

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Ottimizzazione dimensionale di manufatti espansi
superleggeri a matrice poliolefinica reticolata:
studio del processo di stampaggio ad iniezione e
primi passi verso lo sviluppo software

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Baiocchi

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORI

Dott. Gabriele Maoloni

Dott. Emanuele Maccaferri

Seconda Sessione

Anno Accademico 2017-2018

INDICE:

| | |
|---|-----|
| 0) ABSTRACT E RINGRAZIAMENTI..... | 0 |
| 1) INTRODUZIONE | 1 |
| 1.1) Il materiale ed i principali additivi..... | 3 |
| 1.1.1) Matrici polimeriche | 3 |
| 1.1.2) Stabilizzanti | 9 |
| 1.1.3) Agenti espandenti | 10 |
| 1.1.4) Agenti reticolanti | 13 |
| 1.1.5) Lubrificanti, cariche e pigmenti..... | 16 |
| 1.1.6) Altri additivi opzionali e formula commerciali | 17 |
| 1.2) Il processo di compounding | 18 |
| 1.3) Tecnologie di formatura industriale..... | 20 |
| 1.3.1) Lo stampaggio per compressione | 22 |
| 1.3.2) Lo stampaggio ad iniezione | 23 |
| 1.3.3) Confronto tra CMEVA ed IMEVA | 28 |
| 1.4) Computer Aided Design and Engineering | 30 |
| 1.4.1) Metodi di calcolo numerico | 31 |
| 1.4.2) Progettazione di stampi per Injection Moulding | 33 |
| 1.5) Finproject S.p.A. | 39 |
| 2) SCOPO DEL LAVORO SPERIMENTALE | 41 |
| 2.1) Meccaniche industriali attuali e problematiche associate | 41 |
| 2.2) Vantaggi associati alla modellazione | 47 |
| 2.3) Obiettivi e premesse del lavoro sperimentale..... | 48 |
| 3) RISULTATI E DISCUSSIONE | 50 |
| 3.1) Raccolta di dati esplorativa qualitativa..... | 50 |
| 3.2) Prova ad espandente variabile su LX S 511S NERO/01..... | 63 |
| 3.2.1) Analisi preliminari e stampaggio dei provini | 64 |
| 3.2.2) Analisi dimensionale degli stampati..... | 68 |
| 3.3) Prova ad espandente variabile su LX C 301 NERO | 89 |
| 3.3.1) Analisi preliminari e stampaggio dei provini | 90 |
| 3.3.2) Analisi dimensionale degli stampati..... | 93 |
| 3.4) Prove a parametri di stampaggio variabili | 104 |
| 3.4.1) Studio della fase di iniezione del materiale nello stampo | 105 |
| 3.4.2) Variazione di densità: prova esplorativa | 111 |
| 3.4.3) Prova a tempo di stampaggio variabile | 112 |
| 3.4.4) Prove complementari su stampati a tempo variabile | 128 |
| 3.5) Previsione di un modello concettuale | 139 |
| 4) CONCLUSIONI | 142 |
| 4.1) Considerazioni finali sull'eventuale sviluppo di un software CAE | 144 |
| 5) PARTE SPERIMENTALE | 145 |
| 5.1) Strumentazioni e metodologie di analisi utilizzate..... | 145 |
| 5.2) Preparazione dei campioni | 147 |
| 6) BIBLIOGRAFIA | 149 |

Abstract

Il presente lavoro di tesi dà il via ad un progetto di ricerca il cui scopo ultimo è lo sviluppo di un software di modellazione Computer Aided Engineering (CAE) in grado di prevedere l'espansione che avviene durante la fase di esplosione di un manufatto formato tramite stampaggio ad iniezione, a partire da materiali polimerici a matrice poliolefinica espansibile e reticolabile. Una stima accurata ed a priori dell'espansione nelle tre dimensioni tramite un software del genere, comporterebbe un tangibile e consistente risparmio economico e temporale durante il processo di progettazione di stampi utilizzati per la produzione industriale in serie di prodotti termoindurenti superleggeri con microstruttura cellulare a celle chiuse. Una prima fase del lavoro sperimentale è stata orientata verso la ricerca di correlazioni matematiche tra i coefficienti di espansione nelle varie dimensioni di provini standardizzati. Le correlazioni sono state determinate con successo ed è stata anche testata la loro stabilità rispetto ad una variazione della formulazione del materiale stampato. La seconda e ultima fase del lavoro sperimentale ha invece testato l'influenza di una modifica dei parametri di stampaggio sulle correlazioni precedentemente determinate. Infine, è stata proposta una prima ipotesi di un modello concettuale del processo, consistente con i risultati ottenuti.

The present work started a research project aimed at the development of a Computer Aided Engineering (CAE) modelling software, able to predict the expansion that occurs during the explosion phase of artefacts formed by injection moulding, starting from polymeric materials with an expandable and crosslinkable polyolefin matrix. An accurate and a priori estimate of the expansion in the three dimensions through such software, would allow to save time and money, in a tangible and a substantial way, during the design process of moulds used for the industrial in series production of superlight thermosetting products with closed cell cellular microstructure. A first phase of the experimental work was oriented towards the search of mathematical correlations between the expansion coefficients in the different dimensions, for standardized specimens. The second and last phase has instead tested the influence of a modification in the moulding parameters on the previously determined correlations. Finally, a first hypothesis of a conceptual model for the process was proposed, consisting with the obtained results.

Ringraziamenti

Giunto a questo punto del mio percorso universitario, volevo ringraziare il mio relatore, il Prof. Loris Giorgini. Ho nei suoi confronti un sincero debito, per come mi ha sempre incoraggiato e spronato a dare anche più del mio massimo per il raggiungimento dei miei obiettivi universitari e nella vita. Per me è stato una guida e vorrei ringraziarlo per avermi seguito anche durante la stesura del mio elaborato di tesi. Ringrazio anche il Dott. Emanuele Maccaferri per l'assistenza fornitami nel lavoro sperimentale svolto in università.

Vorrei ringraziare dal profondo del cuore il mio correlatore aziendale Dott. Gabriele Maoloni, sempre disponibile per me nel risolvere ogni mio dubbio e rispondere ad ogni mia domanda, perché è anche a lui che devo l'occasione concessami con questo lavoro di ricerca. I miei ringraziamenti si estendono poi anche a tutti i colleghi della Finproject S.p.A., ed in particolare al Dott. Mircea Amariutei ed al Dott. Andrea Trasatti, che mi sono stati vicini e mi hanno aiutato nel percorso di apprendimento intrapreso durante il lavoro aziendale. Ringrazio inoltre anche l'azienda Finproject S.p.A. che mi ha ospitato ed ha reso possibile questa mia crescita professionale.

Ringrazio poi tutti i miei amici più stretti e le loro famiglie: molte persone durante questi anni di università mi sono state vicine e mi hanno permesso, grazie alla loro amicizia, di vivere un periodo della mia vita che sicuramente non dimenticherò mai.

Infine voglio ringraziare la mia famiglia che, dal momento della mia nascita, mi ha sempre sostenuto con ogni mezzo possibile. Nonostante le terribili difficoltà che spesso siamo stati costretti ad affrontare, siamo arrivati fin qui insieme. E, sembrerà un frase fatta, ma sono sicuro che chi non è arrivato fin qui vive ancora nei nostri cuori.

Cercherò ogni modo per restituire tutto quello che mi avete donato.

1) INTRODUZIONE

Per manufatti espansi a matrice poliolefinica reticolata si intende una gamma di prodotti industriali termoindurenti ottenuta da un processo di formatura che consente la reticolazione e l'espansione del materiale polimerico, di natura poliolefinica. Vengono definiti superleggeri/superespansi quando la densità del materiale ottenuto non supera i $0,5 \text{ kg/dm}^3$ (fino anche a $0,1 \text{ kg/dm}^3$). Oltre alla naturale leggerezza dei manufatti espansi, la peculiarità principale di questo tipo di prodotti è la particolare **microstruttura cellulare** detta “**a cellule chiuse**”: il rilascio di gas all'interno del pezzo, durante il processo di formatura a seguito della degradazione del precursore dell'espandente, non è così intenso da portare al collasso delle cellule formatesi nel materiale polimerico (Fig.1).

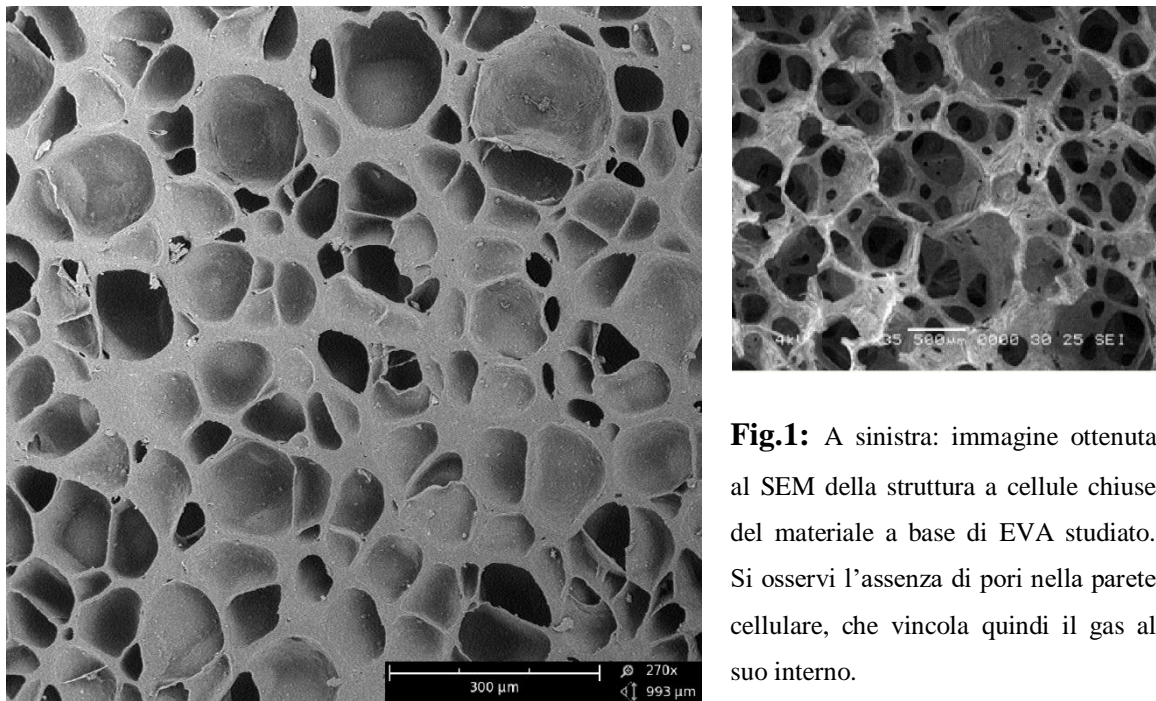


Fig.1: A sinistra: immagine ottenuta al SEM della struttura a cellule chiuse del materiale a base di EVA studiato. Si osservi l'assenza di pori nella parete cellulare, che vincola quindi il gas al suo interno.

A destra: immagine al SEM (a diverso ingrandimento) di una tipica schiuma poliuretanicca; il collasso delle cellule porta ad una struttura fortemente porosa con un'alta permeabilità ai gas.

A causa di questa differenza sostanziale nell'architettura del materiale, questi manufatti a celle chiuse avranno proprietà ben differenti dai tipici espansi a cellule aperte (e.g. schiume polimeriche). In particolare, la maggiore resistenza all'abrasione e l'elevata memoria elastica, coadiuvate dalla notevole inerzia chimica e dalla completa impermeabilità a liquidi e gas, li rende preferibili ai classici materiali schiumati in un'ampia gamma di applicazioni che richiedono, oltre alla tipica leggerezza e

morbidezza degli espansi, un buon grado di proprietà meccaniche (Fig.2).



Fig.2: In alto a sinistra: zoccoli in materiale superleggero reticolato espanso. In questo caso la morbidezza va coniugata con una notevole resistenza all'abrasione. In alto a destra: blocchi da costruzione formato extralarge. A differenza dei tipici blocchetti in ABS la maggiore morbidezza li rende più adeguati ad applicazioni per l'infanzia.

Al centro: gomme piene superleggere antiforatura; la particolare struttura a celle chiuse del materiale mantiene l'ammortizzazione dovuta alla presenza del gas, senza però la presenza della camera d'aria. Anche in questo caso la resistenza all'abrasione risulta cruciale.

In basso: borse a base EVA, base polimerica che porta ad apprezzabili proprietà organolettiche.

1.1) Il materiale ed i principali additivi

Quando parliamo di materiale polimerico ci riferiamo, nella stragrande maggioranza dei casi, ad un materiale ottenuto da un complesso processo di additivazione e miscelazione di una o più basi polimeriche. La variabilità delle proprietà che possono essere conferite ad un materiale di questo tipo, in funzione degli additivi aggiunti, è così ampia che intere aziende basano il loro lavoro sulla ricerca e la sperimentazione di nuove “ricette”. Questo tipo di attività industriale è tipicamente detto “**compounding**” di materie plastiche. Il settore, molto attivo nel nostro paese, si inserisce quindi tra quelli inerenti alla produzione chimica del polimero e degli additivi e quelli che si occupano delle successive lavorazioni volte all’ottenimento del manufatto finito. I materiali utilizzati per la realizzazione di espansi flessibili reticolati a base poliolefinica sono dei formulati.

1.1.1) Matrici polimeriche

Pur non potendo definire con precisione e nel dettaglio il pool di **matrici polimeriche** utilizzate, poiché molto ampio ed in continua evoluzione, le poliolefine occupano una posizione di notevole e comprovato rilievo nella produzione di materiali superleggeri espansibili e reticolabili. Ciò è dovuto al fatto che, oltre al basso costo ed alla buona processabilità, i polimeri in questione sono anche dotati di discrete proprietà meccaniche, elevata leggerezza e sono halogen-free¹. Il polietilene ad alta (HDPE) e a bassa (LDPE) densità (Fig.3) sono esempi di commodities plastiche che

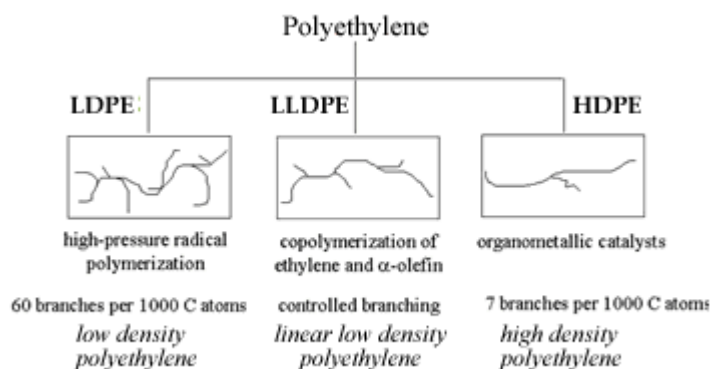


Fig.3: Principali tipologie di polietilene in commercio.

¹ La presenza di alogeni nella catena polimerica porta tipicamente ad una riduzione dell’infiammabilità del polimero, visto che inibisce la reazione radicalica di combustione agendo sulle specie propaganti. È proprio per questo motivo che materiali a base PVC o Teflon risultano meno infiammabili di altri materiali polimerici e che molti additivi antifiamma contengono alogeni. Tuttavia, una combustione non controllata di composti alogenati può causare la formazione di diossine, pericolosi Inquinanti Organici Persistenti (POP). Per questo motivo sono stati introdotti grossi limiti nell’utilizzo di compounds alogenati ed è attiva una forte ricerca di materiali alternativi.

trovano largo impiego per questo tipo di applicazioni, ma anche altre poliolefine sono spesso utilizzate. L'acronimo **XLPO** (cross-linked polyolefin) comprende, appunto, tutta quella classe di polimeri poliolefinici caratterizzati, dopo la formatura, da un certo grado di reticolazione. Altri polimeri o copolimeri possono venire utilizzati, spesso anche sotto forma di **blends**², per modulare le proprietà del materiale fino agli standard desiderati. Nello specifico l'**EVA**, copolimero statistico **etilene-vinilacetato** (Fig.4), trova largo impiego nel settore [1] grazie alle apprezzabili proprietà organolettiche³, in particolare per applicazioni nel campo calzaturiero e della moda. Le proprietà dell'EVA si differenziano in base al contenuto di acetato di vinile (VA) che può variare in un range molto ampio che va dal 4% fino a oltre il 40%. Di solito per produrre manufatti espansi si prediligono copolimeri di etilene e VA contenenti una quantità intorno al 25% di VA. Questa percentuale varia con l'applicazione. Un EVA con questa composizione presenta caratteristiche proprie di un elastomero termoplastico (naturalmente prima dell'eventuale reticolazione), con buone proprietà meccaniche, in particolare a freddo. Con la reticolazione è proprio il vinilacetato che impartisce al materiale quell'insieme di proprietà tattili e di gripping (antiscivolo) che lo rendono utilizzabile e molto apprezzato nelle sue più comuni applicazioni da espanso (Fig.5).

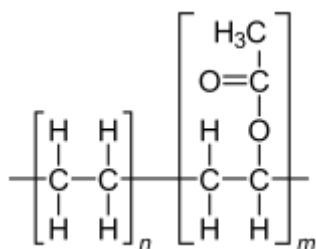


Fig.4: Struttura chimica del polimero random etilen-vinilacetato (EVA). I monomeri di VA, disposti in maniera casuale lungo la catena polimerica, ne riducono la regolarità costituzionale e con essa modificano le proprietà rispetto ad un PE.

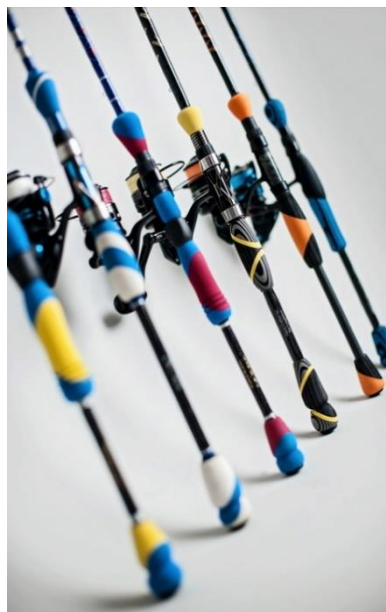


Fig.5: Impugnature antiscivolo realizzate in materiale espanso a base EVA. L'idrorepellenza derivante dalla struttura a celle chiuse lo rende adatto anche ad utilizzi a stretto contatto con acqua o sudore.



² Per blend polimerico si intende un prodotto ottenuto dalla miscelazione di due o più polimeri. Questa operazione, molto comune nel settore, ha lo scopo di mediare o addirittura migliorare (nel caso di sinergismi) le proprietà dei singoli polimeri di partenza e aggiunge un ulteriore grado di libertà alla formulazione del materiale polimerico. Non sempre i blend sono materiali omogenei.

³ L'EVA ha un lieve e gradevole odore distintivo che ricorda l'aceto. I manufatti in EVA espanso risultano inoltre vellutati al tatto e presentano, dal punto di vista del colore, una buona lucentezza.

Le proprietà dell'EVA vanno quindi definite in base al contenuto di VA. I principali andamenti per un EVA (prima della espansione/reticolazione) sono riportati in Tabella 1 e nelle figure a seguire [2]:

| all'aumentare del vinil-acetato increase of vinyl acetate | |
|--|---------------------------------------|
| aumentano growth of | diminuiscono decrease of |
| resistenza al freddo toughness at low temperature | durezza hardness |
| resistenza all'urto Impact resistance | rigidità rigidity |
| flessibilità flexibility | punto di fusione melting point |
| resistenza alla tensocorrosione ESCR | Vicat |
| trasparenza transparency | carico di snervamento yield stress |
| densità density | |
| adesività tackiness | |
| potere di assorbimento di cariche filler retention | |
| saldabilità sealability and weldability | |
| reticolabilità alle radiazioni ability to crosslink | |
| resistenza a flessione alternata flexural strength | |

Tab.1: Andamento delle principali proprietà dell'EVA in funzione del contenuto di VA.

