POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Analisi di mescole elastomeriche per componenti con applicazioni in campo automotive



Relatore

firma del relatore prof. Alberto Frache

Candidato

firma del candidato Actis Comino Paola

Indice

INTR	RODUZIONE	3
1.	GLI ELASTOMERI	5
1.1.	CENNI STORICI	5
1.2.	LE PRINCIPALI PROPRIETÀ DEGLI ELASTOMERI	8
2.	CLASSIFICAZIONE e COMPOSIZIONE DEGLI ELASTOMERI	23
2.1.	CLASSIFICAZIONE	23
2.2.	LE MESCOLE	28
3.	TECNICHE DI LAVORAZIONE	37
<i>3.1</i> .	LAVORAZIONE DELLA MESCOLA	37
<i>3.2.</i>	LAVORAZIONE DELLA GOMMA – STAMPAGGIO AD INIEZIONE	40
<i>3.3</i> .	PROCESSI DI VULCANIZZAZIONE	41
3.3.1	VULCANIZZAZIONE TRAMITE ZOLFO	44
3.3.2	VULCANIZZAZIONE TRAMITE PEROSSIDO	46
3.3.3	METODI ALTERNATIVI DI VULCANIZZAZIONE	48
4.	PRESENTAZIONE COMPONENTI E MATERIALI UTILIZZATI	49
4.1	SARGOMMA	49
4.2	SIGEA	49
4.3	COMPONENTI DA ANALIZZARE	50
4.3.1	SOFFIETTO	50
4.3.2	CAPPUCCIO DIELETTRICO	53
4.3.3	GUARNIZIONE	55
4.3.4	I MATERIALI	57
5.1	PROVA DI VISCOSITÀ	61
5.2	CARATTERISTICHE DI VULCANIZZAZIONE	63
5.3	DENSITÀ	64
5.4	DUREZZA	65
5.5	CARICO A ROTTURA e ALLUNGAMENTO A ROTTURA	67
5.6	LACERAZIONE	70
5.7	COMPRESSION SET	71
5.8	RESISTENZA ALL'OZONO	74
5.9	INVECCHIAMENTO IN ARIA	76
5.10	PROVE DI COMBUSTIONE	77
5.11	PROVA DIELETTRICA	80
5.12	TGA	81
5.13	DSC	83
6.	ANALISI e DISCUSSIONE DATI - SOFFIETTO	85

6.1	RACCOLTA DATI	85
6.2	DISCUSSIONE DATI	96
6.3	CONCLUSIONI	100
7.	ANALISI e DISCUSSIONE DATI – CAPPUCCIO DIELETTRICO	103
7.1	RACCOLTA DATI	103
7.2	DISCUSSIONE DATI	105
7.3	CONCLUSIONI	106
8.	ANALISI e DISCUSSIONE DATI – GUARNIZIONE	107
8.1	RACCOLTA DATI	107
8.2	DISCUSSIONE DATI	113
8.3	CONCLUSIONI	116
BIBI	LIOGRAFIA E SITOGRAFIA	119

INTRODUZIONE

Il lavoro svolto come tesi di laurea magistrale e illustrato in questo trattato si basa sullo studio di componenti elastomerici applicati nel campo dell'automotive. I componenti selezionati sono stati forniti dalle due aziende che hanno collaborato alla realizzazione di questa tesi: Sargomma srl e Sigea spa. Nello specifico l'azienda Sargomma ha richiesto le analisi dei primi due componenti studiati, mentre Sigea ha richiesto le analisi sull'ultimo componente. Tutte le prove di laboratorio sono state eseguite nell'ufficio di controllo qualità di Sigea.

Il presente studio riporta quindi l'analisi e l'ottimizzazione delle mescole di tre componenti specifici con applicazione su automobili e mezzi a movimento terra. Si evidenzia lo stato dell'arte, tramite un controllo qualità, e si implementano le proprietà in funzione della richiesta di caratteristiche particolari. I tre diversi componenti presentano tutti una composizione elastomerica, ma richiedono caratteristiche diverse tra loro. Ovviamente, essendo tutti componenti destinati al campo dell'automotive, avranno alcune similitudini e le prove richieste per certificare la qualità dei componenti, saranno simili tra loro, ma andranno a trattare tre diversi aspetti: il comportamento alla fiamma, la dielettricità del materiale e l'incremento delle proprietà più importanti in funzione dell'applicazione. Questi componenti vengono prodotti tramite stampaggio ad iniezione utilizzando macchinari molto vecchi quindi è necessario una verifica e un confronto con il componente stampato così da determinare se le proprietà dopo la lavorazione rispettano quelle richieste dal capitolato. Il seguente trattato presenterà quindi le prove svolte e il confronto tra la mescola stampata in laboratorio e con il componente finale.

Nel primo capitolo verrà presentata la categoria di materiali trattati ovvero gli elastomeri con un breve cenno storico che presenterà la nascita di questa famiglia, verranno inoltre presentate le proprietà principali che i materiali hanno e grazie alle quali verranno distinte le varie tipologie di elastomeri che saranno presentati nel secondo capitolo. Dopo un breve riassunto delle categorie principali in cui possono essere suddivise le gomme ci si addentrerà sulla composizione finale dei componenti, andando ad analizzare gli "ingredienti" principali che vengono miscelati in funzione dell'applicazione richiesta. Nel terzo capitolo saranno presentati i principali metodi sia di lavorazione della mescola, ovvero dell'elastomero nella sua forma grezza mescolato con gli additivi necessari, sia del processo di formatura del componente finale, con particolare attenzione alla fase più importante di produzione ovvero lo step di vulcanizzazione. Nel quarto capitolo verranno quindi presentati le classi di elastomeri su cui si sono svolte le analisi, cioè i materiali che compongono gli oggetti analizzati determinati tramite lo studio dei capitolati riportati dai clienti. Nel quinto capitolo verranno presentate le analisi e i metodi di misura adottati. Seguiranno quindi tre capitoli di risultati e discussione dedicati ai tre componenti analizzati.

1. GLI ELASTOMERI

Con il termine elastomeri (gomma naturale o sintetica) si indica quella classe di macromolecole appartenente alla famiglia dei polimeri, che mostra caratteristiche di elasticità elevate [1]. Sono materiali che presentano una evidente deformazione se sottoposti a sforzi relativamente piccoli, ma che sono in grado di recuperare rapidamente lo stato iniziale (forma e dimensioni) appena lo sforzo imposto viene rimosso. Sono, inoltre, in grado di dissipare energia grazie alla loro natura viscoelastica. Per ottenere queste proprietà specifiche è necessario che il polimero venga sottoposto a un processo di reticolazione chiamato vulcanizzazione. Tramite questo processo si creano dei legami chimici tra le macromolecole e si genera la struttura tridimensionale tipica degli elastomeri riportata in fig. 1.1. I punti di unione che si generano andranno ad ostacolare lo scorrimento viscoso sotto carico e di conseguenza anche la capacità del componente di tornare ad una conformazione casuale.

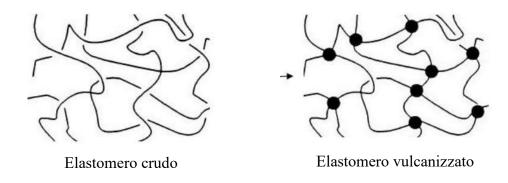


Fig. 1.1 elastomeri prima e dopo vulcanizzazione [2]

Come anticipato dalla fig. 1.1, la struttura chimica dei polimeri è caratterizzata da lunghe catene composte da un'unità ripetitiva chiamata monomero che, tramite reazioni di polimerizzazione, reagisce creando la struttura base del polimero. Nel caso degli elastomeri la struttura che si crea sarà completamente o prevalentemente amorfa cioè le molecole avranno una conformazione a gomitolo statistico e saranno caratterizzate da sufficiente flessibilità e libera rotazione.

1.1.CENNI STORICI

Prima di descrivere nel dettaglio le caratteristiche di questa classe di materiali, si vuole svolgere un breve cenno storico sull'introduzione della gomma nei processi produttivi. La gomma, infatti, presenta origini molto antiche. Bisogna risalire alla scoperta dell'America per osservare il primo contatto europeo con questo materiale, ma si può affermare con certezza che la gomma fosse nota agli indigeni d'America già in epoca pre-colombiana. Il primo tipo di gomma ad essere utilizzato fu il lattice estratto dai vasi lactiferi della corteccia di una pianta tipica della zona amazzonica del Brasile chiamata Hevea Brasiliensis (fig. 1.1.1). Questo lattice prese il nome di "caoutchouc" che letteralmente significa "legno piangente" e da cui deriva il nome di Caucciù utilizzato tutt'oggi. [1]



Fig. 1.1.1 hevea Brasiliensis [3]

L'impiego principale era rappresentato dalla produzione di torce e recipienti, ma gli utilizzi che comprendere agli europei la preziosa scoperta furono l'impiego impermeabilizzante di indumenti e recipienti per i liquidi e la possibilità di plasmare articoli elastici. Il problema principale per gli europei era però il trasporto del materiale dal nuovo continente al vecchio continente. Infatti, la gomma non poteva essere spedita in Europa in forma liquida, ma se veniva fatta seccare perdeva le sue proprietà risultando troppo densa e dura per essere lavorata. Solo grazie alla scoperta della solubilità della gomma in trementina nel 1783, si iniziò ad avere un vero e proprio commercio di componenti elastomerici. Purtroppo però essi continuavano a presentare dei difetti: tutti gli oggetti prodotti erano appiccicosi a temperatura ambiente, ma diventavano rigidi e fragili se venivano utilizzati a temperature superiori. Questi inconvenienti non fecero diminuire l'interesse per la gomma e la fonte primaria, ovvero gli alberi presenti in Brasile, non furono più sufficienti a soddisfare le richieste. Hancock pensò quindi di riciclare i componenti in gomma e ideò un macchinario chiamato "masticator" in grado di riottenere la gomma da vecchi impermeabili rotti e altri componenti.

I problemi di "appiccicosità" e resistenza alle alte temperature vennero risolti invece solo nell'inverno del 1839 quando Goodyear, padre della vulcanizzazione, scoprì per caso che utilizzando zolfo come additivo e fornendo calore al composto si riusciva ad ottenere un materiale con viscosità molto più elevata e perfettamente elastico. Dopo questa importante scoperta seguirono l'invenzione del pneumatico e l'introduzione di diversi componenti in gomma, ma fu proprio a causa della scoperta di Goodyear che la richiesta di gomma aumentò esponenzialmente così da arrivare a non avere più sufficienti scorte di gomma per soddisfarla. Neanche utilizzando il metodo di riciclo introdotto con il masticator a causa della sua inadeguatezza al trattamento della gomma vulcanizzata. Iniziò quindi un lungo periodo di studi per cercare da un lato di creare piantagioni di alberi della gomma, portando ad estendere le aree coltivabili anche in Panama, Costarica e Filippine e dall'altro di sviluppare un metodo di sintesi per creare una gomma sintetica.

Il primo passo verso la definizione di una gomma sintetica è da associare a Charles Hanson Greville Williams che nel 1860, dopo aver suddiviso la gomma in diverse frazioni, selezionò quella basso bollente e da essa ottenne un prodotto puro a cui diede il nome di *isoprene*, figura 1.1.2.

Figura 1.1.2 Isoprene

Successivamente nel 1882 Tilden riuscì a distillare isoprene partendo da trementina, ma i prodotti ottenuti presentavano comunque proprietà inferiori alla gomma naturale, solo grazie ad una dimenticanza di questo scienziato si scoprì che lasciando l'isoprene sintetizzato dentro a dei barattoli per due anni si poteva ottenere la gomma d'india, ovvero lo stesso materiale estratto dalle piante. Purtroppo però, dopo l'entusiasmo della scoperta, Tilden non riuscì ad ottenere lo stesso risultato riducendo i tempi.

Saranno gli scienziati tedeschi a definire prima la composizione della gomma naturale, affermando la presenza di atomi di idrogeno e carbonio con formula empirica C_5H_8 , e successivamente con l'avvento della prima guerra mondiale e l'esclusione della Germania da qualunque approvvigionamento di gomma da parte dell'Inghilterra, a testare un vecchio progetto basato sulla costruzione di un piccolo impianto pilota che permetteva di produrre 2,3 dimetil butadiene o metil-isoprene (Figura 1.1.3). Ma a causa della scarsità delle materie prime necessarie, alluminio e acetone, impiegati in altri ambiti, dovettero continuare gli studi fino ad arrivare a utilizzare calce e carbone.

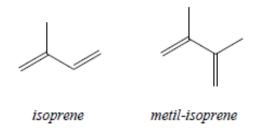


Figura 1.1.3 2,3 dimetil butadiene o metil-isoprene

Grazie a questa tecnica la Germania diventò autonoma e iniziò a produrre una vasta gamma di materiali in gomma. Al termine della guerra mondiale, la teoria macromolecolare prese sempre più piede grazie al chimico Wallace Carothers che testò una serie di reazioni che portarono ad affermare come i polimeri naturali quali amido, cellulosa, proteine e gomma erano effettivamente macromolecole. Purtroppo queste ricerche non portarono a definire la macromolecola costituente la gomma, ma Carothers continuò ad insistere sulla sintesi basata sull'acetilene. Solo grazie all'incontro con Padre Newman che basava i suoi studi sulle reazioni tra acetilene e tricloruro di arsenico in presenza di cloruro di alluminio, si poté arrivare alla sintesi di uno dei migliori polimeri ad oggi esistenti: il Cloro-isoprene commercialmente chiamato Neoprene fig.1.1.4. Venne inizialmente utilizzato nel campo dei pneumatici e per le suole delle scarpe.

Figura 1.1.4 il Cloro-isoprene

In Germania invece vennero abbandonati gli studi sulla gomma metile e nel 1933 grazie agli studi di Walter Bock e Eduard Tschunkur si arrivò a ottenere il primo copolimero della storia: infatti per abbassare il costo di produzione sostituirono il 25% di butadiene con lo stirene e ottennero una gomma che chiamarono Buna-S che presentava proprietà paragonabili alla gomma naturale, sia come resistenza che come durata (Fig.1.1.5). Si deve aspettare solo l'anno successivo perché Tschunkur ottenga un ulteriore successo grazie alla collaborazione con Erich Konrad. Il loro lavoro portò all'introduzione del Buna-N, sostituendo lo stirene con l'acrilonitrile (Fig.1.1.5), che presentava resistenza a solventi e olii notevolmente superiore, ma anche un costo 10 volte maggiore della gomma naturale.

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c$$

Figura 1.1.5 Acrilonitrile

Le scoperte in campo polimerico proseguirono negli anni a seguire tramite l'introduzione di metodi di sinterizzazione più ottimali e la produzione di nuovi tipologie di gomme come la "gomma fredda" polimerizzata a basse temperature, la gomma "oil-extended" per una miglior lavorazione o la gomma "artica" in grado di resistere a basse temperature. [3][4]

1.2.LE PRINCIPALI PROPRIETÀ DEGLI ELASTOMERI

Le caratteristiche specifiche di questi materiali ne permettono l'impiego in diversi ambiti produttivi. Nella tabella 1.2.1 vi è un primo confronto tra gli elastomeri e alcuni dei principali materiali ingegneristici come materiali metallici (leghe di alluminio, titanio o acciai) e altri materiali plastici come il nylon. Dal confronto risulta chiaro come questa famiglia presenti un allungamento a rottura nettamente superiore rispetto alle altre classi e per questo è essenziale illustrare per primo l'elevata elasticità caratteristica della categoria soffermandosi sulle proprietà meccaniche e in particolar modo sulla struttura chimica che conferisce questa proprietà ai componenti.

Tabella 1.2.1 confronto delle principali proprietà delle classi di materiali [5]

Materiale	Modulo elastico [GPa]	Modulo di Poisson	Carico a rottura [MPa]	Allungamento a rottura [%]	Conducibilità termica [W/mK]
Elastomeri	0,0007- 0,0004	0,47-0,5	7 – 20	100 - 800	0,13-0,16
Leghe di alluminio	70 - 79	0,33	100 – 550	1- 45	177 – 237
Acciai ad alta resistenza	190 – 210	0,27 - 0,3	550 – 1200	5 – 25	35 – 60
Leghe di titanio	100 - 120	0,33	900 – 1200	10	7 – 7,5
Nylon, plastica	2,1-3,4	0,4	40 - 80	20 – 100	0,3

La struttura chimica degli elastomeri, come detto precedentemente, è caratterizzata da lunghe molecole in catena dette macromolecole, che permettono al polimero di assumere diverse conformazioni in funzione dei monomeri principali. Gli elastomeri sono tali quando presentano un basso grado di cristallinità e la conformazione che assumono in assenza di sollecitazioni esterne assomiglia a un gomitolo statistico notevolmente deformabile tramite forze di bassa entità. Questa configurazione è data dalla presenza di moti browniani applicati ai segmenti di catena, che permettono di creare la struttura con massima entropia possibile. Oltre alle peculiarità illustrate è necessario che tra i segmenti siano presenti forze di adesione non eccessivamente elevate e questo si riflette automaticamente sulla necessità di avere una temperatura di transizione vetrosa sufficientemente bassa, tipicamente inferiore ai -40°C, ma contemporaneamente devono essere presenti punti di giunzione generati tramite il processo di vulcanizzazione che impediscano lo scorrimento viscoso dei segmenti ma non limitino l'assunzione di conformazioni casuali. Solo se vengono soddisfatte tutte le caratteristiche illustrate si avranno le proprietà migliori possibili. Un esempio evidente è dato dalla gomma non vulcanizzata detta "cruda" che non presenta l'elevata estendibilità tipica degli elastomeri. [5][7]

PROPRIETA' MECCANICHE

Per descrivere l'*elasticità* del materiale è possibile andare a confrontare il comportamento delle macromolecole quando queste vengono sollecitate da uno sforzo a trazione, confrontando il caso di un elastomero vulcanizzato con quello di un polimero termoplastico. Partendo da un componente a riposo è possibile osservare la conformazione casuale dei termoplastici e a gomitolo statistico delle gomme (fig. 1.2.1.a, 1.2.1e). Se ad essi viene applicato un carico unidirezionale si verificano comportamenti differenti: nel termoplastico le macromolecole si srotolano e si orientano direzionalmente al senso di stiro, questo causa una diminuzione dell'entropia del sistema dovuta a una limitazione delle possibili configurazioni (fig. 1.2.1b). Il sistema evolve nel tempo anche senza rimuovere la forza applicata perché, non essendo presenti dei punti di giunzione, i tratti di catena slittano gli uni rispetto agli altri e i moti browniani ripristinano la conformazione di partenza con minor entropia possibile (fig. 1.2.1c). Il componente che ne risulta presenta una deformazione macroscopica esterna, ma con una struttura interna che ha riacquisito la forma iniziale. Questa conformazione rimarrà tale anche

quando verrà tolta la forza applicata perché, durante lo scorrimento viscoso delle macromolecole che ha portato al ripristino della struttura interna iniziale, è stata dissipata tutta l'energia fornita al sistema dalla deformazione (fig. 1.2.1d). Differentemente, negli elastomeri, dopo l'applicazione dello sforzo unidirezionale, le catene assumono comunque una conformazione casuale andando sì ad orientarsi nella direzione di stiro (fig. 1.2.1f), con conseguente riduzione del termine entropico, ma grazie alla presenza dei punti di giunzione tra le catene, lo scorrimento viscoso sotto carico è impedito e si mantiene un ΔS costante per tutto il periodo di sollecitazione (fig. 1.2.1g). Proprio grazie a questa impossibilità di rilassamento dovuta ai legami chimici, solo quando lo sforzo elongazionale verrà rimosso, il sistema riacquisterà lo stato iniziale sia a livello strutturale microscopico che macroscopicamente (fig1.2.1h).

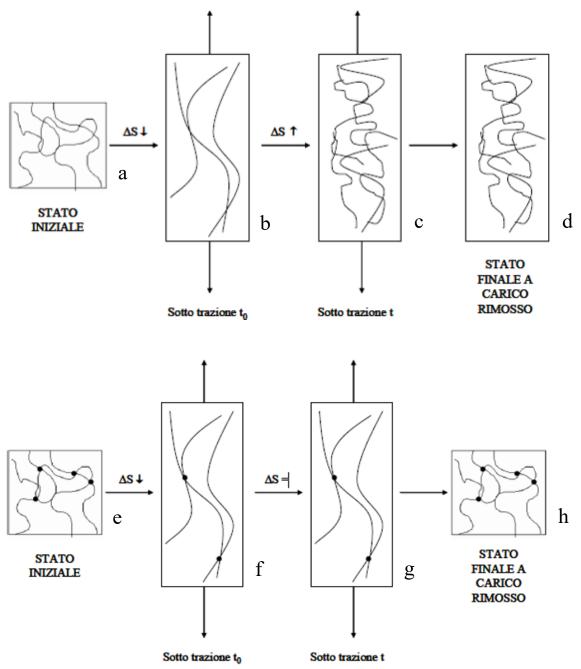


Figura 1.2.1 Confronto tra elastomero e termoplastico sotto sforzo unidirezionale [7]

È bene ricordare che questo tipo di comportamento elastomerico è osservabile solo dopo il trattamento di vulcanizzazione della gomma, infatti una mescola cruda è caratterizzata da un comportamento principalmente viscoso e non presenta la componente elastica come per i vulcanizzati. Inoltre le condizioni ambientali in cui si trova l'oggetto in esame influenzano notevolmente questa proprietà perché gli elastomeri sono particolarmente sensibili alla temperatura.

Il comportamento meccanico della gomma è quindi caratterizzato da un grafico sforzodeformazione come rappresentato in figura 1.2.2. In esso si nota come, applicando uno sforzo, la deformazione che si genera inizialmente aumenterà a causa delle possibili conformazioni accessibili, ma continuando ad incrementare lo sforzo la deformazione imposta sarà sempre più limitata a causa dell'estensione massima che viene raggiunta delle catene presenti. Se confrontata con quella del grafico di un elastomero non vulcanizzato si osserva come questa variazione ad alti stress non sia visibile.

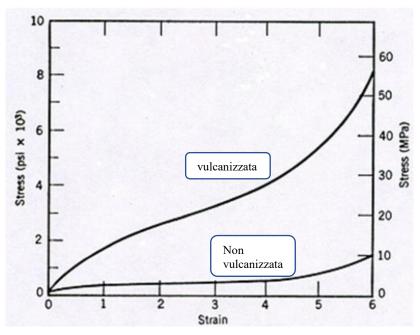


Figura 1.2.2 Grafico sforzo-deformazione [8]

PROPRIETA' DINAMO-MECCANICHE

Per approfondire il comportamento elastico degli elastomeri ci si deve addentrare nello studio della reologia ovvero la scienza che studia la deformazione e lo scorrimento della materia. Nel caso di polimeri amorfi come gli elastomeri, il comportamento che si osserva è intermedio tra viscoso e elastico. Tramite un'analisi reologica è possibile notare come vi siano tempi di rilassamento notevolmente più lunghi rispetto alle materie plastiche e per questo è più adeguato parlare di *viscoelasticità* piuttosto che di elasticità. La viscosità di un elastomero è influenzata da diversi fattori: se si considera la presenza di cariche in quantità superiore ad una certa percentuale, inevitabile nelle mescole elastomeriche, si avrà un notevole aumento della viscosità durante lo scorrimento. Al contempo anche la temperatura porta a una variazione notevole della viscosità, infatti se si lavora a temperature inferiori alla Tg, ovvero quando la viscosità è elevata, il comportamento principale sarà quello del solido elastico, mentre ad alte temperature, ovvero quando la viscosità è bassa, il comportamento sarà più simile a quello di un fluido viscoso. [8]

È possibile descrivere la viscoelasticità tramite due modelli e suddividerla in viscosità + elasticità: per descrivere un solido elastico lineare ideale è possibile utilizzare la legge di Hooke (Eq. 1.2.1) in cui si nota come vi sia una proporzionalità diretta tra lo stress e la deformazione.

$$\sigma = E\varepsilon \tag{1.2.1}$$

Può essere rappresentata da un sistema composto da una molla (fig. 1.2.3a).

Per descrivere un liquido viscoso ideale è possibile invece seguire la legge di Newton (Eq 1.2.2) in cui lo stress è proporzionale alla velocità con cui cambia la deformazione nel tempo:

$$\sigma = \eta_e(\frac{d\varepsilon}{dt}) \tag{1.2.2}$$

Può essere rappresentato da un sistema meccanico "dashpot" ovvero uno smorzatore a olio illustrato in figura 1.2.3b.

Nelle eq 1.2.1 e 1.2.2 sono presenti il modulo elastico (E) e il coefficiente di viscosità newtoniana elongazionale (η_e).

MODELLO		RAPPRESENTAZIONE
Hooke (elastic)	a	
Newton (viscous)	b	

Figura 1.2.3 modelli grafici rappresentanti l'equazione di Hooke e di Newton [9]

Nel caso di sollecitazioni diverse come scorrimento a taglio τ e deformazioni tangenziali γ le costanti presenti nelle equazioni sopra illustrate vengono sostituite con i coefficienti G (Modulo elastico di taglio) e con η (coefficiente di viscosità a scorrimento) ed è possibile relazionare i rispettivi coefficienti se si considera un fluido incomprimibile o un solido elastico incomprimibile. In entrambi i casi i coefficienti a trazione varranno 3 volte i coefficienti a taglio (eq 1.2.3, eq 1.2.4)

$$E = 3G \tag{1.2.3}$$

$$\eta_e = 3\eta \tag{1.2.4}$$

I materiali viscoelastici non possono essere rappresentati da due modelli separati ma combinano gli effetti elastici e viscosi ed è possibile modellizzarli combinando componenti elastici e viscosi in serie o in parallelo: le disposizioni più comuni riscontrabili sono quelle di Maxwell e di Voigt (fig. 1.2.4)

Il modello di Voigt presenta una molla e un pistone in parallelo quindi quando si applica uno sforzo σ lo sforzo viene suddiviso tra i due componenti fino a quando la molla non raggiunge la massima estensione, logicamente durante la rimozione dello sforzo sarà il pistone a controllare il recupero senza una retrazione istantanea. Il suo comportamento può essere descritto dalla relazione (eq 1.2.5)

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \tag{1.2.5}$$

Questo modello presenta però il limite di non descrivere adeguatamente il rilassamento degli sforzi.

Il modello di Maxwell invece presenta una configurazione in serie dei componenti, per questo lo sforzo applicato risulta uguale per molla e pistone mentre la deformazione sarà rappresentata dalla somma delle deformazioni. Questo modello è in grado di calcolare il rilassamento degli sforzi e può essere descritto dalla equazione 1.2.6:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E}{\eta}\right)t} \tag{1.2.6}$$

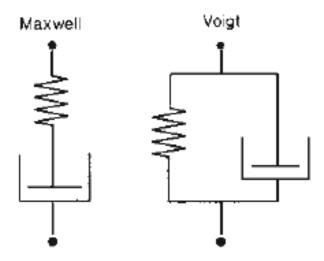


Figura 1.2.4 modelli grafici rappresentati l'equazione di Voigt e Maxwell [9]

Sono disponibili anche modelli molto più complessi che permettono una miglior approssimazione del comportamento di numerosi materiali, come il Modello di Voigt-Kelvin o il modello generalizzato di Maxwell o di Voigt che consistono nella combinazione di un numero infinito di elementi di maxwell in parallelo o di elementi di Voigt in serie. Nella pratica è più conveniente utilizzare il modello generalizzato di Maxwell per descrivere il rilassamento degli sforzi e quello di Voigt per il comportamento al creep.

Nella fig. 1.2.5 vengono messi a confronto i due modelli più semplici dal punto di vista del rilassamento degli sforzi(a), del creep (b) e della forza richiesta per mantenere costante la deformazione(c). [9]

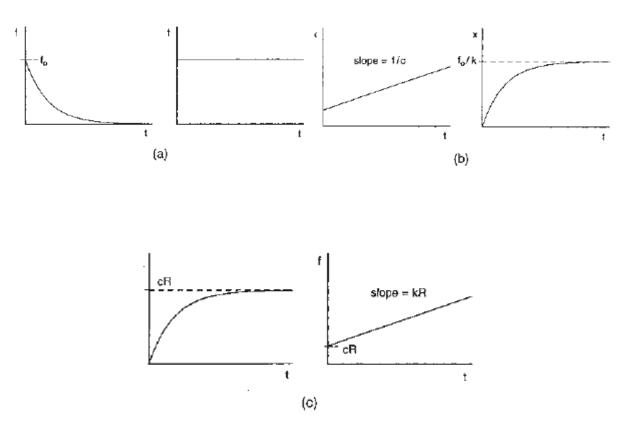


Figura 1.2.5 confronto tra i modelli principali [8]

La trattazione che può essere eseguita con semplicità è la teoria della viscoelasticità lineare, essa viene largamente utilizzata nel campo delle materie plastiche ma presenta alcuni limiti quando viene applicata nel campo degli elastomeri a causa della loro complessità reologica. Per questo un approccio reologico non lineare risulterebbe più adeguato al caso analizzato, avendo una risposta alla deformazione imposta dipendente dall'ampiezza, dalla velocità e dalla cinetica di deformazione, ma sicuramente molto più complicato da eseguire. [10]

PROPRIETA' TERMICHE

Ugualmente essenziali sono le proprietà termiche che possono essere riscontrate negli elastomeri, infatti alcune delle principali applicazioni di questi materiali richiedono la resistenza e il mantenimento delle proprietà meccaniche come la durezza, la resistenza a trazione e compressione, il modulo e l'allungamento, anche a temperature relativamente basse, applicazioni per esterni, o relativamente alte, applicazioni a contatto con strumentazioni che raggiungono temperature elevate. A temperatura ambiente le gomme presentano una resistenza a deterioramento sufficiente da permettere il loro utilizzo per periodi lunghi a meno che non siano presenti difetti dovuti a un processing incompleto o altri problemi durante la produzione (vulcanizzazione incompleta...).

Per l'analisi di queste proprietà si deve andare a studiare la conducibilità termica, i coefficienti di dilatazione termica, grandezze caratteristiche dei singoli polimeri, e l'effetto Gough-Joule visibile ad alte temperature.

Conducibilità termica

La conducibilità termica è quella grandezza fisica che descrive il trasporto di calore attraverso un corpo quando viene sottoposto a un gradiente di temperatura di 1°C e avente volume di 1 m³. L'equazione caratteristica che descrive questo grandezza è la 1.2.7:

$$\lambda = \frac{Q l}{S \Delta T} \text{ [W/mK]} \tag{1.2.7}$$

Per gli elastomeri il valore di conducibilità termica varia in base alla composizione della mescola utilizzata, infatti ogni additivo influenza il valore finale. Si può comunque considerare come range veritiero per questa classe una conducibilità tra 0,1 e 0,3 W/mK.

