

LAB 2.A 9 aids agents - polimer A (8,3) - cicle time +10%	Previsione: Bad / Actual: Bad

n of lumps predicted	> 3,6	t5:	3,45 min
n of lumps	4	Mm:	40,6 MU
Arc lenght predicted	< 17,5 mm		
Arc lenght	16,7 mm	cross section out of specification	
Arc lenght	18,1 mm	operator changes to reach cross section	
Arc lenght	17,0 mm	operator changes to reach cross section	
Arc lenght	17,6 mm		

Figura 4.10 Confirmation Run LCB index 8,3: BAD

LCB index 9

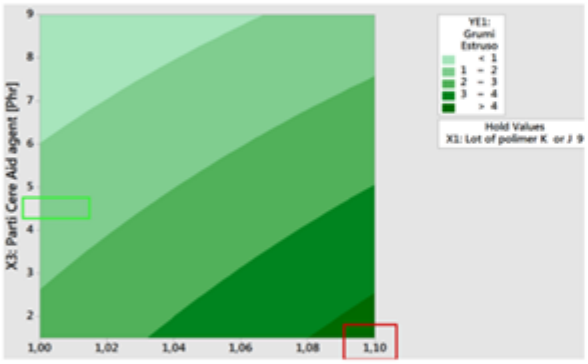
Caso forse più interessante è il secondo, in cui si è indagato sulla possibilità di ottenere dei buoni risultati anche al di fuori dei limiti del volume del dominio sperimentale; si è passati in questo caso ad EPDM molto ramificato (LCB index 9).

LAB 1.B standard recipes - polimer B (9) - cicle time +10%	DOE prediction: Bad / Actual: Bad

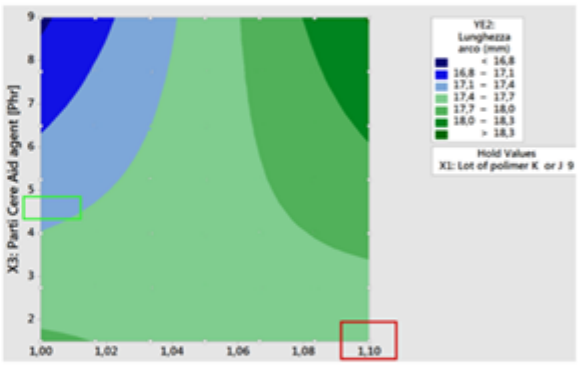
n of lumps predicted	> 4	t5:	4,03 min
n of lumps	0	Mm:	43,7 MU
Arc lenght predicted	17,4 - 17,7 mm		
Arc lenght	17,3 - 17,7 mm		

Cross section variation

Lumps prediction



Arc lenght prediction



LAB 3.B 4,5 Aids agents - polimer B (9) - standard cicle time	DOE prediction: Good / Actual: Good

n of lumps predicted	1 - 2	t5:	3,03 min
n of lumps	2	Mm:	45,9 MU
Arc lenght predicted	17,1 - 17,4 mm		
Arc lenght	17,6 mm	no cross section variation after compound changes	

Figura 4.11 Confirmation Run LCB index 9

Le proposte del Design of Experiments sono state alquanto singolari, la situazione peggiore è infatti determinata dalla ricetta classica della mescola a cui è stato allungato il tempo ciclo; è naturale allora essere un po' scettici sull'attendibilità degli esiti.
Durante la prova in estrusione questo compound ha generato fenomeni vistosi d'instabilità della sezione richiedendo dopo alcuni tentativi la sua rimozione dall'alimentazione; evidentemente la presenza di un materiale troppo ramificato può essere uno dei punti su cui ridiscutere il proprio standard di processo.
Il "Good case" è stato individuato tramite un compromesso tra il numero di grumi e la dimensione della sezione ricorrendo a tre volte il quantitativo di cere previste a ricetta; quest'ultimo esperimento, una volta inserito nella vite, ha consentito di riportare la sezione nelle condizioni di conformità che erano state perse a causa del "Bad".

4.4 POSSIBILI SVILUPPI

A seguito dello studio, si è in grado di affermare che una parte della variabilità sul prodotto finale può e deve essere limitata tramite ottimizzazione del semilavorato e del suo processo; per fare ciò è però necessario ricorrere a tecniche nuove di analisi e di misura.
In particolare, si è mostrato come lo strumento RPA abbia capacità ben superiori ai macchinari classici essendo in grado di discriminare le caratteristiche chimico-fisiche dei materiali elastomerici attraverso dei test reologici in condizioni di non linearità.
Il grado di ramificazione ad esempio è risultato un parametro fondamentale per qualità del proprio prodotto; sono state riscontrate diverse situazioni in cui a parità di tutte le altre condizioni esso fosse determinante nell'ottimo o pessimo risultato della mescola.
Da quanto è emerso dai risultati degli esperimenti sul polimero, quando poco ramificato, esso necessita di maggiore tempo di lavorazione per riuscire ad adsorbire tutti gli additivi ed omogeneizzare l'impasto; in questa condizione esso è già abbastanza facile da lavorare e aggiungere delle cere nella ricetta causerebbe piuttosto un eccessivo caricamento della mescola con il rischio di ottenere una cattiva dispersione.
Per indici di branching elevati la situazione è opposta: questi polimeri sono molto elastici e dotati di strutture complesse per cui accolgono più facilmente particelle estranee; inoltre, si prestano molto bene ad essere fluidificati così da non avere difficoltà nella masticazione e nello scorrimento in fase di estrusione.
Lavorarli per più tempo può però causare un degrado della loro struttura molecolare in maniera più evidente rispetto a catene lineari.
Tutto ciò sottolinea le debolezze di un processo che tratta indistintamente ogni lotto di elastomero ad ogni occasione; è necessario quindi proporre un riadattamento della fase di mixing in funzione della situazione.
Per fare ciò è sarebbe utile individuare la variabilità che la misura dell'LCB index può avere nell'intero processo produttivo del fornitore; successivamente suddividere la lavorazione del compound in alcune macro-ricette diversificate secondo i risultati analizzati nel DOE.
L'obiettivo diventa quindi quello di non rimanere più passivi alla variabile imposta da un fattore esterno ma rimodellare il proprio standard su di esso ed essere infine in grado di fornire all'estrusione una sostanza le cui caratteristiche siano sempre pressappoco identiche.

BIBLIOGRAFIA

Baccaredda Boy M., Materie plastiche ed elastomeri, Casa editrice ambrosiana, Milano (Italia), 1976

[2] Mark M. Green, Harold A. Wittcoff, *Organic Chemistry Principles and Industrial Practice*, Weinheim (Germania), Wiley, luglio 2003

[3] Douglas K. Louie, *Elastomers*, in *Handbook of sulphuric acid manufacturing*, Richmond Hill (Canada), DKL Engineering, Inc., 2005

[4] Levin, N. M.: Demands on Testing and Quality Technique in the 1990, Polymer Testing

[5] Burhin, H. G.: Improved Techniques for Charakterization of Polymer and Compounds before, during and after Cure, Kautschuk

[6] [7] Jean L. Leblanc, University P. & M. Curie, Polymer Rheology and Processing, France

[8] Slide disegno sperimentale, Federico Marini