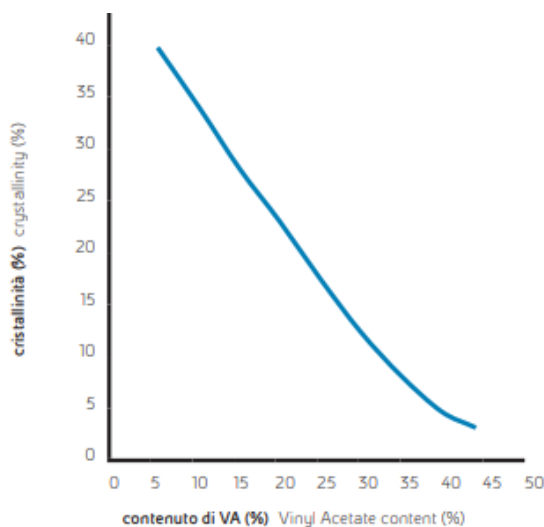


Fig.6: Cristallinità dell'EVA rispetto al contenuto di VA.

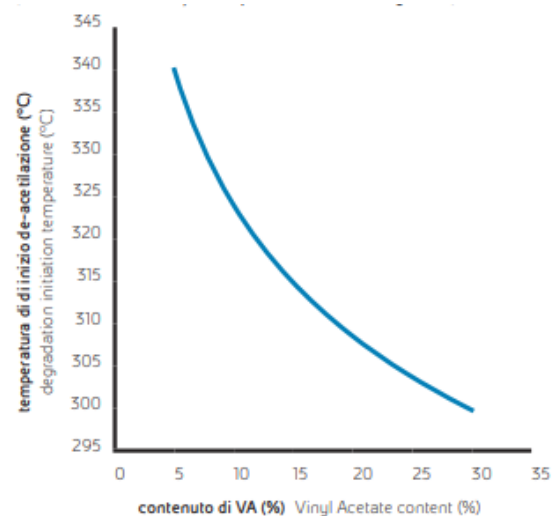


Fig.7: Stabilità termica (temperatura di de-acetilazione) dell'EVA rispetto al contenuto di VA.

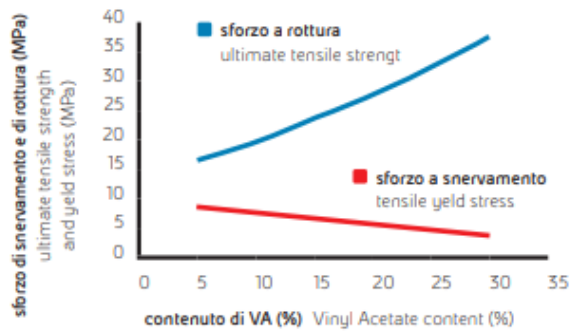


Fig.8: Sforzo a snervamento dell'EVA rispetto al contenuto di VA.

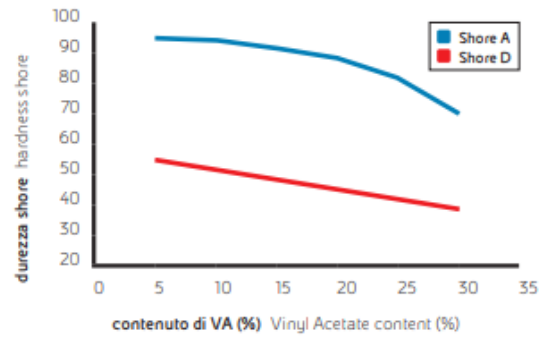


Fig.9: Durezza dell'EVA rispetto al contenuto di VA.

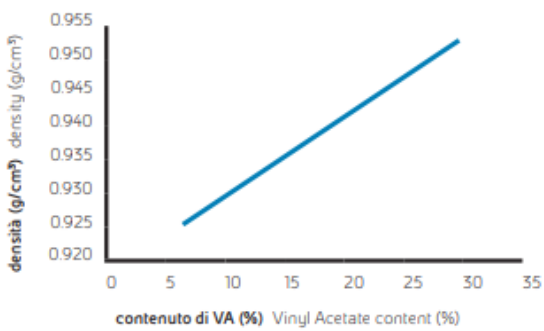


Fig.10: Densità dell'EVA rispetto al contenuto di VA.

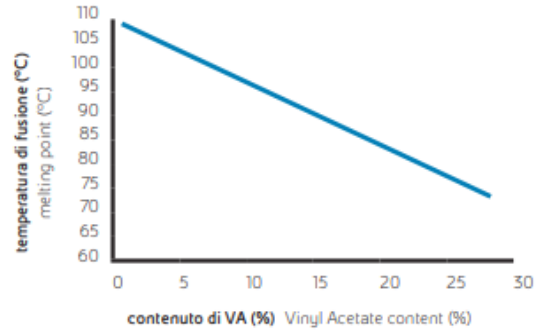


Fig.11: Temperatura di fusione dell'EVA rispetto al contenuto di VA.

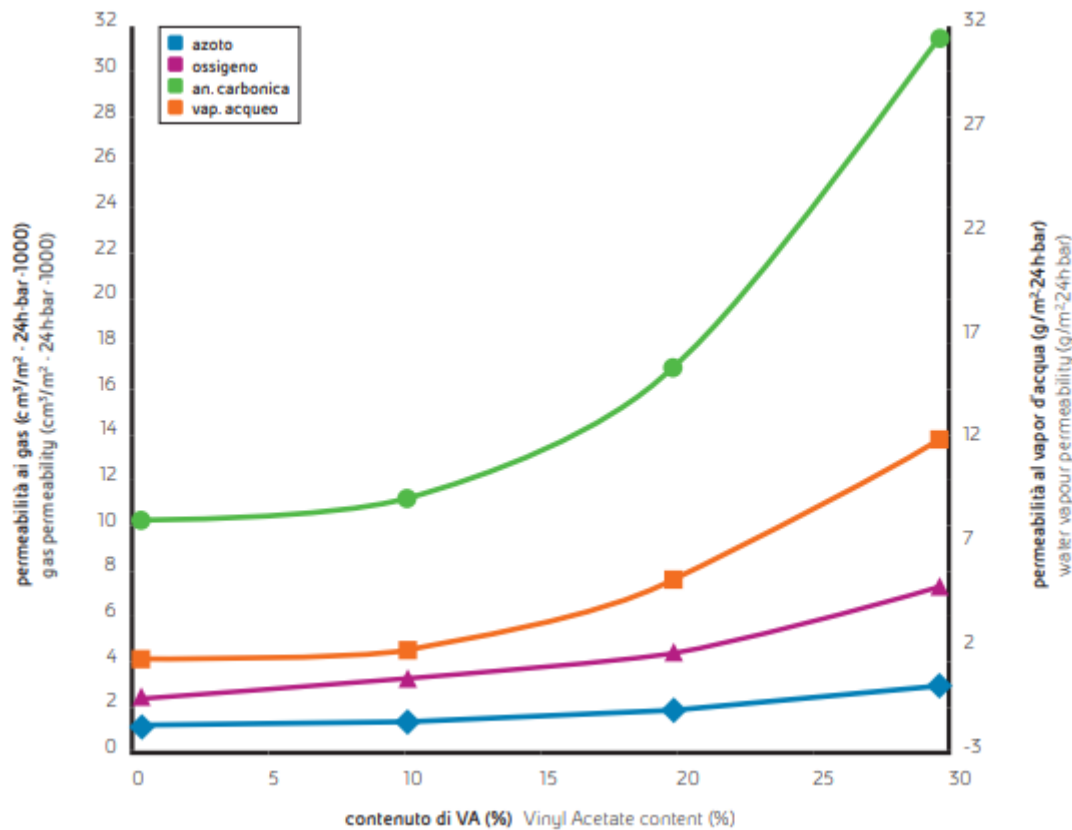


Fig.12: Permeabilità ai gas dell'EVA rispetto al contenuto di VA.

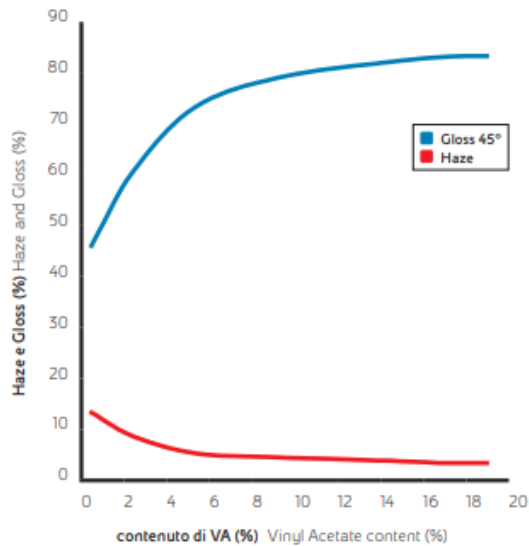


Fig.13: Proprietà ottiche dell'EVA rispetto al contenuto di VA.

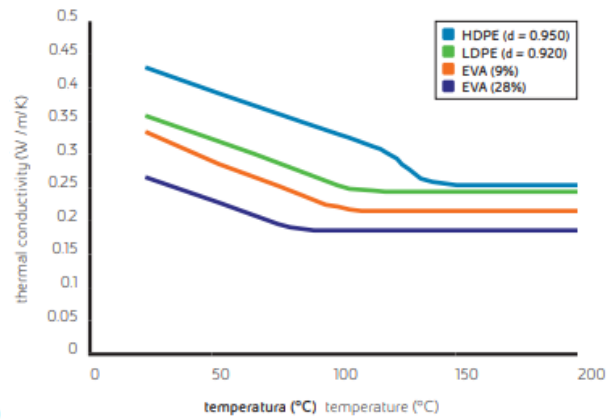


Fig.14: Conducibilità termica di HDPE, LDPE, EVA al 9 ed al 18% di VA a confronto, rispetto alla temperatura di prova.

Le proprietà ottenibili in un tipico materiale a base EVA a seguito del processo di reticolazione ed espansione sono riportate in Tabella 2:

| CHARACTERISTICS | UNIT | METHOD | VALUE |
|------------------|-------------------------------|--------------------|-------|
| DENSITY | gr / cm ³ (± 0.03) | ASTM D792 | 0.35 |
| HARDNESS Shore A | ShA (± 3) | ISO 868/85 | 45 |
| HARDNESS Asker C | Scala C (± 3) | ASTM D2240 | 63 |
| TENSILE STRENGTH | Kg / cm ² (≥) | ASTM D412 | 37 |
| ELONGATION | % (≥) | ASTM D412 | 290 |
| TEAR STRENGTH | Kg/cm (≥) | ISO 34 met.A | 3.8 |
| ABRASION | mm ³ (≤) | ISO 4649 - 10N/40m | 260 |
| SHRINKAGE | % (≤) | 70°C x 24h | 6.3 |
| EXPANSION | % | Internal Method | 138 |

Tab.2: Principali proprietà fisico meccaniche di un materiale espanso e reticolato a base EVA contenente il 25% di VA.

L'EVA viene attualmente prodotto tramite un processo di copolimerizzazione dei monomeri etilene e vinilacetato condotto in un reattore ad alta pressione [2].

Il mercato dell'EVA è in continua crescita e si stima che, assestatosi ad un valore di 7

miliardi di dollari nel 2016, arriverà a pesare 10 miliardi di dollari nel 2022 (Fig.15).

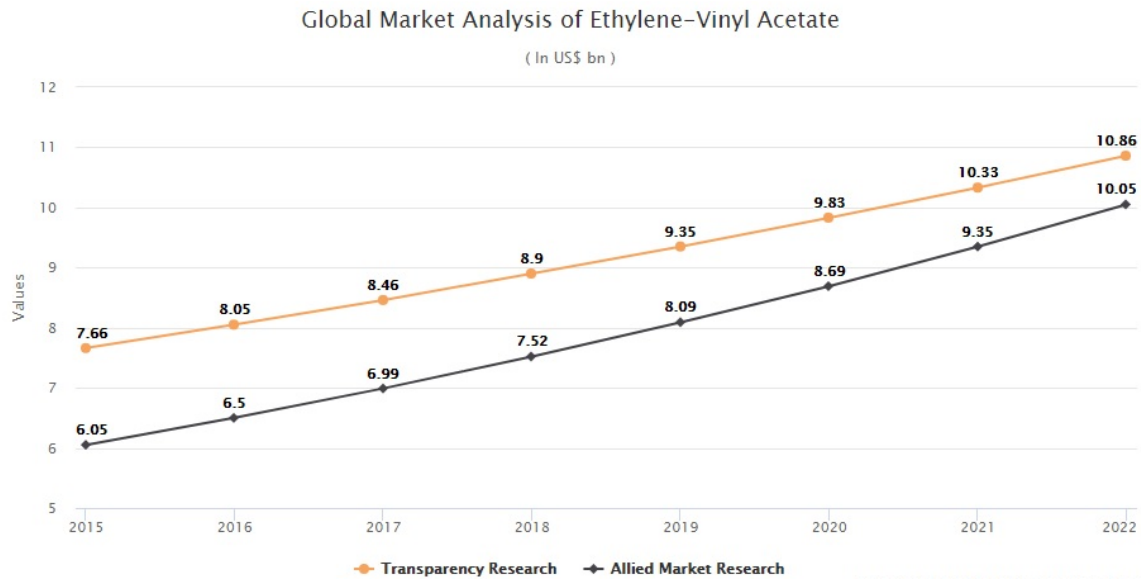


Fig.15: Volume di mercato associato alla produzione mondiale di EVA [3].

A trainare questa crescita è principalmente lo sviluppo del suo campo di applicazioni nel settore degli espansi, del packaging, degli adesivi e del fotovoltaico⁴ [3]. L'Asia Pacifica è il leader mondiale per quanto riguarda il mercato dei copolimeri EVA; Cina e India si dimostrano i mercati in crescita più rapida e si stima che la tendenza continuerà negli anni a venire [3]. Le tre compagnie maggiormente coinvolte nella produzione di EVA sono la Dupont, la Hanwha Chemical e la ExxonMobil (Fig.16) [3].

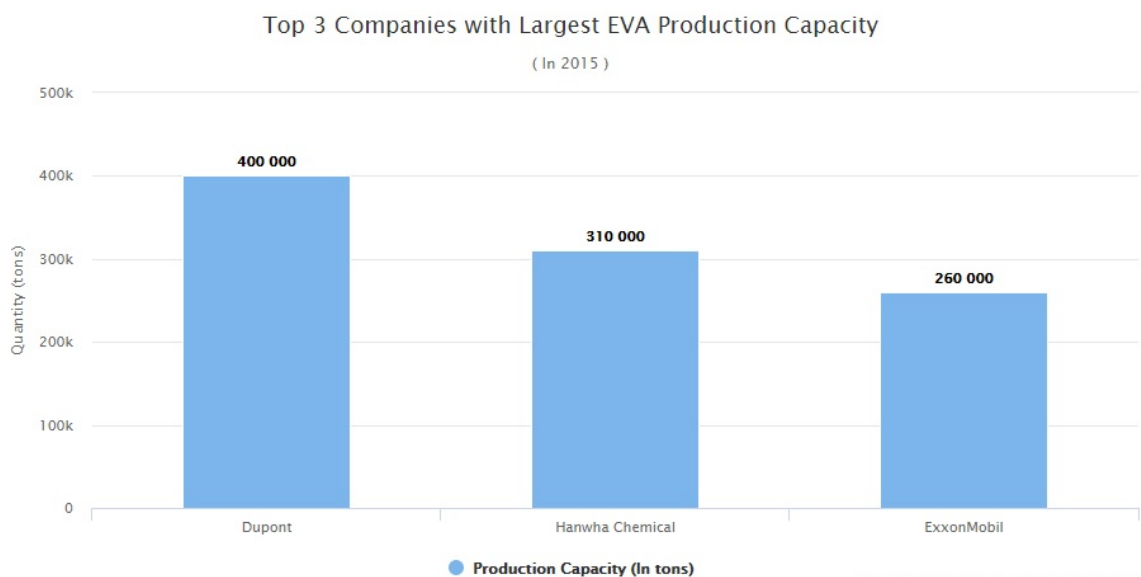


Fig.16: Capacità produttiva delle principali aziende produttrici di copolimeri EVA nel 2015.

⁴ L'80% dell'EVA prodotto trova applicazione nel settore fotovoltaico come incapsulante per celle fotovoltaiche [3].

1.1.2) Stabilizzanti

Per quanto riguarda l'additivazione, sono numerosissimi i composti chimici che trovano utilizzo nel miglioramento delle proprietà di questo materiale polimerico. Tra gli additivi essenziali⁵ abbiamo naturalmente gli **stabilizzanti**. Nel caso di mescole a base poliolefinica una particolare criticità sarà l'inibizione della fotodegradazione e della degradazione ossidativa, alla quale questi polimeri sono piuttosto sensibili. Risulta quindi chiaro che il sistema stabilizzante dovrà essere performante e resistente alla migrazione, in modo da permettere al materiale di rispettare requisiti molto severi, con tempi di vita del manufatto (durabilità) anche di diversi anni. La scelta della perfetta formula stabilizzante sarà comunque funzione di diversi fattori da valutare caso per caso, come ad esempio:

- Tipologia/e esatta/e di polimero/i costituente/i il materiale da stabilizzare
- Specifiche tecniche richieste (e.g. tempo di vita)
- Eventuali sinergismi o incompatibilità (sia fisiche che chimiche) con altri additivi presenti nel materiale⁶
- Vincoli di salute o ambientali
- Altri fattori

Indicativamente, possiamo comunque citare i fenoli sostituiti con gruppi ingombranti (es. BHT) o le ammine stericamente impedite (es. HALS) tra i principali **antiossidanti** (Fig.17) [4], mentre come **assorbitori UV** è il caso di menzionare i derivati del 2,4-diidrossibenzofenone e dell'idrossifenilbenzotriazolo (Fig.18) [5]. Si tenga conto che gli agenti antiossidanti agiscono anche sulla fotodegradazione, come scavenger di radicali.

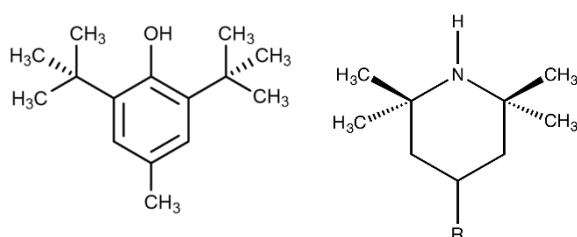


Fig.17: A sinistra: struttura dell'idrossitoluene butilato (BHT).

A destra: struttura di una generica HALS (ammina ingombrata stabilizzante alla luce).

⁵ Per additivi essenziali si intendono tutti quei composti chimici che devono essere obbligatoriamente aggiunti (a volte già in fase di polimerizzazione) ai polimeri per garantirne l'integrità della struttura molecolare, che tende naturalmente, più o meno velocemente, a degradare. Di contro per additivi opzionali si intendono tutte quelle sostanze che, se aggiunte, portano all'ottenimento di specifiche proprietà, spesso legate alla particolare applicazione richiesta.

⁶ Con particolare attenzione ai pigmenti ed alle cariche che possono influire notevolmente, sia positivamente che negativamente, sulla stabilità alla luce.

Questa sinergia rende una miscela stabilizzante a base di HALS+assorbitore UV molto indicata per stabilizzazioni a lungo termine di materiali a base PE o EVA [5].