Coefficiente di dilatazione termica

Il coefficiente di dilatazione termica è una grandezza che permette di calcolare la variazione di area, volume o lunghezza per unità di lunghezza in funzione dell'aumento di temperatura. Esso è essenziale per gli elastomeri in particolar modo durante i processi produttivi che vedono una variazione notevole di temperatura. Conoscendo quindi questo fattore è possibile determinare la variazione dimensionale del componente durante il raffreddamento o durante il riscaldamento di vulcanizzazione, ed evitare eventuali problemi dovuti a rigonfiamenti o riempimenti eccessivi della sede preposta [12]

Effetto Gough-Joule

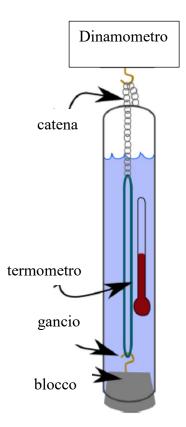


Figura 1.2.6 Schema strumentazione misura effetto Gough-Joule

L'effetto di Gough-Joule è tipico dei materiali che presentano struttura simile agli elastomeri. Esso descrive la tendenza della gomma a contrarsi quando viene riscaldata durante uno stato tensionale e serve a definire anche l'aumento della temperatura di una striscia di gomma quando viene stirata adiabaticamente, per cui questo termine viene utilizzato per indicare la dipendenza della deformazione meccanica dalla temperatura. È utile soffermarsi su tale fenomeno a causa del grosso interesse in campo automotive dove diversi componenti elastomerici sono soggetti a sollecitazioni e riscaldamento e per questo richiedono un design specifico che tenga in considerazione l'eventuale contrazione del materiale. Come è visibile, questo comportamento va contro la logica dell'espansione di volume con il riscaldamento tipica dei gas, ma è possibile avere una spiegazione andando a svolgere un'analisi termodinamica o tramite misurazioni empiriche della tensione dell'elastico in funzione della temperatura (studi di Savarino e Fisch) [11].

La trattazione termodinamica è simile a quella di un gas soggetto ad un cambiamento repentino di volume per cui si deve andare ad analizzare l'energia libera di Gibbs perché durante lo stiramento del componente in gomma si ha una diminuzione di entropia e approssimativamente un $\Delta H=0$ cioè senza scambi di calore con l'ambiente per cui si ottiene:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \cong -T \Delta S \tag{1.2.8}$$

Dall'equazione si nota come l'energia dipenda esclusivamente dal termine entropico per cui si otterrà un aumento dell'energia a causa della riduzione di entropia. Questa correlazione è il punto in comune che lega la trattazione elastomerica con quella dei gas, infatti scaldando un gas si ottiene lo stato di massima entropia: si ha un incremento di volume a pressione costante o di pressione a volume costante con l'aumento di temperatura.

È possibile andare a calcolare il valore del lavoro che è associato al termine energetico per i gas e per gli elastomeri, questi termini si differenziano di segno a causa del fatto che il volume del gas tende a diminuire mentre la lunghezza dell'elastomero tende ad aumentare e sono espressi dalle equazioni 1.2.9 e 1.2.10:

$$dW = -pdV (1.2.9)$$

$$dW = fdL (1.2.10)$$

L'equazione 1.2.9 si riferisce al caso dei gas mentre l'equazione 1.2.10 si riferisce agli elastomeri. Considerando l'equazione (eq. 1.2.8) specifica degli elastomeri è possibile andare a definire qual è la variazione di entropia in funzione della lunghezza se si considera di eseguire la prova in condizioni isotermiche andando a misurare come cambia la tensione con la temperatura considerando la lunghezza fissa. Si ottiene quindi l'equazione 1.2.11:

$$-\left(\frac{\delta S}{\delta L}\right)_T = \left(\frac{\delta \tau}{\delta T}\right)_L \tag{1.2.11}$$

Da un punto di vista sperimentale si utilizza il sistema illustrato in figura 1.2.6 in cui un elastico è posto all'interno di una provetta dove viene tensionato e agganciato a un tensimetro. La temperatura varia grazie all'acqua inserita all'interno del sistema e si controlla la sua stabilità tramite un termometro. Purtroppo sperimentalmente risulta difficile ottenere misure ideali a

causa di due principali problemi: il primo si evidenzia durante il rilascio della tensione, l'elastico tende a rallentare il ritorno allo stato originale così da generare un'isteresi nella misura di tensione e causare una non conformità tra provini rilassati della stessa lunghezza; il secondo consiste nella deformazione permanente che un elastico può subire se viene tensionato per un periodo troppo lungo. I risultati sperimentali confermano comunque l'esistenza dell'effetto di Gough-Joule.

Un ragionamento simile a quello appena illustrato può essere svolto se si considera una trazione adiabatica: infatti durante lo stretching la gomma tende ad avere un incremento di temperatura che può essere paragonato alla quantità di calore di un gas durante la fase di compressione adiabatica. Ed è possibile esprimere la variazione totale di entropia con l'equazione 1.2.12:

$$\Delta S = \Delta S(deformation) + \Delta S(temperature change) \ge 0$$
 (1.2.12)

Da cui si deduce come un ΔS positivo possa portare ad un aumento di temperatura.

In conclusione, è bene evidenziare come questo effetto sia evidente solo nel caso in cui l'elastomero subisca una forza costante (deformazione e successivamente riscaldamento), altrimenti anche questo materiale tende a espandersi con un incremento di temperatura [3][11].

RESISTENZA ALLE BASSE TEMPERATURE

Analizzando il comportamento a basse temperature è possibile notare come al di sotto di una temperatura di transizione gli elastomeri possano diventare fragili e aumentare la loro rigidità, perdendo quindi tutta la loro componente elastica. Ogni elastomero è caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa specifica che varia in base al tipo di polimero di base ed è in relazione con la sua struttura molecolare. Dal punto di vista meccanico è possibile osservare un incremento della rigidezza e del modulo elastico e una variazione significativa del creep e del rilassamento degli sforzi. Infatti, considerando il comportamento dinamico elastomerico, è possibile osservare come la Tg possa aumentare se la frequenza e l'ampiezza di sollecitazione subiscono un incremento.

Utilizzando elastomeri a basse temperature è possibile riscontrare fenomeni di cristallizzazione, processo comune per elastomeri come il policloroprene e la gomma naturale che presentano temperature di cristallizzazione di -10°C e -25°C rispettivamente. Questa possibilità permette alla gomma di ottenere una buona resistenza a fatica grazie alla possibilità di generare una struttura cristallina nella zona di cricca alla temperatura di esercizio utilizzata, ma per sfruttare questo vantaggio è necessario un controllo accurato del processo di produzione del componente. Infatti, in base al sistema di vulcanizzazione utilizzato, è possibile favorire o meno la cristallizzazione. La sensibilità al processo produttivo porta a un obbligatorio controllo della resistenza per i componenti che dovranno avere applicazioni alle temperature di interesse. Per questo è necessario svolgere un controllo qualità e il metodo più efficace riscontrato è stato quello di misurare direttamente il modulo elastico per osservare nel modo più preciso e affidabile le proprietà del componente. In figura 1.2.7 si osserva come svolgere misure di durezza o compression set non portino a risultati ottimali come la misura del modulo (curva caratterizzata dalle x).

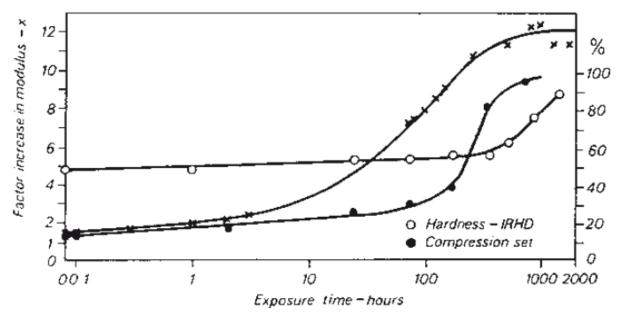


Figura 1.2.7 Confronto tra la variazione del modulo, del compression set e della durezza a bassa temperatura [8]

La variazione di modulo evidenzia l'incremento di indurimento del componente. Questa variazione non porta un danneggiamento del materiale perché nella maggior parte dei casi si tratta di un effetto reversibile tramite un processo di riscaldamento a temperature superiori alla Tg. [8]

Come detto, i cambiamenti di proprietà che il componente subisce durante il lavoro a basse temperature non sono permanenti, infatti tornando a temperatura ambiente si ottiene nuovamente l'oggetto iniziale. Il caso più critico, che potrebbe portare ad una variazione permanente del comportamento elastico, è dato dalla combinazione di basse temperature con basse pressioni. [12]

RESISTENZA AD ALTE TEMPERATURE

Gli elastomeri che vengono sottoposti a temperature elevate vanno tipicamente incontro a reazioni di degradazione e perdita delle proprietà meccaniche. Questo fenomeno è dovuto a una variazione dei legami presenti nella struttura chimica o alla loro eventuale creazione, che comporta un incremento della rigidezza, ma alcune volte è possibile notare come a temperature superiori si abbia una scissione delle reticolazioni e quindi un ammorbidimento del componente. Infine, il mantenimento a temperature notevolmente elevate, può invece comportare una carbonizzazione e infragilimento della gomma. Queste proprietà possono essere analizzate andando a svolgere prove di compression set a determinate temperature.

Un fattore essenziale che influenza la resistenza ad alte temperature è la presenza di ossigeno, essa causa una degradazione molto più rapida e a temperature inferiori. Ovviamente non è l'unico fattore da tenere in considerazione, come l'ossigeno anche lo spessore del componente e i componenti della formulazione influenzano le proprietà. Ogni componente quindi mostra un comportamento differente, in alcuni si può creare uno strato superficiale protettivo che limita l'ingresso di ossigeno e quindi rallenta la degradazione, in componenti di grandi dimensioni si può addirittura avere una buona resistenza grazie alla bassa conducibilità termica e alla possibilità di presentare un comportamento intumescente.

È possibile per qualunque gomma evidenziare una temperatura massima di esercizio, oltre la quale il componente degrada e assume una consistenza appiccicosa. [8]

PROPRIETA' ELETTRICHE

Gli elastomeri possono essere analizzati anche da un punto di vista elettrico tramite un confronto tra i valori di permettività elettrica o tra i valori di resistività elettrica. Queste caratteristiche risultano però notevolmente influenzate degli additivi presenti all'interno delle mescole come plastificanti o cariche. L'elastomero di base ha infatti proprietà isolanti che rimangono tali anche nelle mescole se vengono utilizzate cariche come talco o caolino, ma se viene addizionata una quantità significativa di nerofumo all'interno della gomma essa diventa conduttrice. Per poter definire le sue proprietà elettriche è importante quindi valutare la resistenza elettrica del materiale quando viene attraversato da determinati valori di corrente. Si possono inoltre utilizzare le due grandezze citate precedentemente: resistività elettrica e costante dielettrica, per descrivere le caratteristiche elettriche di un materiale.

La resistività elettrica permette di definire quanto un materiale sia in grado di resistere al passaggio di corrente elettrica. Questa grandezza permette di classificare un materiale come conduttore, semiconduttore, isolante grazie all'ottenimento della conducibilità che risulta l'inverso della resistività. La resistività viene indicata con ρ e può essere messa in relazione con la resistenza del materiale secondo l'equazione 1.2.13

$$R = \frac{\rho L}{S} \tag{1.2.13}$$

La resistenza elettrica quindi risulta funzione della geometria del materiale per cui è bene indicare la resistività come proprietà elettrica dei componenti. Questa grandezza è influenzata dalle condizioni ambientali e specialmente dalla temperatura.

Si definisce permittività elettrica la grandezza fisica che permette di classificare i materiali dielettrici quando vengono attraversati da un campo elettrico. La permittività viene indicata con ε e può essere calcolata secondo l'equazione 1.2.14

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \tag{1.2.14}$$

Dove ε_r è la permettività relativa mentre ε_0 è la permettività del vuoto.

In tabella 1.2.2 si possono osservare alcuni valori di resistività elettrica, di costanti dielettriche e fattori di dissipazione per alcuni tipi di elastomeri.

[8]

Tabella 1.2.2 Valori elettrici principali elastomeri

	NR	SBR	CR	IIR	BR
Resistività [Ω cm]	5*10 ¹⁵	-	10 ¹⁰ -10 ¹¹	-	-
Costante dielettrica [1 kHz]	2,43 (2,51)	2,50 (2,66)	6,5 (8,1)	2,38 (2,42)	(3,06)
Fattore di dissipazione [1 kHz]	0,0015 (0,002-0,043)	0,001 (0,001)	0,086 (0,031)	0,003 (0,005)	(0,062)

PROPRIETA' DI DURABILITA' AD AGENTI CHIMICI E ATMOSFERICI

Nella maggior parte delle applicazioni in cui vengono impiegati elastomeri sono presenti elementi atmosferici o chimici che possono portare ad una variazione delle proprietà. Quindi tutti i componenti devono essere progettati tenendo conto della possibile azione di agenti esterni.

È essenziale per le applicazioni in campo automotive andare ad osservare quale può essere l'azione dell'ozono e di eventuali agenti chimici sulla struttura molecolare dell'elastomero.

Cracking dell'ozono

La presenza dell'ozono nell'atmosfera si limitata a pochi parti per cento milioni (0-16 pphm), ma esso è sufficiente per reagire con i legami della struttura elastomerica. La sensibilità all'ozono era particolarmente critica in passato a causa dell'assenza di additivi e alla poca conoscenza della reazione su cui si basava, ma durante il secolo scorso grazie ai numerosi studi nel campo dei pneumatici il problema è diminuito per poi tornare a riemergere a causa del deterioramento globale e dell'aumento della quantità di ozono nell'atmosfera. [14]

La maggior parte delle gomme utilizzate presenta doppi legami carbonio-carbonio, essi tendono a reagire molto facilmente con l'ozono che li circonda se si trovano in uno stato tensionato. Il difetto maggiore che si può generare da questa reazione è la formazione di cricche superficiali che risultano essere proporzionali con lo stato di tensione applicato. A causa di questa sensibilità, durante la progettazione di un componente che entrerà a contatto con l'ozono, è preferibile usare elastomeri saturi (senza doppi legami nella catena) rispetto a elastomeri insaturi, facilmente attaccabili. Vi è comunque la possibilità di inserire degli agenti antiozonanti che rallentano o bloccano totalmente le reazioni. Questi additivi hanno un'azione protettiva data dalla maggior velocità di reazione con l'ozono rispetto alla superficie, il prodotto di reazione che si ottiene va a creare un coating superficiale che scherma il materiale dall'atmosfera esterna. L'efficacia di queste cariche dipende dal tipo di elastomero considerato, infatti per poter creare uno strato protettivo efficace è necessario che l'antiozonante penetri all'interno del componente, ma la diffusione è dipendente dalla Tg dell'elastomero per questo in gomme insature con Tg elevate la protezione contro l'ozono risulta più difficoltosa. [8]

Per descrivere l'azione dell'ozono sui componenti è utile andare a valutare il tipo di sollecitazione a cui è sottoposto il componente: infatti se si considera anche solo un carico costante, si potranno avere crescita di cricche che porteranno a rottura, con carichi ciclici invece l'ozono può fungere da attivatore del difetto e tramite la sollecitazione meccanica poi arrivare a rottura. È possibile considerare come sollecitazione presente anche le eventuali tensioni residue dovute alla produzione dei componenti. È quindi essenziale sommare l'azione meccanica con la presenza di ozono per ottenere una valutazione realistica della resistenza della gomma. Essendo un fenomeno prettamente superficiale se il componente è posto in condizioni di riposo, ovvero non sono presenti sollecitazioni, l'ozono andrà ad interessare la superficie con un'azione lenta e uniforme creando uno strato con durezza superiore ma senza crepe visibili, ovviamente appena il componente viene sollecitato, anche con il minimo sforzo, si svilupperanno numerose crepe. [13] [8]

Da un punto di vista chimico l'ozono si lega al doppio legame creando un composto instabile detto *Ozonide* che successivamente tende a scindersi e formare una struttura detta *zwitterion* e un'aldeide o chetone, come si vede in figura 1.2.8:

Figura 1.2.8 Effetto dell'ozono sui doppi legami [13]

Un ulteriore fattore che influenza molto la formazione di cricche all'interno del componente è la temperatura di esercizio, infatti se oltre alla presenza di ozono l'elastomero è posto a lavorare a temperature superiori alla sua Tg, si può correlare in modo proporzionale la velocità di formazione di cricche con la concentrazione di ozono trascurando l'energia di lacerazione; mentre se il componente in analisi è posto a temperature inferiori alla Tg allora si osserverà una dipendenza prevalente dalla sua natura viscoelastica. [8]

Nella figura sottostante (fig. 1.2.9) è possibile osservare un confronto qualitativo della resistenza all'ozono dei principali elastomeri esistenti. Ovviamente, come detto in precedenza, questa resistenza può variare in funzione della composizione della mescola utilizzata.

(a) Materiali	(n) Ozono
NR	
IR	
SBR	
BR	
IIR	
CR	
EPM	
EPDM	
NBR	
XNBR	
HNBR	
CSM	
ACM	
EACM	
AU/EU	
CO/ECO	
VMQ	
PVMQ	
FVMQ	
FPM	

Figura 1.2.9 confronto qualitativo sulla resistenza all'ozono dei principali elastomeri [15]

2. CLASSIFICAZIONE e COMPOSIZIONE DEGLI ELASTOMERI

La classe degli elastomeri rientra nella famiglia dei polimeri che comprende anche polimeri termoplastici e polimeri termoindurenti. Tutti i materiali all'interno della classe degli elastomeri sono caratterizzati da proprietà simili di elasticità e sono accomunati da un processo produttivo unico, ma all'interno di questa classe è possibile evidenziare alcuni sottogruppi.

2.1.CLASSIFICAZIONE

Per classificare in modo adeguato gli elastomeri è stato necessario studiarli sotto diversi punti come:

- Composizione chimica;
- Polarità;
- Applicazione / impiego.

La prima classificazione che deve essere illustrata, vede la suddivisione della classe in due sottogruppi:

- Elastomeri termoplastici (TPE) fig. 2.1.1;
- Elastomeri termoindurenti (TSE).

I due sottogruppi si differenziano per le proprietà e la struttura chimica che si ottengono e per il processo di vulcanizzazione. La principale differenza che deve essere evidenziata è la possibilità per gli elastomeri termoplastici di essere dissolti in determinati solventi e di rammollire se vengono sottoposti a fonti di calore. Questa importante caratteristica permette ai componenti di essere rilavorati. La categoria degli elastomeri termoindurenti invece racchiude quelle gomme che, sottoposte a fonti di calore, tendono a formare composti carbonizzati e se poste a contatto con solventi rigonfiano senza dissolversi. In secondo luogo, questi sottogruppi si possono distinguere per i legami presenti tra le catene, infatti è possibile notare come i termoindurenti abbiano legami covalenti primari che permettono di creare delle reti tridimensionali mentre i termoplastici presentano solo interazioni dipolo-dipolo deboli o legami idrogeno che consentono il rammollimento a temperature sufficientemente alte.

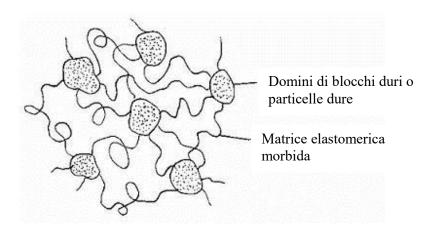


Figura 2.1.1 Struttura elastomero termoplastico

I primi elastomeri utilizzati furono i TSE, solo dopo la seconda guerra mondiale, a causa delle particolari proprietà richieste ai componenti elastomerici, vennero introdotto i TPE così da soddisfare le richieste di prodotti più flessibili che elastici. I TPE non sostituirono i TSE ma permisero di ottenere componenti con prestazioni più ottimali, mentre i TSE rimasero la prima scelta soprattutto per la produzione di pneumatici, supporti motore e molle. La vera innovazione che portarono i TPE fu la possibilità di creare copolimeri a blocchi alternando blocchi con alta e bassa Tg [5] [8] [10]. Gli elastomeri termoplastici racchiudono le migliori proprietà degli elastomeri e le migliori proprietà dei termoplastici, ed è possibile inoltre evitare la fase di vulcanizzazione grazie al raggiungimento di una durezza sufficiente per il mantenimento della forma con il semplice raffreddamento, questo permette di ridurre notevolmente i tempi di produzione. [10]

La seconda classificazione possibile si basa sulla composizione chimica: ed è il metodo di classificazione alla base della normativa internazionale nata per la designazione delle gomme e definita dall'ASTM (American Society for Testing and Materials International). Essa ha il compito di descrivere un sistema standardizzato per la designazione delle gomme e dei materiali con struttura simile. La normativa ASTM D1418 è stata introdotta nel 1955 e successivamente integrata fino alla versione odierna D1418-17 che comprende 7 classi caratterizzate ognuna da una lettera. Questa classificazione è stata ripresa dalla SAE (Society of Automotive Engineers) con l'introduzione della SAE J200 che porta nel campo automotive un sistema strutturato per la classificazione e determinazione dei componenti elastomerici.

Le classi evidenziate dalla normativa sono:

- M indica le gomme con catene sature di polietilene;
- N indica le gomme con azoto, ma senza ossigeno e fosforo nella catena polimerica;
- O indica le gomme con ossigeno nella catena polimerica;
- R indica le gomme con carbonio insaturo nella catena;
- Q indica le gomme con silice e ossigeno nella catena polimerica;
- T indica le gomme con zolfo nella catena;
- U indica le gomme con ossigeno, azoto e carbonio nella catena;
- Z indica le gomme con fosforo e azoto nella catena polimerica.

Ognuna di esse comprende numerose specie elastomeriche accomunate dalla caratteristica della classe, nella tabella sotto riportata sono indicati i principali elastomeri per ogni classe:

Tabella 2.1.1 Principali elastomeri [16]

CLASSE	ELASTOMERI
М	ACM, AEM, ANM, CM, EOM, EPDM, EPM, FEPM, FKM, IM
N	/
О	CO, ECO, GPO, GECO
R	ABR, BR, CR, ENR, IIR, IR, NBR, NR, PBR, SBR, SIR
Q	FMQ, FVMQ, PMQ, PVMQ, MQ, VMQ
Т	OT, EOT
U	AFMU, AU, EU
Z	FZ, PZ

Nella SAE J200 o ASTM D2000 è racchiusa una classificazione simile alla normativa ASTM D1418, ma che si basa sulle proprietà del materiale. La SAE J200 non indica infatti solo l'elastomero di base, ma anche le principali caratteristiche come durezza, carico a rottura e determinate proprietà specifiche come resistenza a basse temperature, compression set o altro. Essa viene utilizzata come i capitolati delle varie aziende per identificare il materiale da utilizzare per la produzione di un determinato prodotto in campo automotive. Questa classificazione prevede l'utilizzo di indicazioni come M2BC507A14EO34, che vengono definite "line call-out" e racchiudono tutte le proprietà necessarie al materiale. La chiave di lettura consiste nella suddivisione della linea nelle varie componenti.

La notazione M2 viene utilizzata per indicare l'uso del sistema internazionale di misura. Essa è essenziale per evitare errori di misura, infatti se non viene riportata questa notazione le proprietà vengono espresse nel sistema inch-pound mentre si identificano come primi elementi il tipo e la classe di appartenenza. Il tipo si basa sulla resistenza all'invecchiamento del materiale, mentre la classe sulla resistenza al rigonfiamento in olio. Nell'esempio sopra indicato si evidenzia come tipo "B" e tramite la tabella in fig. 2.1.2 si definisce una resistenza a 100°C mentre come classe si evidenzia la classe "C" ovvero un volume di rigonfiamento massimo del 120%.

Туре	Test Temperature, °C
A	70
В	100
C	125
D	150
E	175
F	200
G	225
Н	250
J	275
K	300
Olasa	V-1 0 0/
Class	Volume Swell, max, %
Class A	no requirement
	no requirement 140
A B C	no requirement 140 120
A B C D	no requirement 140 120 100
A B C D	no requirement 140 120 100 80
A B C D E F	no requirement 140 120 100 80 60
A B C D E F G	no requirement 140 120 100 80 60 40
A B C D E F G H	no requirement 140 120 100 80 60 40
A B C D E F G	no requirement 140 120 100 80 60 40

Figura 2.1.2 Tabelle riassuntive dei possibili tipi e classi [18]

Le notazioni successive andranno ad indicare le proprietà specifiche del materiale:

Dopo tipo e classe vengono indicati 3 numeri che rappresentano la durezza e il carico a rottura a cui il materiale deve resistere, nell'esempio si evidenzia il numero 505. Per una corretta analisi bisogna separare il primo numero, 5, che indica la durezza (5=50±5 shore A) da 05 che indica invece il carico a rottura minimo (05=5 MPa). Seguono poi una sequenza di lettere e numeri che rappresentano le varie caratteristiche del materiale, in fig. 2.1.3 si evidenzia il significato di ogni lettera.

Suffix Letter	Test Required
Α	Heat Resistance
В	Compression Set
С	Ozone or Weather Resistance
D	Compression-Deflection Resistance
EA	Fluid Resistance (Aqueous)
EF	Fluid Resistance (Fuels)
EO	Fluid Resistance (Oils and Lubricants)
F	Low-Temperature Resistance
G	Tear Resistance
Н	Flex Resistance
J	Abrasion Resistance
K	Adhesion
M	Flammability Resistance
N	Impact Resistance
Р	Staining Resistance
R	Resilience
SR	Compressive Stress Relaxation
Z	Any special requirement, which shall be specified in detail

Figura 2.1.3 Indicazione delle caratteristiche necessarie [18]

Mentre i numeri seguenti, tendenzialmente due, indicano rispettivamente il metodo e il tempo del test utilizzato e la temperatura del test. Nell'esempio sopra riportato si evidenziano i test A14 e EO34 che indicano la resistenza al calore secondo la norma ASTM D573 per 70h a 100°C e la resistenza a fluidi come oli e lubrificanti secondo la norma ASTM D471 per 70h a 100°C.

Questo tipo di classificazione, come già detto, è molto utilizzato nel campo automotive in alternativa ai capitolati, che rappresentano delle schede tecniche di materiali in cui vengono riportate le proprietà che il componente dovrebbe avere. [18]

Oltre alle classificazioni appena illustrate è possibile suddividere gli elastomeri in base alla polarità della catena polimerica, si ottengono così le seguenti categorie:

- Saturi polari IIR, BIIR, CIIR;
- Saturi apolari ACM, EVA, FPM, MQ, MVQ, AU, EU, CO, ECO...;
- Insaturi polari NR, IR, SBR, BR;
- Insaturi apolari NBR, CR.

Gli elastomeri polari sono caratterizzati da un'ottima resistenza alla benzina e agli oli minerali, mentre quelli apolari non presentano una resistenza elevata alle sostanze idrocarburiche.

Oppure in base all'applicazione a cui è destinato il materiale:

- Usi generici NR, SBR;
- Usi a elevate prestazioni CR, NBR, EPDM, IIR, CSM, PU;
- Elastomeri speciali HNBR, FFKM, FPM, FVMQ.

Gli elastomeri per impieghi generici presentano un basso costo e discreta resistenza alle basse temperature, ma sono caratterizzati da basse resistenze a oli, carburanti, ozono e sono sensibili all'ossidazione, vengono impiegati principalmente per la produzione di componenti di largo consumo. Nel caso degli elastomeri ad elevate prestazioni, si possono vedere migliori resistenze in ambienti aggressivi. Infine gli elastomeri speciali racchiudono tutti i materiali con caratteristiche particolari e vengono utilizzati quando l'applicazione richiede specifici bisogni. In quest'ultima categoria sono compresi gli elastomeri con elevata resistenza alla temperatura,

elevata resistenza ai solventi e agli oli, e si realizzano componenti con applicazioni in campo industriale, aerospaziale, automobilistico. [10] [15] [17].

Le classificazioni sopra illustrate fanno riferimento esclusivamente agli elastomeri di base, ma per una corretta presentazione della classe elastomerica e utile andare a presentare le mescole: ovvero l'elastomero addizionato a diverse cariche e specie che ottimizzano le sue proprietà.

2.2.LE MESCOLE

I materiali elastomerici che vengono utilizzati per la produzione di componenti, specialmente in campo automotive, presentano una composizione molto varia. Infatti, non si utilizza mai la gomma "pura", cioè senza additivi e cariche perché essa non presenta le caratteristiche richieste dal materiale. Gli additivi, inoltre, facilitano la lavorazione e in alcuni casi abbassano il costo della materia prima. Si definisce quindi una "ricetta" per ogni componente che si deve andare a produrre dosando diversi additivi durante il processo produttivo, questa fase viene definita compounding. Si possono evidenziare alcune categorie principali di additivi che risultano sempre necessarie nelle ricette che portano alla creazione della mescola o crudo, cioè l'elastomero addizionato prima del processo di vulcanizzazione. Per indicare la composizione si utilizza un'unità di misura diversa da quelle del sistema internazionale, per le mescole i vari costituenti sono in phr ovvero per hundred rubber cioè la quantità indicata è aggiunta a 100 parti di gomma. La base è rappresentata da uno o più elastomeri, con percentuali appropriate da definire 100 parti, inserendo poi gli agenti sopra elencati si arriva a valori di phr superiori a 100. Questo metodo di misura permette di comprendere immediatamente il livello di "purezza" del materiale utilizzato, perché più il valore è superiore a 100 più saranno presenti agenti estranei. [10] [19]

È possibile suddividere i vari additivi in due macro gruppi:

- Coadiuvanti alla dispersione delle cariche
- Coadiuvanti del processo di vulcanizzazione

che racchiudono gli agenti più comuni come:

- o Cariche / agenti rinforzanti;
- Pigmenti e coloranti;
- o Agenti di masticazione;
- Agenti di peptizzazione;
- o Ritardanti di fiamma:
- o Lubrificanti;
- Agenti di omogenizzazione;
- Agenti disperdenti;
- o Plastificanti;
- Stabilizzanti;
- Antinvecchianti;
- Antiossidanti;
- o Componenti antidegradanti;
- Promotori di adesione;
- o Agenti antistatici;
- o Agenti vulcanizzanti;
- Acceleranti di vulcanizzazione;
- Attivanti;
- o Ritardanti di vulcanizzazione.

CARICHE E AGENTI RINFORZANTI

Le prime cariche scoperte furono il nero fumo e la silice che per caso vennero aggiunte alla gomma naturale, l'effetto rinforzante che si notò sin dall'inizio fu un miglioramento netto del modulo elastico e del carico a rottura e al contempo una miglior resistenza all'abrasione e alla lacerazione. Le cariche infatti possono portare ad un significativo aumento della resistenza, sino a valori 10 volte superiori a quello dell'elastomero di base.

Le cariche possono essere classificate come:

- Sostanze inorganiche, minerali o artificiali;
- Sostanze organiche.

Nelle inorganiche possiamo trovare amianto, talco, mica, bentonite, pomice, vermiculite, ossidi di alluminio, magnesio, titanio, zinco, silice, carbonati di calcio, di bario e magnesio, solfati, carbone sottoforma di nerofumo o grafite, metalli in polvere e anche vetro sottoforma di fibra...

Nelle organiche invece si evidenziano principalmente legno sottoforma di farina, lignina, fibre cellulosiche di natura varia, rayon e fibre sintetiche...

Queste cariche elencate possono essere suddivise anche in base alle proprietà su cui vanno ad agire:

- Cariche rinforzanti;
- Cariche inerti.

Al primo macrogruppo appartengono tutte quelle sostanze in grado di incrementare le proprietà meccaniche e dinamiche del componente elastomerico vulcanizzato. Esse possono essere nero fumo, silice... e vengono prodotti con dimensioni che arrivano fino a 100 Å. Mentre al secondo macrogruppo appartengono quelle sostanze che permettono la modifica di densità, proprietà elettriche e termiche, queste cariche sono efficaci specialmente se sottoforma di macinato con dimensioni inferiori ai 0,1 mm e spesso vengo utilizzate per abbassare il prezzo senza compromettere le proprietà. Esse possono essere caolino, talco, barite, carbonati di calcio, di magnesio, di alluminio, di ferro e di piombo...

Le dimensioni indicate sono utili per ottenere un'elevata superficie specifica, e questo fatto permette una miglior interazione con l'elastomero e il riempimento di tutti gli spazi presenti nel composto. Per un'ottimale filler è necessario analizzare le superfici anche da un punto di vista della struttura e della chimica. La forma irregolare della superficie e l'anisotropia delle particelle permettono alla carica di ottimizzare il riempimento e favorire così in volume vuoto inferiore e un miglior rafforzamento. Inoltre dal punto di vista chimico è bene avere una buona affinità tra carica e elastomero così da creare legami forti. Questo è favorito da possibili trattamenti superficiali delle cariche come silanizzazioni tramite agenti di accoppiamento. Oltre ai legami filler-polimero, si devono prendere in considerazione anche le interazioni filler-filler che a sua volta sono influenzati dalla forma e dimensioni della carica, l'effetto idrodinamico dipendente dalla frazione in volume di carica e il network polimerico dipendente dal numero di entaglements e di crosslinking.

Uno dei più importanti rinforzanti utilizzati è il nerofumo, questo materiale è una forma allotropica del carbonio, è costituito principalmente da particelle sferiche di carbonio prodotte tramite decomposizione termica di idrocarburi con dimensioni da 10 a 100 nm che vengono successivamente aggregate formando strutture che arrivano fino a 60-200 nm. La spiegazione per l'utilizzo di dimensioni così piccole è da ricercarsi nella necessità di aumentare l'area superficiale di contatto con l'elastomero. È possibile infatti calcolare la superficie specifica tramite la seguente formula (eq. 2.2.1):

$$S = 3200/d \text{ [m}^2/\text{g]}$$
 (2.2.1)

Dove d è la dimensione della particella ipotizzata sferica e calcolata tramite osservazioni al microscopio.

Questa carica tende a legarsi sia chimicamente che fisicamente alla gomma tramite dei siti attivi (carbossili e ossidrili) presenti sul carbon black, i siti funzionali sono visibili andando a trattare la carica prima della miscelazione in atmosfera inerte e a elevate temperature e osservando come il modulo diminuisca, l'allungamento a rottura aumenti e si riduca la resistenza una volta inserita. Il nerofumo è comunemente utilizzato per gli elastomeri non cristallizzati (SBR) e polari come neoprene e gomma nitrile, mentre quelli cristallizzati presentano un meccanismo di autorinforzo sufficiente (NR) per cui risulta inutile e dispendioso addizionare questi tipi di elastomeri con cariche rinforzanti. Nel caso di elastomeri non polari invece è possibile aumentare l'interazione tramite trattamenti non aggressivi di ossidazione o con sostanze attivanti.

Ancor più importante del nerofumo risulta la silice precipitata da soluzioni di silicato di sodio trattate con acido solforico o tramite idrolisi del tetracloruro di silicio a 1000°C. il maggior impiego per questo tipo di carica è rappresentato dai pneumatici grazie alla maggior resistenza al rotolamento, scarsa abrasione e maggior tenuta sul bagnato che essa conferisce al prodotto finale, presentano dimensioni nel range dei 20-80 nm e nella loro struttura chimica prevalgono i gruppi silanolici isolati. Le proprietà sopraelencate si ottengono andando a modificare la carica silicea con un silano a base di zolfo (TESPT). Il grosso impiego della silice è favorito proprio dalla possibilità di far reagire i silanoli superficiali con marcaptosilani o alcossisilani per un incremento della compatibilità tra filler e gomma. La reazione segue i seguenti step: i gruppi OR degli alcossilani, tramite una reazione primaria, andranno a legarsi con i gruppi OH delle particelle di silice liberando molecole di alcool; successivamente una reazione di condensazione porta alla formazione di un polisilossano tramite una reazione secondaria che richiede la presenza di acqua ed è notevolmente più lenta di quella primaria. (fig.2.2.1)

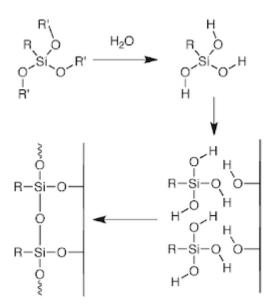


Figura 2.2.1 Silice come carica elastomerica [26]

Queste reazioni di silanizzazione possono avvenire sia in situ, ovvero durante la miscelazione della gomma con l'additivo oppure si può svolgere una pre reazione che permetta l'attivazione

dei siti. In entrambi i casi è necessario controllare alcuni parametri di reazione per garantire l'ottenimento di una carica ottimale: si deve controllare sia il tempo di miscelazione, adeguato ad una completa reazione, che la temperatura di miscelazione, sufficientemente elevata da permettere la silanizzazione e la rimozione dell'alcool. L'effetto di rinforzo che questa carica fornisce all'elastomero è maggiormente evidente nelle gomme polari (NBR, CR...). [8] [10] [19]

ANTIOSSIDANTI

Una seconda categoria di additivi utilizzati negli elastomeri è rappresentata da sostanze in grado di ostacolare l'ossidazione del materiale durante tutte le fasi della sua esistenza: lavorazione e impiego. Gli elastomeri infatti presentano la capacità di deteriorarsi progressivamente se non protetti, e questo porta ad una perdita delle proprietà caratteristiche del sistema. Questo è dovuto alla sensibilità delle catene molecolari, che costituiscono il materiale, all'ossigeno presente nell'atmosfera. Alcune gomme presentano infatti strutture insature che mostrano una facile e rapida reattività con l'ossigeno che le circonda creando così strutture perossidiche. Oltre alla più comune scissione delle catene che porta a un ammorbidimento e a una maggior appiccicosità, l'ossigeno può causare anche ad una reticolazione. Questa seconda reazione è molto comune negli elastomeri non caricati e porta ad un indurimento e infragilimento. L'azione dell'ossigeno può essere amplificata con la presenza di agenti come luce e ozono, calore e alcuni metalli come rame, cobalto e magnesio perché danno luogo a radicali liberi. Dipendono ovviamente dal luogo in cui si trova il composto e ad esempio luce a ozono saranno sempre presenti se l'oggetto è esposto all'atmosfera. L'ossidazione viene attivata anche da prodotti perossidici residui presenti a causa di eccessive concentrazioni di iniziatori di polimerizzazione.

Gli additivi utilizzabili svolgono un'azione di decomposizione delle strutture perossidiche, di eliminazione delle fonti di innesco come le radiazioni o di interruzioni dei cicli di reazione ed è possibile suddividerli in due classi:

- Antiossidanti preventivi reagiscono con gli idroperossidi producendo come prodotto sostanze non radicaliche e inerti;
- Antiossidanti rompicatena svolgono un'azione di eliminazione dei radicali perossidici, bloccando la propagazione.

I principali antiossidanti utilizzati possono essere suddivisi secondo la loro composizione chimica:

- ammine secondarie, aromatiche o alifatiche (fig. 2.2.2)
- fenoli impediti antiossidanti primari
- idrochinoni
- fosfiti organici antiossidanti secondari
- imidazoli
- acrilonitrili
- benzoati
- ditiocarbammati

Essi devono essere aggiunti al crudo in quantità di 1-2 phr.

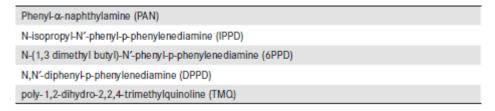


Figura 2.2.2 Esempi di antiossidanti [8]

Per testare l'efficienza di questi antiossidanti si svolgono dei test di invecchiamento sui manufatti vulcanizzati, ma è obbligatorio fare una considerazione su questi tipi di test: essi possono dare solo un'idea approssimativa dell'efficacia dell'additivo perché queste prove vengono svolte in condizioni non paragonabili a quelle di utilizzo. È inoltre possibile studiare il tipo di processo (scissione o reticolazione) tramite dei test di rilassamento dello stress: misurazione continua dello stress (CSR) e misurazione intermittente dello stress (ISM). Entrambi si svolgono tramite allungamenti dei provini e esposizioni in camere di invecchiamento. [8] [10] [19]

ANTIOZONANTI

Simile agli antiossidanti, questi agenti vengono inseriti nell'elastomero per ostacolare l'azione di invecchiamento dell'ozono che può essere presente nei motori elettrici o nell'atmosfera ma per pochi parti per cento milioni e aumenta la sua azione se in presenza di luce solare e calore. L'ozono agisce esattamente come l'ossigeno andando a scindere i doppi legami delle catene, inoltre se l'oggetto è posto in uno stato tensionato l'effetto sarà ancora più visibile e rapido. Si distingue quindi una protezione statica da una protezione dinamica.

Un esempio di antiossidanti è la perafenilendiammina (PPD) che reagisce al posto dell'elastomero con l'ozono, ma la resistenza raggiunta sarà sempre inferiore ad un elastomero saturo. [8] [20]

COADIUVANTI DI PROCESSO

Questa classe di additivi viene inserita all'interno della mescola per ridurre la viscosità, facilitare così la produzione del crudo e permettere una omogenea dispersione degli additivi senza eccessivi consumi di energia e aumentando la velocità di lavorazione.

Essi si suddividono in:

- Peptizzanti chimici riducono PM e aumentano scissione ossidativa, ma riduce anche la resistenza del vulcanizzato
 - o acidi solfonici
 - o pentaclorotiofenolo
- Plastificanti fisici diminuiscono l'attrito interno e ammorbidiscono il composto, migliorano la flessibilità a basse temperature.
 - o Oli
 - o Acidi grassi
 - o Esteri

[8] [10]

PLASTIFICANTI

Questa classe di additivi permette alla mescola di migliorare la sua lavorazione meccanica durante il processo di formatura o di facilitare l'impiego di un determinato componente per applicazioni che richiedono elevata flessibilità ed elasticità o valori di durezza bassi. Inoltre, permettono una migliore distribuzione delle cariche e abbassano il prezzo della mescola.

I plasticizzanti vanno ad agire sia sulla temperatura di transizione vetrosa, sia nell'intervallo di rammollimento. Le due azioni illustrate portano a variare i moti macrobrowniani che si attivano una volta superata la Tg e permettono la determinazione della flessibilità dell'elastomero o lo trasformano in un liquido viscoso.

I principali plastificanti si suddividono in:

- oli estensori per gomme a base dienica;
 - o oli altamente aromatici
 - o oli aromatici
 - o oli naftenici
 - o oli paraffinici
- esteri per gomme polari.

Essi possono essere inseriti in diverse percentuali, ma vengono limitati dalla compatibilità con la specie elastomerica. Infatti, si può assistere ad una separazione superficiale del plasticizzante in forma di goccioline, questo effetto viene detto "sineresi", quando si crea una soluzione sovrassatura a causa di un eventuale abbassamento della temperatura oppure se il plasticizzante presenta alte tensioni di vapore che favoriscono l'evaporazione. La compatibilità dipende quindi dal rapporto tra l'elastomero e il plastificante e al contempo si osserva una dipendenza anche dalla loro interazione reciproca. Infatti, l'azione principale del plasticizzante è quella di interporsi tra le macromolecole così da abbassare le forze intermolecolari.

Gli additivi appena descritti permettono di ottenere una plastificazione esterna, mentre se si utilizzano molecole simili a quelle elencate sopra, ma che vengono fissati con legami chimici alle catene polimeriche, si parlerà di plastificazione interna. [10] [19]

LUBRIFICANTI

Questa categoria di additivi permette di ridurre l'attrito sia interno, compattezza del materiale durante la lavorazione, che esterno, adesione alle superfici, e migliorare il flusso del compound. Fanno parte di questa categoria:

- grassi
- acidi grassi tendono a migrare in superficie
- idrocarburi
- Sali metallici di acidi grassi
- Esteri
- Alcoli superiori
- Siliconi
- Grafite
- ...

Vengono inseriti durante il mescolamento così da ottimizzare anche la dispersione delle varie cariche all'interno della mescola. [19]

AGENTI DI MASTICAZIONE

Questi agenti vengono inseriti all'interno del crudo per facilitare il processo di masticazione, che consiste nella riduzione del peso molecolare delle catene polimeriche. L'azione di questo additivo è data dalla capacità di bloccare i radicali terminali che si creano a causa dello sforzo meccanico che le catene percepiscono, impendendo così la loro ricombinazione. La temperatura è un elemento di elevata influenza perché fa variare sia il processo di rottura che l'azione degli agenti: è preferibile lavorare a basse temperature per avere bassa mobilità di catena.

AGENTI DI PEPTIZZAZIONE

Gli agenti peptizzanti vengono utilizzati all'interno della mescola elastomerica per facilitare l'assorbimento degli additivi, facilitano la riduzione della viscosità e le operazioni di mescolamento.

Sono tipicamente sostanze organiche di struttura complessa a base di zolfo e vengono utilizzati principalmente nella gomma naturale con percentuali che vanno dallo 0,1% allo 0,5% e nelle gomme siliconiche con percentuali tra 1 e 2%. [20]

AGENTI DI OMOGENIZZAZIONE

Sono agenti in grado di ottimizzare il miscelamento delle cariche, vengono aggiunte con rapporti di 4-5phr e sono principalmente dei blend complessi:

- Resine idrocarburiche
- Resine aromatiche e derivate
- Resine fenoliche.

ANTISTATICI

Gli additivi antistatici possono essere polveri o fibre metalliche o nero di carbonio. Queste sostanze sono in grado di limitare l'accumulo di cariche elettriche e quindi impedire l'attrazione o la repulsione di oggetti carichi elettricamente. Grazie alla loro azione si limitano i problemi che possono presentarsi durante la produzione dei componenti: accumulo di pulviscolo atmosferico o adesione ai rulli di frantumazione o durante l'impiego. Un ulteriore problema in cui ci si imbatte con la presenza di cariche elettrostatiche sulla superficie è la possibilità di formare scariche elettriche e scintille.

Un antistatico naturale è sicuramente l'umidità atmosferica, la quale permette di abbassare la conduttività del materiale insieme alla riduzione di attrito durante l'impiego e la produzione e l'eventuale messa a terra dei macchinari. Se questi rimedi "naturali" non sono sufficienti, si può ricorrere a veri e propri additivi antistatici che agiscono superficialmente andando a ridurre la conduttività. Tra i principali agenti si trovano:

- Sali inorganici (cloruro di litio)
- Esteri degli acidi grassi e saponi (stearato di butile)
- Alcoli mono e polivalenti (glicerina)
- Ammine
- Ammidi
- Derivati poliossietilenici
- Fosfati alchilici utilizzati con olii lubrificanti
- Nerofilmo

Avendo un'azione prettamente superficiale è comune la loro evaporazione e distacco che determina quindi una diminuzione dell'effetto, per questo a volte vengono inseriti all'interno del materiale così da osservare un'azione prolungata. [19]

RITARDANTI DI FIAMMA

Questi additivi vengono inseriti con lo scopo di conferire al materiale una resistenza alla fiamma, quindi devono essere presenti in tutti quei componenti che possono entrare a contatto con il fuoco o che si trovano in ambienti in cui la sicurezza richiesta è elevata e la prevenzione di incendi è obbligatoria. Inoltre, questi agenti permettono di controllare anche i sottoprodotti derivanti dalla combustione che per gli elastomeri risultano potenzialmente tossici.

I principali ritardanti di fiamma sono:

- Triossido di antimonio
- Borato di zinco
- Idrossido di alluminio
- Paraffine clorurate o da prodotti ciclici clorurati
- Fosfati alchilici o arilici [19] [21]

COLORANTI

Un ulteriore elemento che può essere inserito nella composizione è il colorante. Esso ha uno scopo prettamente estetico e deve evitare di alterare le proprietà della mescola, per questo normalmente vengono scelti pigmenti non affini al materiale così da avere un'insolubilità che porta ad ottenere il colore senza variazioni di caratteristiche. I pigmenti selezionati devono però presentare caratteristiche di resistenza tale da mantenere il colore originale per tutta la durata della vita del componente, in particolare deve resistere alla luce, al calore e ai reagenti chimici.

Si possono suddividere in:

- Pigmenti organici: sono composti aromatici contenenti il gruppo cromoforo –N =N –. Conferiscono maggior brillantezza ma sono più sensibili ai fattori esterni e più costosi;
- Pigmenti inorganici
 - Ossidi di ferro sintetici e naturali
 - Ossido di cromo
 - o Ossido di piombo
 - o Alluminati di cobalto
 - o Titanati di nichel
 - 0 ...

Sono maggiormente opachi.

Nella maggior parte dei casi, in campo automotive, il colore richiesto all'elastomero è il nero per cui è sufficiente l'aggiunta di nerofumo per conferire questa caratteristica. [19]

Sono appena stati elencati i principali additivi che si possono trovare all'interno di una mescola elastomerica, ma è possibile avere agenti particolari e specifici che vengono inseriti in determinate formulazioni quando vengono richieste caratteristiche particolari. Per questo ogni composizione risulta unica e determinata in base alle esigenze dell'applicazione del componente. Dall'elenco trattato mancano però alcuni dei più importanti e specifici additivi utilizzati negli elastomeri: gli agenti vulcanizzanti, gli acceleranti di vulcanizzazione, gli attivanti e i ritardanti. Questi agenti sono essenziali perché conferiscono alla mescola la capacità di svolgere correttamente il processo di vulcanizzazione, uno degli step fondamentali nella produzione di componenti in gomma. La seguente tesi tratterà questi additivi nel paragrafo successivo durante la spiegazione della vulcanizzazione così da permettere una miglior comprensione della loro azione.

3. TECNICHE DI LAVORAZIONE

Il processo che porta alla produzione di componenti in gomma si può suddividere in due macro fasi: la lavorazione della materia prima che porta alla formazione della mescola cruda seguita poi dalla lavorazione tramite tecniche differenti che porta ad ottenere il componente finale. L'ultimo step, qualunque sia il processo produttivo utilizzato rimane la vulcanizzazione, fase che permette di ottenere le proprietà desiderate e la resistenza sufficiente per mantenere la forma. In questo capitolo verranno illustrate brevemente le fasi di lavorazione dei componenti studiati, nello specifico verrà trattata la lavorazione del crudo e lo stampaggio ad iniezione di componenti in gomma.

3.1.LAVORAZIONE DELLA MESCOLA

La prima fase di lavorazione che interessa la gomma grezza è quella che permette di ottenere un materiale con peso molecolare sufficientemente basso da permettere la successiva incorporazione dei vari additivi al suo interno.

È possibile suddividere questo processo in diverse fasi:

- Incorporamento;
- Dispersione;
- Distribuzione.

Questo processo è da analizzare nel dettaglio per permettere all'elastomero vulcanizzato di ottenere le proprietà intrinseche, infatti la miscelazione di particelle solide con un materiale viscoso rappresenta uno step molto critico. Per ottenere quindi la viscosità ottimale che porta ad ottenere la plasticità voluta, si svolge un processo di masticazione della matrice seguito poi dell'incorporamento delle varie cariche all'interno della gomma. Perché questo avvenga con successo è necessario che la gomma sia compatibile con l'additivo inserito e quindi vada a ricoprire totalmente la sua area superficiale. Le cariche così inserite saranno soggette a forze di scorrimento che porteranno a una distribuzione omogenea e in alcuni casi ad una riduzione delle dimensioni delle singole particelle. Si può osservare anche un intrappolamento, negli spazi che si vengono a creare tra i vari aggregati, di una frazione considerevole di gomma. Proprio a causa di questa frazione, quando inizierà la fase di distribuzione si avrà più difficoltà a omogeneizzare il composto e la mescola sarà caratterizzata da viscosità superiore e un rigonfiamento minore dello stesso materiale ben disperso; per questo viene inserito un ulteriore step di dispersione. Nella fase di dispersione (fig. 3.1.1) si tende infatti ad ottimizzare la dimensione degli aggregati così da liberare la gomma, intrappolare e far diminuire la concentrazione di additivi. Infatti, se si creano gli aggregati sopra descritti, la parte di gomma intrappolata viene inclusa nella frazione di carica ed è proprio questo che porta ad una variazione di proprietà. Per ottimizzare la dispersione quindi vengono utilizzati additivi specifici come oli e plastificanti che permettono di disgregare gli agglomerati. L'ultima fase da evidenziare è quella di distribuzione (fig. 3.1.1) che permette di creare un'omogeneità all'interno della mescola sia da un punto di vista macroscopico che da un punto di vista microscopico. Il prodotto finale che si otterrà sarà un composto omogeneo. [10]

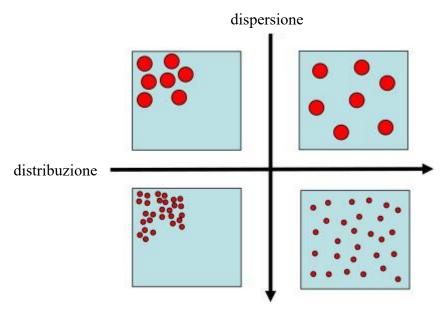


Figura 3.1.1 Rappresentazione grafica delle fasi di dispersione e distribuzione[6]

Per questa prima fase si utilizzano diversi macchinari caratterizzati da un lavoro discontinuo. I principali sono:

- Mescolatore aperto
- Mescolatore chiuso o Banbury.

Il mescolatore aperto rappresenta il primo macchinario utilizzato per la lavorazione della gomma ed è tutt'oggi ancora utilizzato per piccole lavorazioni o in laboratorio. È costituito da dei rulli, normalmente due, che masticano la gomma permettendo l'incorporazione delle cariche (fig. 3.1.2).

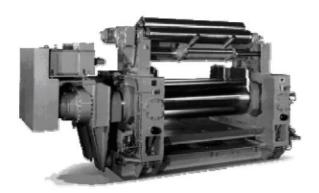


Figura 3.1.2 Mescolatore aperto [23]

Il macchinario è costituito da due rulli, di cui uno è fisso mentre l'altro è in grado di allontanarsi variando lo spazio di passaggio così da conferire alla mescola uno sforzo di taglio sufficiente e non eccessivo come rappresentato in figura 3.1.3 a. Inoltre, questi rulli ruotano con velocità differenti così da definire un *rapporto di frizione*. Il materiale una volta inserito nell'intercapedine aderirà alla superficie del rullo più lento. Tutto il processo avviene con un incremento della temperatura che permette di avere una viscosità tale da ottimizzare il processo ma essa è controllata da dell'acqua di raffreddamento inserita all'interno dei rulli per evitare il fenomeno di scottatura ovvero di una vulcanizzazione prematura. Per evitare questo problema

si usano anche specifici additivi come si vedrà nel paragrafo successivo. In questo macchinario si possono osservare le tre fasi descritte precedentemente: l'incorporamento delle cariche tramite l'inserimento di esse tra i rulli, la dispersione grazie il passaggio tra i rulli e la distribuzione grazie all'operatore che periodicamente taglia la mescola che è aderita e la ribalta all'interno dell'intercapedine. Proprio grazie al lavoro dei rulli è possibile quindi avere l'energia per rompere le macromolecole così da diminuire il peso molecolare e facilitare l'incorporazione e ottenere un'energia sufficiente per la dispersione. Esso presenta però diversi limiti come la necessità di un operatore che controlli l'avvenuta miscelazione degli additivi e che reinserisca quelli che cadono al di sotto del macchinario o l'esposizione dei componenti ad agenti atmosferici. [10] [23]

Il secondo macchinario utilizzabile è un mescolatore chiuso o Banbury (fig. 3.1.3 b). Esso è caratterizzato da una camera chiusa al cui interno si possono osservare due rotori non paragonabili a quelli del mescolatore aperto, anch'essi presentano però velocità differenti che permettono di miscelare omogeneamente le cariche e fornire uno sforzo tale da disperderle. Si possono distinguere i rotori tangenziali e i rotori compenetranti che si differenziano per i tipi di elastomeri lavorabili e le tecniche di miscelazione, ma indipendentemente dal tipo vengono alimentati tramite un'apertura anteriore a cui sono collegati diversi canali di accesso che partono da dei dosatori in cui vengono pesate le varie categorie di additivi. In questo mescolatore gli additivi, specialmente le cariche, svolgono una notevole azione usurante sulla camera per questo le pareti interne devono essere studiate per resistere alle sollecitazioni in funzione degli ingredienti utilizzati. Al termine della lavorazione la mescola viene estratta da un'apertura posta al fondo del macchinario, il materiale in uscita presenta una forma non definita perché dovrà essere ancora sottoposto ad alcune lavorazioni che conferiranno al semilavorato le dimensioni e la sezione ottimale in funzione della fase di formatura. Esso viene poi raffreddato, così da evitare bruciature e successivamente poter essere trasportato. Durante questo ultimo passaggio si applica l'agente antiaderente che permette al semilavorato di essere immagazzinato. [23]

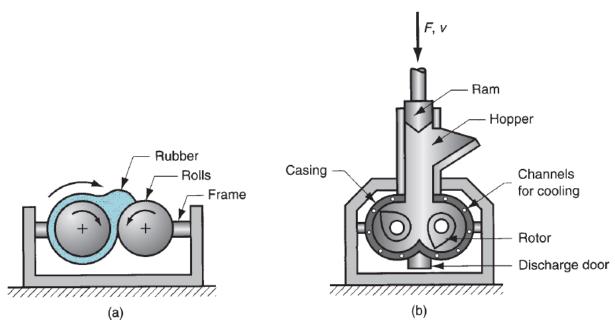


Figura 3.1.3 Schematizzazione mescolatore aperto (a) e chiuso (b)

Nei processi produttivi industriali non viene mai utilizzato un solo macchinario, ma la mescola subisce passaggi ripetitivi all'interno dello stesso mescolatore. Comunemente ogni step è caratterizzato da velocità e temperature differenti per ottimizzare il mixing.

3.2.LAVORAZIONE DELLA GOMMA – STAMPAGGIO AD INIEZIONE

Dopo aver ottenuto la mescola necessaria si procede con la formatura del componente, ovvero il materiale viene lavorato in modo tale da conferirgli la forma desiderata. Il processo può avvenire contemporaneamente con lo stadio di vulcanizzazione, infatti alcuni tipi di lavorazioni prevedono l'unione delle fasi. Il processo che verrà illustrato è lo stampaggio ad iniezione, esso permette di svolgere la fase di reticolazione mentre il componente è nella forma così da limitare il tempo di lavorazione e ottimizzare le proprietà.

Lo stampaggio ad iniezione è un processo tipico delle materie plastiche, ma a causa della notevole richiesta di componenti elastomerici a metà degli anni 60 ha subito delle trasformazioni che hanno permesso il suo utilizzo anche in questo campo. Il processo può essere suddiviso in diversi step: una prima fase di plastificazione in cui il materiale crudo sottoforma di strisce viene inserito con continuità all'interno di una tramoggia, esso verrà riscaldato così da abbassare la sua viscosità e permettere una maggior fluidità, una seconda fase in cui il materiale viene iniettato all'interno dello stampo e un'ultima fase in cui il materiale viene vulcanizzato e successivamente estratto dallo stampo. È da specificare che le prime due fasi possono essere svolte dalla stessa unità del macchinario o prevedere un'unità di plastificazione e un'unità di iniezione separate. In figura 3.2.1 è riportato un esempio di macchina per lo stampaggio ad iniezione.

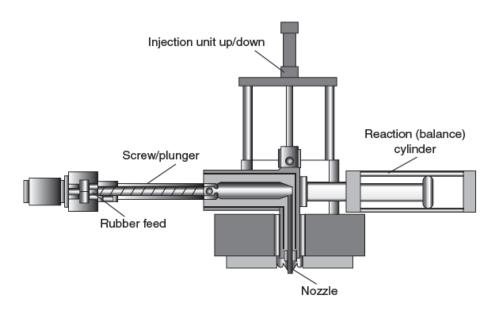


Figura 3.2.1 Strumentazione stampaggio ad iniezione [25]

La fase di plastificazione avviene tramite l'utilizzo di una vite senza fine che permette di riscaldare il materiale ad una temperatura sufficiente da conferirgli una morbidezza che permetta la sua iniezione, inoltre la vite consente il trasporto del materiale dall'imbocco della tramoggia al termine dell'unità di plastificazione in cui si trova una camera dove il materiale viene accumulato in attesa dell'iniezione. In questa fase quindi è essenziale scegliere una vite con struttura adeguata, ovvero con lunghezza, diametro e passo adeguati all'elastomero

lavorato. È inoltre indispensabile controllare alcuni parametri di processo come la velocità di rotazione della vite, lo spazio tra la vite e le pareti della camera che influenza notevolmente la contropressione percepita dalla gomma ovvero la pressione che la camera applica contro il movimento della gomma, la temperatura a cui è portata la vite e ovviamente il tipo di mescola utilizzata. Tutti i parametri elencati possono essere controllati e concordati in fase di progettazione così da evitare problemi durante la produzione, ad esempio per controllare la temperatura si utilizzano dei circuiti in cui dell'olio permette una precisa regolazione ed evita un sottoriscaldamento che porterebbe ad un blocco della vite, ma anche un sovrariscaldamento che porterebbe ad una bruciatura della gomma. Al termine della camera di plastificazione si trova un ugello che mette in comunicazione questa unità con lo stampo in cui verrà iniettato il materiale. È essenziale una corretta progettazione della forma dell'ugello per evitare perdite di carico durante la fase di iniezione, l'ottimizzazione è stata raggiunta con una forma conica lisca come mostrato in figura 3.2.2. L'ottimizzazione di questa fase si ottiene solo se anche lo stampo è stato correttamente disegnato e presenta un ugello corrispondente di entrata, se questo viene sottodimensionato si avrà un calo di pressione che porta a un incremento dei tempi di processo.



Figura 3.2.2 Forma dell'ugello [25]

L'unità di iniezione è rappresentata da una pressa che permette la movimentazione dello stampo e il suo bloccaggio durante l'inserimento del materiale. È possibile avere diverse configurazioni che permettono di ottenere il macchinario migliore per il tipo di lavorazione da eseguire. Una caratteristica importante ad esempio è il tipo di apertura che può essere orizzontale o verticale, se si utilizza l'apertura orizzontale si possono svolgere solamente cicli di lavoro rapidi e produrre componenti semplici e leggeri ma il vantaggio evidente è dato dall'accessibilità all'operatore. [23] [25]

Infine, l'ultima fase è il processo di vulcanizzazione che verrà descritto nel paragrafo successivo.