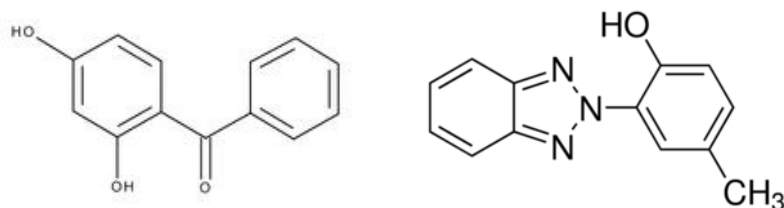


Fig.18: A sinistra: struttura del 2,4-diidrossibenzofenone.

A destra: struttura dell'idrossifenilbenzotriazolo.

1.1.3) Agenti espandenti

È chiaro che in compounds espansibili e reticolabili dovranno essere necessariamente presenti anche additivi opzionali come agenti espandenti e reticolanti, ovviamente indispensabili per la successiva formatura.

Per **agente espandente** si intende una sostanza chimica, organica od inorganica, in grado di evolvere gas tramite una reazione chimica di degradazione termica. Generalmente la reazione di decomposizione è esotermica ed irreversibile e ha luogo in uno specifico e limitato range di temperature. Il gas sviluppato, responsabile dell'espansione del materiale durante la fase di formatura, è di solito un inerte come N_2 o CO_2 . Su scala di laboratorio, moltissimi composti sono stati studiati come agenti espandenti, ma pochi di questi hanno superato la fase di sperimentazione. Se si include anche l'aspetto economico, non più di una decina di classi di agenti espandenti hanno mercato a livello mondiale [6]. Il peso economico di queste classi è molto vario, con i derivati dell'**azodicarbonammide** (Fig.19) che occupano una posizione di marcato rilievo industriale rispetto alle altre tipologie di sostanze utilizzate.

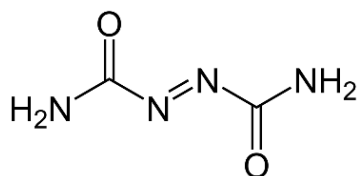


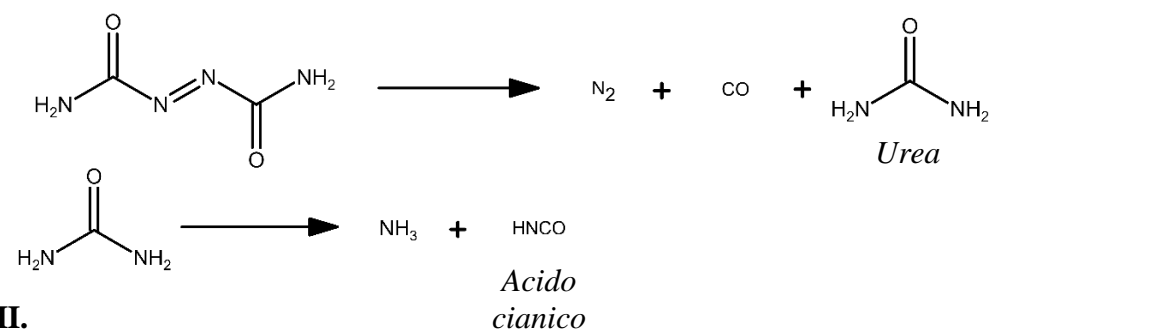
Fig.19: Struttura chimica dell'azodicarbonammide (C,C'-azodiformammide)

Negli ultimi anni l'utilizzo dell'azodicarbonammide è stato però riconsiderato, anche nell'ottica del nuovo regolamento REACH adottato dall'ECHA, viste le apparenti correlazioni con casi di asma e difficoltà respiratorie, in caso di inalazione di polveri da parte di lavoratori del settore (H334) [7]. Per quanto siano in corso ancora numerosi studi

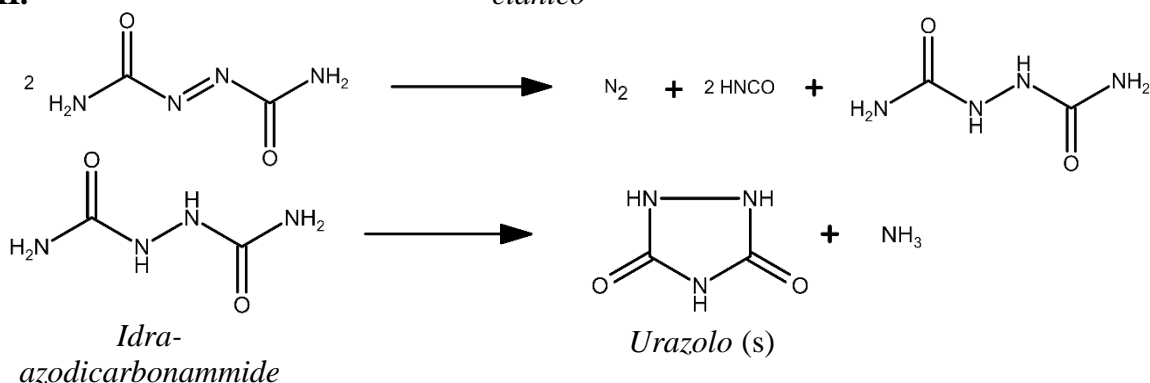
volti a confermare questi effetti sulla salute umana, è comunque in atto una discussione a livello legislativo che sta portando alla sua graduale sostituzione con additivi alternativi meno tossici. Ad oggi, tuttavia, non sono disponibili agenti espandenti sufficientemente performanti ed accessibili a livello economico su scala industriale, in grado di sostituire l'azodicarbonammide nel breve periodo [8]. Per questo motivo anche in mescole espansibili reticolabili a matrice poliolefinica il suo utilizzo è ancora molto diffuso, a volte in combinazione con altri agenti espandenti.

L'azodicarbonammide ha una temperatura di degradazione all'aria intorno ai 205°C, tuttavia in una mescola soggetta anche a processi di reticolazione, e con la corretta aggiunta di agenti acceleranti, questa si abbassa anche fino a 155°C⁷ [6]. Il meccanismo chimico della reazione di decomposizione non è univoco, può variare notevolmente a seconda della formulazione e delle temperature in gioco [6]. Le possibili principali vie di degradazione (Schema 1) sono le seguenti:

I.



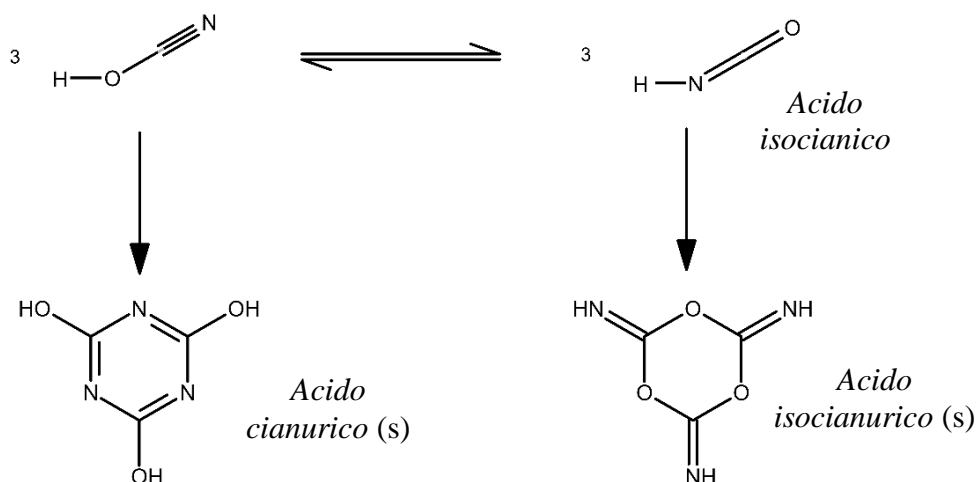
II.



Schema 1: Meccanismo di degradazione dell'azodicarbonammide.

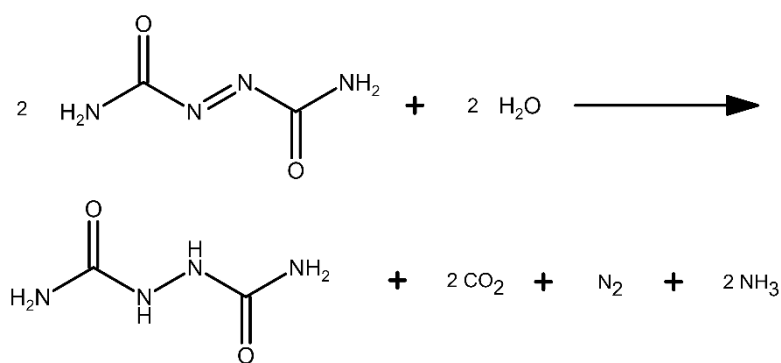
L'acido cianico formatosi durante la due vie di reazione forma acido cianurico per trimerizzazione. Entrambi sono anche presenti nelle loro forme tautomeriche come acido isocianico ed isocianurico, rispettivamente (Schema 2):

⁷ Risultato che sarà confermato anche dai risultati sperimentali ottenuti.



Schema 2: Tautomerizzazione e trimerizzazione dell'acido cianico.

La degradazione dell'azodicarbonammide tramite questi processi porta quindi all'ottenimento di prodotti di decomposizione gassosa (principalmente N_2 , CO e NH_3) e residui solidi. Quest'ultimi saranno essenzialmente costituiti da urazolo, acido cianurico, acido isocianurico ed altri derivati di polimerizzazione dell'acido cianico. In compounds espansibili è molto comune l'aggiunta di acceleratori del processo di degradazione termica dell'espandente. La loro azione, oltre all'abbassare la temperatura operativa, consiste nell'evitare la formazione di acido cianurico, che tende a formare film sulle parti metalliche dei macchinari ostacolando i processi di produzione dei manufatti. Buoni risultati sono stati ottenuti con ossido di zinco e acido stearico a basso contenuto di acqua [6], che rendono disponibili vie di degradazione termica differenti (Schema 3):



Schema 3: Meccanismo alternativo di degradazione dell'azodicarbonammide in presenza di acqua.

Un effetto simile a quello degli acceleratori può essere ottenuto utilizzando combinazioni di agenti espandenti, con differenti temperature di degradazione [6].

Come precedentemente evidenziato esistono sul mercato altri espandenti adatti anche

all'utilizzo in EVA. Un confronto delle loro principali proprietà è riportato in Tabella 3:

| Agente espandente | Intervallo di decomposizione in aria [°C] | Resa in gas in aria [ml/g] | Principalmente usato per |
|---|---|----------------------------|---------------------------|
| Azodicarbonammide | 205-215 | 220 | PVC, PE, PP, PS, ABS, PA |
| Azodicarbonammide modificata | 155-220 | 150-220 | PVC, PE, PP, EVA, PS, ABS |
| 4,4'Oxybis(benzene-sulfidrazide) - OBSH | 150-160 | 125 | PE, PVC, EVA |
| Difenilsolfone-3,3'-disolfoidrazide | 155 | 110 | PVC, PE, EVA |

Tab.3: confronto delle proprietà dei principali agenti espandenti utilizzabili in compounds poliolefinici. Si noti come le performance dell'azodicarbonammide (come resa volumetrica di gas per grammo di espandente) risultino con le conoscenze attuali, ancora ineguagliate.

1.1.4) Agenti reticolanti

Un'altra peculiarità del materiale, molto importante per la formulazione, è un certo grado di reticolazione⁸. La reticolazione dona al manufatto una maggiore stabilità dimensionale e memoria elastica [9]. Questa fase risulta comunque critica durante la formatura per l'ottenimento di una buona cellulazione dell'espanso.

Nel caso di compounds a base poliolefinica, non sensibili ai classici processi di vulcanizzazione con zolfo, si utilizzano principalmente **agenti reticolanti** di tipo perossidico. Oltre ad essere applicabile anche a matrici polimeriche completamente sature, questo tipo di reticolazione risulta molto indicato per la reticolazione di blend polimerici, poiché la velocità di reazione con matrici differenti è simile [10]. Sono commercialmente disponibili un gran numero di perossidi organici e la loro selezione è funzione di diversi fattori, come la loro temperatura di decomposizione, la matrice polimerica da reticolare ed il grado di reticolazione, le condizioni di processo che il materiale dovrà subire e particolari criticità legate alla tipologia di articolo prodotto (e.g. assenza di odori). Molto utilizzati nel settore sono i perossidi alchilici (Fig.20), ed in

⁸ Sufficiente a garantire la buona riuscita del processo di formatura, ma non eccessivo per non compromettere le proprietà del materiale.

particolare il **bis-(terz.-butilperossiisopropil) benzene** ed il **dicumilperossido**:

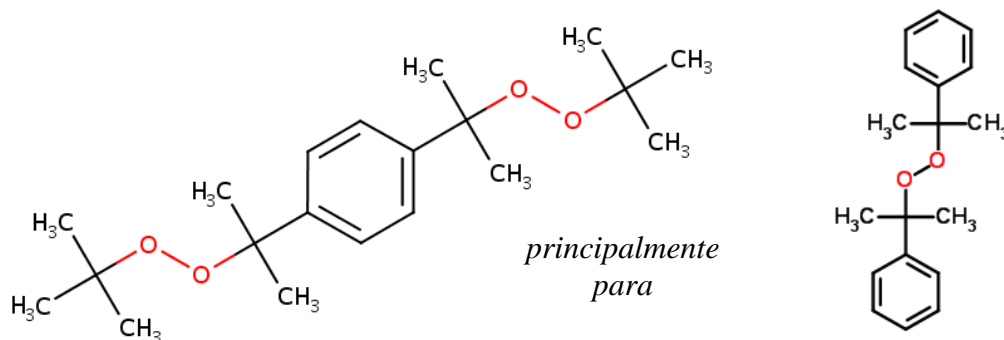
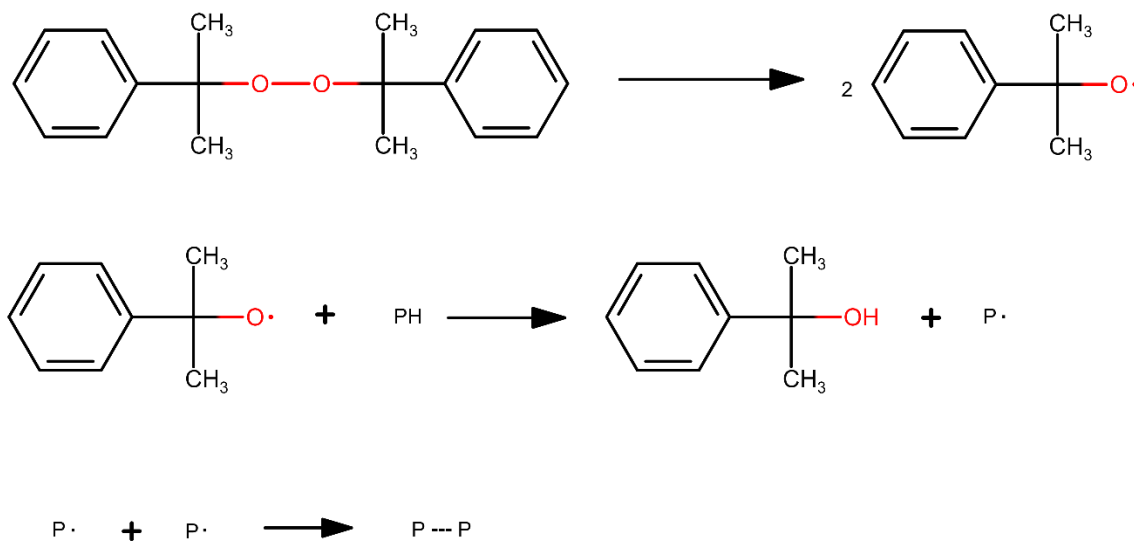


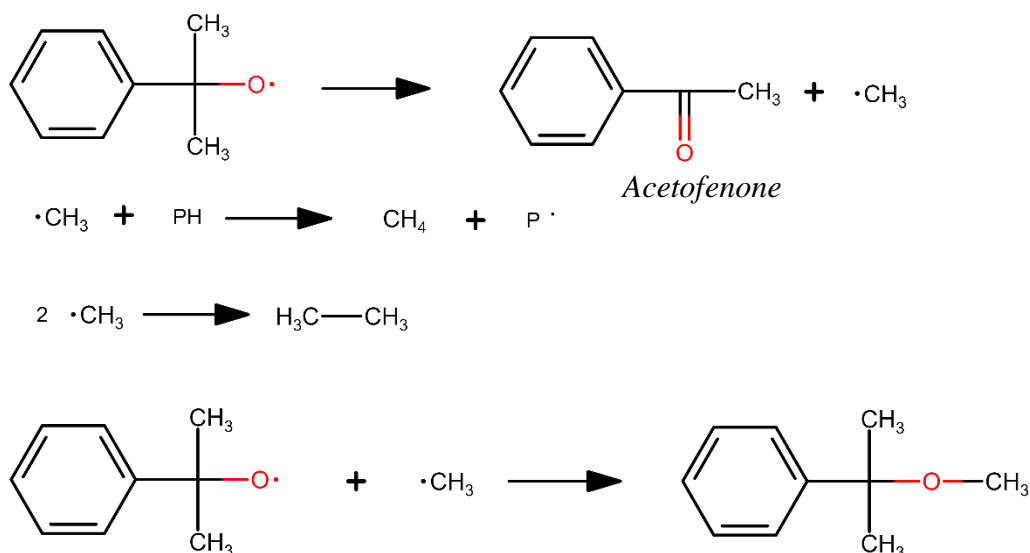
Fig.20: Struttura chimica di due comuni perossidi alchilici. A sinistra il bis-(terz.-butilperossiisopropil) benzene. A destra il dicumilperossido.

La reazione di reticolazione è esotermica con meccanismo radicalico. Lo scopo dei radicali che si formano dalla degradazione del perossido è quello di dare luogo, tramite sottrazione di idrogeno, a carboni radicalici lungo la catena polimerica. Questi radicali reagiscono poi tra di loro formando nuovi legami C-C, che danno origine alla struttura reticolata. Ad esempio, per il dicumilperossido (Schema 4):



Schema 4: Meccanismo della reticolazione radicalica a partire da dicumilperossido.

Esiste tuttavia anche la possibilità che i radicali perossidici formati inizialmente subiscano reazioni parassite indesiderate che non sempre portano alla reticolazione del polimero; per questo motivo è possibile aspettarsi differenze nel comportamento di diversi perossidi [10]. Ad esempio, nel caso del dicumilperossido, il particolare odore sgradevole che può assumere il materiale reticolato è dovuto alla formazione di acetofenone tramite una delle reazioni riportate in Schema 5:



Schema 5: Reazioni parassite della reticolazione radicalica a partire da dicumilperossido.

Anche la quantità di perossido da aggiungere dovrà essere valutata attentamente in base alle altre condizioni di formulazione del materiale⁹, ma esistono comunque dei range di riferimento da tenere in considerazione variabili in base alla matrice polimerica (Tab.4).

| Polimero | Equivalenti di perossido per 100 kg di polimero |
|-----------|---|
| EPM, EPDM | 9,0-15,0 |
| PE | 2,0-10,0 |
| EVA | 3,5-7,0 |

Tab.4: Quantità di perossido necessaria per la reticolazione di diverse tipologie di polimeri [10].

Un'ultima considerazione riguarda l'utilizzo concomitante di agenti reticolanti ed espandenti che è necessario fare nella produzione di espansi reticolabili. Durante il processo di formatura, l'espandente e l'iniziatore di reticolazione dovranno decomporsi a temperature molto ravvicinate e con velocità paragonabili. In questo modo si avrà quella particolare sinergia che porta allo sviluppo e al mantenimento di una struttura cellulare chiusa a grana fine ed uniforme, desiderabile per le proprietà finali del manufatto. Sarà compito dell'attivatore di espansione l'avvicinamento delle due temperature, fino a quando questa sinergia non avrà luogo.