3.3.PROCESSI DI VULCANIZZAZIONE

Il processo di vulcanizzazione è lo stadio finale della produzione di un componente elastomerico infatti, dopo aver eseguito questo passaggio, la forma del componente non sarà più modificabile. La vulcanizzazione è quel processo che permette la formazione di legami chimici o legami fisici come legami idrogeno o interazioni polari trasversali tra le macromolecole del materiale così da formare una rete con una frequenza di nodi tra 50-100 unità monomeriche (fig. 3.3.1).

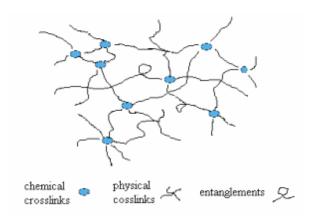


Figura 3.3.1 Struttura finale dopo vulcanizzazione [22]

I legami formatisi andranno a variare la natura del materiale trasformandolo da un liquido viscoso a un solido elastico insolubile e modificando anche alcune proprietà fisiche e meccaniche come il modulo elastico statico e dinamico, la durezza che aumentano, il compression set che diminuisce, il carico di rottura, la resistenza a lacerazione e la resistenza a fatica che presentano un massimo. Tutte queste proprietà varieranno in funzione del grado di vulcanizzazione, ovvero dipenderanno dal grado di avanzamento della vulcanizzazione che è influenzato dagli additivi, acceleranti o ritardanti utilizzati e dal numero e dal tipo di nodi che a loro volta dipendono dalla temperatura e dal tempo impiegato per la vulcanizzazione. Il tempo è un fattore di notevole importanza perché inizialmente la reazione procede in modo non lineare e solo dopo il raggiungimento di una vulcanizzazione ottimale si otterranno il numero di crosslink ottimale. Per la creazione di questi ponti è possibile utilizzare diversi agenti vulcanizzanti quali lo zolfo, i perossidi, gli ossidi metallici, le resine i chinoni e altre sostanze che sono in grado di reagire con i gruppi funzionali presenti sulla gomma e creare così i legami trasversali. Altri possibili agenti reticolanti possono essere individuati nelle radiazioni: l'energia che viene fornita da radiazioni a microonde o ultrasuoni favoriscono la formazione di radicali e quindi aumentano la reattività delle catene. Un agente vulcanizzante è una sostanza in grado di produrre la vulcanizzazione e viene inserita all'interno del compounding in quantità relativamente basse: 0,5-3 phr. Fin dalla scoperta del processo il principale agente fu lo zolfo che presenta però un'azione efficace ad un range di gomme limitato. Per questo con l'introduzione di nuove tipologie di gomme, ha avuto sempre più seguito la ricerca di nuovi agenti reticolanti come il perossido. [10] [21]

Come detto precedentemente, questi legami influenzano molto le proprietà, non solo in funzione del loro numero ma anche in funzione della loro lunghezza, infatti legami corti possono migliorare le proprietà dinamiche, il compression set e la stabilità chimica mentre i legami lunghi possono migliorare il comportamento a fatica, la resistenza alla lacerazione e i carichi di rottura.

È possibile distinguere 3 fasi che caratterizzano qualunque tipo di vulcanizzazione:

- 1. Periodo di induzione è controllato dagli attivatori;
- 2. Fase di vulcanizzazione e formazione di un primo vulcanizzato è controllato dagli acceleranti e ritardanti inseriti;
- 3. Propagazione delle reazioni.

Il processo illustrato deve essere controllato regolarmente per consentire una completa reticolazione e permettere quindi il raggiungimento delle proprietà ottimali. Per questo si svolgono misurazioni utilizzando dei vulcanometri ovvero dei reometri costituiti da un rotore o cavità oscillante su cui viene posto il materiale crudo, si procede impostando la temperatura

ottimale e si andrà a misurare il torque in funzione del tempo (fig. 3.3.2). Esso varierà a causa della reticolazione che porta all'aumento della viscosità, la quale influenza direttamente il momento torcente necessario per ottenere un'oscillazione costante. A causa delle alte temperature in gioco si può approssimare la variazione del momento torcente proporzionale alla sola quantità di nodi per unità di volume escludendo quindi l'effetto viscoso.

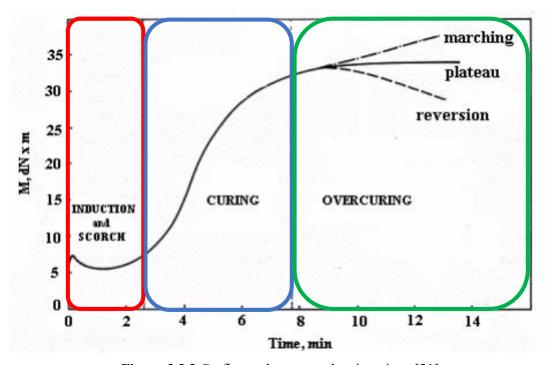


Figura 3.3.2 Grafico andamento vulcanizzazione [21]

Nella curva in fig. 3.3.2 si possono evidenziare tre diverse fasi:

- Fase rossa: evidenzia il primo periodo di induzione in cui non si vede alcuna variazione della viscosità (il rallentamento è dovuto agli agenti ritardanti), è lo step di caricamento della pressa. È possibile individuare un intervallo tra la carica della pressa e l'inizio della reticolazione chiamato scorch time ovvero tempo di scottatura;
- Fase blu: evidenzia il periodo di accelerazione ovvero il periodo di incremento del momento torcente e quindi di vulcanizzazione, è influenzato notevolmente dagli acceleranti e dai vari additivi presenti nella mescola. Questa fase termina con il raggiungimento del massimo t90, ovvero il tempo necessario per completare la reticolazione;
- Fase verde: evidenzia una stabilizzazione del torque.

L'ultimo tratto della curva è caratterizzato da un andamento differente a seconda dell'elastomero. Se si osserva una diminuzione (*reversion*) è possibile determinare la rottura dei legami a causa della temperatura, mentre se si osserva un incremento (*marching modulus*) l'elastomero sarà soggetto a un'ulteriore reticolazione. [8] [10] [22]

Andando ad analizzare nel dettaglio il processo è possibile osservare la presenza di due diversi metodi:

- Vulcanizzazione discontinua
- Vulcanizzazione continua

Primo caso: la vulcanizzazione discontinua esegue il processo sfruttando lo stampo durante la fase di stampaggio del componente, si riscalda infatti l'oggetto prima di estrarlo così da ottimizzare il processo. In questo caso è bene prestare molta attenzione ai tempi e alla temperatura utilizzata perché sono controllate in base alla forma e allo spessore del componente.

Secondo caso: la vulcanizzazione continua si esegue durante la fase fluida, viene trasmesso il calore alle particelle sospese in aria calda. Un esempio è la vulcanizzazione in continuo di tubi estrusi. [19]

Come detto precedentemente, esistono diversi agenti vulcanizzanti e, proprio in funzione del tipo di agente utilizzato, è possibile classificare il processo di vulcanizzazione:

- Sistemi a zolfo accelerati;
- Sistemi a perossido;
- Sistemi a ossidi metallici;
- Sistemi a donatori di zolfo...

3.3.1 VULCANIZZAZIONE TRAMITE ZOLFO

Questo processo basa la sua efficacia sull'uso dello zolfo come agente reticolante. Esso è l'agente più utilizzato nella maggior parte dei processi produttivi degli elastomeri, ma il suo utilizzo è limitato dalla necessità di avere doppi legami con idrogeni allirici nel sistema gommoso. Un altro limite riscontrato nell'uso di questo agente è la necessità di avere all'interno della mescola anche acceleranti e attivatori per ottimizzare la reazione e permettere la sua realizzazione in tempi brevi senza creare strutture cicliche.

Per questo processo si utilizzano due tipi diversi di zolfo: lo zolfo solubile e quello insolubile che si differenziano per la loro struttura cristallina. Infatti, quello solubile è stabile a temperatura ambiente nella fase α e presenta cristalli romboidali, se viene riscaldato invece passa alla fase monoclina β fino ad arrivare alla fusione a 115°C, mentre quello insolubile ha una struttura amorfa. Purtroppo si passa dalla struttura insolubile a quella solubile se si porta la temperatura oltre i 120°C, creando così il tipo di zolfo in grado di migrare in superficie e cristallizzare limitandone la disponibilità per la creazione di ponti e riducendo l'adesività del materiale finale. Questo elemento è un grado di reagire con l'elastomero tramite reazioni di sostituzione, eliminazione o addizione che interessano i gruppi funzionali della gomma come idrogeni o doppi legami. [22] È possibile suddividere la reazione in 4 step:

1. Decomposizione omolitica dello zolfo e formazione di polisolfuri

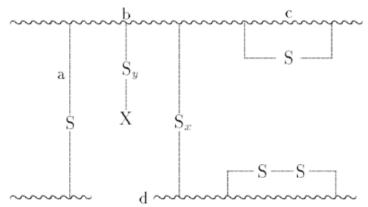
$$S_8 \to (S_x)_n$$
 Con x<8 e n>4

2. Formazione di un radicale sulla catena

3. Formazione di un ponte sulfureo tra le catene

$$-\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3}{\mathrm{CH}} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3}{\mathrm{CH}} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3}{\mathrm{CH}} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3}{\mathrm{CH}} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_2}{\mathrm{CH}} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3}{\mathrm{CH}} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3}{\mathrm{C}\mathrm{H}_3} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3}{-\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3}{\mathrm{C}\mathrm{H}_3} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3} -\overset{\mathsf{C}\mathrm{H}_3} -\overset{$$

4. Propagazione



Per una corretta realizzazione dei ponti solfurei è necessario lavorare con un eccesso di zolfo, questo comporta la formazione di ponti ciclici sulla stessa molecola (c, d) o la creazione di gruppi terminali solforati (b). Se si eccede con la concentrazione di zolfo invece si può arrivare ad ottenere l'ebanite, un prodotto non più elastomerico e con proprietà diverse da quelle ricercate. [19] Non è comunque sufficiente la presenza dello zolfo all'interno della mescola per una corretta formazione dei ponti, ma si necessita anche di attivatori e acceleranti di reazione a causa della bassa velocità di processo e della poca efficienza.

ATTIVATORI

Sono quegli additivi in grado di aumentare l'azione degli acceleranti creando complessi chimici e andando a modificare la velocità di reazione e il numero di legami. Vengono aggiunti in quantità di 2-3 phr.

I principali attivatori possono essere sia organici che inorganici:

- Ossidi di metalli di zinco, piombo, magnesio;
- Acidi acido stearico;
- Carbonati;
- Idrossidi alcalini.

Il più comune attivatore utilizzato è lo ZnO combinato con acidi grassi, esso è in grado di creare frammenti solfurici vulcanizzanti composti da zolfo e acceleranti. [10] [22]

ACCELERANTI

Fanno parte di questa categoria gli additivi che permettono di velocizzare la reazione dello zolfo con l'elastomero. Essi permettono di diminuire i tempi e le temperature di processo e nello stesso tempo di ridurre la percentuale di zolfo usata. Vengono aggiunti alla mescola in percentuali non superiori allo 0,5-1 phr, ma in realtà il range ottimale dipende dal tipo di accelerante e dal tipo di sistema in cui viene inserito: più è efficace, più la concentrazione sarà bassa.

I principali acceleranti sono composti organici e possono essere suddivisi in 5 categorie:

- Guadinine bassa vulcanizzazione e avvio lento;
- Tiazoli ampia applicazione;
- Ditiocarbammati ultracceleranti;
- Xanthati aumentano vulcanizzazione, sono ultraacceleranti. Vengono utilizzati nel lattice;
- Tiurami ultracceleranti.

Specialmente per gli ultracceleranti è essenziale tenere sotto controllo la temperatura perché è sufficiente un giorno a temperatura ambiente perché inizi la vulcanizzazione. Inoltre spesso vengono utilizzati combinazioni di acceleranti per aumentarne l'efficacia, il miglior compromesso verrà sempre scelto in funzione della gomma da vulcanizzare. [8] [10] [22]

È da evidenziare inoltre un particolare sistema detto *a donatori di zolfo* che è caratterizzato da un controllo tassativo del rapporto accelerante/zolfo il quale, se in intervalli prestabiliti, permette di ottenere principalmente legami intermolecolari monosulfurei. Questo è possibile esclusivamente se lo zolfo è presente in quantità superiore a 0,5 phr. Sono tipici di quei composti acceleranti che rilasciano zolfo nella fase di vulcanizzazione quando questo elemento non è presente: si ha sia un'azione donatrice che un'azione accelerante se lo zolfo è già presente. Nello specifico sono composti con un numero elevato di atomi di zolfo e ponti multizolfo che durante il processo producono frammenti attivi di zolfo i quali andranno a reagire con la gomma. [10] [22]

RITARDANTI

Sono quelle sostanze che permettono di ritardare l'inizio della vulcanizzazione e evitare delle reazioni premature detta *bruciatura*, senza andare a diminuire la velocità di vulcanizzazione. Vengono principalmente utilizzati per evitare l'innesco delle reazioni durante la fase di miscelazione che causerebbe una non omogenea distribuzione delle cariche all'interno. I primi ritardanti utilizzati furono gli acidi salicilici e benzoici per poi passare negli anni '70 all'N-(cicloesiltio)ftalimmide (CTP) e anche per questo additivo le quantità consigliata è molto bassa, intorno a 0,1-0,3 phr, se si eccede il componente presenterà porosità residua.

3.3.2 VULCANIZZAZIONE TRAMITE PEROSSIDO

Il secondo metodo di vulcanizzazione che viene illustrato è tipico delle gomme sature come EPM, FKM e siliconiche ma anche per alcune insature come EPDM, SBR, NBR... e permette di ottenere vulcanizzati con elevata resistenza all'invecchiamento termico e buone proprietà elettriche. È necessario utilizzare questo metodo a causa della mancanza di legami insaturi che permetterebbero allo zolfo di legarsi e creare i ponti. In questo sistema vengono utilizzati diversi tipi di perossidi, il primo fu il benzoilperossido, che reagiscono tramite meccanismi a radicali liberi portando alla creazione di legami C-C. I composti perossidici possono essere composti da più gruppi che si decompongono termicamente e permettono la formazione dei legami, ma tutti gli agenti appartenenti a questa categoria sono formati da due atomi di ossigeno connessi tramite un legame semplice a due gruppi organici R-O-O-R.

I principali agenti vengono classificati in sei gruppi:

- Dialchilperossidi: R O O R, R gruppo alchilico;
- Perossidi di alchil-aralchilici: R O O R', R gruppo alchilico, R' gruppo arilico;
- Diaralchilici perossidi: R O O R, R gruppo arilico;
- Diacrilperossidi: R-C(O)-O-O-(O)C-R', R, R', gruppi arilici e/o alchilici;

- Perossichetali: R-O-O-(R)C(R')-O-O-R', R, R', gruppo arilico e/o alchilico;
- Perossiesteri: R-C(O)-O-O-R', R, R' gruppi alchilici e/o arilici.

Le molecole scelte non devono avere solo un'ottima capacità di vulcanizzazione ma devono anche rispettare altri parametri come la stabilità durante le fasi di processo dell'elastomero e il suo stoccaggio, devono essere molto attivi alle temperature di vulcanizzazione, non devono essere volatili o tossici, devono essere sicuri da maneggiare e non irritanti ... si possono quindi suddividere ulteriormente i perossidi in primari, secondari e terziari e analizzando le loro proprietà affermare come i gruppi con il perossido sul carbonio terziario siano più stabili.

Per caratterizzare l'efficacia di ogni perossido si deve introdurre l'half-life time $(t_{1/2})$ ovvero il tempo necessario per decomporre termicamente metà dell'agente vulcanizzante ad una data temperatura, esso è ovviamente correlato alla velocità di reticolazione e permette di selezionare il perossido ottimale per ogni applicazione.

Il processo di vulcanizzazione tramite perossido è caratterizzato da reazioni radicaliche che partono dalla dissociazione omolitica del gruppo funzionale creando un radicale alcossido primario a causa della fornitura di calore, per poi reagire con la gomma in modo più o meno efficace in base alla struttura e le dimensioni del radicale. È possibile osservare due diversi meccanismi di reazione:

- Estrazione di atomi di H dalle catene elastomeriche;
- Addizione al doppio legame di una gomma insatura.

Entrambi creano un radicale nella catena elastomerica che permetterà la formazione del network. Il processo scelto dipenderà non solo dal perossido e dall'elastomero ma anche dalla concentrazione e dalla temperatura di reazione. In figura 3.3.2.1 è riportato un esempio di reazione di vulcanizzazione. Il processo è favorito dai *coattivatori*, ovvero sostanze con gruppi funzionali come doppi legami: gruppi allilici o vinilici, in grado di legare le gomme non polari e creare quindi un network. [8] [19] [22] [24]

ROOR
$$\longrightarrow$$
 2RO $\overset{CH_3}{\longrightarrow}$ $\overset{CH_2-C=CH-CH}{\longrightarrow}$ $\overset{CH_2-C=CH-CH}{\longrightarrow}$ $\overset{CH_2-C=CH-CH}{\longrightarrow}$ $\overset{CH_3}{\longrightarrow}$ $\overset{CH_$

Figura 3.3.2.1 Esempio di vulcanizzazione tramite perossido [24]

3.3.3 METODI ALTERNATIVI DI VULCANIZZAZIONE

Vi sono inoltre alcuni casi particolari che vedono l'utilizzo di ossidi metallici o basi organiche come agenti reticolanti. Questo è possibile specialmente in quegli elastomeri contenenti alogeni. Altre sostanze invece risultano autovulcanizzanti per cui non si necessita l'inserimento di un agente e un ultimo esempio particolare è rappresentato dall'utilizzo di radiazioni ad alta energia come agenti, in realtà questo caso è poco comune nel campo degli elastomeri a causa della degradazione che le radiazioni causerebbero alla gomma. [19]

4. PRESENTAZIONE COMPONENTI E MATERIALI UTILIZZATI

La scelta dello studio di tre componenti in campo automotive è nata dalla richiesta da parte delle aziende Sargomma srl e SIGEA spa di un'analisi specifica di questi tre diversi casi studio richiesti da loro clienti. Entrambe queste aziende hanno collaborato alla realizzazione di questo lavoro sotto aspetti diversi, per questo verranno presentate brevemente prima di introdurre il lavoro pratico svolto.

4.1 SARGOMMA

L'azienda Sargomma srl è nata a Torino nel 1981 e si colloca nella zona industriale di Pianezza. Si presenta come una piccola realtà nel campo del commercio e della produzione di componenti in gomma e materie plastiche, attiva in diversi ambiti di impiego come il settore automotive, navale e movimento di terra. L'ufficio con cui ho collaborato è l'ufficio di industrializzazione del prodotto, quest'ufficio si occupa di ricevere gli ordini direttamente dai clienti, analizzare i componenti richiesti, determinare il materiale da utilizzare e determinare il processo di produzione del componente. L'industrializzazione lavora in stretta collaborazione con l'ufficio commerciale, per cui durante l'analisi della fattibilità dei componenti si svolge anche l'analisi di costi e profitti. Quindi si determinano le offerte da proporre al cliente.

L'azienda è da poco diventata un'azienda produttiva per cui l'ufficio industrializzazione durante il compito di analisi dei codici (componenti prodotti), deve determinare quali di questi possano essere prodotti internamente e quali devono essere affidati ad aziende partner esterne.

Il reparto produzione è costituito da un parco macchine che comprende:

- Fustella manuale;
- Fustella automatica;
- Macchinario per il taglio ad acqua a 3 assi.

Ogni macchinario ha dei parametri di controllo che determinano le lavorazioni possibili e permettono all'ufficio industrializzazione di determinare quale processo sia più adeguato per ogni lavorazione. Esternamente si svolgono produzioni tramite stampaggio a iniezione, costampaggio, estrusione e preformatura. Due dei componenti analizzati sono richiesti da un loro cliente e non possono essere prodotti internamente perché richiedono uno stampaggio a iniezione. Inoltre non vi è a disposizione un laboratorio di controllo qualità né di ricerca e sviluppo, per questo le analisi sono state svolte nella seconda azienda, ovvero la Sigea.

4.2SIGEA

L'azienda Sigea spa da oltre 50 anni è un'azienda produttrice di mescole per la produzione di componenti in campo elettrico, automotive e elettrodomestico ed è situata nell'area industriale di Avigliana. Al suo interno è presente un parco macchine per la produzione che compre circa 33000 m², l'ufficio a cui mi sono affiancata per le analisi è quello di controllo qualità in collaborazione con l'ufficio di ricerca e sviluppo.

Quest'azienda ha richiesto l'analisi dell'ultimo componente che prevedeva un'ottimizzazione della mescola per avere un'ottima resistenza alle basse temperature e compression set elevato.

I pezzi assegnati da queste aziende sono:

- Soffietto cambio mancia per mezzo a movimento terra;
- Cappuccio dielettrico;
- Guarnizione.

Come detto nella parte introduttiva, essi richiedono specifiche particolari come la resistenza al fuoco o la dielettricità. Per questo si svolgeranno delle analisi appropriate per accertare queste caratteristiche e verranno definite le mescole ottimali da segnalare al cliente. Come primo step è essenziale un'analisi del capitolato di riferimento fornito dal cliente così da comprendere le caratteristiche che verranno poste come limite per la determinazione della mescola adeguata.

4.3 COMPONENTI DA ANALIZZARE

4.3.1 SOFFIETTO

Il primo componente è un soffietto del cambio marcia per macchine a movimento terra; il cliente richiede un'analisi del materiale per verificare lo stato dell'arte di esso, la modifica della geometria e l'aggiunta della caratteristica di non infiammabilità. Nella figura 4.3.1 è riportato il disegno della geometria fino ad ora utilizzata, mentre nella figura 4.3.2 si può vedere la nuova struttura. Dal loro confronto, si osserva come il nuovo modello presenti delle difficoltà di realizzazione a causa della forma compressa del soffietto che limita la sua funzionalità e complica il processo di realizzazione dello stampo.

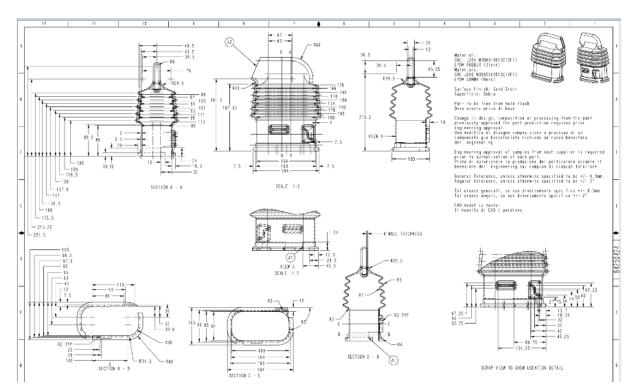


Figura 4.3.1.1 Vecchia geometria del soffietto

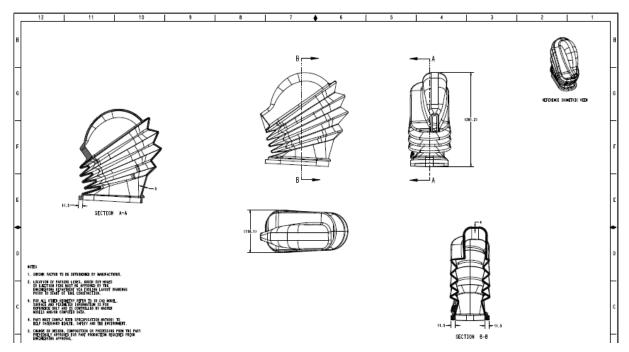


Figura 4.3.1.2 Nuova geometria del soffietto

Il cliente, dopo avergli presentato i numerosi dubbi sulla realizzazione, richiede comunque la seguente forma. L'analisi da eseguire è stata quella relativa alla composizione e alle sue proprietà. Si andrà ad analizzare il capitolato finora utilizzato confrontandolo con i componenti prodotti, su di esso verrà svolto quindi il nuovo test di combustibilità per capire la sua resistenza e si definirà la necessità o meno di variare la mescola utilizzata. Se dovesse superare il test di combustibilità questa mescola dovrà essere confrontata con quella richiesta a nuovo disegno.

Il soffietto attualmente prodotto dichiara a disegno il seguente capitolato: M3BA510B13C12F17 secondo la normativa SAE J 200. In cui viene specificato la necessità di utilizzare come elastomero di base l'EPDM. Secondo il capitolato inoltre si richiedono le seguenti caratteristiche:

• Durezza: 50 ± 5 Shore A

• Carico a rottura: min 10 MPa

• Allungamento a rottura: min 400%

• Compression set a 70°C per 22 h: max. 25%

• Resistenza all'ozono: min 100%

• Resistenza alle basse temperature dopo 3 min a -40°C: passato

La resistenza alla combustione richiesta dal componente viene indicata solo in nota nel nuovo disegno e si determina tramite la prova ISO 3795. Il soffietto deve presentare un valore di velocità di combustione inferiore ai 150 mm/min.

Il nuovo disegno invece richiede come capitolato lo stesso codice SAE J200, ma si specifica un incremento della durezza fino a 60 ± 5 Shore A e una buona resistenza agli UV senza un'indicazione di normativa da rispettare. A causa della variazione della durezza, andando ad esaminare il capitolato è bene testare anche la resistenza all'invecchiamento in aria e nello specifico deve essere osservato una variazione di durezza non superiore a \pm 15 punti, una variazione di carico a rottura di \pm 30% e una variazione dell'allungamento massimo del 50%. Inoltre con questa durezza il valore di compression set massimo sarà 50%.

Il produttore che stampa a iniezione il seguente pezzo utilizza due mescole prodotte da due fornitori differenti. Per un'analisi completa sono state eseguite tutte le prove su entrambe le mescole anche se a rigor di logica non dovrebbero esserci differenze essendo mescole che devono soddisfare la stessa richiesta. Nello specifico si indicheranno le prove svolte sul componente con la sigla C, la prima mescola verrà denominata MC e la seconda RUG 55.

Di queste mescole si conosce la scheda tecnica fornita dai produttori in cui vengono indicati i valori riscontrati durante il controllo qualità post produzione. E' utile poter confrontare il valore dichiarato con quello riscontrato dalle seguenti analisi. In figura 4.3.1.3 vi è la scheda tecnica della mescola MC mentre in figura 4.3.1.4 quella della mescola RUG 55.

MESCOLA/COMPOUND		CAPITOLATO/SP	ECIFICATION	FIAT TA 50 TAB. 55298
GUMMIMISCHUNGEN/MELANGE TA 50				N/CAHIER DE CHARGE
CARATTERISTICHE/CHARACTERISTICS EIGENSCHAFTEN	UNITA'/UNIT EINHEIT/UNITÉ	METODO/METHOD Norm/Essais	RICHIESTI/REQUIRED Anforderung/dem Andé	OTTENUTO/OBTAINED ERREICHTE- WERTE/OBTENUES
DUREZZA/HARDNESS/HÄRTE/DURETÉ	SHORE A	ASTM D 2240	50 <u>+</u> 3	51
CARICO A ROTTURA/TENSILE STRENGTH Zugfestigkeit/résistence à la ropture	N/mm²	ASTM D 412 C	8	9,1
ALLUNGAMENTO A ROTTURA/ELONGATION REIBDEHNUNG/ALLONGEMENT À LA RUPTURE	%	ASTM D 412 C	-	521
CARICO A LACERAZIONE/TEAR STRENGTH Weiterreißwiderstand/résistance au Déchirement	N/mm	ASTM D 624 C	30	35
DEFORMAZIONE RESIDUA A COMPRESSIONE WEITERVERFORMUNG NACH KOMPRESSION70h°Ch°C	%	ASTM D 395 B	40	25
h°C TEMPERATURA DI INFRAGILIMENTO/LOW TEMPERATURE RESISTANCE/KÄLTEBESTÄNDIGKEIT RESISTANCE AU FROID	°C	ASTM D 1053	- 35	PASSA - 38
RESISTENZA ALL'OZONO / OZONE RESISTANCE OZONBESTĂNDIGKEIT / RÉSISTENCE A L'OZONE 50pphm50aii38°C70h	%	ASTM D 1171	NO SCREP.	PASSA
PESO SPECIFICO/SPECIFIC GRAVITY SPEZIFISCHES- GEWICHT/POIDS SPÉCIFIQUE	gr/cm²	ASTM D 1817		1.18
DOPO INVECCHIAMENTO IN:/AFTER AGEING: AF VERHALTEN NACH ALTERUNG:/APRÉS VIEILLISSEN	RIA IENT DANS		70h	70°C
VARIAZIONE DUREZZA/HARDNESS CHANGE HÄRTEÄNDERUNG/VARIATION DE DURETÉ	punti	ASTM D 2240	+ 4	+1
VARIAZIONE CARICO DI ROTTURA/TENSILE STRENGTH CHANGE/ZUGFESTIGKEITÄNDERUNG/VARIATION DE RÉSISTANCE À LA RUPTURE	%	ASTM D 471	- 25	- 12
VARIAZIONE ALLUNGAMENTO / ELONGATION CHANGE REIBDEHNUNSGÄNDERUNG / VARIATION DE ALLONGEMENT A LA RUPTURE	%	ASTM D 471		
VARIAZIONE VOLUME/VOLUME CHANGE VOLUMEÄNDERUNG/VARIATION DE VOLUME	%	ASTM D 471		

Figura 4.3.1.3 Capitolato mescola MC

RAPI	ORTO DI PRO	RAPPORTO n°:	170/18		
CLIENTE	MESCOLA	MAT	ERIALE	CAPITOLAT	O/TABELLA
	RUG 55	Е	PDM	TA 50-55	/ 55298
CARATTERIST	TICHE CONTROLI	ATE	UNITA' DI MISURA	VALORI RILEVATI	VALORI RICHIESTI
Resistenza Ozono (7)	- Tab.50405) -	ShA N/mm2 N/mm % Im °C	53 8,6 37 23,4 NO CRACKS -37	55 ± 3 ≥ 8 ≥ 35 ≤ 40 Im 2 - 35
DOPO ARIA (70h @70°C) Δ Durezza Δ Carico di Rottura Densità indicativa			ShA % gr/cm³	0 0 1,184	+4 -25 1,180 ± 0,0

Figura 4.3.1.4 Scheda tecnica RUG 55

Come si può vedere, le caratteristiche testate dal produttore non sono sempre corrispondenti a quelle richieste dal capitolato a disegno per cui è bene svolgere ulteriori test per poter avere un quadro completo del materiale utilizzato.

4.3.2 CAPPUCCIO DIELETTRICO

Il secondo oggetto da analizzare viene richiesto da un cliente produttore di automobili. Questo elemento è rappresentato in figura 4.3.2.1 ed è un cappuccio elastomerico a cui è stata richiesta l'aggiunta di una resistenza dielettrica specifica. La geometria è molto semplice, ma si deve analizzare nel dettaglio l'impiego finale del componente per individuare il materiale migliore da utilizzare. Questo cappuccio verrà inserito all'interno del motore per chiudere alcuni cavi elettrici per cui oltre alla nuova resistenza elettrica, le proprietà critiche da controllare sono principalmente quelle di resistenza all'ozono e durezza.

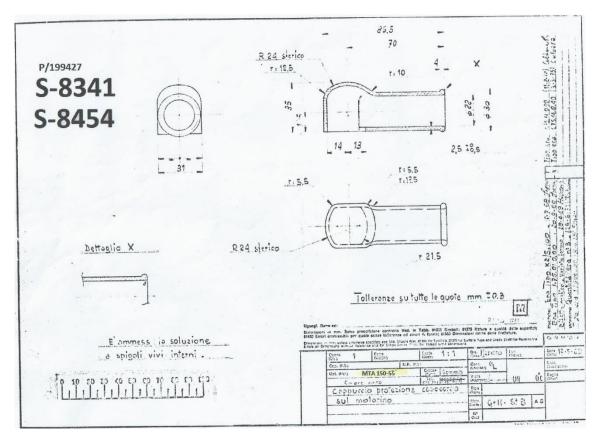


Figura 4.3.2.1 Geometria cappuccio

Come si nota, a disegno viene indicato una materiale denominato MTA 150-55 che corrisponde alla scheda tecnica del gruppo FIAT in figura 4.3.2.2

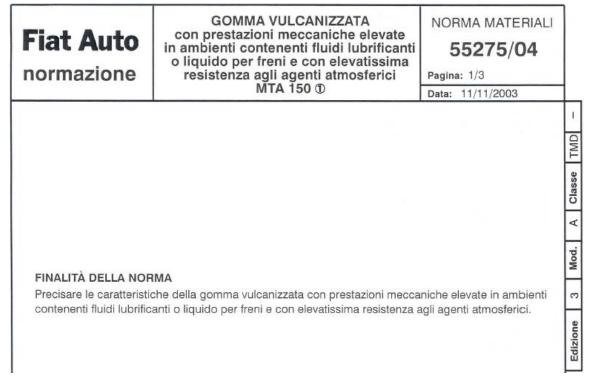


Figura 4.3.2.2 Capitolato FIAT MTA 150-55

Esso viene prodotto con una base elastomerica di Neoprene e da capitolato si osservano le seguenti proprietà:

• Durezza: 55 ± 5 shore A

• Carico a rottura: min 15 N/mm²

• Lacerazione: min 35 N/mm di spessore

• Temperatura di infragilimento: -35°C

• Cedimento permanente a compressione: max. 6%

• Isteresi statica a compressione: max. 25%

• Resistenza all'ozono: indice di merito 2 dopo trattamento di 70h con allungamento del 50%

Il componente inizialmente prodotto senza la specifica della resistenza dielettrica è stato successivamente studiato andandolo a testare con un'apposita strumentazione: il risultato atteso è una resistenza elettrica a 500V uguale o superiore a 1 Mega Ohm.

4.3.3 GUARNIZIONE

L'ultimo studio è stato svolto su un componente interno al motore che richiede un valore di compression set e una resistenza alle basse temperature molto elevata per questo si sono andati a svolgere i test specifici per ottenere i valori della mescola iniziale. Successivamente il prodotto è stato testato da un punto di vista meccanico per completezza di analisi e per ottenere quindi un punto di partenza per ottimizzare il materiale. Quindi è stata migliorata la composizione utilizzata andando a studiare un aumento del valore di compression set e un abbassamento della temperatura di transizione vetrosa.

La mescola di partenza è composta da un elastomero di base appartenente alla classe degli EPDM, nello specifico esso presenta la seguente scheda tecnica (fig. 4.3.3.1)



Technical Data Sheet

info.elastomers@versalis.eni.com

DUTRAL®

TER 4044

EP(D)M

Ethylene - Propylene - Diene Terpolymer

Dutral® TER 4044 is an Ethylene - Propylene - Diene polymer produced by suspension polymerisation using a Ziegler-Natta Catalyst at the Ferrara production facility in Italy.

A non-staining antioxidant is added during the production process.

Main Properties	Unit	Typical Value
Mooney Viscosity ML 1+4(100 °C)	MU	44
Volatiles content	% wt	0.5 max
Ash content	% wt	0.3 max
Propylene content	% wt	35
ENB content	% wt	4

Key Features

Dutral® elastomers are characterized by excellent resistance to ageing and weathering, good resistance to both high and low temperatures, low permanent set values, good resistance to a large number of chemicals.

Dutral[®] TER 4044 is a low molecular weight terpolymer of medium diene content, with a medium-broad molecular weight distribution.

It has good low temperature performance and good processability, also on an open mill.

It is particularly suitable for producing quality moulded articles with good elastic properties.

It can also be used to improve flow in compounds based on high molecular weight Dutral $^{ ext{0}}$ grades.

Main Applications

Automotive, cables, mechanical goods, buildings, appliances.

Physical Form

Bales wrapped with low melting point polyethylene film; typical bale weight: 25 kg.

Packaging

Cardboard box of 750 kg containing 30 bales (1050 \times 1250 \times h1050 mm).

Storage Conditions

Store in vented, dry area at temperatures between 20°C and 30°C; no direct sunlight. Shelf life: 36 months.

Figura 4.3.3.1 Scheda tecnica elastomero di partenza

Da questa scheda tecnica si deduce che l'elastomero EPDM è costituito da propilene e etilene e dal monomero ENB nelle percentuali riportate in tabella 4.3.3.1

Tabella 4.3.3.1 Composizione elastomero

Monomero	Percentuale contenuta		
Etilene	61		
Propilene	35		
ENB	4		

4.3.4 I MATERIALI

EPDM

L'EPDM è il terpolimero costituito da etilene, propilene e un monomero dienico e fa parte della famiglia dei composti etilene-propilene (EPM) a cui è stato aggiungo un monomero diene. La molecola è rappresentata in fig. 4.3.4.1

Figura 4.3.4.1 Formula generica EPDM [21]

L'EPM presenta delle catene molto lunghe sature che obbligano ad utilizzare un processo di vulcanizzazione tramite perossido anche se con questo si hanno alcune difficoltà ad impedire la prevulcanizzazione. Con la possibile introduzione dei doppi legami sulle catene secondarie (possibilità dovuta alla componente dienica), le catene primarie si accorciano e il processo di vulcanizzazione viene svolto con l'utilizzo di zolfo che andrà a legarsi a questi doppi legami. Dal punto di vista della composizione della mescola, oltre all'agente vulcanizzante appena descritto, sono necessari acceleranti a base tiazolica (3-4phr) e le quantità di additivi utilizzati nelle mescole a base di EPDM devono essere sufficientemente basse da evitare affioramento in superficie e non omogeneità del composto. Si deve comunque poter ottenere una mescola ben omogenea e dispersa per cui se si lavora con un elastomero che eccede con queste ramificazioni secondarie si possono riscontrare problemi nell'inserimento di cariche all'interno dell'elastomero, si predilige quindi una ramificazione limitata così da ottenere un materiale con buona lavorabilità. La struttura finale permette di ottenere un composto con minor resistenza al calore, ma con un valore di compression set maggiore.

Le proprietà che contraddistinguono questa categoria sono molte e ne permettono un uso ottimale in campo automotive: si deve evidenziare l'elevata resistenza agli agenti atmosferici come ozono e radiazioni UV, la resistenza ad ossidazione grazie alla scissione delle catene laterali e non principale, l'inerzia chimica, le proprietà meccaniche e le sufficienti basse Tg. In realtà sia la Tg che il grado di cristallinità dipendono dal rapporto tra i monomeri, si possono avere etilene tra il 45 e l'80% per mantenere una buona capacità di carico e il diene tra 0 e 15% per favorire la reticolazione con zolfo. Si può comunque evidenziare un range di valori di Tg tra -60 e -55°C in funzione della composizione e una cristallinità del 30% in massa a temperature inferiori a 20°C.

Le principali proprietà di questo materiale vengono riportate in tab. 5.3.4.1 e in tab. 5.3.4.2 [10][15][25]

Tabella 4.3.4.1: Caratteristiche dell'EPDM

Proprietà	Valore		
Durezza	30-85 shore A		
Temperatura di lavoro	-40÷130°C		
Temperatura massima (picco)	150°C		
Temperatura di infragilimento	-90°C		

Presenta inoltre:

Tabella 4.3.4.2: Proprietà EPDM

Proprietà	Eccellente	Buona	Scarsa
Resistenza all'invecchiamento	X		
Resistenza all'ossidazione	X		
Resistenza agli agenti atmosferici	X		
Proprietà meccaniche		X	
Deformazione permanente			X
Recupero elastico		X	
Proprietà dielettriche	X		
Impermeabilità ai gas		x (discreta)	
Resistenza al calore	X		
Resistenza alla fiamma			X

Il terzo componente presenta una composizione nota, infatti come si osserva dalla scheda tecnica presentata nella figura 4.3.3.1, l'elastomero EPDM di base è composto da etilene, propilene e ENB. L'ENB è il 5-etildene-2-norbornene ed è il terpolimero di più largo impiego per la composizione di questi elastomeri. Esso permette una rapita vulcanizzazione e conferisce al composto finale elevate caratteristiche meccaniche e un limitato compression set. Esso presenta inoltre un basso grado di ramificazione. Da un punto di vista teorico, quando l'elastomero contiene ENB esso avrà una concentrazione compresa tra 4 ÷ 9%. [10]

POLICLOROPRENE

Il secondo componente risulta prodotto con una mescola a base di neoprene, questo in realtà è il nome commerciale del materiale utilizzato: policloroprene(CR). Il neoprene è un elastomero che risale alla fine del 1920 e fu introdotto da DuPont, solo 1949 iniziò una vera e propria diffusione del polimero risultando il primo elastomero sintetico commerciale. Il cloroprene è composto da una lunga catena butadienica in cui un atomo di cloro è legato in posizione 2 con una prevalenza dell'isomeria trans-1,4. La struttura chimica permette di ottenere una parziale cristallizzazione che causa però una scarsa resistenza all'invecchiamento a basse temperature la quale porta ad un indurimento dei componenti.

$$\left\{ CH_{2}-CH = C - CH_{2} \right\}_{n}$$

Figura 4.3.4.2 Formula policloroprene [21]

Grazie al doppio legame presente, questo elastomero polimerizza tramite l'uso dello zolfo che reagirà con il cloro, ma il meccanismo preciso dipenderà dal tipo di neoprene desiderato infatti è possibile individuare diversi tipi di neoprene con resistenze particolari. Di seguito le principali categorie:

- Tipo G modificati con zolfo;
- Tipo W eccellente stabilità di stoccaggio, resistenza al calore e compression set;
- Tipo T simile a W ma con una reticolazione microscopica a "gel".

La presenza dell'atomo di cloro porta inoltre vantaggi dal punto di vista elettrico, infatti esso attira gli elettroni e le cariche incrementando la polarità della gomma e riducendo l'attacco di ossigeno e ozono, oli e calore.

È possibile descrivere il materiale andando ad utilizzare le sue caratteristiche specifiche che vengono riportate in tabella 4.3.4.3, mentre in tabella 4.3.4.4 si può osservare un riassunto delle principali proprietà. Proprio grazie a queste proprietà presenta diversi campi di applicazione che spaziano dagli adesivi dovuto alle buone proprietà coesive ai lattici.

[8][9][10][15]

Proprietà

 Tabella 4.3.4.3 Caratteristiche del neoprene

Valore

Тюрнеш	ruore
Durezza	20-90 shore A
Temperatura di lavoro	-20 – 100°C
Temperatura massima (picco)	120°C
Tg	-50°C

Tabella 4.3.4.4 Proprietà neoprene

Proprietà	Eccellenti	Buone	Scarse
Proprietà meccaniche	X		
Resistenza all'abrasione			
Resistenza alla lacerazione	X		
Resistenza alla fatica	X		
Resistenza alle radiazioni UV e all'ozono	X		
Resistenza all'ossigeno e agli agenti atmosferici		X	
resistenza alla fiamma (autoestinguenti)		X	
Proprietà elettriche			X
Resistenza alle basse temperature		X	

5. I TEST MECCANICI E FUNZIONALI

In questo capitolo si descrivono i test meccanici e funzionali per caratterizzare il materiale. Un elastomero puro non presenta quasi mai le caratteristiche meccaniche necessarie per i diversi impieghi richiesti, per questo i test svolti permettono di andare a definire quali cariche e additivi devono essere inseriti per soddisfare le richieste. I test vengono indicati all'interno del capitolato con un "numero" che si riferisce alla norma ASTM, in cui vi è descritta la prova da svolgere e come ricavare i valori della caratteristica studiata. Una volta svolta la prova si deve confrontare il valore ottenuto con quello riportato a capitolato così da determinare l'adeguatezza della mescola utilizzata. Spesso sono riportati range di valori ottimali così da permettere a ogni produttore di progettare la propria mescola, probabilmente con "ricette" diverse, ma con un risultato confrontabile.

Si deve evidenziare un'ulteriore distinzione sui test che devono essere svolti sulla mescola cruda per comprendere ad esempio la viscosità o il tempo di vulcanizzazione, e i test da svolgere sul componente vulcanizzato. Nel lavoro si sono svolti test sui componenti finiti, quindi prodotti su una linea di produzione industriale, ma anche test su componenti vulcanizzati in modo controllato ovvero, partendo dalla mescola cruda. Si sono infatti svolte le analisi necessarie per comprendere tempo e temperatura di vulcanizzazione e si è eseguito lo stampaggio di placche di prova tramite pressa. Questo è stato possibile avendo a disposizione la mescola utilizzata per lo stampaggio.

Di seguito si riportano i principali test svolti, con la descrizione dei macchinari utilizzati e le eventuali modifiche a causa dell'attrezzatura a disposizione.

5.1 PROVA DI VISCOSITÀ

La prova di viscosità è la prima prova su mescola cruda che viene svolta per ottenere il valore di viscosità Mooney. Essa è definita come la resistenza che la gomma oppone quando viene sollecitata con una coppia di taglio generata da un rotore cilindrico metallico. Il test ovviamente viene svolto con una temperatura sufficientemente alta da permettere lo scorrimento della gomma. Bisogna prestare però molta attenzione alla struttura molecolare, al peso molecolare e agli additivi inseriti all'interno perché essi possono influenzare molto il valore di viscosità finale. Questa grandezza è essenziale per comprendere se la gomma selezionata sia facilmente lavorabile tramite stampaggio ad iniezione, infatti maggiore è il valore di viscosità, maggiore sarà la forza che si oppone allo scorrimento all'interno dei canali di iniezione.

Il macchinario utilizzato è il Mooney check profile – pc della Gibitre instruments rappresentato in figura 5.1.1 ed è composto da una camera in cui è presente un disco rotante motorizzato di cui viene misurata la coppia applicata per mantenerlo in rotazione con una velocità di rotazione di 2 giri/min. La camera è di forma cilindrica e al suo interno vi è un piano di appoggio zigrinato per evitare lo scivolamento del provino e su cui viene posizionato il campione di gomma, essa è riscaldata grazie a dei termoregolatori a microprocessore che permettono di avere una sensibilità di 0,1°C.



Figura 5.1.1 Strumentazione viscosità Mooney – Mooney Check Profile Gibitre instruments

Il campione deve essere ottenuto dalla mescola cruda dopo la sua produzione e viene prodotto tramite l'unione di una quantità di mescola tale da ottenere un volume di 25 cm³. Nelle mescole studiate è sufficiente ricavare, dalla striscia di mescola ottenuta dalla calandratura, due dischi di diametro pari a 4 cm e sovrapporli. Così facendo si assicura un completo riempimento della camera perché il volume del campione è superiore a quello della camera. L'eccesso uscirà fuori e permetterà la verifica dell'avvenuto riempimento. Una volta ottenuto il campione esso deve essere mantenuto a temperatura ambiente per almeno 30 minuti prima di poter essere testato. Dopo il tempo necessario il campione viene posizionato sopra la cavità interponendo un film in poliammide molto sottile in grado di resistere alle temperature di prova, che permette il distacco e non interferisce con la misurazione. È essenziale però utilizzare sempre lo stesso tipo di materiale di separazione quando vengono svolte prove di confronto.

Per svolgere le prove, il macchinario viene portato alla temperatura di esercizio prima del caricamento del materiale. Solo quando la temperatura è stabile verrà caricato il provino di prova e si attenderà 1 min prima di eseguire la prova così da preriscaldare il materiale. La prova continuerà per un tempo sufficiente a ottenere il valore di viscosità. Nello specifico sia per il soffietto, che è formato con elastomero a base EPDM, che per il cappuccio il test è stato eseguito a 100°C per 5 minuti (calcolando anche il minuto di preriscaldo) perché è noto che questo tempo sia sufficiente ad ottenere il valore di viscosità.

Il valore di MU4 verrà ricavato graficamente quando la curva presenterà un plateau.

5.2 CARATTERISTICHE DI VULCANIZZAZIONE

La seconda prova che viene eseguita sulla mescola cruda prima di essere lavorata è il test che permette di misurare le principali caratteristiche di vulcanizzazione delle mescole come il tempo necessario per ottenere una completa vulcanizzazione o il tempo di scottatura. Questa prova è essenziale per determinare i parametri di stampaggio delle mescole. Nello specifico il test viene svolto in un reometro Gibitre a disco oscillante che misura come cambia nel tempo la resistenza alla deformazione del provino al quale viene imposta una deformazione ciclica.

Il macchinario utilizzato è il RheoCheck Profile – OD della Gibitre instruments ed è costituito da una camera porta campione e da un meccanismo di chiusura, da un sistema di controllo della temperatura della camera, dal rotore e da un sistema di misurazione della coppia. In figura 5.2.1a è visibile uno schema delle parti principali della macchina. Le piastre sono in lega di alluminio e sono regolate da un sistema pneumatico che permette la loro chiusura, lo stampo invece una volta chiuso crea una cavità sulle cui superfici sono disposte delle scanalature rettangolari radiali rispetto al centro e ad intervalli di 20°. Il disco biconico è in acciaio prodotto tramite lavorazione ad utensile e presenta uno stelo in grado di inserirsi nell'albero di rotazione, anch'esso presenta delle scanalature con una ripetizione ogni 10° per permettere un maggior controllo della temperatura (fig. 5.2.1b)

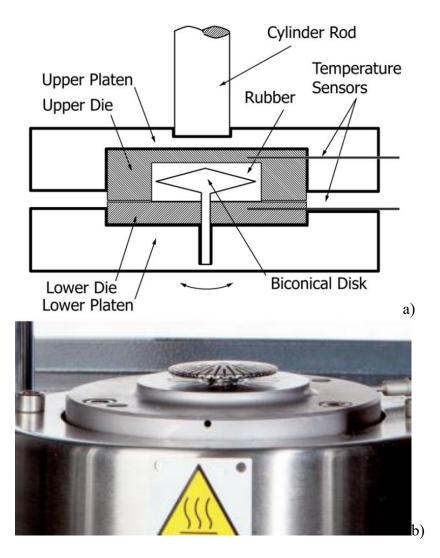


Figura 5.2.1 Struttura macchinario per testare il comportamento alla vulcanizzazione

I provini vengono ricavati dalla gomma non vulcanizzata e devono essere prodotti a temperatura ambiente. La forma del campione deve essere cilindrica e deve permettere di riempire un volume di 9,5 cm³. Nelle analisi svolte vengono utilizzati provini cilindrici di diametro 4 cm. Il volume ottenuto è superiore a quello della camera per assicurare un perfetto riempimento visibile quando si crea una componente estrusa nel perimetro di chiusura.

Il provino viene quindi posizionato nella camera sopra al disco biconico dopo aver portato la macchina ad una temperatura di 180°C, la camera viene quindi chiusa. Se il materiale presenta la possibilità di aderire alla macchina e quindi danneggiarla, è possibile inserire un film inerte di poliammide in grado di resistere alle temperature di lavorazione e senza interferire con la prova. La registrazione della prova inizia nel momento in cui la camera viene chiusa, ovvero al tempo "zero" il disco inizia ad oscillare con un angolo di oscillazione che può essere di 1 ° o 3°, nelle analisi svolte è stato utilizzato un angolo di 3°. Il tempo necessario per ricavare i dati ricercati è di 12 minuti.

I dati ottenuti da questa prova solo la coppia minima (M_L) , la coppia massima raggiunta durante il periodo (M_H) , il Ts 2 che definisce il tempo necessario per aumentare di 2 dN*m il valore di M_L , il t'90 ovvero il tempo di vulcanizzazione.

5.3 DENSITÀ

Il primo test da svolgere su un componente vulcanizzato è il test che controlla il valore di densità. Esso è influenzato dalla composizione della mescola e permette di controllare se due componenti sono stati prodotti con la stessa mescola.

Per questa prova si segue una normativa specifica ASTM D297 [27] e per semplificare si utilizza il metodo idrostatico senza la necessità di strumentazioni particolari o sistemi di compressione. Il test permette di determinare la densità del componente tramite l'utilizzo di una soluzione posta a temperatura ambiente. È essenziale indicare sempre la temperatura a cui si esegue la prova, se questa differisce da quella ambiente, per evitare incomprensioni durante un confronto dati. La strumentazione necessaria per svolgere questa prova è un densimetro elettronico della Gibitre instruments che è illustrato in figura 5.3.1 e consiste in una bilancia elettronica con errore di sensibilità di 0,001 g, un dispositivo che permette la movimentazione del becher, il quale contiene il liquido di riferimento (nel nostro caso acqua distillata) e un porta provino composto da una struttura che sorregge un ago su cui verrà fissato il campione incognito.



Figura 5.3.1 Densimetro Electronic balance check Gibitre instruments

La prova si svolge andando a ricavare un campione di materiale con forma e dimensioni non definite, per comodità si utilizza il campione prodotto per la prova di durezza che è rappresentato da un disco di spessore 4 mm e diametro 4 cm. Si misura quindi la massa del campione in aria (m₁) con un'approssimazione di 0,1 mg per campioni di massa da 1 a 10 mg e con un'approssimazione di 1 mg se il campione è più grande. Successivamente il sistema motorizzato alza il becher fino a immergere totalmente il campione e a quel punto la strumentazione effettua nuovamente una misurazione della massa del becher con il campione al suo interno (m₂). Dopo aver eseguito le seguenti misurazioni si procede al calcolo della densità relativa secondo l'equazione 5.3.1:

$$\rho (25^{\circ}C) = \frac{m_1}{m_1 - (m_2 - C)} * \rho_{H_2O}$$
 (5.3.1)

Dove C rappresenta la massa del filo di supporto in acqua.

Dalla seguente prova si ottiene quindi il valore di densità che permette il confronto tra materiali.

5.4 DUREZZA

Per eseguire la prova di durezza si deve andare ad analizzare la normativa ASTM D2240 [28] che riporta la procedura e i macchinari necessari per determinare la durezza di tipo shore A. Nel caso del cappuccio non viene riportato a capitolato la notazione di questa normativa perché il cliente ha preferito utilizzare le notazioni per i test della FCA la quale presenta una banca dati di normative molto ampia. Nello specifico si deve utilizzare il capitolato 50408 che però riporta in prima pagina la possibilità di utilizzare in alternativa la norma D2240 per cui si farà riferimento ad essa per tutti i componenti.

L'ASTM D2240 è specifica per i test di materiali elastomerici e polimerici e permette di determinare sia la durezza istantanea che quella dopo un numero definito di secondi. La durezza è la grandezza che permette di definire la deformabilità del materiale e viene definita andando

a penetrare il materiale con un indentatore e osservando la resistenza che il campione oppone al penetratore. Nei casi analizzati si vuole definire la durezza di tipo Shore A per cui si utilizzerà un indentatore che presenta una punta a tronco di cono come riportata in figura 5.4.1.

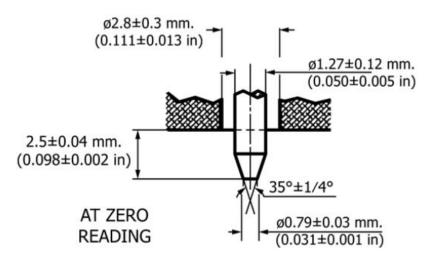


Figura 5.4.1 Punta specifica per durezza di tipo Shore A

La strumentazione (fig. 5.4.2), durometro della Gibitre instruments, è composta da un piano di appoggio su cui viene posizionato un campione cilindrico con diametro di base di 4 cm e spessore minimo di 6 mm. Nelle analisi svolte il campione di partenza presenta diametro di 4 cm e spessore di circa 2 mm. Il piano è collegato ad una bilancia che permette di calcolare la forza di newton e metterla in relazione con la durezza tramite la formula 5.4.1:

$$N = 0.5494 + 0.0751 H_A (5.4.1)$$

Dove N è la forza di newton e H_A è il valore di durezza indicato dallo strumento.

È necessario eseguire la misurazione in più punti del campione e successivamente eseguire la media per determinare il valore più omogeneo possibile di durezza. Per una corretta raccolta dati, è necessario che le misure vengano eseguite ad una distanza di 12 mm dal bordo del campione, se questo non fosse possibile bisogna accertarsi che le misure effettuate, ad una distanza inferiore, siano confrontabili con quelle centrali. Nelle analisi svolte infatti non è possibile rispettare tale distanza per cui il macchinario è programmato per misurare i punti ad una distanza di circa 10 mm. La strumentazione esegue 10 misure durante le quali il piano di appoggio ruota automaticamente per permettere di rilevare sempre la durezza in un punto differente. Lo strumento è in grado di rilevare la durezza istantanea nel momento in cui l'indentatore entra a contatto con il campione e successivamente la misura della durezza dopo 3 secondi così da permettere al materiale, quest'ultimi vengono utilizzati per il calcolo della durezza media finale. La durezza finale espressa può essere calcolata andando a svolgere la media dei valori, oppure andando a ricavare il massimo valore o il minimo valore. Per assicurarsi che tutto il componente rientri nei limiti richiesti il valore che è stato preso in questa analisi è il minimo riscontrato.



Figura 5.4.2 Strumentazione calcolo durezza shore A

5.5 CARICO A ROTTURA e ALLUNGAMENTO A ROTTURA

La prova meccanica viene eseguita secondo la normativa ASTM D 412 C [29]. Essa non è specifica solo del carico a rottura, ovvero la massima tensione applicabile prima della rottura del componente, ma permette di evidenziare anche l'allungamento a rottura, ovvero l'allungamento che porta alla rottura tramite l'applicazione di un carico continuo, e in generale le proprietà tensili dei materiali. La strumentazione di prova utilizzata per le analisi consiste nel tensor check profile della Gibitre instruments ed è rappresentata in figura 5.5.1. Essa è composta da delle celle di carico in grado di fornire una velocità di deformazione di 500±50 mm/min, un dinamometro che permette di misurare la forza applicata con una precisione del 2% e un estensimetro meccanico in grado di misurare l'allungamento differenziale con precisione del 10%.



Figura 5.5.1 Strumentazione per il carico e l'allungamento a rottura – tensor check profile Gibitre instruments

Per i materiali in analisi non sono necessari controlli accurati di temperatura e umidità quindi la prova viene svolta in condizioni ambientali standard. Dopo l'analisi della strumentazione si deve andare ad analizzare i tipi di campioni necessari: essi sono ricavati da componenti finiti o piastre appositamente stampate e presentano una forma a osso di cane con dimensioni standardizzate. È necessario osservare l'eventuale anisotropia che si genera a causa dello stampaggio ad iniezione dei pezzi analizzati, infatti è bene ricavare i provini in direzioni ortogonali così da permettere una buona rappresentazione del componente finale. Gli ossi di cane vengono prodotti tramite fustellatrice manuale con forma definita dalla fustella in figura 5.5.2 con dimensioni riportate in tabella 5.5.1, si otterranno quindi i provini in figura 5.5.3.

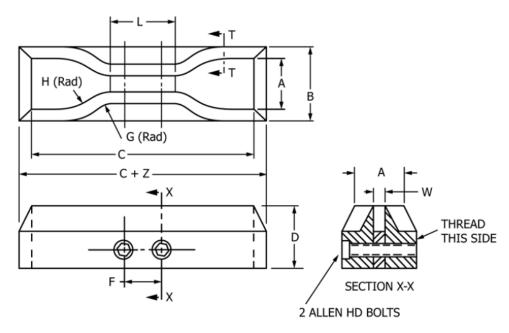


Figura 5.5.2 Geometria della fustella per creare i provini

Tabella 5.5.1 Dimensioni della fustella

SI	A	В	С	D	F	G	Н	L	W	Z
mm	25±1	< 40	>115	32±5	19 ±2	14±1	25±2	33±2	6±0,05	13±1



Figura 5.5.3 Provino per prova a trazione

Sono necessari più provini: nei test svolti sono stati usati 4 provini di spessore 2 mm il quale rientra nel range limite di 1,3 < s < 3,3 mm. Lo spessore viene misurato grazie a uno spessimetro integrato alla macchina che permette di determinare lo spessore in 3 punti differenti del provino (sempre nel tratto centrale) e ottenere il valore minimo utile per la determinazione dell'area di sezione. Sul tratto rettilineo del provino viene quindi evidenziato il tratto utile di $25,00 \pm 0,25$ mm a cui vengono agganciati i due morsetti dell'estensimetro. Il campione viene poi fissato a delle morse, una delle quali è fissa e l'altra è collegata al dinamometro, che applicano una pressione uniforme tale da permettere di mantenere il campione fisso e evitare lo slittamento durante la trazione. È importante fissare il provino sempre alla stessa profondità così da uniformare le prove. Dopo il fissaggio del provino la prova può essere eseguita e verranno quindi misurate le seguenti grandezze:

• Carico applicato a un determinato allungamento:

$$Se_{(xxx)} = \frac{F_{(xxx)}}{A} \tag{5.5.1}$$

Con $Se_{(xxx)}$ carico applicato a XXX% di allungamento, $F_{(xxx)}$ la forza specifica di elongazione e A l'area della sezione trasversale.

• Tensione di snervamento:

$$Y_{(stress)} = \frac{F_{(y)}}{A} \tag{5.5.2}$$

Con $Y_{(stress)}$ il carico nel punto di snervamento [MPa], $F_{(y)}$ la forza nel punto di snervamento, A l'area della sezione trasversale.

• Carico a rottura:

$$TS = \frac{F_{(BE)}}{A} \tag{5.5.3}$$

Con TS il carico a rottura [MPa], $F_{(BE)}$ la forza a rottura e A l'area della sezione trasversale.

Allungamento a rottura:

$$E = \frac{L - L_0}{L_0} * 100 \tag{5.5.4}$$

Con E l'allungamento percentuale, L la lunghezza del tratto utile sul provino allungato, L₀ lunghezza iniziale del tratto utile.

5.6LACERAZIONE

Per effettuare la prova di lacerazione si è seguita la normativa ASTM D624 B [30] che presenta un metodo standard per testarla su gomme vulcanizzate, ma anche su elastomeri termoplastici. La resistenza alla lacerazione viene definita come il rapporto tra la massima forza che bisogna applicare per lacerare il provino che presenta un intaglio sul tratto utile e lo spessore del provino. Per questo è importante svolgere le misurazioni dello spessore dei provini prima di svolgere la prova. Il procedimento per l'utilizzo dello spessimetro è uguale a quello svolto per il carico di rottura, ovvero vengono misurati tre punti differenti del provino ma sempre nella zona centrale e si prende come spessore il valore minimo delle misurazioni.