⁹ Particolare attenzione sotto questo punto di vista va prestata alla miscela stabilizzante. Gli scavenger di radicali tenderanno ad interferire con il meccanismo radicalico della reticolazione. In queste condizioni è necessario aggiungere al compound una quantità di perossido con un certo margine rispetto al minimo necessario.

1.1.5) Lubrificanti, cariche e pigmenti

Ulteriori additivi opzionali molto importanti per le successive lavorazioni del compound sono i **lubrificanti** interni ed esterni (o distaccanti) che hanno la funzione, rispettivamente, di ridurre la viscosità e l'adesione (all'interfaccia con altri materiali) del fuso polimerico. Si vedrà più avanti come l'utilizzo di distaccanti a base siliconica, nel processo di stampaggio ad iniezione di espansibili reticolabili, sia determinante per la buona fuoriuscita del manufatto dallo stampo.

Onnipresenti sono poi le **cariche**: additivi di questo tipo hanno lo scopo di diluire il polimero per ridurre notevolmente i costi del compound, senza però ridurre in maniera critica anche le proprietà¹⁰. Generalmente vengono utilizzate sostanze relativamente inerti, come carbonato di calcio o talco (con granulometrie variabile), tuttavia può accadere che anche la carica apporti proprietà peculiari al materiale: in questo caso si parla di carica funzionalizzante. Esempi di cariche di questo genere utilizzate anche in compounds a base EVA sono il carbon black, che oltre da assorbitore UV funge anche da antistatico e da pigmento nero [11], e la mica, molto usata poiché garantisce un particolare colore perlato a manufatti adeguatamente pigmentati.

A proposito di colori, sono disponibili commercialmente una quantità sterminata di diversi **pigmenti**, che almeno in linea teorica dovrebbero permettere di ottenere tutte le tipologie e le gradazioni di colore immaginabili. In realtà il settore coloristico, e questo è particolarmente vero per l'EVA viste le sue applicazioni per la moda, è uno dei più attivi dal punto di vista della ricerca e sviluppo. Previa considerazione del fatto che le richieste del cliente spesso spingono verso nuove soluzioni, come colori fluorescenti/fosforescenti (Fig.21), o non standardizzate¹¹, va tenuto anche conto di come la sostanza pigmentata reagisce alla particolare tecnologia di formatura utilizzata. I pigmenti devono infatti resistere alle temperature di lavorazione, senza degradarsi, e non sbiadire durante l'espansione. Non sempre tutte queste caratteristiche coesistono in pigmenti commerciali

¹⁰ Ed anzi può succedere che le proprietà meccaniche e di resistenza all'abrasione ed alla degradazione UV migliorino leggermente, con l'aggiunta della giusta carica, nella giusta forma e quantità.

¹¹ Esistono attualmente diverse tecnologie che catalogano in maniera standardizzata il colore di un certo manufatto. A queste scale colorimetriche si riferisce solitamente il cliente quando deve assegnare delle specifiche coloristiche ad un certo ordine di materiale. Tra queste le più comuni nel settore sono la scala Pantone, la RAL e la NCS.

già disponibili e quindi il settore è in continua fase di sperimentazione e sviluppo.



Fig.21: A sinistra: scarpa con intersuola in materiale reticolato espanso fluorescente. A destra: scarpa con battistrada compatto fosforescente. La maggiore difficoltà nell’ottenimento, in manufatti espansi, di colori sgargianti come quelli dei manufatti compatti è dovuto a criticità ambientali [12] e di processo.

1.1.6) Altri additivi opzionali e formule commerciali

Infine, ci sono additivi che impartiscono caratteristiche particolari al manufatto finito ed il cui utilizzo è quindi strettamente legato all’utilizzo che si farà del materiale: tra questi abbiamo agenti anti-abrasione, anti-statici, compatibilizzanti, essenze profumate, ritardanti di fiamma¹² e molti altri ancora.

Gli additivi commerciali in vendita sono innumerevoli e molto spesso sono presenti dei sinergismi, o viceversa dei problemi di compatibilità, tra i vari componenti di un formulato. Lo stesso additivo può essere inoltre venduto in diverse forme (polvere, scaglie, granulato) o granulometrie: anche questo può influire sul processo e sulle proprietà che riesce ad impartire al materiale polimerico. Un’ulteriore complicazione alla formulazione è generata dal fatto che anche gli additivi o le basi polimeriche, che il miscelatore acquista, a volte hanno essi stessi carattere di formulato. Risulta chiaro come, in una situazione del genere, la ricerca della “ricetta” migliore è, sia dal punto di vista economico che prestazionale, il risultato di un lungo processo di sperimentazione e perfezionamento di tipo “**trial and error**”¹³, costruito sulle basi del cosiddetto “**know-how**” dell’azienda miscelatrice.

¹² Praticamente tutti i polimeri vanno caricati con agenti antifiama. A maggior ragione, questo è vero per polimeri facilmente infiammabili come le poliolefine.

¹³ Metodo euristico che mira a trovare una soluzione ad un problema effettuando un tentativo e verificando se ha prodotto l’effetto desiderato.

1.2) Il processo di compounding

Il processo industriale di compounding parte dal polimero e dai vari tipi di additivi commerciali necessari e porta all'ottenimento del granulato di polimero additivato, pronto per essere venduto o formato. Un impianto di miscelazione dovrà quindi necessariamente garantire una completa dispersione ed una distribuzione uniforme di tutti gli additivi nel lotto di

materiale prodotto: come rappresentato in Fig.22, non sempre le due condizioni sopra citate coincidono. Infatti, per **dispersione** si intende quel fenomeno che porta alla rottura di agglomerati solidi (e.g. di filler solido) e che porta alla riduzione della dimensione di questi aggregati; con **distribuzione**, si intende

invece l'effettiva omogenea ripartizione delle particelle di additivo all'interno della matrice polimerica [13]. Seppure le condizioni di flusso del fuso polimerico che favoriscono l'una, tendenzialmente favoriscono anche l'altra, nel processo complessivo ci sono fasi specifiche per garantirle entrambe.

Il compounding risulta uno step particolarmente critico nella produzione di materiali polimerici espansibili reticolabili poiché, in questo caso, anche piccole variazioni nella quantità di espandente lungo il corpo del singolo manufatto possono portare a deformazioni irreversibili nella forma del pezzo. Il processo dovrà quindi garantire un elevato grado di uniformità del granulato, costante nel tempo e tra i vari lotti di materiale prodotti.

Un tipico schema di processo per un impianto di miscelazione è riportato in Fig.23:

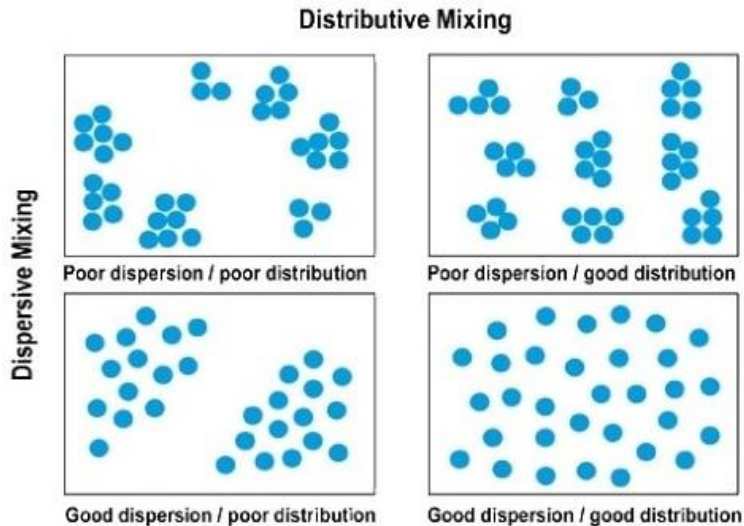


Fig.22: Rappresentazione schematizzata delle condizioni di dispersione e distribuzione (e loro combinazioni) ottenibili tramite un processo di miscelazione.

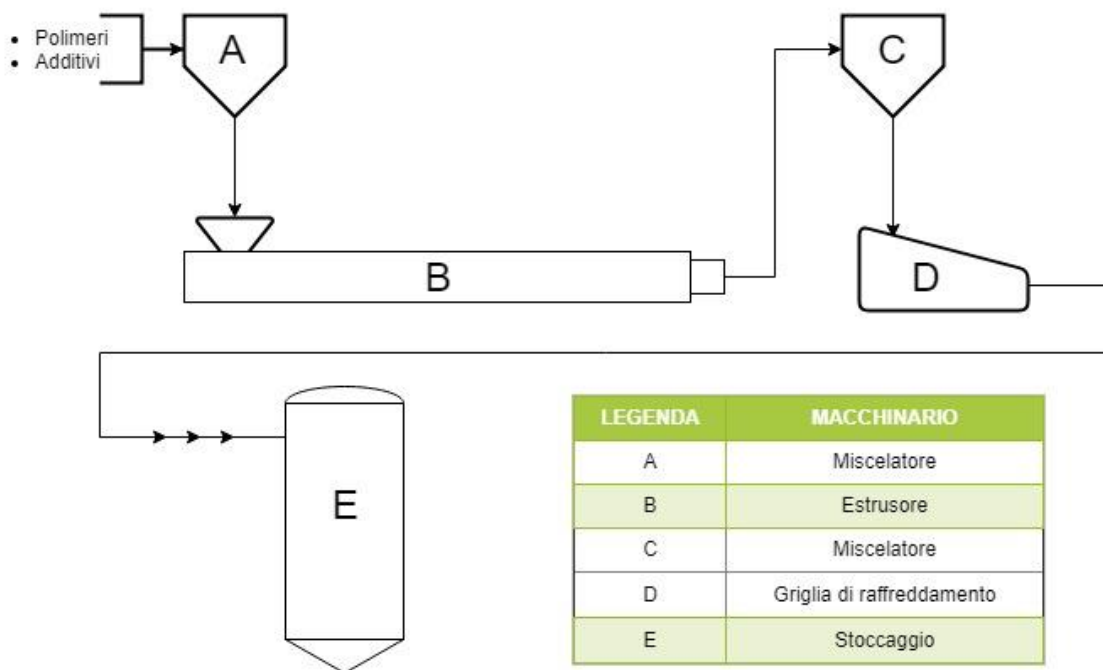


Fig.23: Schema di processo utilizzato per operazioni di compounding di materiali espansibili reticolabili.

Come già anticipato precedentemente, sia il polimero che gli additivi in entrata possono essere introdotti in diverse forme, da cui può dipendere naturalmente l'efficacia della dispersione/distribuzione. Spesso, ad esempio, il carbonato di calcio viene aggiunto sotto forma di polvere micronizzata e rivestita con acido stearico per migliorarne la scorrevolezza. Una particolare metodologia di aggiunta è quella dell'utilizzo dei cosiddetti "masterbatch"¹⁴. Un **masterbatch** consiste in un pellet di polimero con una concentrazione di un certo additivo relativamente elevata, rispetto alla concentrazione degli stessi additivi desiderata nel prodotto finale. Un additivo in questa forma risulterà quindi diluito rispetto ad una sua forma pura, riducendo l'impatto sulla produzione di eventuali errori di pesata in ingresso all'impianto e favorendo la miscelazione.

L'impianto lavora a regime misto. L'apparecchiatura A è un **turbomiscelatore** a pale rotanti che lavora in discontinuo. Una volta caricato si occuperà della miscelazione e conseguente uniformazione a livello distributivo della miscela eterogenea di polveri e granuli introdotta. Portata a termine questa prima fase, il contenuto del miscelatore viene alimentato ad un estrusore B, che lavora in continuo una volta avviato, e si occupa della dispersione. La dimensione degli agglomerati solidi viene infatti notevolmente ridotta in questa fase grazie alla vite interna all'apparecchiatura; gli additivi vengono quindi

¹⁴ Alcuni additivi vengono venduti in questa forma.

incorporati nella matrice polimerica, visto che nell'**estrusore** si ottiene il rammollimento o la fusione del polimero. La permanenza nell'estrusore dovrà essere sufficientemente lunga da garantire una buona dispersione/distribuzione di tutti gli additivi, ma sarà cruciale che i tempi e le temperature in gioco non portino all'avvio delle reazioni di reticolazione ed espansione¹⁵. Giunto alla testa di estrusione, il materiale attraverserà dei profili circolari ed una tagliola rotante si occuperà della produzione del **granulato** (Fig.24).



Fig.24: Forma granulata ed additivata del compound all'uscita dal processo.

A questo punto il granulato viene convogliato in continuo verso un'ulteriore unità di rimescolamento C che conduce ad una griglia di raffreddamento ad aria D. Il raffreddamento è importante per evitare che il granulato, ancora caldo dall'estrusione e di natura termoplastica, si saldi formando degli agglomerati. Il materiale procede infine verso silos di stoccaggio, dove attende le operazioni di controllo qualità di routine e l'imballaggio.

1.3) Tecnologie di formatura industriale

A partire dal granulato, la produzione industriale di manufatti termoindurenti espansi può essere effettuata attraverso processi di formatura differenti. L'attenzione sarà focalizzata sulle attuali tecnologie industriali del settore calzaturiero (produzione di soles) ma la discussione avrà comunque carattere generale. Ad oggi, infatti, il settore calzaturiero rimane ancora il principale sbocco a livello commerciale per materiali superleggeri a matrice poliolefinica reticolata. In Figura 25 è rappresentata la struttura di una scarpa sportiva. L'**intersuola** è quella parte della calzatura localizzata tra tomaia e battistrada adibita ad ammortizzare ed alla protezione dagli urti. Chiaramente, soprattutto in scarpe

¹⁵ Un evento di questo tipo potrebbe avere conseguenze molto dannose per quanto riguarda l'integrità strutturale dell'impianto.

destinate ad attività di tipo agonistico, questa parte è forse la più importante di tutta la calzatura: un'intersuola mal progettata a livello di design o costituita da un materiale di scarsa qualità può infatti portare a seri disturbi posturali.



Fig.25: Struttura di una scarpa sportiva. Di solito l'intersuola è costituita da materiale espanso e reticolato con matrice a base di EVA o altre poliolefine superleggere.

Esistono diverse tecnologie applicabili alla produzione di intersuole, ma non sono in molte ad avere rilevanza industriale. Basti pensare che solo le due principali tecnologie utilizzate, lo **stampaggio per compressione (compression moulding)** e lo **stampaggio ad iniezione (injection moulding)**, sono responsabili della produzione della maggior parte dei modelli prodotti a livello mondiale. Tecnologie come la stampa 3D, seppure sporadicamente utilizzate per la produzione di intersuole di calzature di alta qualità [14], presentano notevoli criticità di processo¹⁶. Il loro utilizzo per la produzione di calzature in serie su larga scala, risulta quindi economicamente insostenibile.

Sia lo stampaggio per compressione che lo stampaggio ad iniezione sono tecnologie conosciute da tempo. Tuttavia, il loro adattamento alla produzione di manufatti in materiali espansi e reticolati presenta delle particolarità importanti che rendono questi processi sostanzialmente differenti dai loro analoghi per materiali termoplastici.

¹⁶ La particolare tecnica di stampaggio 3D che viene utilizzata per la produzione di soles è il selective laser sintering (SLS). Seppure la qualità dei manufatti prodotti possa essere indubbia, il processo presenta alcune criticità difficili da risolvere. Prima e più importante tra queste è il tempo di produzione del manufatto: questo passa infatti dai pochi minuti dell'injection moulding, fino anche a qualche ora per il SLS [14]. È chiaro quindi come in una situazione di produzione sincrona e su larga scala di tutte le componenti della scarpa, seguita ovviamente da una fase di assemblaggio, questa tecnologia non sia ancora applicabile.

1.3.1) Lo stampaggio per compressione

Per stampaggio per compressione si intende una particolare tecnologia di formatura che prevede l'inserimento di una certa quantità del materiale da formare all'interno di uno stampo metallico formato da due parti (una superiore ed una inferiore). Lo stampo viene quindi chiuso¹⁷ e mantenuto in pressione fino a quando il materiale non ha assunto la forma desiderata (Fig.26).

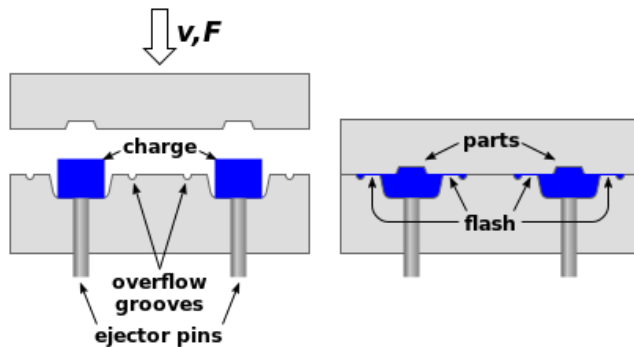


Fig.26: Schema di lavoro dello stampaggio per compressione. Si noti la presenza di perni di espulsione, utili per facilitare la fuoriuscita del manufatto con l'apertura dello stampo, e solchi di alloggiamento per eventuali flash di materiale in eccesso.

La temperatura dello stampo dipende dalla tipologia del materiale che si desidera processare: naturalmente lo stampo dovrà essere aperto freddo nel caso di materiali termoplastici, che altrimenti non manterrebbero la forma desiderata; per materiali termoindurenti invece lo stampo sarà mantenuto in temperatura per tutto il processo per garantire la completezza del processo di reticolazione. Molto utilizzato per la formatura di gomma vulcanizzata (Fig.27), è un processo semplice che non permette però di ottenere geometrie eccessivamente complesse quando si trattano materiali compatti. In questo caso infatti lo scorrimento del materiale è generato esclusivamente dalla pressione imposta sullo stampo.



Fig.27: Stivali compatti in gomma vulcanizzata da compression moulding.

L'adattamento di questa tecnologia allo stampaggio di compounds espansibili e reticolabili deve tener conto del fatto che il materiale dovrà anche espandere durante il processo di curing. Una volta chiuso lo stampo, lo scorrimento non sarà quindi più generato esclusivamente da una pressione imposta dalla chiusura della pressa, ma sarà il

¹⁷ Sarà inoltre necessario imporre un buon grado di vuoto all'interno dello stampo una volta chiuso, in modo da assicurarsi che il riempimento da parte del materiale polimerico sia completo.

materiale stesso che fondendo ed espandendo tenderà ad assumere la forma dello stampo (Fig.28).

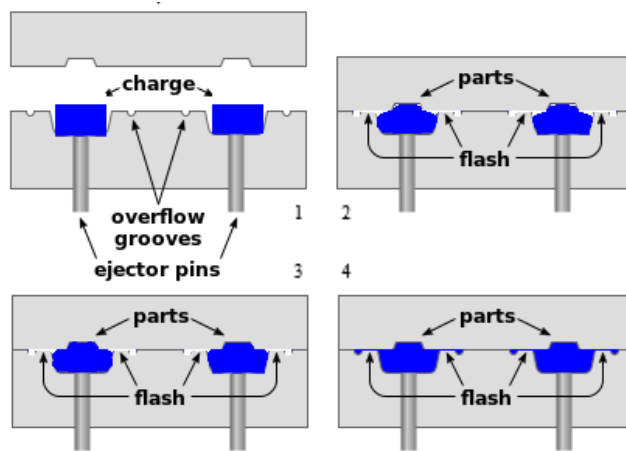


Fig.28: Schema di lavoro dello stampaggio per compressione nel caso di materiali espansibili oltre che reticolabili. Lo stampo dovrà naturalmente essere mantenuto in temperatura durante tutto il processo. Si noti inoltre come il riempimento dello stampo migliori grazie all'attivazione del processo di espansione del materiale.

Questa condizione comporta tendenzialmente un maggiore scorrimento ed adattamento del materiale stampato alla superficie dello stampo, che può quindi essere più complesso rispetto al caso dei classici stampi per compression moulding.

È necessario specificare che attraverso questa tecnica lo stampato, a struttura cellulare, avrà ovviamente la stessa dimensione dello stampo¹⁸. I principali svantaggi di questa tecnologia consistono negli sprechi di materiale che si possono avere durante la preparazione dei quantitativi da introdurre nello stampo e nelle successive lavorazioni meccaniche che l'intersuola può dover subire (e.g. rimozione di flash).

1.3.2) Lo stampaggio ad iniezione

Pur essendo una tecnologia recente (per lo meno per questo tipo di applicazioni), lo stampaggio ad iniezione sopperisce ad entrambi i principali difetti dello stampaggio per compressione. In questa particolare tecnologia di formatura la fase di carico del materiale all'interno dello stampo diventa infatti un processo automatizzato e calibrato: non ci sarà praticamente alcuno spreco di materiale a monte dello stampaggio. Inoltre l'intersuola in uscita dal processo non avrà, di norma, bisogno di alcuna ulteriore lavorazione meccanica. L'insieme di questi due benefici rende questa tecnologia di formatura un processo industriale **one-step** estremamente efficiente sia a livello temporale che economico.

¹⁸ Il perché è necessario specificarlo sarà comprensibile una volta trattato lo stampaggio ad iniezione.

L'apparecchiatura utilizzata per questo tipo di produzioni è chiamata pressa ad iniezione (Fig.29).

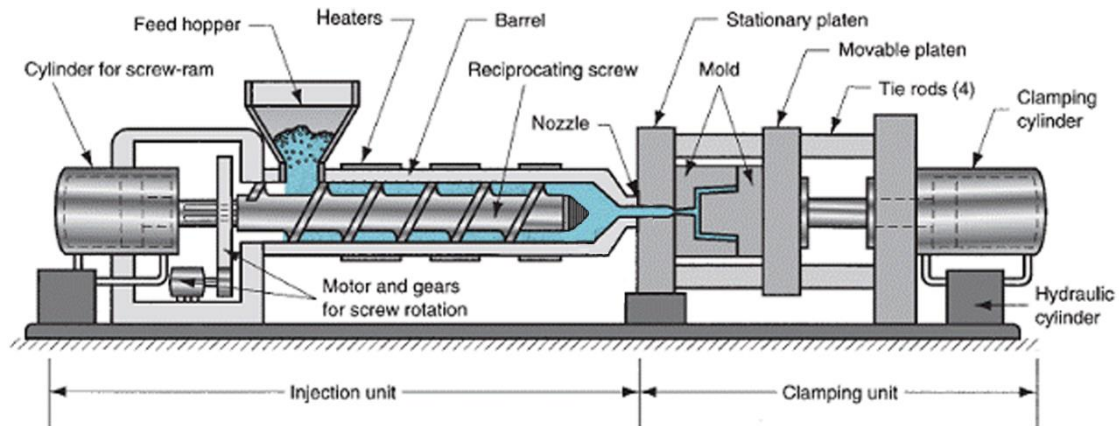


Fig.29: Rappresentazione dell'apparecchiatura utilizzata per operazioni industriali di stampaggio ad iniezione.

Si distinguono due sezioni principali del macchinario: a sinistra c'è l'**unità di iniezione**; a destra l'**unità di serraggio** dello stampo. Nella prima si possono notare due sistemi idraulici, uno dedicato alla rotazione della vite ed uno associato al pistone di iniezione. Nella seconda invece un unico sistema idraulico regola il serraggio dello stampo. L'unità di serraggio può inoltre essere progettata con apertura orizzontale (come in Figura 29) o verticale (di solito è la configurazione che si utilizza per lo stampaggio di materiali espansibili reticolabili a matrice poliolefinica). Il cilindro di iniezione viene riscaldato tramite resistenze elettriche, così come lo stampo nel caso di materiali termoindurenti. Lo stampo è naturalmente intercambiabile.

Un impianto di questo tipo lavora in diverse fasi. In un primo step, il compound polimerico, caricato dalla tramoggia, accede al cilindro di iniezione. In questa zona l'alta temperatura ed il movimento rotatorio della vite portano allo stato fuso il materiale, che subisce quindi un'ulteriore omogeneizzazione. Fattori critici in questa fase sono la velocità di rotazione della vite (rpm, giri al minuto) e la temperatura del cilindro. In particolare, quando si ha a che fare con materiali termoindurenti, la temperatura del cilindro lungo tutto il profilo dovrà mantenere un buon margine di sicurezza rispetto alla temperatura di reticolazione del materiale, pur garantendone la plasticizzazione.

Una volta plasticizzato il compound all'interno del cilindro, la rotazione si ferma ed inizia la vera e propria fase di iniezione. Il pistone idraulico spinge in avanti la vite portando all'iniezione nello stampo, mantenuto serrato, di una quantità calibrata di

materiale. In concomitanza all'ingresso del materiale nello stampo, l'aria viene aspirata da quest'ultimo in modo da imporre un certo grado di vuoto al suo interno. Questo accorgimento, oltre a facilitare l'iniezione, è fondamentale per evitare che nello stampo rimangano intrappolate bolle d'aria che ne impedirebbero il corretto riempimento. Proprio per garantire ciò non si utilizzano velocità di iniezione eccessivamente elevate. Una valvola, terminata l'iniezione, chiude la luce di iniezione in modo da evitare che del materiale possa fuoriuscire negli step successivi.

Il terzo step nei processi di iniezione classici varia con la natura del materiale. I termoplastici richiedono una fase di raffreddamento a stampo chiuso, i termoindurenti richiedono che lo stampo sia mantenuto in temperatura per avviare i processi di reticolazione (curing)¹⁹. Per le intersuole in EVA, oltre alla reticolazione, anche l'espandente andrà a decomporre termicamente sviluppando gas, causando un aumento di pressione all'interno dello stampo. È proprio la simultaneità delle due reazioni di reticolazione ed espansione che è responsabile dell'ottenimento di un materiale con struttura cellulare, poiché il gas sviluppato rimarrà intrappolato all'interno delle cellule di materiale reticolato. I principali parametri di stampaggio da regolare in questa fase sono la temperatura ed il tempo di stampaggio. Diversi fattori contribuiscono alla loro determinazione: ovviamente la formulazione del materiale sarà determinante, ma anche questioni economiche e di processo hanno il loro peso.

La differenza più evidente tra i processi di iniezione classici e il processo di stampaggio ad iniezione di materiali espansibili e reticolabili è però nella quarta ed ultima fase del processo di produzione: l'apertura dello stampo. Nei processi classici lo stampo si apre e semplicemente il pezzo viene prelevato dallo stampo, eventualmente grazie all'aiuto di sistemi di espulsione dei manufatti. Per i materiali espansi e reticolati questo passaggio è invece cruciale per la buona riuscita del processo di produzione. Se infatti il tempo di mantenimento del pezzo nello stampo è adeguato, poco prima dell'apertura l'espandente si sarà decomposto in maniera praticamente quantitativa. Questo fa sì che il manufatto si trovi vincolato nell'impronta in una condizione di estrema pressurizzazione. Con questi presupposti, non appena il sistema idraulico di serraggio apre lo stampo spostandone la parte mobile, il manufatto letteralmente esplose e salta via dall'impronta; questo è

¹⁹ Generalmente lo stampo viene mantenuto ad una temperatura di 80-100°C maggiore di quella della barra.

dovuto all'improvvisa caduta di pressione associata al passaggio dalla contropressione dello stampo chiuso alla pressione atmosferica. All'**esplosione** è associata ovviamente un **espansione** del pezzo nelle tre dimensioni, visto che il gas che nello stampo si trova in condizioni di estrema compressione è vincolato nelle cellule del manufatto²⁰ (Fig.30).

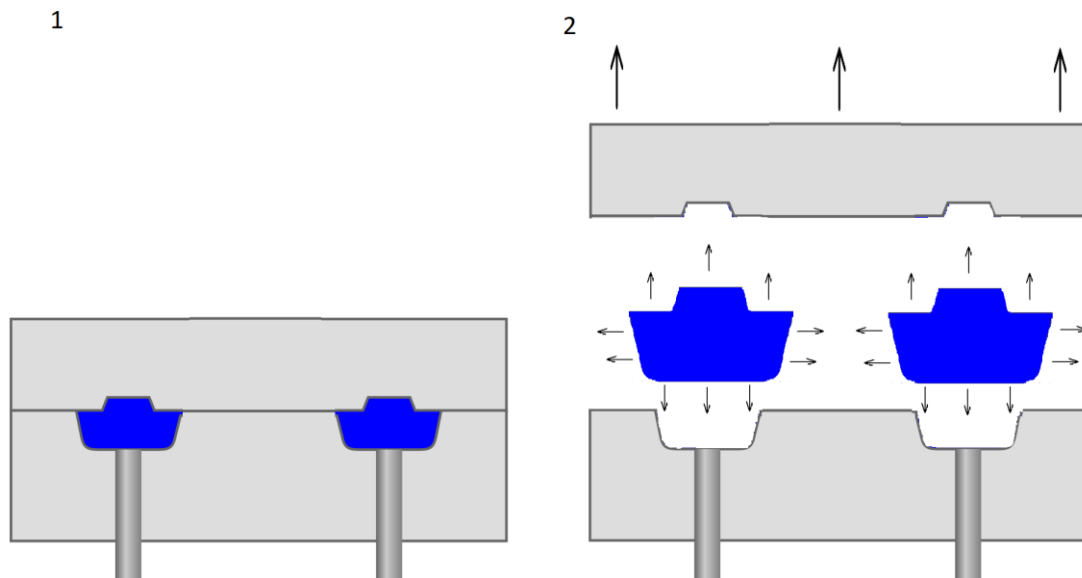


Fig.30: Rappresentazione grafica dell'esplosione del manufatto all'apertura dello stampo nello stampaggio ad iniezione di manufatti superleggeri espansi e reticolati. Le frecce rappresentano la direzione di espansione.

L'aspetto importante di questa tecnologia è che, se il materiale è formulato correttamente²¹ ed il processo è ben progettato, il manufatto esploso, seppur espanso, manterrà una forma molto simile a quella dell'impronta (e.g. un'intersuola). Naturalmente la velocità di apertura dello stampo dovrà essere molto rapida, in modo da permettere al materiale una corretta espansione, priva da vincoli esterni²².

Un operatore a questo punto si occuperà del prelievo dello stampato, che sarà disposto in una giostra dove subirà un certo ritiro dimensionale grazie ad un raffreddamento lento e controllato fino a temperatura ambiente.²³

²⁰ Naturalmente più elevata sarà la quantità di espandente nel compound, maggiore sarà la differenza di pressione sviluppata e maggiore sarà l'espansione.

²¹ Molto importante sotto questo punto di vista è la corretta reticolazione del materiale. Solo se ben reticolato il materiale espanso conserverà la forma che aveva all'interno dello stampo.

²² Questo è un fattore di notevole criticità poiché il materiale, seppur reticolato, manterrà comunque un certo grado di deformabilità a caldo.

²³ Un raffreddamento troppo brusco può portare, a causa della contrazione termica del materiale, alla deformazione del pezzo a seguito di eventuali tensioni interne sviluppate.

In realtà le macchine per lo stampaggio ad iniezione utilizzate a livello industriale presentano alcune ulteriori particolarità, volte a migliorare ulteriormente l'economicità del processo. Nella pressa industriale mostrata in Figura 31 ad esempio è possibile notare la presenza di una batteria di sistemi di serraggio e stampi, associati ad un'unica unità di iniezione localizzata su un sistema a carrello mobile. Una configurazione di questo tipo permette di accoppiare diverse linee produttive in un unico macchinario, risparmiando notevolmente rispetto alla configurazione standard che avrebbe bisogno di diverse unità di iniezione.



Fig.31: Pressa ad iniezione industriale multistazione.

I parametri di stampaggio sono regolabili tramite sistemi elettronici integrati al macchinario (a sinistra in figura). Si noti che le diverse linee di un macchinario di questo tipo lavorano con un certo tempo di sfasatura. Se i tempi di processo saranno adeguatamente ottimizzati, un singolo operatore potrà gestire l'intera apparecchiatura, compresa la pulizia ordinaria degli stampi e la disposizione dello stampato in uscita. Il tempo di curing del materiale all'interno dello stampo è quindi funzione non solo delle prestazioni finali del pezzo, ma anche dall'organizzazione del lavoro e dell'economicità del processo.

Oltre che per la gestione dei parametri e per il prelievo del manufatto in uscita, ci sarà un'ulteriore operazione che richiederà l'intervento dell'operatore umano: la disposizione sullo stampo dell'agente distaccante. Infatti, per non perdere l'eccellente finitura superficiale del prodotto in uscita richiesta da questo processo one-step, l'espanso si dovrà staccare agevolmente ed autonomamente dallo stampo metallico. L'agente distaccante, tipicamente un olio silconico disperso in acqua distillata, viene distribuito

tramite spruzzatura attraverso un'apposita pistola ad attivazione manuale (Fig.32). Non sono attualmente disponibili sistemi automatizzati di spruzzaggio, quindi la buona riuscita dell'operazione sarà da affidare all'esperienza del lavoratore.



Fig.32: Aerografo ad attivazione manuale utilizzato per lo spruzzaggio del distaccante.

1.3.3) Confronto tra CMEVA ed IMEVA

Un compound a base EVA formato tramite i due processi trattati nei capitoli precedenti prende rispettivamente l'acronimo di **CMEVA (Compression Moulded EVA)** o **IMEVA (Injection Moulded EVA)**. Questa differenziazione nasce dalla constatazione che anche la stessa mescola, formata tramite una diversa tecnologia di stampaggio, può portare a prodotti finiti dalle caratteristiche intrinsecamente differenti. Seppur sia una considerazione di carattere molto generale, di solito manufatti in IMEVA presentano infatti migliori proprietà rispetto a quelli in CMEVA. Attenendosi al caso delle intersuole, prodotti stampati con tecnologia injection moulding hanno di solito una maggiore leggerezza, morbidezza, migliore capacità di assorbimento degli urti e memoria elastica. Una problematica associata ai prodotti in IMEVA può essere però quella del cedimento più rapido rispetto ai prodotti in CMEVA, con la comparsa delle caratteristiche linee da compressione sui lati della suola (Fig.33).



Fig.33: Caratteristiche linee di compressione che indicano il graduale cedimento, dopo un lungo uso, di una suola in IMEVA.

I manufatti in CMEVA sono invece preferibili quando si ricerca una migliore risoluzione dal punto di vista del dettaglio superficiale, o quando le tolleranze sul pezzo sono molto stringenti (e.g. soles ad incastro meglio con CMEVA, soles monopezzo meglio con IMEVA, Fig.34). Questo è dovuto al fatto che il processo di produzione di IMEVA

risulta più difficilmente controllabile dal punto di vista dimensionale, a causa dello step di esplosione del manufatto.



Fig.34: A sinistra: suola in CMEVA composta da diverse parti. In questo caso la tolleranza dimensionale è fondamentale poiché l'adesione tra le varie parti deve essere perfetta. Si noti inoltre il maggior dettaglio superficiale.

A destra: suola monopezzo in IMEVA. In questo caso la tolleranza dimensionale è maggiore. Si notino le forme più dolci, legate al particolare meccanismo di espansione.

A livello di processo, è già stato spiegato come la tecnologia di stampaggio ad iniezione minimizzi gli sprechi di materiale, a differenza dello stampaggio a compressione. Uno stampo per stampaggio ad iniezione può inoltre essere più complesso, poiché ci sono minori difficoltà nel riempimento dello stesso ad opera del fuso polimerico quando questo viene iniettato tramite pressa, piuttosto che tramite semplice scorrimento per pressione come nello stampaggio per compressione. Va tuttavia considerato anche che generalmente l'apparecchiatura e gli stampi per la produzione di CMEVA risultano meno costosi di quelli per il processo ad iniezione.

1.4) Computer Aided Design and Engineering

Negli ultimi anni si è sviluppata una tendenza molto forte verso la sostituzione o, più spesso, l'integrazione dei classici approcci per la progettazione dei vari processi produttivi, basata perlopiù sull'esperienza del progettista, con sistemi di simulazione e modellazione computerizzati. Questo tipo di approccio fornisce informazioni a priori e risulta quindi molto meno "time/money-intensive" rispetto ai classici metodi di progettazione, che possono richiedere numerosi modelli realistici per l'osservazione del problema e del suo metodo di risoluzione. Le famiglie di software utilizzate per la risoluzione di problemi di questo genere sono note come **CAD (Computer Aided Design)** e **CAE (Computer Aided Engineering)**. La funzione di un software CAD è principalmente legata alla parte di progettazione, dal punto di vista del disegno tecnico e della geometria tridimensionale degli oggetti (Fig.35). Un software del genere, se usato con criterio, alleggerisce di molto il carico di lavoro associato

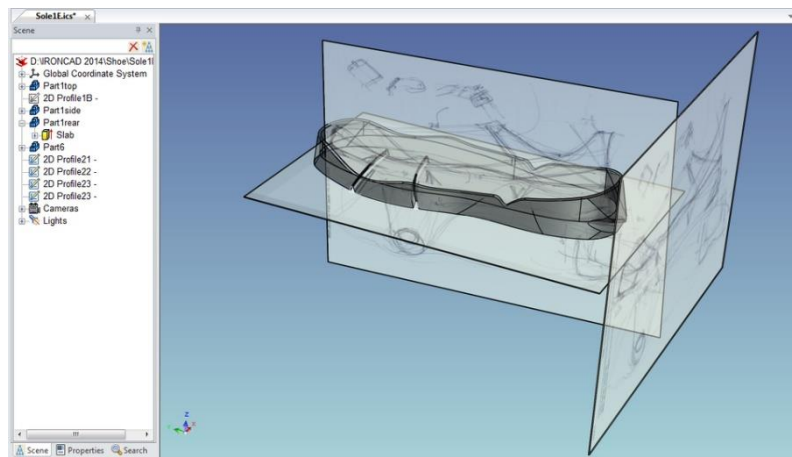


Fig.35: Progettazione con approccio CAD di una suola.

alla fase di design di prodotti industriali finiti, facilitando la fase di disegno tecnico e riducendo il numero di modelli reali da realizzare e perfezionare [15]. I software CAE sono invece strumenti molto potenti che mettono a disposizione del progettista e del tecnico numerosi modelli di calcolo utilizzabili per supplementare lo studio ingegneristico di un problema discreto. I campi di utilizzo di software CAE sono molteplici ed includono:

- Analisi delle sollecitazioni su sistemi tramite analisi degli elementi finiti (FEA)
- Modellazione di flussi termici e di materia attraverso la fluidodinamica computazionale (CFD)
- Sistemi di analisi per tecnologie di formatura di manufatti metallici o plastici

L'utilizzo di un software CAE, può essere descritto tramite tre fasi principali:

1. **Input del data-entry:** Inserimento nell'elaboratore di un modello matematico rappresentativo e descrittivo del sistema fisico che si vuole studiare;
2. **Solving:** Applicazione di tecniche di calcolo numeriche per osservare ad esempio l'evoluzione temporale del modello;
3. **Post-processing o output:** Visualizzazione ed analisi dei risultati.

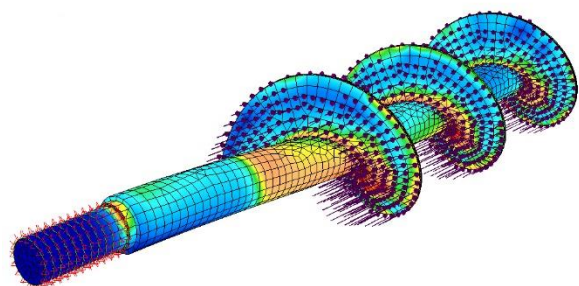
Molto comuni sono poi i software ibridi CAD/CAE che combinano le funzionalità delle due famiglie, permettendo ad esempio di inserire l'input anche sotto forma di file CAD, ma mantenendo le possibilità di analisi numerica dei CAE.