La strumentazione utilizzata è uguale a quella per il carico a rottura riportata in fig. 5.5.1, ma in questo caso non è più utile la presenza dell'estensimetro perché la grandezza da misurare è solamente la forza applicata. La macchina lavora con una velocità costante e procede fino alla rottura del componente che presenta una geometria come quella rappresentata in figura 5.6.1 e dimensioni riportate in tabella 5.6.1.

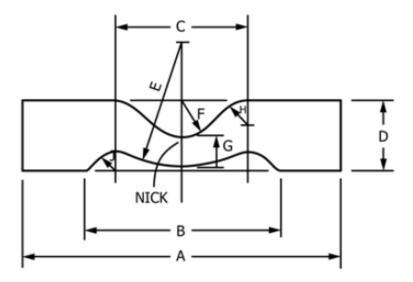


Fig. 5.6.1 Geometria del provino per la prova di lacerazione

Tabella 5.6.1. Dimensione del provino per la prova di lacerazione

SI	A	В	С	D	Е	F	G	Н	J
mm	110±0,5	68±0,5	45±0,05	25±0,05	43±0,05	12,5±0,05	10,2±0,05	9±0,05	$7,5\pm0,05$

Come si nota dal profilo, è presente un intaglio di dimensioni 0.50 ± 0.05 mm sulla zona centrale del campione che permetterà l'innesco della frattura, la forza infatti si propagherà nella direzione principale (la lunghezza) che sarà perpendicolare al taglio del provino. Anche per questa prova il provino può essere ottenuto con una fustellatrice manuale sulla quale deve essere eseguito un solo colpo per ottenere un taglio omogeneo.

La prova quindi si esegue fissando il provino all'interno delle presse della macchina cercando di posizionare la zona di afferraggio alla stessa profondità. Successivamente si esegue la prova definendo una velocità di deformazione di 500 ± 50 mm/min fino alla rottura del componente. Il macchinario quindi eseguirà il calcolo della resistenza a lacerazione tramite la seguente equazione:

$$T_s = \frac{F}{d} \tag{5.6.1}$$

Dove F è la forza massima applicata [N] che può essere determinata nel picco massimo del grafico che risulta e d è lo spessore medio [mm]. Verrà restituito direttamente un grafico che mette in relazione la Ts con l'allungamento in mm.

5.7 COMPRESSION SET

Il test di compression set permette di testare la capacità del componente elastomerico a riottenere le dimensioni iniziali (in funzione delle sue proprietà elastiche) dopo un'applicazione di sollecitazioni a compressione in aria. È un test molto utile in campo automotive specialmente per applicazioni come guarnizioni o ammortizzatori. Per verificare questa proprietà viene utilizzata la normativa ASTM D 395 metodo B [31]. È importante notare come questo metodo

possa essere utilizzato solo con elastomeri vulcanizzati con durezza inferiore a 90 IRHD, ma i campioni in analisi mostrano durezze sufficienti da rientrare nel range.

La prova si svolge andando ad applicare una compressione ai campioni per un determinato tempo e si andrà a valutare il recupero relativo dopo l'estrazione dalle piastre. I provini necessari alla prova sono dei cilindri di dimensioni dipendenti dal numero, per i test illustrati sono stati utilizzati 3 cilindri di diametro $30,0\pm0,2$ mm e spessore di circa $13,0\pm0,2$ mm come quelli illustrati in figura 5.7.1.



Figura 5.7.1 Campioni compression set

Essi non devono assolutamente presentare imperfezioni come bolle o porosità perché esse andrebbero a interferire con la riuscita della prova ed è inoltre necessario produrli partendo dalla mescola cruda la quale viene lavorata dentro ad un mescolatore aperto così da eliminare le eventuali imperfezioni e successivamente stampata tramite una pressa e fatta vulcanizzare al suo interno. I provini così realizzati devono essere lasciati condizionare per un minimo di 24 ore dal momento della vulcanizzazione.

La strumentazione necessaria per svolgere questa prova comprende un calibro per misurare l'effettivo spessore dei provini prodotti, dei distanziatori da inserire nel sistema di compressione e regolare la corretta compressione imposta, il sistema di compressione composto da due piastre metalliche e parallele collegate come in figura 5.7.2 e un forno con ventilazione ad aria (5.10.1).

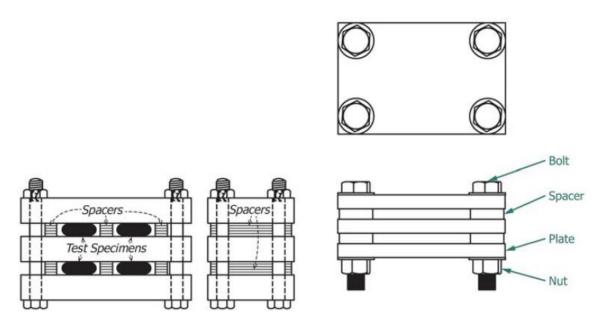


Figura 5.7.2 Strumentazione necessaria per il compression set

La prova quindi procede andando a misurare con l'utilizzo del calibro, lo spessore dei provini da analizzare, successivamente i campioni vengono posizionati tra le piastre metalliche in modo triangolare così da avere una distanza costante e ai bordi vengono posizionati gli spessori. Le piastre vengono quindi chiuse con delle viti e strette fino a portare i campioni allo spessore dei distanziatori ovvero subiranno una compressione del 25% nel caso del soffietto e una compressione del 40% nel caso della guarnizione. Terminata la preparazione, il sistema viene posto all'interno del forno ventilato per un numero di ore sufficienti e se il test viene utilizzato per comparare diversi materiali è necessario che tempo e temperatura siano costanti per tutte le prove. Si predilige un tempo di 22 ore a 70 °C nel caso del soffietto mentre, nel caso della guarnizione, si utilizza una temperatura di 130°C per 70 ore. Trascorso il tempo necessario si estraggono i campioni dal forno e dopo averli liberati dalle piastre vengono lasciati raffreddare per circa 30 minuti prima di poter eseguire la misurazione. È importare far riposare i campioni su superfici non conduttrici così da evitare un'alterazione delle proprietà. L'ultimo passaggio prevede quindi la misurazione dello spessore finale che verrà utilizzato per calcolare il compression set.

Tramite la formula 5.7.1:

$$C_B = \frac{[t_0 - t_i]}{[t_0 - t_n]} * 100 (5.7.1)$$

Si può ricavare il valore percentuale di compression set. t_0 si riferisce al valore di spessore del campione prima della prova, t_i è lo spessore finale del campione e t_n è lo spessore durante la deformazione che risulterà uguale a quello degli spessori utilizzati.

5.8 RESISTENZA ALL'OZONO

La prova di resistenza all'ozono richiesta nel caso del soffietto prevede l'impiego della normativa ASTM D 1171, essa necessita di un'attrezzatura molto particolare e non disponibile in laboratorio per questo è stata sostituita con la normativa in vigore per i componenti FCA ovvero la 50417 che risulta la stessa norma richiesta per il componente dielettrico. Questa sostituzione è stata possibile anche grazie al tipo di polimero con cui si lavora: infatti come già evidenziato nel paragrafo teorico, l'EPDM è saturo e non presenta legami che possono essere attaccati dall'ozono. Per questo un test di resistenza come quello richiesto è superfluo, ma verrà comunque svolto per completezza del lavoro.

Il test eseguito permette di analizzare la resistenza all'invecchiamento del componente durante un'esposizione ad un'atmosfera arricchita di ozono e con il campione posto in allungamento. Nello specifico il test viene eseguito sul soffietto stampato per evidenziare l'impossibilità del materiale ad essere attaccato dall'ozono e inoltre questa prova permette di accertarsi che la composizione elastomerica non sia diversa da quella dichiarata: infatti se ci fosse un elastomero insaturo l'ozono potrebbe attaccare il campione. Nel caso del cappuccio dielettrico invece, l'elastomero di base risulta sensibile all'ozono quindi è necessario svolgere il test per verificare il grado di resistenza.

Le provette utilizzate possono essere uguali a quelle generate per la sollecitazione a trazione così da permettere una facile individuazione del tratto utile. Per cui avranno forma a "osso di cane" come riportato in figura 5.5.3 con un tratto utile centrale e rettangolare che non deve superare i 100 mm, nelle provette utilizzate per le analisi il tratto utile evidenziato è L_0 =1cm. Come detto precedentemente, la prova viene svolta con il provino posto in trazione per cui deve essere definito un grado di trazione da applicare. Esso è normalmente indicato nel capitolato del materiale, ma nel caso del soffietto che utilizza una prova leggermente diversa sarà nostra premura definire un grado di deformazione. Il soffietto dovendo teoricamente resistere sempre all'ozono verrà testato sia con una deformazione del 50%, non eccessivamente critica per questo componente così da ottenere una L_1 =1,5 cm, sia con una deformazione del 100% ovvero una volta definito il tratto utile si allungherà il provino fino a raddoppiare questo valore (L_1 =2cm). Mentre per il cappuccio, avendo a capitolato la notazione necessaria, subirà un allungamento del 50% così da ottenere L_1 =1,5cm. Il valore finale del provino viene definito dall'equazione 5.8.1 partendo dall'allungamento necessario:

$$A = \frac{L_1 - L_0}{L_0} * 100 \tag{5.8.1}$$

Dopo la preparazione dei provini e il trazionamento, 3 per ogni allungamento, essi devono essere condizionati per circa 24h a 23°C in un ambiente buio e privo di ozono. Si è quindi posizionato il portacampioni in un cassetto chiuso così da ottenere un ambiente buio e limitando il più possibile l'ozono presente. In figura 4.11.1 si può osservare il portacampioni che permette il trazionamento dei provini.



Figura 5.8.1 Provini e portacampioni per il test di resistenza all'ozono

La strumentazione necessaria per svolgere la prova è l'Ozone check della Gibitre instruments e consiste in una camera in cui vengono inserite le provette e un generatore di ozono che viene introdotto all'interno. Vi è inoltre una resistenza elettrica che permette di portare la camera alla temperatura necessaria e un sistema di ventilazione che crea un ricircolo d'aria di circa 1÷3 ricambi/min. In figura 5.8.2 si osserva il macchinario utilizzato per queste prove e la camera interna.



Figura 5.8.2 Strumentazione resistenza all'ozono – Ozone check Gibitre instruments

Per svolgere questa prova è necessario andare a definire alcuni parametri come la percentuale di ozono da utilizzare, normalmente espressa il ppm e il tempo di permanenza. Per il cappuccio la scelta viene indicata a capitolato mentre per il soffietto si devono definire questi parametri in base all'esperienza dell'operatore per cui si è si è scelto come percentuale di ozono 50 pphm e come tempo di permanenza di 72h. il cappuccio invece verrà esposto per 70 h con una concentrazione di 50 pphm.

I risultati di resistenza vengono espressi con un indice di merito relativo alla visibilità di screpolature dopo l'estrazione dalla macchina. Per quanto riguarda il cappuccio si richiede un indice di merito uguale a 2, mentre per il soffietto si definisce un'assenza totale di crepe. In tabella 5.8.1 è visibile la definizione per ogni indice di merito.

Tabella 5.8.1 Definizione indici di merito

INDICE DI MERITO	DIFETTI SUPERFICIALI	CLASSE UNI
6	Screpolature non visibili all'ingrandimento 6x	00
2	Screpolature non ancora visibili all'ingrandimento 2x	0
1	Screpolature non ancora visibili all'ingrandimento 1x	1
0	Piccole screpolature visibile all'ingrandimento 1x	2
00	Screpolature medie e grandi visibili all'ingrandimento 1x	3

5.9 INVECCHIAMENTO IN ARIA

Il test di invecchiamento in aria viene svolto all'interno di un forno e a temperature superiori a quella ambiente per permettere di ottenere risultati soddisfacenti in tempi relativamente brevi. Il test permette di determinare come la temperatura in presenza di aria possa portare a variazioni nelle proprietà fisiche del materiale e nello specifico il test prevede di svolgere prove a trazione e di durezza per verificare la variazione di queste proprietà.

La normativa che viene imposta è la ASTM D573 [32] e prevede l'utilizzo di un forno con dimensioni comprese tra un minimo di 300x300x300 mm e un massimo di 900x900x900 mm. è stato utilizzato un forno MEMMERT UM 500 come rappresentato in figura 5.9.1. Inoltre deve prevedere un sistema in grado di fissare i campioni al suo interno senza che entrino a contatto con le superfici per questo si necessita di un'asta a cui vengono appesi i provini precedentemente preparati secondo le normative per le prove a trazione (carico a rottura, allungamento a rottura e durezza). La sorgente d'aria per la ventilazione del forno deve inoltre essere posizionata in modo tale da non entrare a diretto contatto con i campioni e permettere però di mantenere una temperatura costante con una tolleranza di ±1°C che verrà controllata da delle termovalvole presenti all'interno del forno.



Figura 5.9.1 Forno Memmert UM 500

La prova quindi viene svolta andando a posizionare i campioni all'interno del forno preriscaldato alla temperatura di prova, per i provini studiati la temperatura imposta è di 100°C ed è stata mantenuta per 70 ore. Successivamente, al termine del tempo prestabilito, i provini vengono estratti e lasciati riposare a temperatura ambiente su una superficie piano per un tempo non inferiore alle 16 h e non superiore alle 96h. Trascorso quindi un tempo adeguato si analizzano i campioni invecchiati tramite misure trazionali. È buona norma eseguire i test sul componente non invecchiato che verranno poi utilizzati per il confronto, nello stesso momento in cui i componenti invecchiati terminano la prova così da non avere variazioni di proprietà non controllate.

I risultati ottenuti verranno espressi in percentuale, andando a indicare la variazione di ogni proprietà fisica rispetto a quella iniziale tramite la seguente formula

$$P = \left[\frac{A-O}{O}\right] * 100 \tag{5.9.1}$$

Nella formula si osserva con P la variazione percentuale della proprietà, con A il valore ottenuto dopo l'invecchiamento e con O il valore originario.

5.10 PROVE DI COMBUSTIONE

La prova di combustione richiesta a capitolato è la ISO 3795. La strumentazione richiesta per questa norma però non è stato possibile reperirla per cui, visto la richiesta da soddisfare: una velocità minima di combustione e osservando le differenze non troppo marcate tra le due prove, si è optato per eseguire un test di combustione orizzontale UL94 HB.

La strumentazione necessaria per questa prova consiste in una cappa chiusa dotata di sistema di ventilazione, per le seguenti prove è stata utilizzata una cappa Cabinet UL-94. All'interno di essa deve essere posizionato un sostegno metallico su cui fissare il portacampioni così da tenere in posizione orizzontale il provino. Infatti essendo un materiale elastomerico con spessore molto basso, esso non presenta sufficiente rigidezza da rimanere in posizione orizzontale senza

l'uso di un porta provino. Al di sotto del sostegno si inserisce un piano di appoggio per raccogliere gli eventuali residui combusti e osservare la loro natura. Inoltre si necessita di un bunsen con permetta di generare una fiamma con un'angolazione di 45° rispetto al piano del provino, un cronometro per misurare il tempo di combustione e un calibro per controllare la lunghezza del tratto utile del campione. Il provino viene preparato andando a ritagliare un rettangolo dalla zona di minor spessore dell'oggetto da studiare o ricavandolo da delle piastre stampate delle mescole analizzate di spessore 2 mm. Il provino presenta dimensioni minime di 100 x 50 mm e sulla lunghezza maggiore verrà individuato un tratto utile di lunghezza 75 mm come mostrato in figura 5.10.1. Il campione così formato potrà essere fissato all'apposito sostegno (figura 5.10.2) e inserito all'interno della cappa come si osserva nell'immagine 5.10.3

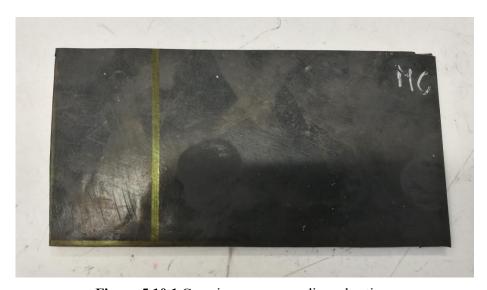


Figura 5.10.1 Campione per prova di combustione



Figura 5.10.2 Porta campione



Figura 5.10.3 Posizionamento in cappa

Dopo aver fissato il campione, si procede ad accendere il bunsen e a posizionarlo con un angolo di 45° rispetto al piano orizzontale e quindi applicare la fiamma nell'estremità del provino per un tempo di circa 15 sec. Dopo il tempo predefinito, la fiamma viene allontanata e il campione, se si è infiammato, procede con la combustione. Nel momento in cui raggiunge la linea iniziale del tratto utile si avvia il cronometro fino allo spegnimento della fiamma o il raggiungimento della linea di fine del tratto utile. Tutta la prova deve essere svolta senza il sistema di ventilazione perché esso andrebbe ad interferire con la velocità di combustione, solo terminato il tratto utile verrà azionato per eliminare gli eventuali fumi generati. Sotto il portaprovino vi è un piano di raccolta dei composti carboniosi formati durante la combustione, essi sono degli di nota se rimangono incandescenti dopo il distacco dal componente, se presentano un colore diverso da quello del componente e ovviamente se sono presenti.

Dall'analisi svolta quindi si ottiene un tempo di combustione che deve essere convertito in velocità secondo la formula espressa dall'equazione 5.10.1

$$B = \frac{l}{t} * 60 \tag{5.10.1}$$

Dove B è la velocità di combustione espressa in mm/min, l è la lunghezza del tratto utile che rimane costante per tutti i provini ed è uguale a 75 mm e t è il tempo misurato per la combustione del tratto utile tramite il cronometro ed è espresso in secondi, per questo è necessario moltiplicare il risultato per 60 così da ottenere la velocità in minuti.

Questa prova è stata svolta sul soffietto perché esplicitamente richiesta a disegno e da essa si è potuto determinare se il materiale utilizzato fosse coerente alla richiesta del cliente ovvero, se la velocità di combustione fosse inferiore a 150 mm/min. Nello specifico ha permesso anche un confronto efficiente dal punto di vista delle proprietà di combustione per le due mescole studiate e il componente finale.

5.11 PROVA DIELETTRICA

La prova che viene svolta per testare le proprietà elettriche di un materiale segue la normativa ASTM D 991 [33]. Questa prova prevede di calcolare la resistività elettrica di volume ed è utile per determinare le proprietà elettriche nel caso del cappuccio. Nello specifico per tale prova viene utilizzato uno strumento chiamato "megohmmetre M1501M" di VETTINER illustrato in figura 5.11.1. Questo strumento è composto da una camera in cui vi sono due piastre circolari su cui viene posizionato il provino, la camera è totalmente isolata perché all'interno di essa verrà fatta passare una corrente elevata. Vi sono due elettrodi in grado di misurare la corrente e altri due che misurano il potenziale, sono posti tra loro in parallelo.



Figura 5.11.1 Strumentazione misura resistività - megohmmetre M1501M vettiner

Il campione (fig. 5.11.2) invece viene ricavato da una piastra stampata in laboratorio con dimensioni tra $10\div150 \text{ x } 70\div150 \text{ mm}$. Nella prova svolta si sono utilizzate delle piastre di dimensioni 150x150 mm e spessore circa 2 mm. Dopo aver definito le dimensioni esso viene posizionato tra le piastre e la camera viene chiusa. Viene quindi impostato il voltaggio desiderato, nell'analisi svolta è stato impostato 500V e dopo 1 minuto la macchina restituisce un valore di resistenza. È necessario eseguire un calcolo manuale, secondo la formula riportata nell'equazione 5.11.1, per ottenere la resistività del materiale che risulterà indipendente dalla geometria del provino.

$$R = \frac{\rho L}{S} \tag{5.11.1}$$

Dove R è la resistenza fornita dallo strumento, L è la lunghezza della piastra e S è lo spessore. Per svolgere questo calcolo è necessario definire lo spessore medio andando a misurarlo nei 4 angoli della piastra e nel punto centrale (5.11.2)



Figura 5.11.2 Provino prova dielettrica

5.12 TGA

Per completezza di analisi, si sono svolte alcune prove di TGA ovvero delle analisi termogravimetriche sulle due mescole del soffietto e sul componente stampato per verificare se effettivamente fossero composte dagli stessi materiali. Al contempo questa analisi è stata svolta sulla mescola della guarnizione per determinare la sua purezza. Questo è stato possibile andando a testare singolarmente l'elastomero e successivamente la mescola. Questa prova permette di confrontare il comportamento del materiale mentre viene esposto a un riscaldamento controllato e nello specifico permette di determinare la perdita di peso percentuale in funzione della crescita della temperatura. Da questa analisi quindi si ricava in modo qualitativo la composizione della mescola, infatti a seconda degli additivi e dell'elastomero di base, la mescola mostrerà un comportamento diverso.

Per andare a svolgere quest'analisi è necessario una quantità molto piccola di materiale infatti il campione consiste in un quadrato di materiale che deve avere una massa tra 5 e 20 mg. Nelle analisi svolte si sono usati campioni di 11,3÷11,5 mg. Questo campione, opportunamente tagliato e pesato, viene posizionato all'interno di uno specifico portacampione (fig. 5.12.1) e posizionato all'interno del macchinario. Per le analisi si è utilizzato una TGA Discovery della Ta instruments raffigurata nell'immagine 5.12.2.



Figura 5.12.1 Portacampioni e loro supporto della tga discovery



Figura 5.12.2 TGA discovery – Ta instruments

Dopo aver inserito il campione si deve andare a impostare la macchina definendo la rampa termica che verrà eseguita e fino a che temperatura effettuare il riscaldamento. Inoltre va definita l'atmosfera in cui eseguire la prova, infatti è possibile eseguirla in ossigeno per testare il comportamento termico in un ambiente simile all'atmosfera o in azoto per avere un'atmosfera inerte e osservare le sole caratteristiche termiche senza l'influenza dell'ossidazione.

Per le analisi svolte è sempre stato utilizzato l'azoto come gas inerte, mentre la rampa termica impostata è di 10 °C/min partendo da una temperatura ambiente, fino ad arrivare a 800°C.

I risultati ottenuti sono dei grafici che permettono di individuare i vari step di degradazione e quindi l'esistenza di un numero definito di elementi che resistono fino alle temperature indicate. Se al termine della prova è visibile un plateau ovvero il grafico non è andato a zero allora è possibile affermare che si sia formato un residuo. Inoltre è bene svolgere anche uno studio della derivata della curva per ottenere dati più precisi.

5.13 DSC

Il secondo test svolto per completezza di analisi è la DSC ovvero la calorimetria a scansione differenziale che permette di svolgere un'analisi dettagliata del materiale confrontandolo con una sostanza di riferimento. Da questa prova è possibile ricavare le temperature caratteristiche dell'elastomero come la Tg, ma anche eventuali temperature in cui si osservano fenomeni esotermici o endotermici. Nel nostro lavoro questa prova è stata svolta per determinare il valore di Tg e Cp nel terzo componente così da permettere poi un confronto con la nuova mescola progettata.

In questo caso il campione necessario può risultare anche più piccolo di 10 mg, infatti si è utilizzato campioni tra 7,9÷4,9 mg. È da notare come sia fondamentale mantenere il provino sempre delle stesse dimensioni, stessa massa, se si vuole svolgere un confronto tra le prove per far sì che i grafici ottenuti siano il più rappresentativi possibili. Dopo aver pesato il campione si inserisce all'interno di un porta campioni che viene chiuso da un coperchio tramite un'apposita strumentazione e successivamente si eseguono dei fori per permettere un flusso omogeneo di gas.

Il macchinario utilizzato è il DSC Q20 della Ta instruments ed è costituito da un forno in cui viene inserito il campione e dove è già posizionato il riferimento, si avranno delle apposite termocoppie che permettono di misurare il flusso di calore dei due campioni e un software calcolerà il flusso di calore differenziale che risulta proporzionale alla differenza tra i due segnali. In figura 5.13.1 si osserva il macchinario utilizzato per le prove.



Figura 5.13.1 DSC Q20 – Ta instruments

Per questa analisi si è impostato il macchinario perché la prova parta da -75°C, minimo valore possibile e arrivi fino a 50°C tramite una rampa termica di 10°C al minuto.

6. ANALISI e DISCUSSIONE DATI - SOFFIETTO

L'analisi su questo componente è partita dallo studio della qualità dell'oggetto stampato, ovvero si sono svolte le analisi richieste a capitolato sull'oggetto stampato per verificare che presentasse le caratteristiche dichiarate. Successivamente si sono svolti i test anche sulle mescole opportunamente stampate in laboratorio così da verificare il processo produttivo industriale e confrontare i risultati della mescola stampata e vulcanizzata con un processo controllato, con il componente stampato e vulcanizzato in una linea di produzione. Come ulteriore step si sono testati i tre campioni: oggetto, mescola MC e mescola RUG 55 tramite la prova di combustione richiesta dal cliente così da verificare la necessità o meno di inserire additivi alla composizione utilizzata. Al termine dello studio è stato possibile ipotizzare le eventuali variazioni per ottimizzare le prestazioni finali.

6.1 RACCOLTA DATI

Per svolgere le analisi si è dovuto partire dal capitolato dichiarato a disegno, il quale è stato illustrato in dettaglio nel capitolo 5. Il primo test svolto sul componente è stato quello della durezza: tramite il procedimento dichiarato nel capitolo precedente si è eseguita la misurazione sul un campione normato e si sono ottenuti i valori riportati in tabella 6.1.1.

N° test 1 2 3 4 5 6 7 8 10 **Shore** 47,0 48,5 48,5 48,0 48.5 47.0 48,5 48.5 48.0 48,5 $A (\pm 5)$

Tabella 6.1.1 valori di durezza del soffietto

Dai seguenti valori si estrapola il valore minimo riscontrato, ma è possibile anche eseguire la media dei valori così da avere un'idea della distribuzione di durezza presente. Per quanto riguarda il valore minimo, esso risulta 47,0 shore A, mentre la media calcolata risulta 48,10 shore A. Il valore di interesse è quello minimo.

La seconda prova eseguita è stata quella della densità. Per facilitare le prove e accorciare i tempi, si è utilizzato lo stesso campione della prova di durezza. Seguendo la norma descritta nel paragrafo 6.4 si è andato a calcolare la densità con l'equazione 6.1.1

$$\rho = \frac{2,96}{2,50} * 0.9971 = 1,18 \frac{g}{cm^3}$$
 (6.1.1)

La fase successiva è stata quella di svolgere le prove meccaniche di carico a rottura, allungamento a rottura e lacerazione per testare la resistenza del componente. Per queste prove sono stati ricavati rispettivamente 4, 4 e 2 campioni e di essi è stato necessario misurare lo spessore, utile per il calcolo del carico e della resistenza alla lacerazione.

Per il carico a rottura si sono prelevati due campioni nella direzione del flusso di stampaggio e due campioni perpendicolari al flusso così da poter avere dei provini rappresentativi di tutte le zone dell'oggetto. Successivamente si sono misurati gli spessori che sono stati automaticamente memorizzati dal macchinario e dopo aver fatto partire la prova si sono registrati i valori di carico

a rottura (TS), allungamento a rottura (Eb) e i carichi nei singoli allungamenti ($Se_{(xxx)}$) che vengono riportati nel grafico in figura 6.1.1 con i relativi dati in tabella 6.1.2

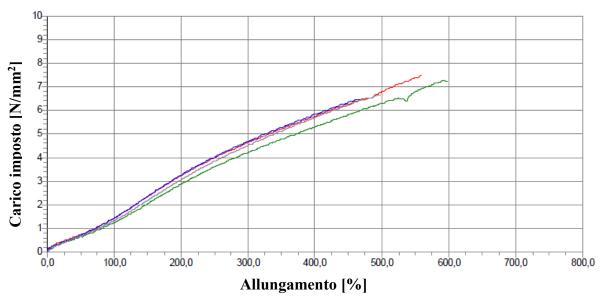


Figura 6.1.1 Prova a trazione soffietto

Tabella 6.1.2 Dati prova a trazione

Provino	TS [MPa]	Eb %	Se 100 [MPa]	Se 200 [MPa]	Se 300 [MPa]	Se 400 [MPa]	Se 500 [MPa]
1	7,47	559,64	1,43	3,25	4,64	5,76	6,82
2	7,24	598,06	1,24	2,89	4,24	5,30	6,32
3	6,46	466,23	1,42	3,26	4,70	5,83	0,00
4	6,65	497,79	1,33	3,06	4,52	5,73	0,00

Dai dati ricavati è possibile ottenere un valore medio, un valore massimo e un valore minimo delle grandezze evidenziate. Essi vengono riportati in tabella 6.1.3.

Tabella 6.1.3 valori minimi, massimi e media delle caratteristiche meccaniche

	TS [MPa]	Eb %	Se 100 [MPa]	Se 200 [MPa]	Se 300 [MPa]	Se 400 [MPa]	Se 500 [MPa]
Minimo	6,46	466,23	1,24	2,89	4,24	5,30	6,32
Massimo	7,47	598,06	1,43	3,26	4,70	5,83	6,82
Media	6,95	530,43	1,36	3,12	4,52	5,65	6,57

Sulla stessa macchina è possibile eseguire la prova di lacerazione. Vengono utilizzati due provini appositamente dimensionati e fustellati. Dopo aver misurato lo spessore medio, tramite il controllo su tre punti della zona centrale, si esegue la prova che permetterà di ottenere la

curva in figura 6.1.2 da cui si può ricavare il valore di resistenza alla lacerazione Ts (tabella 6.1.4)

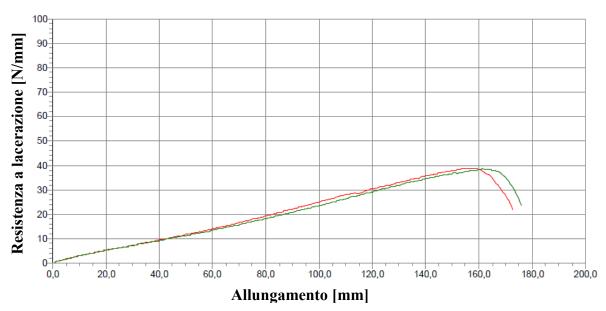


Figura 6.1.2 Grafico prova di lacerazione

Tabella 6.1.4 Dati resistenza a lacerazione

Provino	Ts [N/mm]
1	38,77
2	38,57

È possibile ottenere la media delle grandezze che risulta pari a 38,67 N/mm.

Questi dati appena illustrati sono ottenuti dall'oggetto tal quale ricevuto dal produttore. Si devono però svolgere ancora diverse prove come il compression set e la resistenza all'ozono, richieste a capitolato. Nel primo caso si necessita di provini impossibili da ricavare dal componente finito per questo il compression set verrà svolto esclusivamente sulla mescola lavorata in laboratorio. La prova di resistenza all'ozono, invece, viene svolta solo sulle mescole stampate in laboratorio perché così si conosce la "storia" del componente e si evita di testare un campione che è già stato esposto all'atmosfera e che abbia già subito attacchi da parte dell'ozono.

L'ultimo test dichiarato a capitolato è la resistenza alle basse temperature. L'azienda non dispone però della strumentazione necessaria per eseguire la prova, ma si può determinare che l'impiego del componente non preveda il raggiungimento di temperature basse per cui si esclude tale prova dall'analisi di controllo qualità. Si prenderà come conoscenza del limite di resistenza al freddo quella fornita dal produttore di mescole.