1.4.1) Metodi di calcolo numerico

Un metodo di calcolo numerico consiste in un algoritmo che utilizza approssimazioni numeriche per la risoluzione di problemi di analisi matematica (e.g. equazioni differenziali). Tecniche di questo tipo sono conosciute da molto tempo ma, prima dell'avvento dei moderni calcolatori, queste si basavano su l'interpolazione manuale di enormi tabelle stampate e la conversione di equazioni differenziali in sistemi di equazioni algebriche classiche. Con l'avvento della moderna informatica, queste stesse operazioni possono essere effettuate molto più velocemente grazie ad un computer, con ricadute in moltissimi campi di applicazione.

Il metodo degli elementi finiti (FEM) è uno di questi sistemi di risoluzione numerica. La strategia che questa metodica va ad utilizzare è quella di suddividere il sistema da modellare in un numero molto grande di sottosistemi più semplici, detti appunto **elementi finiti**. Le equazioni semplici che possono essere utilizzate per modellare i singoli elementi finiti, possono poi essere ricombinate per ottenere un modello valido per l'intero sistema [16]. La comprensione di questo metodo è più immediata nella sua applicazione pratica a problemi di natura ingegneristica, la cosiddetta **analisi degli elementi finiti (FEA)**. Questa include tecniche per la generazione del

Fig.36: Mesh di una vite metallica.



mesh, cioè la suddivisione nei diversi elementi finiti del sistema complesso (Fig.36), nonché software di applicazione di algoritmi basati sul FEM. Quando si lavora con l'analisi degli elementi finiti, uno dei problemi complessi da risolvere può essere la fisica dietro l'evoluzione temporale di un macrosistema complesso. Si potrebbe avere a che fare, ad esempio, con forme differenziali delle equazioni che regolano lo scambio termico (Legge di Fourier) o la fluidodinamica (Legge di Newton-Stokes o leggi derivate):

- LEGGE DI FOURIER $\dot{Q}/A = -k\nabla T$
- LEGGE DI NEWTON-STOKES $\tau = -\mu\nabla\vec{v}$

La FEA riesce a prevedere molto bene, tramite approssimazione numerica, l'evoluzione temporale di sistemi macroscopici soggetti a queste leggi della fisica classica. È quindi uno strumento indispensabile nelle mani del progettista, che potrà regolare selettivamente il grado di precisione desiderato tramite la finezza del mesh utilizzato²⁴.

L'applicazione di tecniche di analisi degli elementi finiti a problemi di fluidodinamica è alla base della **fluidodinamica computazionale (CFD)**, branca della meccanica dei fluidi che utilizza l'analisi numerica per risolvere problemi che coinvolgono flussi di fluido. La modellazione del flusso termico e di materia tramite queste tecniche risulta fondamentale nella progettazione di tutto l'apparato meccanico utilizzato per il compounding (Fig.37) e per le tecnologie di formatura come lo stampaggio ad iniezione.

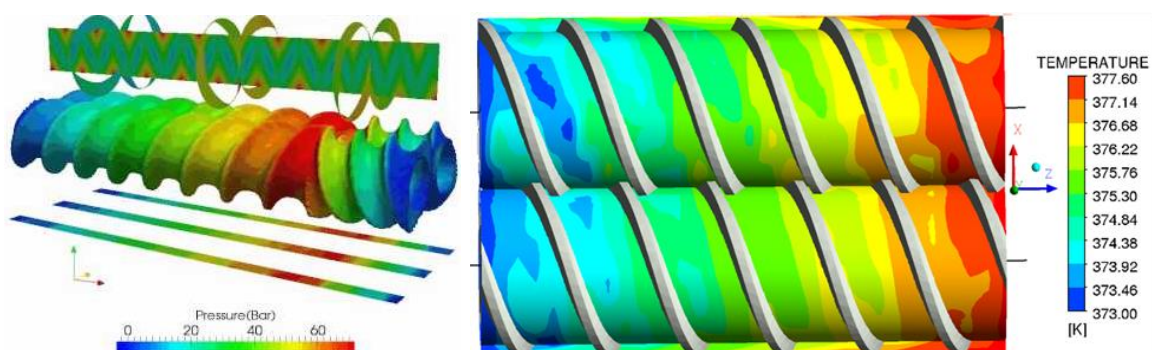


Fig.37: Output di software di simulazione basati sulla fluidodinamica computazionale per la modellazione di parametri di processo (pressione a sinistra, temperatura a destra) in estrusori bivate.

²⁴ Le dimensione del mesh potrà essere variata sia a livello temporale che spaziale, in modo da garantire una maggiore precisione esclusivamente nei punti e nei momenti desiderati, risparmiando tempo di calcolo.

1.4.2) Progettazione di stampi per Injection Moulding

Uno dei vantaggi della tecnologia di stampaggio ad iniezione è l'enorme versatilità del processo: in linea di principio, semplicemente cambiando lo stampo associato all'unità di serraggio, è possibile produrre qualunque tipo di manufatto in materiale plastico si desideri. La progettazione dello stampo è tuttavia la parte più complessa del processo di design ed uno stampo di buona qualità può richiedere investimenti notevoli. La prima cosa da considerare è che non tutti i manufatti sono ottenibili per stampaggio ad iniezione, almeno con uno stampo classico. Il classico sistema di apertura idraulico, con uno stampo costituito da una parte fissa (gialla) e una sola parte mobile (verde), impone infatti dei vincoli geometrici al manufatto che si desidera stampare: l'assenza di sottosquadri e di tutti quei vincoli meccanici che possono impedire l'estrazione del pezzo una volta aperto lo stampo²⁵ (Fig.38).

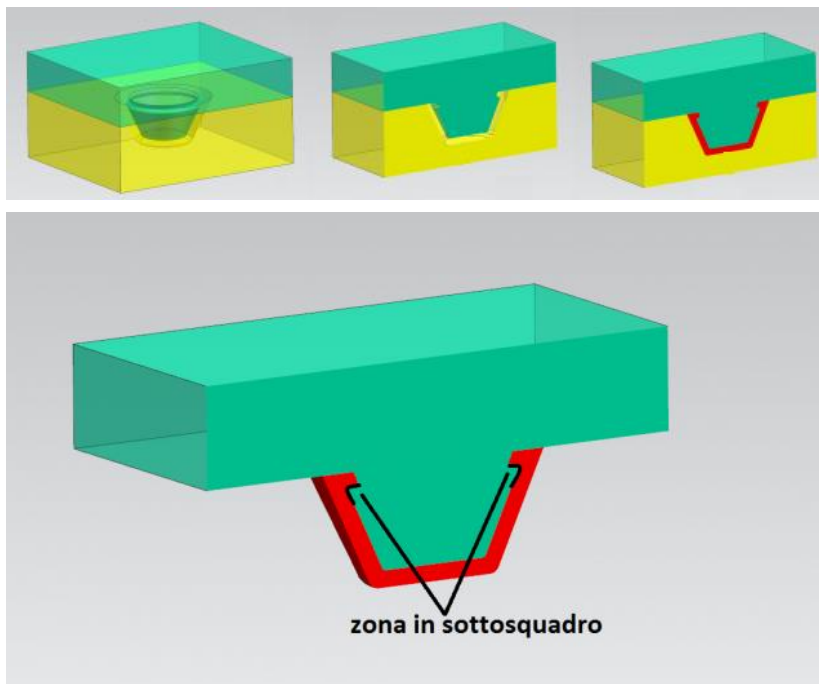


Fig.38: Rappresentazione grafica di uno stampo con parte fissa (gialla) e parte mobile (verde) singola. L'impronta viene riempita di materiale plastico ma, all'apertura dello stampo con il movimento della parte mobile, il manufatto rimane bloccato a causa della presenza di un sottosquadro.

Naturalmente il corretto posizionamento della superficie di apertura dello stampo avrà importanza fondamentale sotto questo punto di vista (Fig.39) [17].

²⁵ Esistono anche particolari stampi componibili costituiti da più di una parte mobile (sono presenti tasselli mobili autonomi movimentati con attivatori idraulici), ma c'è da considerare anche l'impatto che una complicazione dei macchinari del genere può avere sui costi di investimento (e quindi sul costo finale del prodotto).

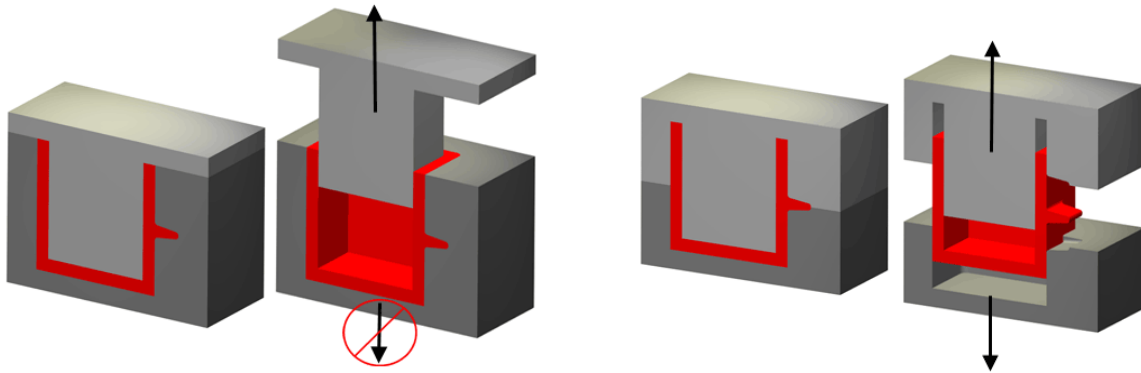


Fig.39: A sinistra: posizionamento errato della superficie di apertura dello stampo nel caso di un'impronta con un semplice sottosquadro esterno. A destra: posizionamento corretto, che non causa alcuna problematica nell'estrazione dello stampato. Un corretto design dello stampo può semplificare notevolmente il processo produttivo.

Oltre l'ingegnere che progetta lo stampo, anche il designer dovrebbe cercare di agevolare il successivo processo di produzione industriale. Di norma, nel design industriale di stampati plastici vanno quindi presi degli accorgimenti come l'adozione di angoli di sforno (Fig.40) o escamotage per evitare la formazione di sottosquadri (Fig.41) [17].

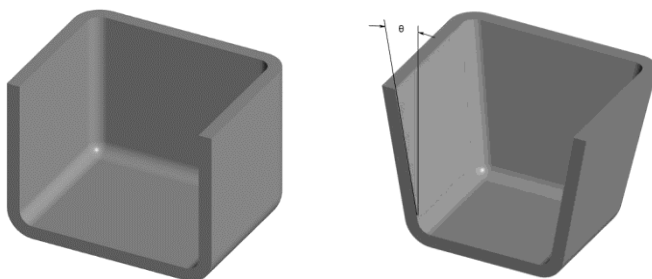


Fig.40: A sinistra: design di un manufatto progettato senza angolo di sforno. A destra: pezzo modificato adottando un certo angolo di sforno: questo agirà da invito per l'estrazione all'apertura della stampo.

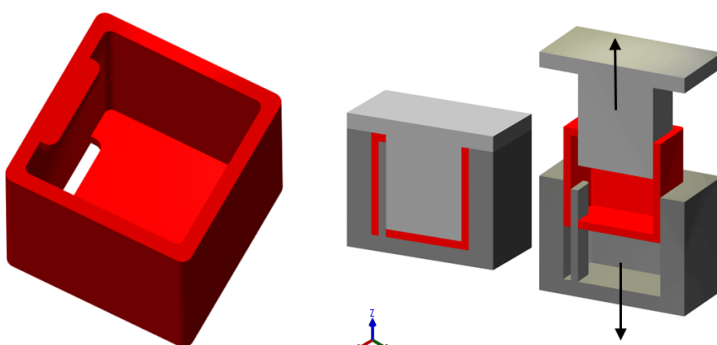


Fig.41: La cavità sul fondo del pezzo è stata studiata a livello di design per evitare che il sottosquadro interno presente nella parte superiore del manufatto impedisse la fuoriuscita dallo stampo.

Le considerazioni appena fatte, a livello generale sulla progettazione di stampi per qualsiasi tipo di stampaggio ad iniezione, sono doppiamente valide nel caso di materiali espansibili e reticolabili, che all'apertura dello stampo devono essere liberi di esplodere e

soggetti al minor numero possibile di vincoli meccanici.

L'impronta non sarà l'unica parte dello stampo che richiederà una progettazione minuziosa; anche tutto il sistema di distribuzione del materiale dovrà garantire le massime performance sia a livello di qualità del pezzo che di facilità del processo, con il minor spreco possibile di materiale (Fig.42).

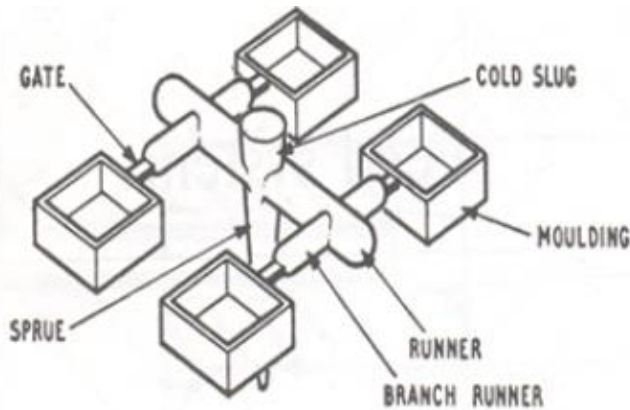


Fig.42: Sistema di distribuzione che porta il materiale dall'iniettore fino alle impronte. Una peculiarità dello stampaggio di materiali termoindurenti è che i gate non devono essere troppo sottili, per evitare surriscaldamenti da attrito eccessivi e conseguenti principi di reticolazione.

Per aiutare il progettista nello sviluppo dello stampo migliore, sono attualmente in commercio diversi software, basati su analisi degli elementi finiti e fluidodinamica computazionale, in grado di modellare il flusso del fuso polimerico durante la fase di iniezione, dal sistema di distribuzione fin dentro l'impronta (Fig.43).

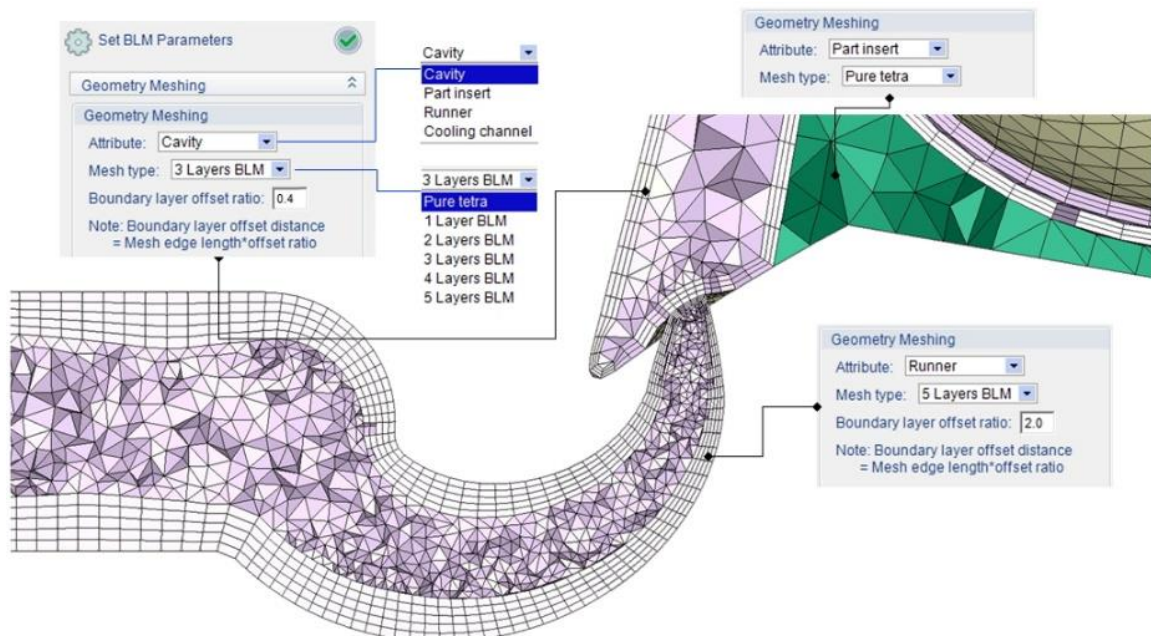


Fig.43: Particolare della meshatura di un sistema di distribuzione del materiale in uno stampo per injection moulding. Si possono riconoscere una parte del runner sulla sinistra, il gate ed una parte dell'impronta sulla destra. Si noti come il mesh risulti più fino in punti di maggiore interesse per eventuali criticità di processo (ed in particolare nel gate dove possono esserci picchi di temperatura).

Programmi di questo tipo, tra cui possiamo citare **Moldflow®** della Autodesk® [18] o **Moldex3D®** [19], saranno quindi in grado di mostrarci in maniera dinamica come l'impronta verrà riempita dal materiale polimerico durante l'iniezione, una volta fissata la/e posizione/i della/e luce/i di iniezione (Fig.44).

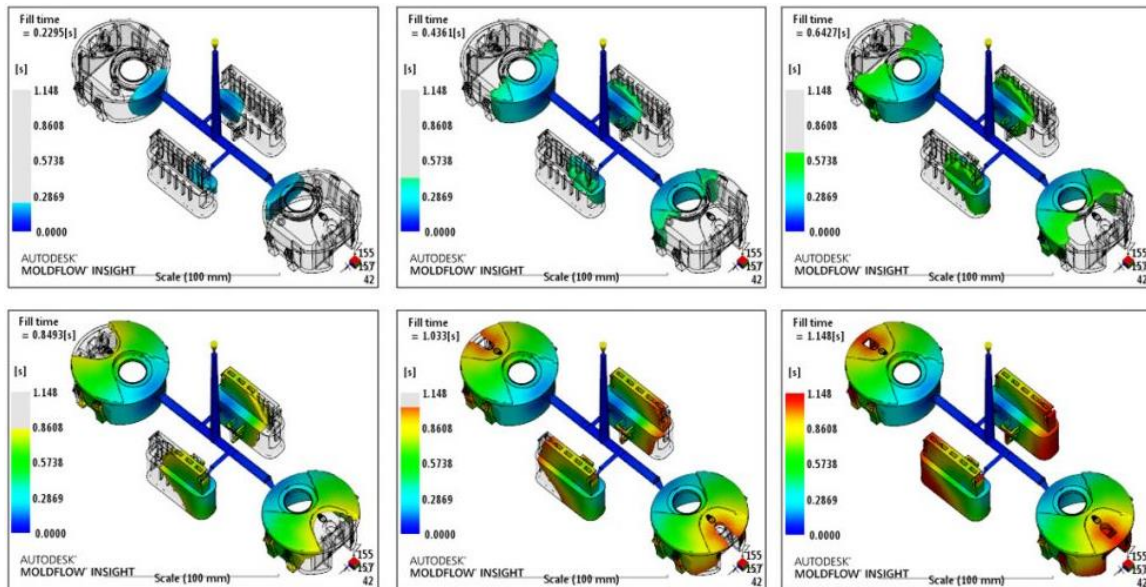
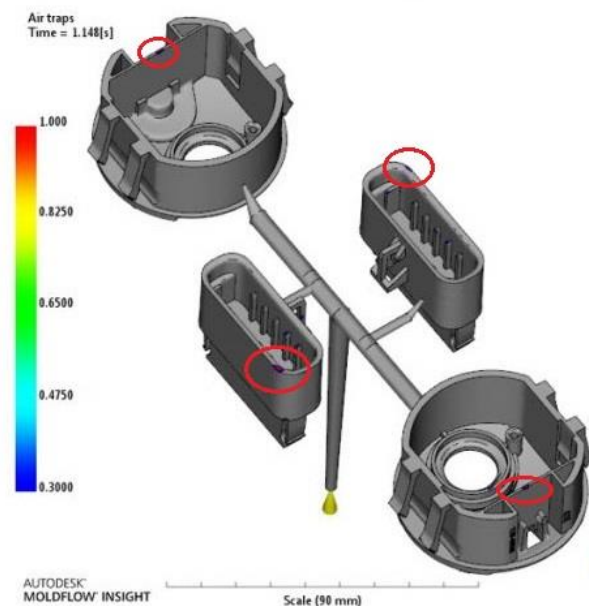


Fig.44: Esempio di simulazione della fase di iniezione in un processo di injection moulding, generata utilizzando il software Moldflow®. La scala cromatica rappresenta l'evoluzione temporale del fronte del flusso di materiale iniettato. Naturalmente tutta la simulazione è funzione della scelta della posizione della luce di iniezione (piccolo cono giallo in cima al sistema di distribuzione).

Questi permettono inoltre di dare giudizi a priori, senza la costruzione di alcun modello reale su:

- Completezza e tempo di riempimento dell'impronta;
- Corretta progettazione del sistema di aspirazione dell'aria (Fig.45);

Fig.45: Particolare funzionalità del software Moldflow® che permette di osservare la presenza di eventuali bolle d'aria (in viola, cerchiare in rosso), al termine del processo di iniezione. Formazione di questo tipo di bolle indica una errata progettazione del sistema accoppiato di iniezione del materiale-aspirazione dell'aria.



- Grandezze fisiche sui fronti di flusso del materiale (T, p, ...) (Fig.46);

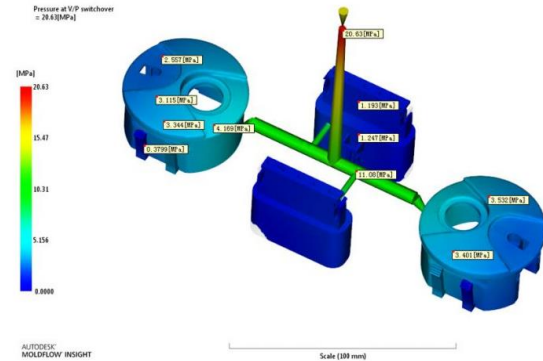
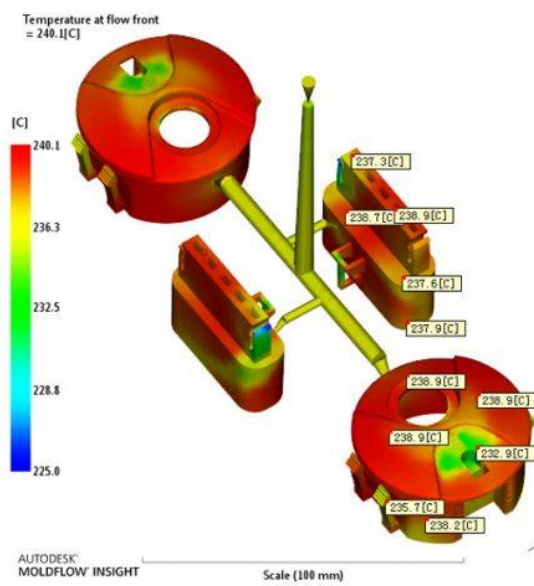


Fig.46: Temperatura (a sinistra) e pressione (sopra), sui fronti di flusso del materiale. Questo tipo di funzionalità permettono di osservare la presenza di eventuali punti di eccessivo stress termico o meccanico del materiale iniettato.

- Eventuale presenza di linee di congiungimento di flussi di materiale (Fig.47);

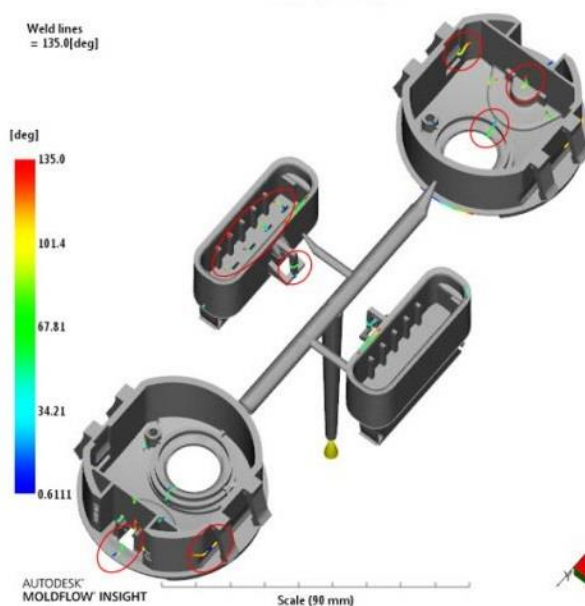


Fig.47: Particolare funzionalità di Moldflow® che permette di osservare la posizione delle linee di congiungimento dei flussi di materiale (linee cromatiche cerchiare in rosso), al termine del processo di iniezione. Visto che possono portare a problematiche nel manufatto finito, quando possibile la formazione di linee di congiungimento dei flussi va evitata tramite accorgimenti durante la progettazione dello stampo.

- Possibile orientamento delle catene molecolari iniettate ed altro ancora.

Naturalmente come input dovranno essere inserite informazioni chimico fisiche sul materiale che stiamo stampando. Ad esempio, nel caso di mescole a base poliolefinica espansibili e reticolabili, saranno almeno necessari:

- La curva reometrica completa²⁶
- Dati riguardanti la conducibilità termica
- Informazioni sulla cinetica di reticolazione

Software come Moldflow® saranno quindi di importanza fondamentale durante la fase di progettazione. Generalmente simulazioni di questo tipo non avranno funzione sostitutiva rispetto alla classica progettazione dello stampo, processo correttivo iterativo di uno certo stampo di partenza. Saranno tuttavia in grado di fornire una valida base di lavoro (e.g. la forma dello stampo di partenza) e di ridurre il numero di passaggi necessari per l'ottenimento dello stampo finale²⁷.

Anche se con le tecnologie attualmente disponibili commercialmente è possibile simulare l'iniezione di praticamente ogni tipo di materiale polimerico in uno stampo, non esiste invece alcun programma sul mercato in grado di modellare il processo di esplosione/espansione di materiali termoindurenti espansibili. L'espansione infatti, così come l'iniezione, può venire notevolmente influenzata dalla forma dello stampo e dai vincoli che esso può imporre. Lo stampo finale dovrà quindi soddisfare contemporaneamente i requisiti richiesti sia dal processo di iniezione, sia da quello di espansione. La mancanza di software in grado di integrare il lavoro del progettista in questo campo di applicazione rende ancora molto complesso lo sviluppo di stampi dedicati a questo tipo di materiali, con grossi investimenti iniziali atti a finanziare un lungo processo di correzione dello stampo di partenza tramite un approccio trial and error.

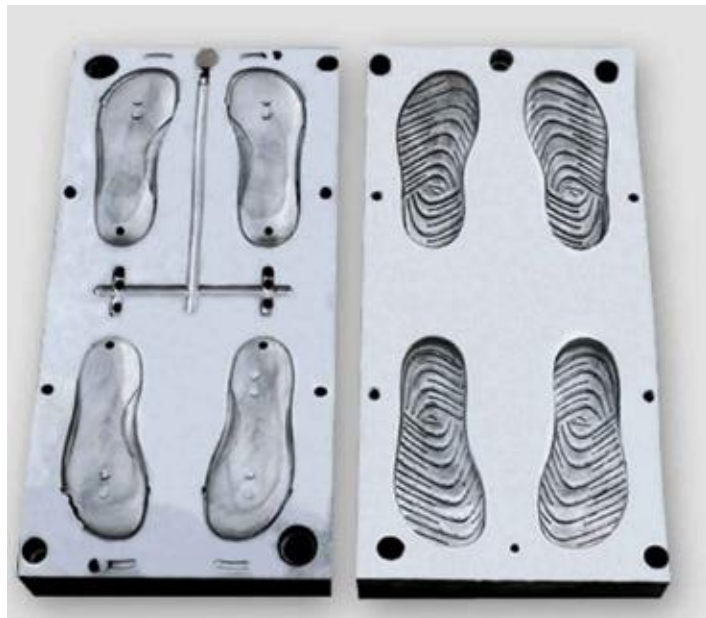


Fig.48: Stampo multi impronta per la produzione di soles a base EVA espanso e reticolato.

²⁶ Non basterà ovviamente un singolo valore di viscosità vista la natura non newtoniana dei fluidi polimerici.

²⁷ E con essi i costi associati ad operazioni meccaniche di correzione dello stampo.

1.5) Finproject S.p.A.

Il lavoro di ricerca sperimentale è stato svolto nella sede del settore Compounds di Finproject S.p.A., in provincia di Ascoli Piceno.

Il gruppo industriale Finproject, con sede e quartier generale da oltre 50 anni a Morrovalle (MC), è leader internazionale nella produzione di PVC compounds, compatti ed espansi, e nella produzione, commercializzazione e stampaggio di soles per scarpe e manufatti in materiali ultraleggeri.

FINPROJECT®

| | | | | | | | | | |
|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| FINPROJECT Italy | PADANAPLAST Italy | FINPROJECT Romania | FINPROJECT India | FINPROJECT China | FINPROJECT Vietnam | FOAM CREATIONS Mexico | FOAM CREATIONS Canada | FINPROJECT Showroom Brazil | FINPROJECT Showroom Turkey |
|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|



La capogruppo Finproject S.p.A. è un'impresa che concentra la sua attività nel settore della lavorazione e dello stampaggio di materie plastiche, nelle sue tre divisioni: **Compounding, Engineering e Moulding**. In particolare, la divisione Compounds accentra da sempre la produzione core di compounds PVC rigidi e plastificati, di leghe polimeriche e compounds contraddistinti dal marchio **Levirex®**, innovativa formulazione a base di poliolefine espansibili e reticolabili mediante stampaggio ad iniezione.

The logo for Levirex, featuring the word "Levirex" in a bold, blue, sans-serif font. The letter "x" is stylized with a registered trademark symbol (®) to its upper right. Below the text is a thick blue horizontal bar.

Dalla collaborazione delle tre divisioni di Finproject S.p.A. nasce **XL EXTRALIGHT®**, materiale plastico ultraleggero espanso e reticolato a celle chiuse, risultato di un esclusivo processo produttivo brevettato in Italia e nel mondo che parte dalla formulazione del materiale fino alla fase di stampaggio.



Ottenuto da un granulo a base di poliolefine, ha un peso circa 3 volte inferiore a quello di altri materiali con le stesse proprietà meccaniche. Associa alla bassa densità ed alle ottime proprietà fisico-meccaniche una particolare tattilità “soft touch”. Ne risulta un materiale plastico innovativo, che ha i suoi punti di forza nella leggerezza, nel comfort e nel colore, con il vantaggio di essere altamente flessibile e resistente. Caratteristiche uniche con cui sono state introdotte grandi innovazioni in molteplici settori: fashion, automotive, spa industry, protezione e sicurezza.



Facile intuire come XL EXTRALIGHT® possa essere dunque l'ingrediente ideale per le aziende che vogliono realizzare prodotti innovativi, funzionali e unici.

2) SCOPO DEL LAVORO SPERIMENTALE

Il lavoro sperimentale per la preparazione della Tesi di Laurea, svolto presso il laboratorio di ricerca e sviluppo di Finproject S.p.A. divisione Compounding ad Ascoli Piceno, ha avuto come scopo principale quello di determinare una correlazione matematica tra i coefficienti di espansione, nelle tre dimensioni, di manufatti espansi superleggeri a matrice poliolefinica reticolata ottenuti tramite stampaggio ad iniezione. In un secondo momento, si è cercato di studiare approfonditamente il processo di formatura al fine di ottenere informazioni essenziali sui fenomeni che interessano il materiale durante le fasi di iniezione, di curing e di esplosione-espansione. Solo attraverso uno studio approfondito e sistematico del processo, mai effettuato precedentemente, sarà possibile in futuro determinare quali sono i parametri di cui un eventuale software CAE dovrà tener conto per modellare in maniera adeguata la fase di esplosione del manufatto. Ma perché è necessario modellare la fase di esplosione? Per rispondere a questa domanda occorre prima di tutto descrivere le meccaniche industriali attuali che portano alla produzione in serie di un prodotto espanso in XLPO e le problematiche associate.

2.1) Meccaniche industriali attuali e problematiche associate

Le prime informazioni richieste per la progettazione dello stampo utilizzato per la produzione in serie sono la forma e la dimensione finale del manufatto che si desidera stampare. Queste verranno determinate sulla base di scelte di design riguardanti la funzione del pezzo, parametri estetici ed altro ancora. Come già anticipato in 1.4.2, un aspetto che il designer industriale non dovrà assolutamente tralasciare è quello di arrivare ad un progetto che risulti effettivamente stampabile. Nello stampaggio ad iniezione di materiali espansibili questo equivale a dire che la forma del pezzo (e di conseguenza dell'impronta) non potrà essere troppo complessa, in modo da evitare vincoli meccanici che impediscano al materiale di espandere correttamente in maniera omnidirezionale. In realtà questa condizione si verifica raramente, e spesso scelte di design vengono anteposte alla facilità di stampaggio del manufatto: un certo grado di trattenute meccaniche da parte dello stampo andranno necessariamente tollerate (Fig.49). Il designer quindi, tramite l'ausilio di software CAD, arriva a sviluppare un modello in resina in scala reale del manufatto da stampare che viene inviato alla divisione Engineering. La seconda informazione richiesta riguarda invece la densità e le altre

proprietà che si desiderano nel materiale espanso. Per soddisfare questi requisiti, si sceglierà (o eventualmente svilupperà) un formulato che espandendo garantirà le proprietà richieste.

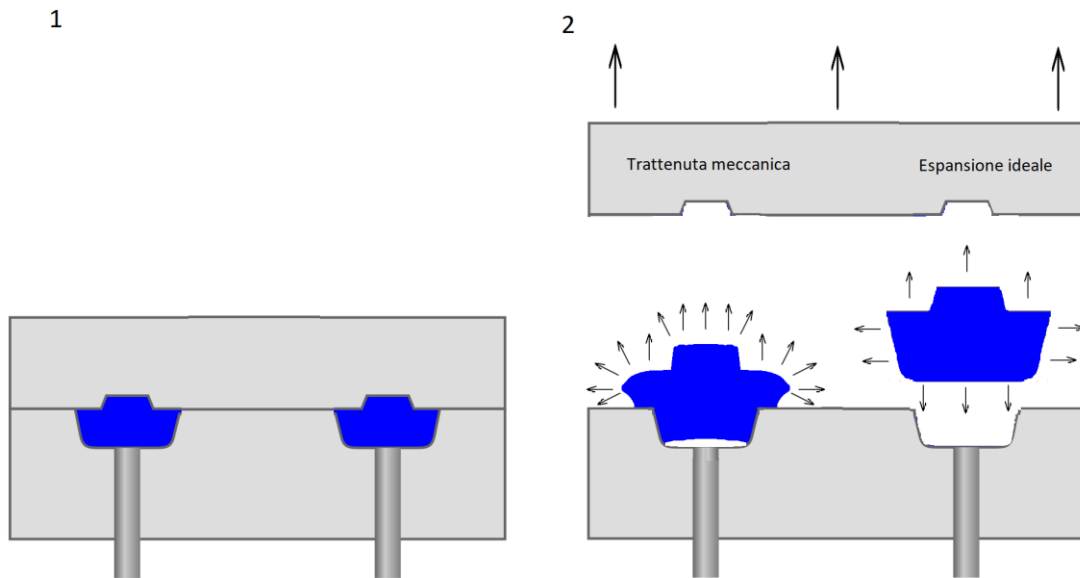


Fig.49: Rappresentazione grafica del possibile effetto di trattenute meccaniche dovute a vincoli imposti dallo stampo sull'esplosione-espansione del manufatto all'apertura dello stampo (a sinistra) e confronto con l'espansione libera (a destra). In figura è rappresentato un caso estremo che distorce irreversibilmente il pezzo stampato, ancora caldo e quindi deformabile. In realtà anche in uno stampo reale ben progettato saranno comunque spesso presenti trattenute meccaniche. Queste saranno tuttavia meno invasive e non deformeranno eccessivamente la geometria del prodotto finale.

Ad ogni compound, caratterizzato da una certa quantità di espandente, la divisione Compounding avrà associato un certo **coefficiente di espansione teorico** adimensionale. Questo è definito come il rapporto tra una dimensione finale (e.g la lunghezza) del manufatto stampato e la stessa dimensione, riferita però all'impronta nello stampo.

$$\text{Coefficiente di espansione} = \frac{\text{Dimensione } i \text{ nello Stampato}}{\text{Dimensione } i \text{ nell'Impronta}}$$

L'applicazione di un **unico fattore di scale-down**, inverso del coefficiente di espansione teorico, su tutte le dimensioni del modello in resina, fornirà infine le dimensioni richieste all'impronta nello stampo. Parallelamente, con l'ausilio di software CAE per la progettazione del processo di iniezione, sarà stato progettato anche il sistema di distribuzione del polimero nello stampo. Sviluppato quindi il progetto grazie al lavoro della divisione Engineering, operazioni di fonderia porteranno alla produzione dello

stampo in alluminio, utilizzabile dalla divisione Moulding per il processo industriale di stampaggio industriale in serie.

La principale problematica associata a questa procedura è che non sempre il coefficiente di espansione di uno stesso formulato è unico, ma dipende dallo stampo, dalle condizioni di stampaggio (e.g. temperatura) e dalla dimensione del manufatto (lunghezza, larghezza o spessore) presa in considerazione. Un comportamento di questo tipo può avere conseguenze drammatiche, poiché implica che lo stampato ottenuto dal processo descritto in precedenza potrebbe non essere geometricamente simile all'impronta nello stampo (e quindi diverso dal modello in resina). Il tutto è descritto in Figura 50:

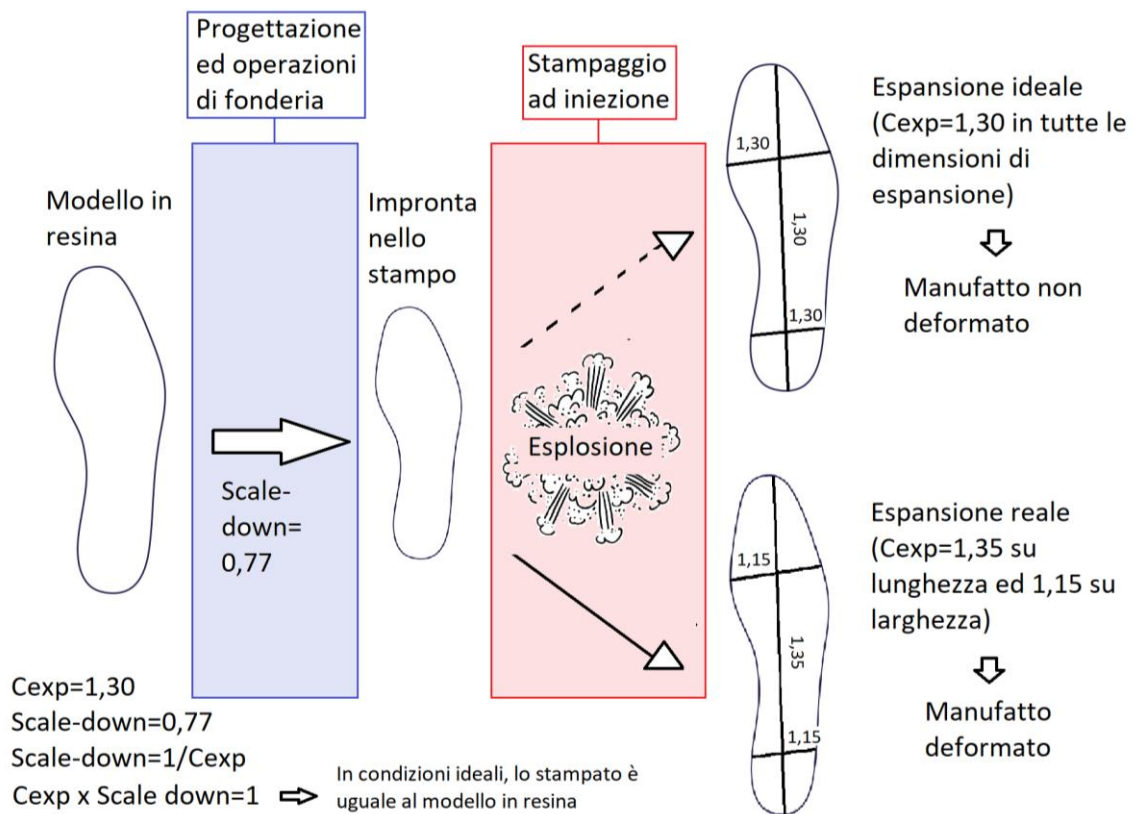


Fig.50: Rappresentazione bidimensionale schematizzata del processo che porta all'ottenimento del manufatto stampato in EVA. Prima lo scale-down del modello in resina porta ad un'impronta scavata nello stampo geometricamente simile ma di dimensione ridotta. Dallo stampo, tramite la tecnologia di stampaggio ad iniezione, viene poi ricavato il manufatto espanso attraverso l'esplosione. Sfortunatamente l'espansione del manufatto non avviene in maniera ideale (freccia tratteggiata), cioè con lo stesso coefficiente di espansione in tutte le direzioni. Piuttosto, il coefficiente di espansione (Cexp) dipenderà dalla dimensione presa in considerazione: in una situazione di questo tipo (freccia continua) il pezzo avrà perso la similitudine geometrica con l'impronta e la congruenza con il modello in resina. Il coefficiente di espansione utilizzato (=1,30) è stato scelto poiché applicabile ad intersuole espansive.