L'analisi si è quindi spostata sulle mescole crude fornite dal produttore. Le mescole sono quindi state studiate dal punto di vista della viscosità andando a ricavare, tramite viscosimetro Mooney, il valore di MU dopo 4 minuti come normato nel test seguito. Per quanto riguarda la prova sulla mescola MC e sulla mescola RUG 55 i valori riscontrati sono riportati in tabella 6.1.5, mentre in figura 6.1.3 vengono riportati i rispettivi grafici.

Tabella 6.1.5 Valori di viscosità Mooney

	MU 4
Mescola MC	48,09
Mescola RUG 55	28,85

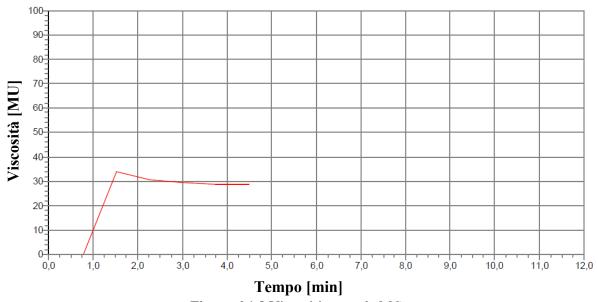


Figura 6.1.3 Viscosità mescola MC

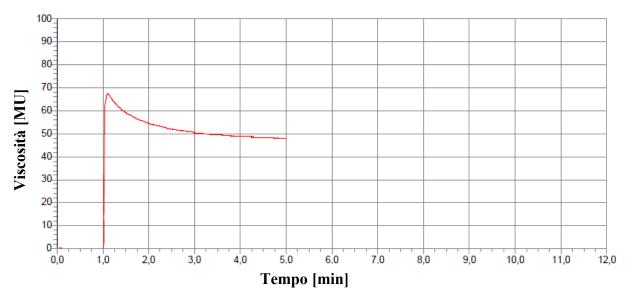


Figura 6.1.4 Viscosità mescola RUG 55

Come ultimo test sul crudo viene svolta una prova per misurare le caratteristiche di vulcanizzazione. Dal seguente test si ottiene il grafico riportati in figura 6.1.5 e 6.1.6 rispettivamente per la mescola MC e per la mescola RUG 55 quindi sono stati estrapolati i dati riportati in tabella 6.1.7.

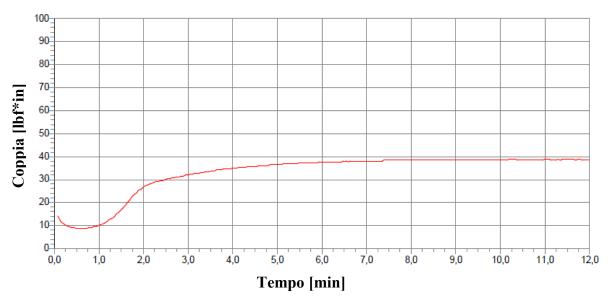


Figura 6.1.5 Caratteristiche di vulcanizzazione mescola MC

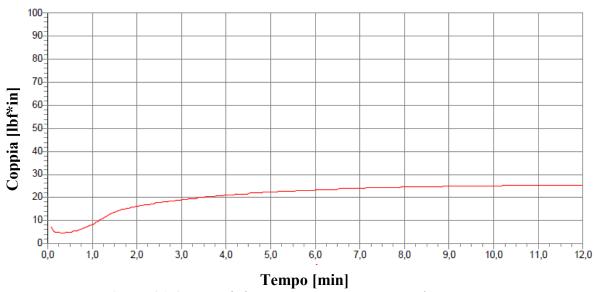


Figura 6.1.6 Caratteristiche di vulcanizzazione mescola RUG 55

Tabella 6.1.6 caratteristiche di vulcanizzazione

	ML [lbf*in]	Ts 2 [mm.cc]	t'90 [mm.cc]	MH [lbf*in]
Mescola MC	8,85	1,11	4,38	38,68
Mescola RUG 55	4,76	0,83	6,26	25,57

Come si nota, la macchina restituisce i valori con unità di misure inglesi per cui è bene convertirle nel sistema internazionale se si devono andare a definire come valori assoluti, mentre se si vuole effettuare un semplice confronto si possono utilizzare le notazioni sopra riportate. Terminati i test sulle mescole crude si è eseguito il processo di stampaggio del materiale. Considerando la necessità di creare provini per prove meccaniche come carico a rottura, allungamento a rottura e lacerazione, sono stati stampate delle piastre 200x200 mm così da poter poi fustellare i provini appropriati, inoltre sono stati stampati tramite una pressa a due

piani anche le piastre necessarie per ricavare i provini per il calcolo della durezza e della densità e i provini necessari per il compression set.

Dopo lo stampaggio delle piastre si sono prodotti i campioni necessari per le prove meccaniche e quindi si sono andati a svolgere test. Per quanto riguarda la durezza, dopo aver fustellato il campione, la prova ha riportato i valori in tabella 6.1.7

Tabella 6.1.7 Valori durezza mescole

Campione	Durezza (shore A)
MC	55 ± 5
RUG 55	52 ± 5

Mentre le prove di densità permettono di riscontrare i seguenti valori riportati in tabella 6.1.8

Tabella 6.1.8 Valori densità mescole

Campione	Densità (g/cm³)
MC	1,09
RUG 55	1,17

Successivamente si sono svolti i test meccanici ottenendo quindi i valori di carico di rottura e allungamento a rottura, in figura 6.1.7 e fig. 6.1.8 e successivamente in tabella 6.1.9 e 6.1.10 vengono riportati i valori di carico, allungamento e lacerazione della MC mentre in figura 6.1.9 e 6.1.10 e in tabella 6.1.11 e 6.1.12 quelli della mescola RUG 55.

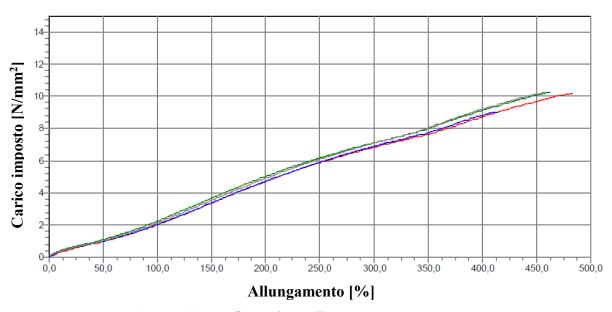


Figura 6.1.7 Grafico carico e allungamento a rottura MC

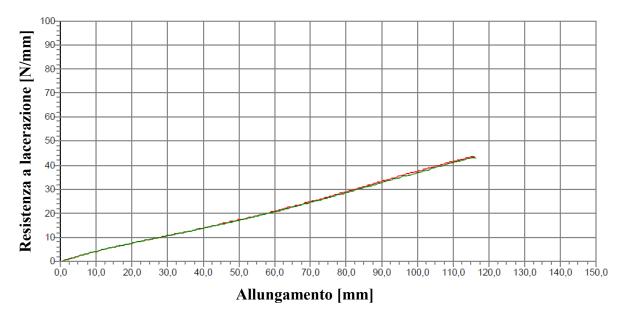


Figura 6.1.8 Grafico lacerazione MC

Tabella 6.1.9 Prove a trazione MC

Provino	TS [MPa]	Eb [%]	Se 100 [MPa]	Se 200 [MPa]	Se 300 [MPa]	Se 400 [MPa]	Se 500 [MPa]
1	10,19	483,35	2,04	4,72	6,86	8,75	0,00
2	10,26	461,09	2,27	5,04	7,71	9,12	0,00
3	9,02	413,50	2,05	4,74	6,92	8,82	0,00
4	10,29	457,91	2,13	4,94	7,11	9,20	0,00
Massimo	10,29	483,35	2,27	5,04	7,15	9,20	0,00
Minimo	9,02	413,50	2,04	4,72	6,86	8,75	0,00
Media	9,94	454,21	2,12	4,86	7,01	8,97	0,00

Tabella 6.1.10 valori lacerazione MC

Provino	Ts [N/mm]
1	43,57
2	43,13
Media	43,35

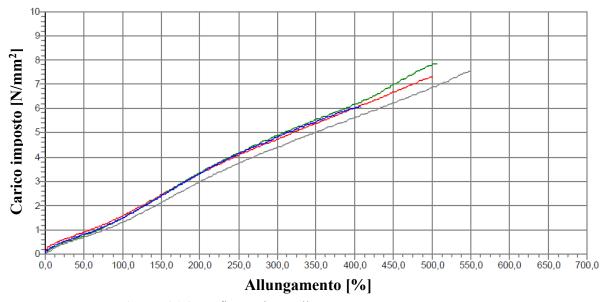


Figura 6.1.9 Grafico carico e allungamento a rottura RUG 55

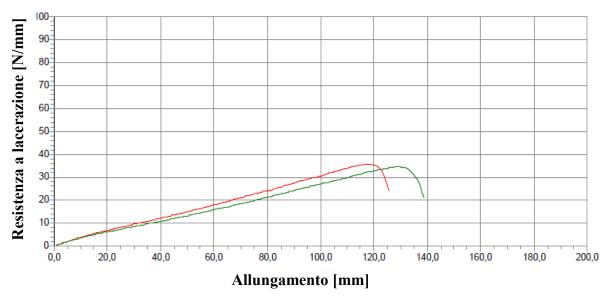


Figura 6.1.10 Grafico lacerazione RUG 55

Tabella 6.1.11 Prove a trazione RUG 55

Provino	TS [MPa]	Eb [%]	Se 100 [MPa]	Se 200 [MPa]	Se 300 [MPa]	Se 400 [MPa]	Se 500 [MPa]
1	7,31	500,14	1,59	3,32	4,72	6,03	7,31
2	7,86	506,29	1,49	3,36	4,90	6,19	7,81
3	6,06	407,95	1,48	3,34	4,84	6,05	0,00
4	7,53	549,57	1,33	2,98	4,42	5,61	6,89
Massimo	7,86	549,57	1,59	3,36	4,90	6,19	7,81
Minimo	6,06	407,95	1,33	2,98	4,42	5,61	6,89
Media	7,19	490,99	1,47	3,25	4,72	5,97	7,34

Tabella 6.1.12 Valori lacerazione RUG 55

Provino	Ts [N/mm]
1	35,79
2	34,46
Media	35,13

Dopo aver svolto le prove meccaniche, è stato possibile svolgere i test di compression set richiesti a capitolato utilizzando i provini appositamente stampati. Per la prova sono stati ottenuti tre cilindri da ogni mescola e successivamente posti in forno. I risultati ottenuti sono elencati in tabella 6.1.13.

Tabella 6.1.13 Valori compression set

Mescola	MC			RUG 55		
Provino	A	В	С	A	В	С
to [mm]	13	12,8	12,8	12,7	12,7	12,5
t _i [mm]	12,8	12,6	12,5	12,5	12,5	12,4
t _n [mm]	9,75	9,75	9,75	9,75	9,75	9,75
Св [%]	6,2	6,6	9,8	10,17	10,17	7,27

Come ultimo test richiesto a capitolato è stato svolto un controllo della resistenza all'ozono, questa prova fornisce un indice di merito in base all'osservazione al microscopio delle provette da parte di un tecnico. In entrambe le mescole l'indice di merito dichiarato dal tecnico è l'assenza completa di cricche.

Terminate le prove richieste a capitato, e quindi il controllo qualità in funzione delle vecchie richieste, si sono andate a svolgere le nuove prove richieste da cliente.

Il test principale da svolgere è quello che permette di determinare il comportamento alla fiamma sia del componente stampato che delle placche prodotte in laboratorio così da testare la loro velocità di combustione e valutare successivamente come migliorare o meno la mescola. In tabella 6.1.14 sono riportate le velocità di combustione dei tre campioni, ognuno dei quali è stato testato con tre provini e il valore di combustione medio.

Tabella 6.1.14 Valori velocità di combustione

Campione/mescola	Provino	Velocità di combustione [mm/min]	Velocità di combustione media [mm/min]	
	1	49,45		
soffietto	2	NC	50,00	
	3	50,56		
	1	40,91		
MC	2	45,00	41,24	
	3	37,81		
	1	37,90		
RUG 55	2	43,69	41,90	
	3	44,12	Į	

Successivamente si sono svolti i test di invecchiamento in aria richiesti a causa dell'incremento di durezza indicato a disegno. I provini invecchiati in stufa alla temperatura e tempi illustrati nel paragrafo 5.10 sono stati quindi testati per osservare la variazione di durezza, di carico a rottura e allungamento a rottura.

I valori di durezza riscontrati dopo il test per i 3 provini, sono riportati in tabella 6.1.15.

Tabella 6.1.15 Valori durezza dopo invecchiamento in aria.

Componente	Durezza [Shore A]
Soffietto	60 ± 5
MC	61 ± 5
RUG 55	59 ± 5

I test di carico a rottura e allungamento a rottura sono svolti con l'impiego di 4 provini per ogni componente, ma il valore di interesse che verrà utilizzato per il confronto dei dati sarà il valore medio delle varie grandezze misurate per cui in tabella 6.1.16 vengono riportati esclusivamente questi valori.

Tabella 6.1.16 Valori riscontrati di carico e allungamento a rottura dopo invecchiamento

Campione	TSb [MPa]	Eb [%]	Se 100 [%]	Se 200 [%]	Se 300 [%]	Se 400 [%]	Se 500 [%]
Soffietto	6,66	193,81	3,57	6,88	0,00	0,00	0,00
MC	9,16	299,74	3,00	6,50	9,13	0,00	0,00
RUG 55	8,33	356,56	2,54	5,20	7,13	0,00	0,00

Per un'analisi più completa si sono svolte delle prove termogravimetriche per confermare le differenze delle due mescole studiate. Il test è stato eseguito anche sul componente finito, il soffietto, così da avere un quadro completo e qualitativo delle composizioni in gioco. In figura 6.1.11 viene riportato il grafico corrispondente alla mescola MC, in figura 6.1.12 il grafico TGA della mescola RUG 55 e in figura 6.1.13 quello del componente stampato: il soffietto.

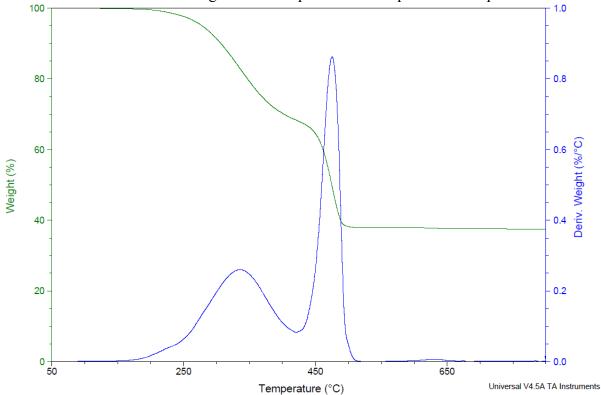


Figura 6.1.11 TGA mescola MC

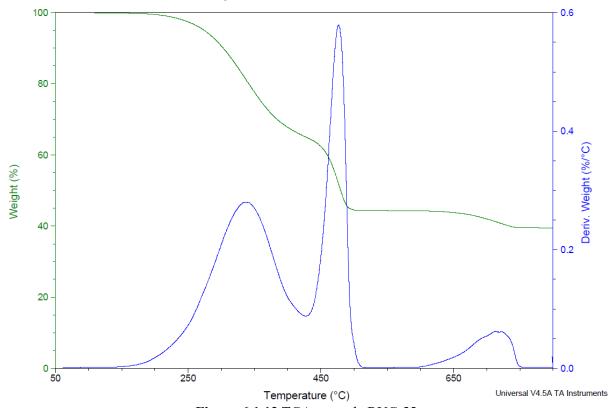


Figura 6.1.12 TGA mescola RUG 55

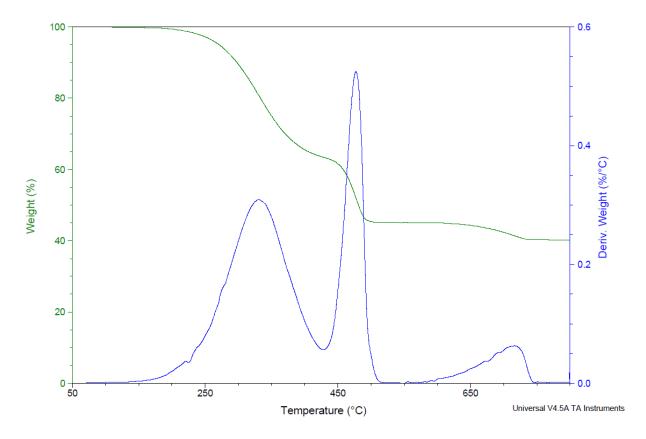


Figura 6.1.13 TGA soffietto

6.2 DISCUSSIONE DATI

I dati raccolti e descritti nel paragrafo precedente sono stati utilizzati per comprendere se il materiale utilizzato e il suo processo di produzione (stampaggio ad iniezione) permettano di ottenere le caratteristiche richieste. Per questo è necessario svolgere un confronto tra i dati ottenuti e quelli richiesti. Inoltre si è analizzato come si possano aggiungere le caratteristiche richieste dal cliente al componente finale.

Analizzando la durezza si osserva come da una richiesta di 50±5 shore A, quindi da un minimo di 45 ad un massimo di 55 shore A, sia rispettata da tutti i provini utilizzati. Si deve però evidenziare il fatto che un componente stampato con una particolare mescola non possa variare la durezza rispetto alla placca di prova prodotta il laboratorio, invece nel caso del soffietto analizzato si ha una differenza di 5 punti shore A da componente a mescola RUG 55 e addirittura di 8 punti dalla mescola MC. Da questa prima analisi si può ipotizzare che il processo produttivo industriale non sia stato eseguito in condizioni ottimali.

Andando ad analizzare invece la densità è possibile notare come vi siano delle differenze sostanziali tra le due mescole studiate come si osserva dalla tabella 6.2.1

Tabella 6.2.1 confronto densità

	Soffietto	MC	RUG 55
Densità (g/cm³)	1,18	1,09	1,17

Si può quindi affermare che il soffietto studiato sia stato prodotto utilizzando come mescola la RUG 55. Inoltre produrre lo stesso componente con queste mescole porta ad una differenza evidente di densità dovuta a una differenza di additivi inseriti all'interno.

Successivamente si devono andare a confrontare le proprietà meccaniche: dalla richiesta di capitolato si evidenzia un carico di rottura minimo di 10 MPa, un allungamento minimo del 400%, mentre la resistenza a lacerazione non presenta limitazioni, ma è preferibile ottenere il valore più alto in assoluto. In tabella 6.2.2 è possibile vedere a confronto i dati ottenuti dalle prove a trazione di carico e allungamento a rottura.

Tabella 6.2.2 Confronto prove a trazione

	Valore richiesto	Soffietto	MC	RUG 55
Carico a rottura [MPa]	10	6,95	9,94	7,19
Allungamento a rottura [%]	400	530,43	454,21	490,99
Resistenza alla lacerazione [N/mm]		38,67	43,35	35,13

Come si può osservare, i valori riscontrati di carico di rottura non rispettano la richiesta imposta ad esclusione della mescola MC che presenta un carico di 9,94 MPa a fronte di un limite minimo di 10 MPa. Questo problema è dovuto alla mescola utilizzata perché, neanche tramite uno stampaggio in condizioni ottimali, presenta un carico che rientra nell'intervallo richiesto. Inoltre osservando le schede tecniche si nota come già i produttori dichiarassero un valore inferiore a 10 MPa. Per far fronte a questo problema è bene quindi prevedere una variazione della mescola per favorire un incremento del valore di carico. Nello specifico si possono aggiungere cariche rinforzanti che vanno ad agire direttamente sulle proprietà meccaniche di interesse.

Invece il valore di allungamento a rottura rientra nell'intervallo richiesto in tutti i casi analizzati.

Per quanto riguarda la prova di lacerazione, anche se non richiesta a capitolato, si evidenzia facilmente come la mescola MC sia nettamente migliore rispetto alla RUG 55 e al soffietto perché presenta un valore di 5÷9 punti superiore. Si possono osservare in figura 6.2.1 i grafici a confronto che supportano questa affermazione. Le curve grigia e blu rappresentano la mescola MC, le curve rosa e verde acqua la mescola RUG 55 e le curve rossa e verde il soffietto.

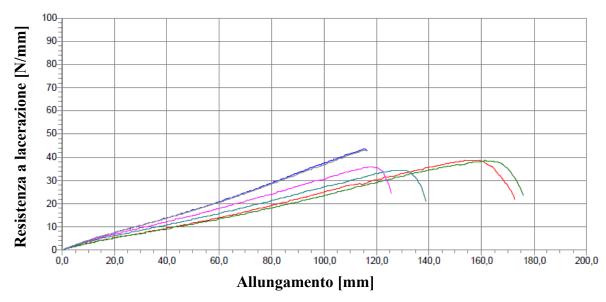


Figura 6.2.1 Grafici della lacerazione a confronto

Dopo i test meccanici si devono confrontare le prove di compression set illustrate in tabella 6.1.14 da cui si osserva come il valore medio per la mescola MC sia 7,53% mentre per la mescola RUG55 sia 9,20%. Entrambi i valori risultano inferiori al massimo richiesto ovvero 25%. Per cui entrambe le mescole risultano adatte.

Il test di resistenza all'ozono, come precedentemente annunciato, risulta passato da entrambe le mescole. Questo è dovuto al fatto che la composizione elastomerica che compone le due mescole è a base EPDM e, come descritto nel paragrafo teorico del materiale, esso non può essere attaccato dall'ozono a causa dell'assenza di doppi legami sulla catena principale del polimero. Questo test è stato inserito a capitolato a causa della possibilità di utilizzare un diverso elastomero di base insaturo.

A conclusione di queste prove si è potuto determinare come il componente sia sottovulcanizzato e quindi presenti una durezza inferiore rispetto al provino ricavato dalla stessa mescola in laboratorio, per cui è necessario intervenire sul processo produttivo per migliorare lo stampaggio ad iniezione del pezzo. Inoltre dalle analisi meccaniche emerge come la mescola MC sia migliore rispetto alla RUG 55 sia dal punto di vista del carico a rottura, il cui valore raggiunge il minimo richiesto, sia per quanto riguarda la resistenza a lacerazione.

Si deve ora spostare l'attenzione sulle prove richieste nel nuovo disegno, se i risultati ottenuti rientreranno nei limiti imposti sarà possibile utilizzare queste mescole anche per il nuovo componente.

La prova di combustione permette di definire la velocità di propagazione della fiamma sul provino e risulta l'analisi discriminante per poter continuare ad utilizzare le mescole studiate. Dai risultati presentati in tabella 6.2.3 è possibile notare come il valore limite imposto dal cliente non venga mai raggiunto dai provini analizzati per cui è possibile affermare come queste mescole possano essere prese in considerazione anche per la nuova applicazione. Si necessita però di una ulteriore verifica sulle altre caratteristiche richieste come la variazione delle caratteristiche meccaniche dopo invecchiamento.

Tabella 6.2.3 Confronto velocità di combustione

	Richiesta	Soffietto	MC	RUG 55
Velocità di combustione [mm/min]	< 150	50,00	41,24	41,90

La prima richiesta imposta a disegno è un incremento di durezza fino a 60 ± 5 shore A. Le mescole utilizzate presentano valori inferiori, ma nel caso della mescola MC l'intervallo richiesto e quello ottenuto sono sovrapponibili ovvero la mescola presenta una durezza di 55 ± 5 shore A per cui si possono avere durezze da 50 a 60 shore A, mentre la richiesta prevede durezze da 55 a 65 shore A. Grazie a questa sovrapposizione è possibile affermare come questa mescola sia l'unica che possa essere accettata per il nuovo impiego dal punto di vista della durezza.

La seconda richiesta aggiuntiva è una resistenza all'invecchiamento in aria. Essa è stata testata per entrambe le mescole e per il soffietto stampato così da osservare le differenze. Il risultato ottenuto è visibile in tabella 6.2.4

Tabella 6.2.4 Confronto dati invecchiamento in aria

	Richiesto	Soffietto	MC	RUG 55
Variazione durezza	± 15 punti	60-47= 13 punti	61-55= 6 punti	59-52= 7 punti
Variazione carico a rottura [%]	± 30	-4,3	-7,8	14
Variazione allungamento a rottura [%]	± 50	-174	-52	-38

Come si osserva dai valori sopra riportati è nuovamente possibile evidenziare come il componente stampato sia sottovulcanizzato e il processo produttivo non sia ottimizzato visto che dopo un invecchiamento in aria recupera fino a 13 punti di durezza e si ha una variazione dell'allungamento a rottura nettamente differente rispetto alla mescola di partenza. Inoltre si osserva anche come la mescola MC non rientri completamente nell'intervallo limite di variazione dell'allungamento a rottura perché presenta una percentuale del 52%.

Dopo queste analisi aggiuntive si può affermare come le mescole utilizzate per il vecchio componente possano essere prese in considerazione per la nuova produzione, con un'attenzione particolare all'invecchiamento in aria e alla durezza. Infatti è necessario variare minimamente la composizione della mescola MC per ottenere una mescola che rispetti tutte le caratteristiche richieste.

Per completezza di analisi si sono svolte delle prove TGA sui 3 campioni così da verificare il comportamento alle alte temperature e confermare l'ipotesi che il soffietto sia stato prodotto con la mescola RUG 55.

Dai grafici riportati nel paragrafo precedente si può osservare come la mescola MC presenti due stadi di degradazione molto evidenti e uno stadio appena accennato a più alte temperature, mentre la mescola RUG 55 e il soffietto presentino 3 stadi marcati: due simili a quelli dell'MC e uno a più alte temperature non presente nella mescola MC. È possibile andare a individuare i dati caratteristici della prova (tabella 6.2.5) così da poter confrontare i due casi.

Tabella 6.2.5 Dati caratteristici della prova TGA

N° step degradativi	Te [°C]	Tf [°C]	Residuo [%]	Picco derivata [°C]	componente
1	268,12	420,95	68,31	336,24	
2	457,46	529,83	37,98	475,40	MC
3	596,82	681,59	37,40	628,65	
1	268,36	427,10	65,04	337,90	
2	459,10	528,81	44,37	476,80	RUG 55
3	663,99	773,93	39,45	713,23	
1	267,52	428,17	63,44	330,22	
2	459,01	548,35	45,13	477,20	SOFFIETTO
3	657,61	746,44	40,16	716,78	

Dai dati sopra riportati si denota una possibile differenza di composizione chimica tra le due mescole analizzate, nello specifico si evidenzia la presenza di un residuo superiore nella RUG 55 quindi una concentrazione superiore di una sostanza in grado di resistere a temperature di 800°C. Inoltre nella RUG 55 è evidente uno step di degradazione alla temperatura di 663,99 °C assente nella MC che invece presenta uno step molto piccolo alla temperatura di 596,82°C. Si può affermare quindi che le composizioni delle due mescole siano differenti tra loro e che il componente risulta formato dalla mescola RUG 55 a causa della similitudine dei grafici ottenuti.

6.3 CONCLUSIONI

Le analisi svolte sul soffietto e sulle mescole utilizzate per lo stampaggio hanno portato ad affermare che il processo produttivo utilizzato non sia svolto in condizioni ottimali perché il soffietto presenta proprietà inferiori rispetto ai provini di prova ricavati dalle due mescole di partenza. Per questo, ancor prima di definire il nuovo materiale da utilizzare, è bene andare a svolgere un controllo produttivo accurato così da evitare perdite di proprietà durante la formazione del pezzo. Per quanto riguarda la composizione del materiale invece, dalle analisi termogravimetriche si è potuto confermare l'ipotesi che il soffietto su cui si sono svolte le prove sia stato ricavato dalla mescola RUG 55, la quale però presenta diverse caratteristiche non

conformi alla richiesta del cliente. Dalle analisi sulla mescola MC invece si sono riscontrate caratteristiche conformi alla richiesta. Per questo si può concludere che il nuovo progetto può essere realizzato andando ad utilizzare come mescola di partenza la MC, con opportune variazioni di composizione in modo tale da minimizzare le differenze di caratteristiche meccaniche dopo un invecchiamento in aria e ottimizzare le proprietà che presentano valori al limite degli intervalli accettati come il carico di rottura.

Se il componente non avesse superato la prova di combustione o il cliente non avesse accettato la prova UL94 HB in sostituzione a quella richiesta, si sarebbe potuto riformulare la mescola andando a inserire un additivo che aumentasse la resistenza alla fiamma così da avere la certezza del superamento della prova di combustione. Un possibile additivo che può essere inserito all'interno di una mescola a base EPDM è l'allumina idrata. Essa migliora il comportamento alla fiamma e allo stesso tempo interviene incrementando il carico a rottura. Più la granulometria dell'allumina idrata è bassa, maggiore sarà l'effetto sulla carica. Per poter avere la certezza del miglioramento della mescola sono necessari test specifici sulla nuova mescola definita. Infatti è possibile che tale additivo porti anche a una diminuzione dell'allungamento a rottura e un incremento di densità. Inoltre all'interno della mescola dovrebbe diminuire la quantità di nero di carbonio perché la combinazione con l'allumina idrata potrebbe portare a un aumento eccessivo di durezza.

7. ANALISI e DISCUSSIONE DATI – CAPPUCCIO DIELETTRICO

Il secondo componente analizzato è il cappuccio dielettrico richiesto da Sargomma. Questo componente, prodotto con la mescola MTA 150-55 illustrata nel capitolo precedente, deve essere testato dal punto di vista elettrico per confermare la sua natura dielettrica. Per una completezza di analisi si partirà da un controllo qualità della mescola utilizzata e un confronto con i dati richiesti a capitolato, successivamente verrà svolto il test per verificare le proprietà elettriche con le limitazioni imposte dal cliente e si andrà a determinare la mescola finale da utilizzare per la produzione del componente.

7.1 RACCOLTA DATI

Per poter eseguire le prove di controllo qualità si è dovuto andare ad analizzare la mescola dal punto di vista reologico così da conoscere le caratteristiche necessarie per la successiva lavorazione. Il primo test svolto sulla mescola cruda è quello della viscosità tramite viscosimetro Mooney. Esso fornisce il seguente valore di MU4 pari a 38,60 MU.

Viene successivamente svolto il test per determinare il tempo necessario alla completa vulcanizzazione. Tramite questa prova si ottengono anche i valori di coppia minima e massima e il Ts2 che vengono riportati in tabella 7.1.1

Tabella 7.1.1 Valori caratteristici mescola MTA 150-55

	ML [lbf*in]	Ts 2 [mm.cc]	t'90 [mm.cc]	MH [lbf*in]
MTA 150-55	8,18	1,22	4,97	48,05

Dai dati riportati in tabella si comprende come per stampare le placche di prova da cui ricavare i provini, sia necessario un tempo di vulcanizzazione superiore al t'90 per cui si lascerà il materiale in pressa per almeno 5 minuti. Dopo lo stampaggio delle placche si iniziano i test per il controllo qualità. Essi si svolgono sempre partendo dalla verifica che la mescola cruda fornita sia quella utilizzata per la produzione del componente. Il test più semplice che verifica questa uguaglianza è il controllo della densità. In tabella 7.1.2 sono riportati i valori di densità riscontrati nel cappuccio stampato e sulla mescola MTA dopo la produzione di placche di analisi tramite stampaggio e vulcanizzazione in pressa.

Tabella 7.1.2 Valori densità cappuccio e mescola

	Cappuccio	MTA 150-55
Densità [g/cm³]	1,27	1,28

A causa della geometria dell'oggetto non è stato possibile ricavare un provino come illustrato nel paragrafo teorico della prova, ma il controllo della densità più essere svolto su qualunque tipo di campione, per cui si è ritagliato una sezione del cappuccio e tramite il densimetro si è svolta la prova.

Successivamente si sono svolte le prove meccaniche. È stato possibile eseguire i seguenti test solo sulle piastre di prova prodotte in laboratorio a causa della mancanza, sul cappuccio, di superfici idonee per la produzione dei provini di prova. Si è quindi calcolato la durezza del provino riscontrando un valore medio di 55,6 shore A. Dalle prove a trazione invece si sono

ricavati i valori di carico a rottura, allungamento a rottura e lacerazione i quali vengono riportati rispettivamente in tabella 7.1.3 e 7.1.4.

Tabella 7.1.3 Valori prova a trazione

	TSb [N/mm ²]	Eb [%]	Se 100 [N/mm²]	Se 200 [N/mm ²]	Se 300 [N/mm ²]	Se 400 [N/mm ²]	Se 500 [N/mm ²]
1	14,69	476,99	2,28	5,15	8,61	12,35	0,00
2	14,93	473,70	2,26	5,18	8,73	12,59	0,00
3	14,45	471,59	2,13	4,98	8,48	12,22	0,00
4	14,72	486,88	2,08	4,91	8,32	12,10	0,00
Massimo	14,93	486,88	2,28	5,18	8,73	12,59	-
Minimo	14,45	471,59	2,08	4,91	8,32	12,10	-
Media	14,70	477,29	2,19	5,05	8,53	12,32	-

Tabella 7.1.4 Valori prova di lacerazione

Provini	Ts [N/mm]	
1	50,46	
2	51,03	
Media	50,74	

Successivamente a capitolato vengono richieste: una prova di cedimento permanente a compressione e una prova di isteresi statica a compressione. Non avendo a disposizione la strumentazione necessaria per le seguenti prove e conoscendo l'applicazione del componente si è ritenuto possibile sostituire questi test con una prova di compression set. Questo è stato possibile visto che il cappuccio durante la sua applicazione non viene sottoposto a stati di compressione eccessivamente alti, infatti dopo l'inserimento dei cavi al suo interno esso non viene in alcun modo sollecitato. Il test di compression set ha permesso di ottenere i dati riportati in tabella 7.1.5.

Tabella 7.1.5 Valori compression set

Mescola	MTA 150-55			
Provino	A	В	С	
t ₀ [mm]	12,8	12,8	12,9	
ti [mm]	12,3	12,3	12,3	
t _n [mm]	9,75	9,75	9,75	
Св [%]	16,4	16,4	19,0	

Come ultima analisi per il controllo qualità si è svolto il test di resistenza all'ozono tramite l'utilizzo di provini con un allungamento del 50%. Questo test ha permesso di determinare un indice di merito pari a 2.

Dopo le prove di controllo qualità si è andato a testare il componente dal punto di vista elettrico tramite la prova ASTM D 991. Questa prova ha restituito come valore di resistenza elettrica R=60,8 MΩ. Da cui si può ricavare il valore di resistività.

7.2 DISCUSSIONE DATI

Analizzando i dati sopra riportati, si può andare a svolgere un confronto con le caratteristiche richieste a capitolato così da determinare la qualità del materiale. Confrontando la durezza si osserva come la richiesta di 55 ± 5 shore A sia perfettamente rispettata visto che la media ottenuta risulta $55,6 \pm 5$ shore A. dal punto di vista meccanico si può notare come i valori richiesti elencati in tabella 7.2.1 siano simili a quelli riscontrati. La grandezza che non rientra completamente nell'intervallo richiesto è il carico a rottura che presenta un valore medio di $14,70 \text{ N/mm}^2$ a fronte di un minimo richiesto di 15 N/mm^2 . È bene notare come questi valori siano stati riscontrati nelle placche di prova prodotte in laboratorio per cui è possibile ipotizzare come un componente stampato su una linea di produzione possa avere un calo delle proprietà meccaniche a causa di un processo produttivo non ottimizzato. Si dovrà prestare quindi molta attenzione e prevedere già una variazione della mescola con l'aggiunta di cariche rinforzanti.

	Richiesto	MTA 150-55
Carico a rottura [N/mm²]	>15	14,70
Allungamento a rottura [%]	-	477,29
Lacerazione [N/mm]	35	50,74

Tabella 7.2.1 Confronto caratteristiche meccaniche

Per quanto riguarda il valore di compression set ottenuto, esso risulta pari a 17,27%. La prova non veniva richiesta a capitolato, però confrontando con eventuali mescole a base Neoprene esso risulta un valore ampiamente accettabile. Il limite comunemente importo è il 25%.

L'ultima prova confrontabile è quella di resistenza all'ozono. L'indice di merito ottenuto rientra perfettamente nella richiesta del cliente perché i campioni testati presentano screpolature visibili sono con un ingrandimento superiore a 2x. Questo è dovuto alle buone proprietà di resistenza all'ozono dell'elastomero di base, il neoprene.

La caratteristica richiesta da cliente, ovvero lo studio delle proprietà elettriche, è stato eseguito andando a testare la resistenza del materiale. Il valore richiesto è di 1 Mega Ohm a fronte di una corrente di 500V. Dalla prova illustrata nel capitolo precedente è stato possibile ottenere un valore di resistenza pari a $60.8~\mathrm{M}\Omega$. È necessario però soffermarsi sulla richiesta del cliente perché fornire un valore di resistenza non risulta caratteristico del materiale a causa della diversa geometria della placca di prova. Per questo si è ritenuto adeguato fornire come valore assoluto la resistività del materiale che può essere successivamente messa in relazione con la geometria del componente. Per calcolare la resistività di volume si utilizza la relazione 5.11.1

$$\rho = 0.56 * 10^9 \Omega m$$

Da essa quindi è possibile ricavare la resistenza del componente grazie alla conoscenza delle dimensioni e geometria rappresentate nel disegno in figura 4.3.2.1. Si otterrà quindi una resistenza di:

$$R = \frac{0.56*10^{9}\Omega m*86.5*10^{-3}m}{233.656*10^{-6}m^{2}} = 0.207*10^{12}\Omega = 20.7*10^{4}M\Omega$$
 (7.2.1)

Il risultato ottenuto è nettamente superiore alla richiesta del cliente quindi si può affermare che la mescola utilizzata per la produzione sia adeguata allo scopo.

7.3 CONCLUSIONI

Come si è potuto osservare dalla discussione dati, la mescola MTA 150-55 utilizzata per la produzione del cappuccio dielettrico presenta una resistività sufficientemente alta da conferire un carattere dielettrico al componente finale. Inoltre è possibile affermare che la mescola selezionata sia adeguata alla richiesta del capitolato perché tutte le prove rientrano nei limiti imposti.

Per uno studio completo sarebbe necessario produrre delle placche durante la produzione industriale così da studiare il comportamento del materiale e osservare le eventuali variazioni dovute al processo. Se si dovesse svolgere la prova dielettrica sul componente prodotto sulla linea di produzione e si dovesse riscontrare una resistenza non sufficiente, allora bisognerebbe intervenire sulla quantità di nerofumo inserito all'interno della mescola perché essendo una carica conduttrice sfavorisce la natura dielettrica del pezzo finale.

8. ANALISI e DISCUSSIONE DATI – GUARNIZIONE

L'ultimo componente analizzato in questa tesi è una guarnizione il cui impiego specifico non può essere indicato a causa di questioni di riservatezza. Lo studio comunque è stato basato sulla richiesta del cliente ovvero variare la composizione della mescola in modo tale da abbassare la temperatura di transizione vetrosa, così da migliorare la resistenza al freddo e ottimizzare il compression set. Queste due analisi vengono svolte sulla mescola attualmente utilizzata e per completezza di analisi viene testata anche dal punto di vista meccanico e tramite prove TGA. Al termine della caratterizzazione della mescola utilizzata verrà proposta una nuova mescola per soddisfare la richiesta.

8.1 RACCOLTA DATI

Lo studio della mescola attualmente utilizzata, che verrà indicata con la sigla PRX 364carb, parte dallo studio reologico e viscosimetrico del crudo che presenta un grafico ottenuto da un viscosimetro Mooney e un grafico reologico da cui è possibile estrapolare le informazioni di MU4, ML, ts2, t'90, MH che vengono riportati in tabella 8.1.1.

Tabella 8.1.1 Dati relativi alla mescola cruda

	MU4 [MU]	ML [lbf*in]	Ts 2 [mm.cc]	t' 90 [mm.cc]	MH [lbf*in]
PRX364carb	46,68	8,82	1,12	5,32	58,67

Dopo lo stampaggio delle placche di prova, con un tempo di permanenza all'interno della pressa di 6 min, verranno svolte le prove di DSC e di compression set.

Per la prova DSC vengono utilizzati due campioni ovvero la prova viene svolta sulla mescola e sull'elastomero di base il TER 4044. Entrambi questi provini vengono testati ottenendo i grafici in figura 8.1.3 e 8.1.4

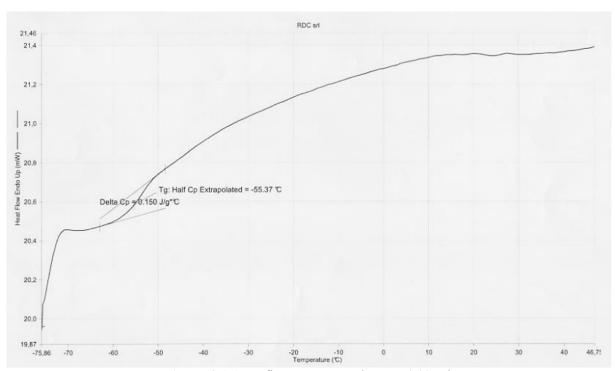


Figura 8.1.1 Grafico DSC mescola PRX 364carb

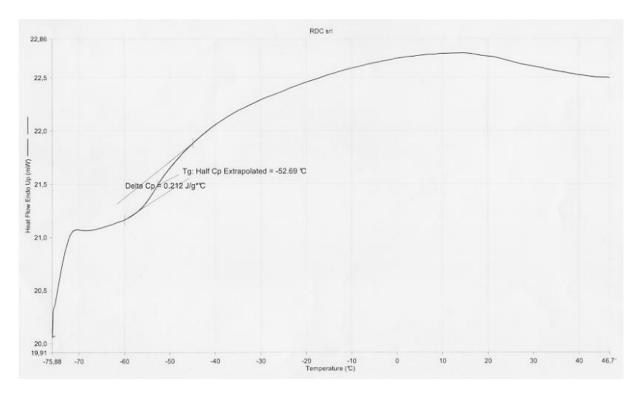


Figura 8.1.2 Grafico DSC elastomero TER 4044

Successivamente viene testato il compression set del materiale e si ottengono i dati riportati in tabella 8.1.2

Tabella 8.1.2 Valori compression set

Provino	1	2
t ₀ [mm]	12,8	12,8
t _i [mm]	12,3	12,2
t _n [mm]	7,45	7,45
Св[%]	9,3	11,2

Per completezza vengono svolti i test di densità che permette di riscontrare un valore di 1,11 g/cm³ e di trazione che riscontra i valori di carico a rottura e allungamento a rottura riportati in tabella 8.1.3

Tabella 8.1.3 Valori prove a trazione

Provino	TSb [N/mm²]	Eb [%]	Se 300 [N/mm ²]
1	12,34	386,81	9,17
2	12,61	398,60	9,13
3	12,79	406,94	8,79
4	12,45	391,40	8,91
Max	12,79	406,94	9,17
Min	12,34	386,81	8,79
Media	12,55	395,94	9,00

E la prova di lacerazione riportata in tabella 8.1.4

Tabella 8.1.4 Valori prova di lacerazione

Provino	Ts [N/mm]
1	42,97
2	37,48
Media	40,22

Dopo la caratterizzazione della mescola si è eseguito una riformulazione per ottimizzare le proprietà volute e sulla nuova mescola che verrà indicata con la sigla PRX364 sono stati svolti i test opportuni per poter paragonarla con quella precedente.

La prova DSC è stata eseguita sia sulla mescola che sull'elastomero di base ottenendo i grafici riportati in figura 8.1.5 e 8.1.6.

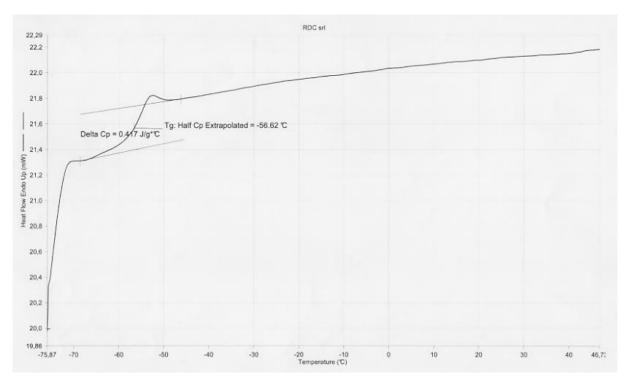


Figura 8.1.3 Grafico DSC mescola PRX 364

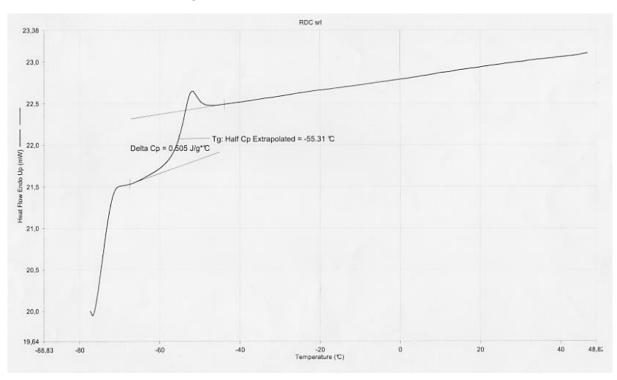


Figura 8.1.4 Grafico DSC elastomero KELTAN2450

Successivamente è stato eseguito il test di compression set che ha fornito i valori riportati in tabella 8.1.5

Tabella 8.1.5 Valori compression set

Provino	1	2
t ₀ [mm]	12,9	12,9
t _i [mm]	12,4	12,4
t _n [mm]	7,45	7,45
C _B [%]	9,2	9,2

Lo studio della densità ha portato ad osservare un valore di 1,08 g/cm³. I test meccanici infine hanno fornito i dati necessari per completare l'analisi. In tabella 8.1.6 sono riportati i valori di carico a rottura e allungamento a rottura, mentre in tabella 8.1.7 sono riportati i valori di lacerazione.

Tabella 8.1.6 Valori prove a trazione

Provino	TSb [N/mm ²]	Eb [%]	Se 300 [N/mm ²]
1	11,82	369,25	9,40
2	10,81	329,31	9,69
3	11,16	344,21	9,38
4	10,87	343,26	9,06
Max	11,82	369,25	9,69
Min	10,81	329,31	9,06
Media	11,16	346,51	9,38

Tabella 8.1.7 Valori prova di lacerazione

Provino	Ts [N/mm]
1	35,52
2	31,81
Media	33,67

Per completezza di analisi si può svolgere anche un test TGA per osservare le differenze di composizione apportate durante il cambiamento della mescola. In figura 8.1.5 si osserva il grafico di PRX364carb, in figura 8.1.6 si osserva il grafico PRX364.

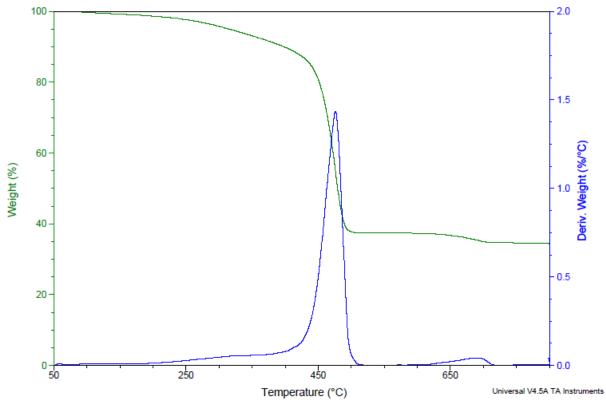


Figura 8.1.5 Grafico TGA mescola PRX364carb

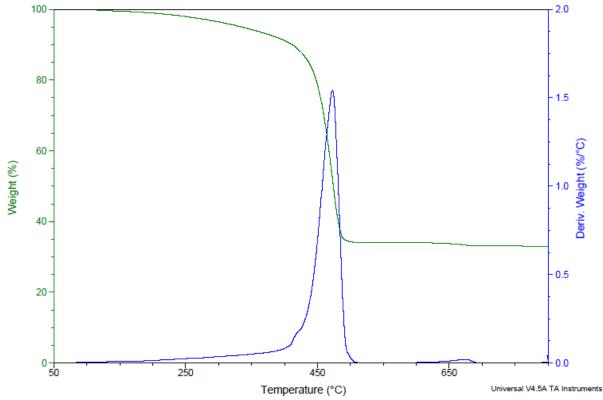


Figura 8.1.6 Grafico TGA mescola PRX364

8.2 DISCUSSIONE DATI

I dati raccolti dallo studio della mescola PRX364carb hanno portato a definire una scheda tecnica sperimentale che vede i valori riportati in tabella 8.2.1 come limiti da rispettare per la formulazione della nuova mescola.

Tabella 8.2.1 Dati sperimentali PRX364carb

Viscosità [MU]	46,68
t' 90 [mm.cc]	5.32
Tg mescola[°C]	-55,37
Tg elastomero [°C]	-52,69
Cp mescola [J/g°C]	0,150
Cp elastomero [J/g°C]	0,212
Compression set medio [%]	10,2
Densità [g/cm³]	1,11
Carico a rottura [N/mm²]	12,55
Allungamento a rottura [%]	395,94
Lacerazione [N/mm]	40,22

É bene analizzare ogni singolo valore e stabilire la possibilità di accettare variazioni o meno:

- La viscosità deve rimanere più simile possibile al valore della mescola PRX364carb perché così il processo produttivo industriale non deve subire variazioni dal punto di vista dei parametri di processo. Infatti se aumentasse o diminuisse notevolmente si avrebbe uno scorrimento diverso all'interno del canale di iniezione che causerebbe una produzione difettosa. Con una viscosità più alta lo scorrimento sarebbe ostacolato e si potrebbe riscontrare un non completo riempimento dello stampo, mentre se la viscosità fosse più bassa fluirebbe troppo velocemente;
- La Tg deve variare a causa della richiesta del cliente. Si vuole abbassare la Tg della mescola, ma per farlo è essenziale intervenire sulla Tg dell'elastomero;
- Il compression set deve diminuire a causa della richiesta del cliente;
- Le proprietà meccaniche non hanno dei limiti dichiarati per cui si deve riuscire a mantenere i valori più alti possibili di resistenza e allungamento. Si predilige però l'aumento del compression set e la diminuzione della Tg rispetto al mantenimento delle proprietà meccaniche.

Dopo questa panoramica sulla mescola utilizzata si è andato a formulare una nuova mescola. Per aumentare la Tg si è andato a variare l'elastomero di base rimanendo comunque nella famiglia degli EPDM. Il nuovo elastomero (Keltan 2450) presenta una scheda tecnica riportata in figura 8.2.1 da cui si può notare come le percentuali dei monomeri varino (tabella 8.2.2)



Keltan[®] 2450

Product Description Amorphous ethylene-propylene rubber with medium ENB (ethylidene

norbornene) content and a low Mooney viscosity.

The low Mooney allows easy processing, i.e. good flow characteristics for

fast injection moulding processes.

Standard bales.

Typical applications for this product are high hardness profiles, brake parts

and moulded goods requiring very good low temperature properties.

Supply Form

Raw Material Properties

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Mooney Viscosity ML (1+4) 125°C	28	MU	ISO 289
Ethylene content	48	wt %	ASTM D 3900
ENB content	4.1	wt %	ASTM D 6047
Molecular weight distribution	CLCB		LANXESS

Other Product Features

Property	Typical Value		
Specific gravity	0.86	kg.dm3	
Stabilizer	non-staining		
Packaging	Wood & cardboard box;	LDPE bale wrap; 40 standard bales (1000 kg).	

Figura 8.2.1 Scheda tecnica Keltan 2450

Tabella 8.2.2 Composizione nuovo elastomero

Monomero	Percentuale contenuta	
Etilene	48	
Propilene	47,9	
ENB	4,1	

Questo elastomero è stato scelto proprio per la sua concentrazione di monomero, infatti si osserva come l'etilene diminuisca da 61 a 48 e il propilene aumenti da 35 a 47,9. Questa variazione fa sì che si abbia una miglior resistenza al freddo perché la Tg dell'elastomero passa a -55,31°C e il Cp passa a 0,505 J/g°C. Questi dati sono infatti riscontrabili dalle prove DSC svolte. Purtroppo osservando invece i valori della mescola finale si osserva che la diminuzione di Tg non sia così evidente come nell'elastomero puro, infatti di ha una diminuzione che porta a -56,62°C rispetto a una Tg di partenza di -55,37°C. Questo è in parte dovuto al plasticizzante presente all'interno della mescola e inoltre è possibile che il provino analizzato non rispetti perfettamente l'intero componente a causa delle sue ridotte dimensioni. Si osserva però una notevole variazione del Cp finale che presenta un valore di 0,417 J/g°C. Questo dato permette di evidenziare come si abbia bisogno di più energia per far variare di 1°C, 1g della mescola PRX364 rispetto a quella precedente e per questo si può affermare che sarà più veloce

raggiungere la Tg del PRX364carb non solo perché ha un valore superiore ma anche perché ha un Cp inferiore.

Da questa analisi si può affermare che il nuovo elastomero che compone la nuova mescola PRX364 resista maggiormente al freddo.

La mescola con Keltan 2450 prevede inoltre di eliminare un additivo che era stato inserito come riempitivo per ridurre i costi della mescola, ma che causava anche una diminuzione della quantità di elastomero presente e quindi una minor purezza. Questo è evidente osservando la densità delle due mescole: la PRX364 presenta una densità inferiore alla PRX364carb. Si mantiene come rinforzante il nerofumo per conferire al vulcanizzato il colore nero e la sufficiente resistenza meccanica.

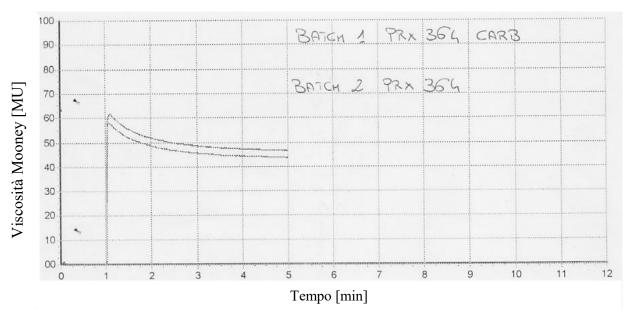
Dalle modifiche apportate si può osservare un miglioramento del valore di compression set che passa da 10,2% a 9,2%.

Dal punto di vista meccanico purtroppo non si sono riuscite a mantenere le stesso proprietà, infatti dal confronto delle nuove caratteristiche illustrato in tabella 8.2.3 si osserva una diminuzione generale. La diminuzione del carico a rottura è da attribuire a una diminuzione della quantità di etilene presente e in parte dovuta anche alla diminuzione di densità.

Tabella 8.2.3 Confronto proprietà meccaniche PRX364 e PRX364carb

	PRX364carb	PRX364
Carico a rottura [N/mm²]	12,55	11,16
Allungamento a rottura [%]	395,94	346,51
Lacerazione [N/mm]	40,22	33,67

Dal punto di vista della viscosità si nota una leggera variazione, infatti come si nota dal grafico di confronto riportato in figura 8.2.2 la nuova mescola PRX364 presenta un valore di 43,94 MU a fronte di un valore di PRX364carb di 46,68 MU. Questa differenza, anche se piccola, potrebbe portare a un aumento della velocità di scorrimento dell'elastomero nel canale di iniezione se i parametri di processo rimanessero gli stessi. Per questo sarebbe necessario poter svolgere delle prove sul macchinario per lo stampaggio ad iniezione utilizzato dal cliente.



Le due mescole vengono anche confrontate andando a svolgere le prove TGA riportate nel paragrafo precedente. Da esse è possibile osservare come la composizione delle due mescole non si differenzi molto infatti in tabella 8.2.4 vengono riportati i valori caratteristici delle curve:

Tabella 8.2.4 Valori caratteristici TGA

N° step degradativi	Te [°C]	Tf [°C]	Residuo [%]	Picco derivata [°C]	componente
1	269,19	394,11	90,249	400,27	
2	447,17	554,58	37,415	476,12	PRX 364carb
3	643,87	721,65	34,680	689,50	
1	448,51	564,31	34,156	472,70	
2	637,97	710,13	33,161	673,50	PRX 364

Dall'analisi dei dati delle TGA si osserva come si abbia una differenza di residuo finale che è sicuramente simbolo della rimozione del riempitivo citato sopra e inoltre è visibile anche un piccolo step iniziale nel PRX364carb che risulta assente nel PRX364.

I valori finali stati presentati al cliente che ha confermato che rientrano ancora negli intervalli del capitolato della guarnizione.

8.3 CONCLUSIONI

In conclusione, si può affermare che la nuova formulazione della mescola PRX364 sia ottimizzata rispetto alle caratteristiche richieste dal cliente e presenti quindi una migliore resistenza alle basse temperature e un valore di compression set inferiore. Per un'analisi più completa si potrebbero eseguire delle prove dinamiche in camera climatizzata così da testare le proprietà della nuova mescola nelle vere condizioni di utilizzo. Da queste analisi infatti

potrebbe far risultare una sostanziale differenza tra le due mescole quando lavorano a basse temperature non visibili dalle prove svolte in laboratorio.

Si deve però osservare come si abbia un lieve peggioramento delle caratteristiche meccaniche e un aumento del costo finale del prodotto a causa dell'aumento della quantità di elastomero dopo la rimozione del riempitivo e del costo superiore dell'elastomero.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- [1] Baccaredda Boy M., 1976, *Materie plastiche ed elastomeri*, Casa editrice ambrosiana, Milano
- [2] Nocil Limited, Vulcanization & Accelerators, http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf, [online], Agosto 2018
- [3] Abrate M., 2011, Caratterizzazione di elastomeri in applicazioni automotive, Tesi di laurea, Politecnico di Torino
- [4] Zanforlin E., storia della gomma, https://www.bisceglia.eu/chimica/materiali/storiagomma.pdf, [online] agosto 2018
- [5] Ramezani M., Ripin Z.M., 2012, Rubber-Pad Forming Processes: Technology and Applications, Woodhead publishing, Cambrige
- [6] Paul, Edward L., Atiemo-Obeng, Victor A. Kresta, Suzanne M., 2004, *Handbook of Industrial Mixing Science and Practice*, John Wiley & Sons
- [7] Rizzo R., Elastomeri ed elasticità della gomma, https://slideplayer.it/slide/10276933/, [online], agosto 2018
- [8] Gent A.N., 2012, Engineering with rubber, how to design rubber components, Hanser Publications, Cincinnati, Ohio
- [9] Bever J.J.M., 10/01/1992, Dynamic behaviour of rubber and rubberlike materials: literature survey, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven
- [10] Enciclopedia degli idrocarburi Treccani, vol. II, cap. 12.3, pp 789-836
- [11] Roundy D., Rogers M., *Exploring the thermodynamics of a rubber band*, Am. J. Phys., 81, 20 (2013); [doi: 10.1119/1.4757908]
- [12] Spaggiari gomma, www.spaggiarigomma.it/Apps/WebObjects/Spaggiari.woa/wa/viewSection?id=6601& lang=ita, [online], Agosto 2018
- [13] Ohtake Y., 2006, Degradation of vulcanised rubber products Problems and solutions (Degradation by residual chlorine in tap water, metals and ozone due to deterioration in the global environment), Nippon Gomu Kyokaishi (Journal of the Society of Rubber Industry, Japan), No. 11, pp. 529-536
- [14] Layer, R. W., & Lattimer, R. P., 1990, Protection of rubber against ozone. *Rubber Chemistry and Technology*, **63**(3), 426-450.
- [15] www.guarnipol.it/wp-content/uploads/2017/03/38777_fascicolo_riepilogativo_classificazione_elastomeri.pd f, [online], Agosto 2018
- [16] ASTM D1418-17 Standard Practice for Rubber and Rubber Latices—Nomenclature, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, https://doiorg.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D1418-17
- [17] Xpolymers, https://www.xpolymers.it/elastomero.html, [online], agosto 2018
- [18] ASTM D2000-18 Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, https://doiorg.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D2000-18
- [19] Lunardon A., 2013, Analisi delle macromolecole e principali applicazioni, Tesi di laurea, Università degli studi di Padova
- [20] Turco A., 1990, nuovissimo ricettario chimico, vol 1, editore ulrico hoepli, Milano

- [21] Dick J.S., 2001, *Rubber technology, compounding and testing for performance*, Hanser publishers inc, Munich
- [22] Läroverket Ab, Rubber chemistry, 2007, VERT, http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber_chemistry.pdf, Matador Rubber s.r.o. [online] agosto 2018
- [23] Läroverket Ab, Processing of elastomeric materials, 2007, VERT, http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/processing_of_elastomeric_materials.pdf , [online], Agosto 2018
- [24] Kruželák J., Sýkora R., Hudec I., 2017, Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems, *Rubber chemistry and technology* Vol. 90, No. 1, pp. 60-88 [DOI: 10.5254/ret.16.83758]
- [25] Smithers Rapra, Practical guide to rubber injection moulding, www.smithersrapra.com/SmithersRapra/media/Sample-Chapters/Practical-Guide-to-Rubber-Injection-Moulding.pdf, [online], Agosto 2018
- [26] Schlecht C.A., Maurer J.A., 2011, Functionalization of glass substrates: mechanistic insights into the surface reaction of trialkoxysilanes, *RSCAdvances*, 1446–1448, St. Louis, USA [DOI: 10.1039/C1RA00421B]
- [27] ASTM D297-15 Standard Test Methods for Rubber Products—Chemical Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, https://doiorg.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D0297-15
- [28] ASTM D2240-15e1 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D2240-15E01
- [29] ASTM D412-16 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D0412-16
- [30] ASTM D624-00(2012) Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D0624-00R12
- [31] ASTM D395-18 Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D0395-18
- [32] ASTM D573-04(2015) Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D0573-04R15
- [33] ASTM D991-89(2014) Standard Test Method for Rubber Property—Volume Resistivity Of Electrically Conductive and Antistatic Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, https://doiorg.ezproxy.biblio.polito.it/10.1520/D0991-89R14