La strategia attuale per ovviare a questa problematica critica agisce su due fronti:

A. Da un lato la divisione Compounding non associa più un unico coefficiente di espansione teorica ad un certo formulato, bensì ne associa due differenti. Questi coefficienti vengono ricavati tramite prove di stampaggio su provini standard in condizioni di prova anch'esse standardizzate. La forma dei due provini standard, Levirex e P1 (Fig.51), simula due diverse situazioni di stampaggio: Levirex presenta una forma a spessore regolare, troncopiramidale a base rettangolare per la presenza di un notevole angolo di sformo che facilita notevolmente la fuoriuscita del pezzo in esplosione e quindi rappresenta una sorta di valore del coefficiente di espansione in condizioni di espansione ideale. P1 invece è costruito per simulare la forma caratteristica (anche se in maniera forse un po' anacronistica) della tipologia principale di manufatto espanso in XLPO, cioè la suola di una scarpa. Per questo motivo sarà diviso in due zone a diverso spessore: una pianta sottile ed un tacco più spesso con sei alleggerimenti.

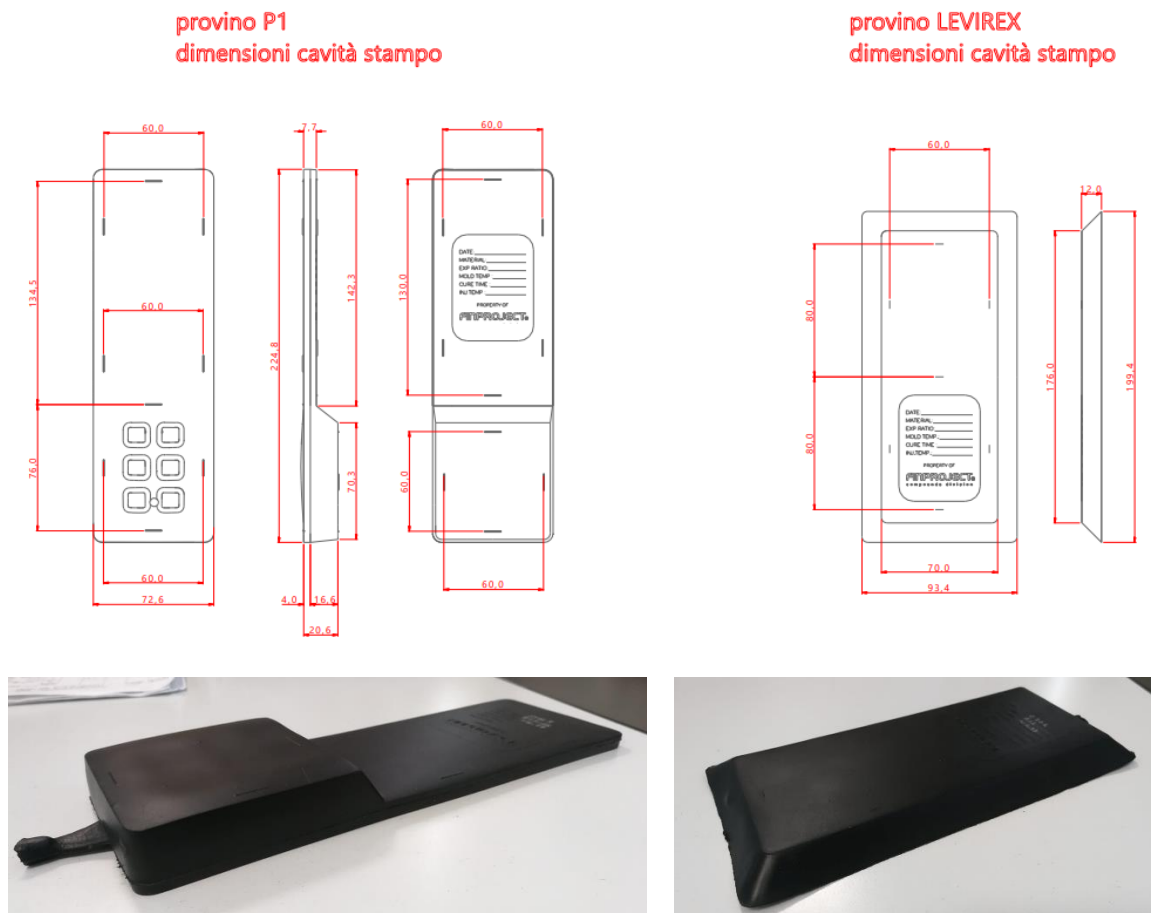


Fig.51: In alto: proiezioni ortogonale del provino P1 (a sinistra) e del provino Levirex (a destra).

In basso: immagine del provino P1 (a sinistra) e del provino Levirex (a destra).

I due nuovi coefficienti teorici sono calcolati sulla lunghezza dei due provini stampati ed il coefficiente di espansione di Levirex è sempre maggiore di quello di P1, a parità di materiale. Quando la divisione Engineering si occuperà della progettazione dell'impronta il coefficiente di espansione teorico, che adopererà per determinare il fattore di scale-down da applicare al modello in resina, sarà una sorta di "media pesata" dei due coefficienti P1 e Levirex, in funzione della forma del modello da ridurre. Il tutto è dettato e guidato esclusivamente dall'esperienza del progettista, acquisita negli anni.

- B. L'applicazione di un fattore di scale-down unico a tutte le dimensioni del modello in resina (pur se adattato al progetto in esame) non è di solito sufficiente ad ottenere uno stampato congruente con il modello in resina. Questo perché, come fatto notare precedentemente, il coefficiente di espansione del materiale spesso non è costante nelle tre dimensioni del manufatto. Per questo motivo lo stampo prodotto in partenza dovrà subire un processo iterativo di prove di stampaggio seguite da aggiustamenti tramite lavorazioni meccaniche (e.g. aggiunta e modifica di alleggerimenti al manufatto, Fig.52). L'approccio anche in questo caso sarà di tipo trial and error, guidato dallo know how dell'azienda e del progettista, ma senza l'esistenza di metodiche operative standardizzate. Questo processo avrà termine quando la forma del manufatto esploso coinciderà con quella del modello in resina. L'impronta finale ottenuta potrà invece essere geometricamente dissimile dal modello in resina e dallo stampato (Fig.53).



Fig.52: Alleggerimenti aggiunti allo stampo per correggere i coefficienti di espansione nelle tre dimensioni. A sinistra il pezzo stampato (il positivo): in quest'ultimo gli alleggerimenti hanno anche la funzione di rimuovere materiale e di conseguenza, come intuibile dal nome, alleggerire il manufatto. A destra gli alleggerimenti nello stampo (il negativo).

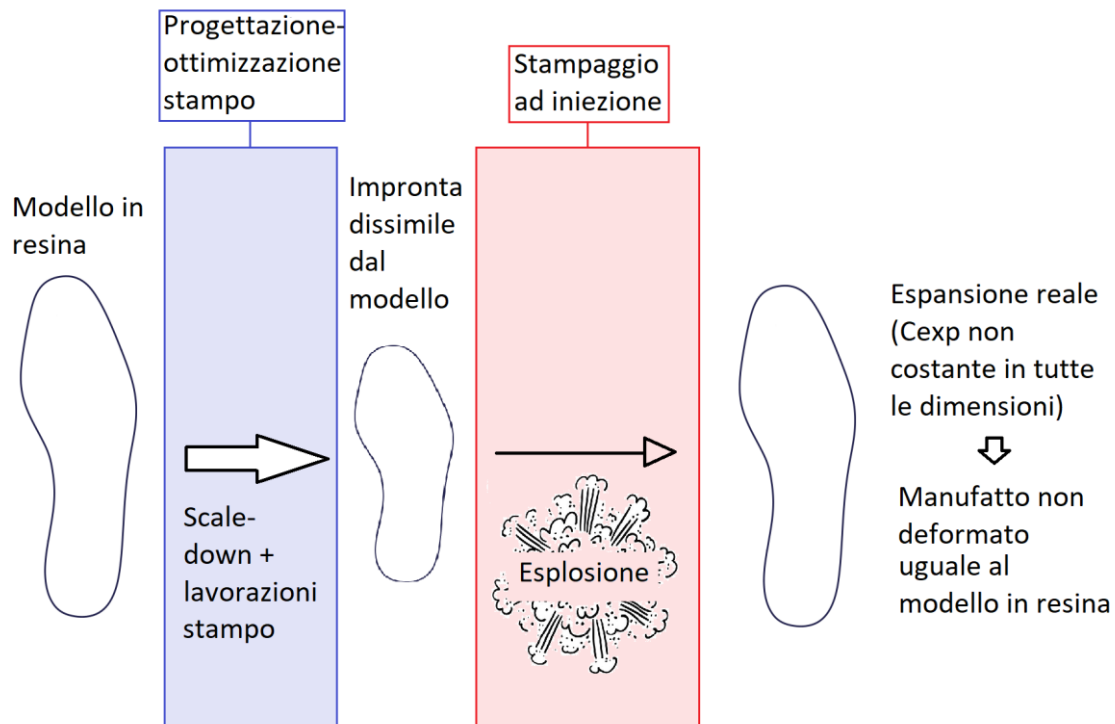


Fig.53: Rappresentazione bidimensionale schematicizzata del processo che porta all'ottenimento del manufatto stampato in EVA della forma e dimensione corrette. Lo scale-down del modello in resina è seguito da una serie di lavorazioni meccaniche e porta ad un'impronta scavata nello stampo geometricamente dissimile dal modello. Il manufatto stampato da questa impronta sarà però geometricamente congruente con il modello in resina, poiché la sua espansione non sarà ideale (C_{exp} non costante tra le varie direzioni di espansione). In realtà, più che modificare il rapporto di forma come in figura, lavorazione meccanica costosa e spesso irreversibile, si procede aggiungendo e modificando alleggerimenti nel pezzo.

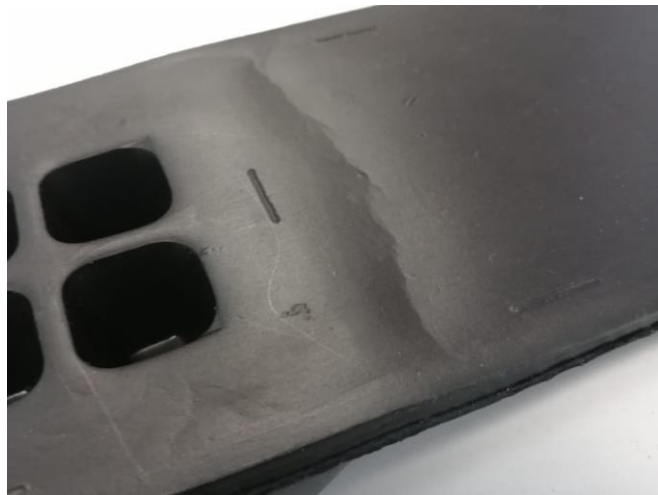
Come se non bastasse, altri difetti possono influenzare la forma finale del pezzo; tra questi:

- Bombature
- Scarsa espansione sullo spessore di pezzi sottili
- Imbarcamenti e curvature
- Deformazioni e modificazioni della finitura superficiale a causa della incompleta aspirazione di aria dallo stampo.
- Strappi da espansione eccessiva
- Solchi e pieghe da trattenuta meccanica (Fig.54 e Fig.55 rispettivamente)



Fig.54: Solcatura del pezzo causata da trattenuta meccanica all'interno dell'impronta durante la fase dell'esplosione. L'applicazione di un certo angolo di sformo potrebbe risolvere il problema, ma non sempre una modifica del genere è possibile per vincoli di design.

Fig.55: Pieghe anch'esse causate da trattenuta meccanica. Durante l'esplosione il pezzo, ancora caldo e deformabile, non sempre fuoriesce dallo stampo in maniera regolare. Questo può portare a torsioni e piegature che danno luogo a deformazioni localizzate come quella in figura.



2.2) Vantaggi associati alla modellazione

La procedura descritta in 2.1 può risultare notevolmente “time and money intensive”, visto che numerose iterazioni possono essere necessarie per ottenere uno stampo ottimizzato che fornisca un prodotto di geometria desiderata. D'altro canto, utilizzare uno stampo non ottimizzato non è economicamente praticabile dal punto di vista della produzione in serie, poiché gli stampati dovrebbero subire ulteriori costose lavorazioni meccaniche perdendo i vantaggi del processo one-step.

L'ideazione di un software che modelli a priori l'evoluzione del materiale durante la fase di curing e di esplosione aiuterebbe notevolmente la fase di progettazione dell'impronta. Così come già avviene per la progettazione del sistema di distribuzione, una prima modellazione potrebbe fornire una base di lavoro già parzialmente ottimizzata che ridurrebbe il numero di iterazioni, e quindi di lavorazioni meccaniche successive, e quindi la spesa in ricerca e sviluppo.

A differenza della fase di iniezione, altamente automatizzata, nello stadio di cura ed esplosione esistono però molte più variabili, aleatorie e non, che complicano la modellazione a priori: non si conosce con certezza quali tra queste abbiano effettivamente influenza sull'esplosione del pezzo (e.g. posizione del gate, differenze nell'iniezione del materiale, vincoli meccanici, disposizione manuale del distaccante, completezza o meno delle reazioni di reticolazione e degradazione dell'espandente, ecc.).

Uno studio approfondito dei fattori che influenzano l'espansione del manufatto durante la fase di esplosione risulterà quindi di importanza fondamentale per osservare quali dipendenze sussistono e di quali variabili occorre inevitabilmente tener conto durante lo sviluppo del simulatore numerico. Uno studio di questo tipo potrà inoltre a sua volta fornire, in maniera standardizzata e riproducibile, informazioni e correlazioni utili per la compilazione di librerie aziendali interne che permettano di affinare la capacità di intervento durante l'ottimizzazione dello stampo.

2.3) Obiettivi e premesse del lavoro sperimentale

Il primo obiettivo dello studio è quindi quello di determinare l'eventuale presenza e forma di una correlazione matematica (omogeneità, linearità o funzione complessa, presenza di valori critici) che colleghi i coefficienti di espansione di un manufatto nelle tre dimensioni, attraverso un'analisi dimensionale dello stesso. Una volta identificata questo tipo di correlazione, il passo successivo sarà quello di verificarne la solidità (possibilità di utilizzo) rispetto ad una modifica della formulazione del materiale da espandere o di altri aspetti del processo, definendo così i confini dello studio. Procedendo con questa strategia si avrebbero a disposizione dei fattori correttivi da applicare a priori, almeno come prima iterazione, all'impronta in modo da ridurre i tempi di ottimizzazione dello stampo. Dovrebbe inoltre essere possibile capire quali siano le variabili che più influenzano la forma finale del manufatto esploso e come sia possibile agire per renderla il più possibile congruente a quella del modello in resina.

In un secondo momento, allo scopo di studiare l'evoluzione temporale del materiale all'interno dello stampo e di correlarla alle dimensioni finali ottenute, i campioni sono stati studiati mediante microscopia SEM ed analisi di densità. Il tempo di stampaggio si dimostrerà un parametro fondamentale nello stampaggio ad iniezione di XLPO

espansibili, poiché intrinsecamente legato all'avanzamento delle reazioni di reticolazione e sviluppo di gas espandente.

Infine, sono state studiate le possibili correzioni di eventuali difetti dello stampato, con particolare attenzione alle bombature ed alle trattenute meccaniche.

Tutte le analisi sono state effettuate su provini standardizzati ottenuti dai due stampi standard aziendali: Levirex e P1. Per conoscenze aziendali pregresse, stampi di maggiore semplicità geometrica (e.g. cubi o parallelepipedi) rispetto a Levirex, non presentano sufficiente stampabilità, a causa di assenza di angolo di sformo e conseguenti trattenute meccaniche. L'espansione di Levirex sarà quindi considerata a priori l'espansione "più ideale possibile". P1 invece andrà a simulare lo stampaggio di un manufatto "complesso", dotato di criticità (doppio spessore) ed accorgimenti (alleggerimenti) tipici di prodotti reali.

3) RISULTATI E DISCUSSIONE

A seguire sono riportate tutte le prove eseguite durante il periodo di ricerca svoltosi presso Finproject S.p.A.. Per ognuna di queste sarà definito lo scopo individuale, così come le modalità di prova ed i principali risultati ottenuti. Questi risultati saranno quindi discussi in modo da ricostruire la “ratio” che ha guidato l’evoluzione del percorso sperimentale.

3.1) Raccolta esplorativa di dati qualitativi

Inizialmente è stata effettuata la ricerca di una qualche correlazione iniziale (anche di tipo qualitativo) tra i coefficienti di espansione delle grandezze dimensionali dei provini nelle diverse direzioni.

A livello aziendale la divisione Compounding produce già una quantità enorme di provini Levirex e P1, stampati in coppia, ai fini delle operazioni di controllo qualità del materiale in uscita. Lo stampaggio di questi provini avviene con parametri standardizzati, variabili a seconda del materiale, nelle stesse presse ad iniezione che verranno successivamente utilizzate per il restante lavoro sperimentale. Lo studio preliminare è quindi stato effettuato su questi provini che però tra tutte le variabili possibili mantengono costanti solo la forma dello stampo (Levirex e P1 stampati in parallelo) ed il trattamento di post-curing (prelievo e raffreddamento controllato in giostra). Anche da queste condizioni di prova incostanti ci si aspetta però di trovare un primo comportamento generale, indipendente in una certa misura dal materiale e dai parametri di curing. I provini Levirex e P1 sono stati progettati anche per studiare le variazioni dimensionali e per questo presentano nell’impronta (Fig.56) segni in rilievo di ausilio alle misure.

In Figura 56 è inoltre specificato quali saranno le dimensioni soggette a misurazione. Per ognuna di queste dimensioni sarà determinato un **coefficiente di espansione specifico**, definito come:

$$\text{Coefficiente di espansione specifico } i = \frac{\text{Dimensione } i \text{ nello Stampato}}{\text{Dimensione } i \text{ nell'Impronta}}$$

provino P1
dimensioni cavità stampa

provino LEVIREX
dimensioni cavità stampa

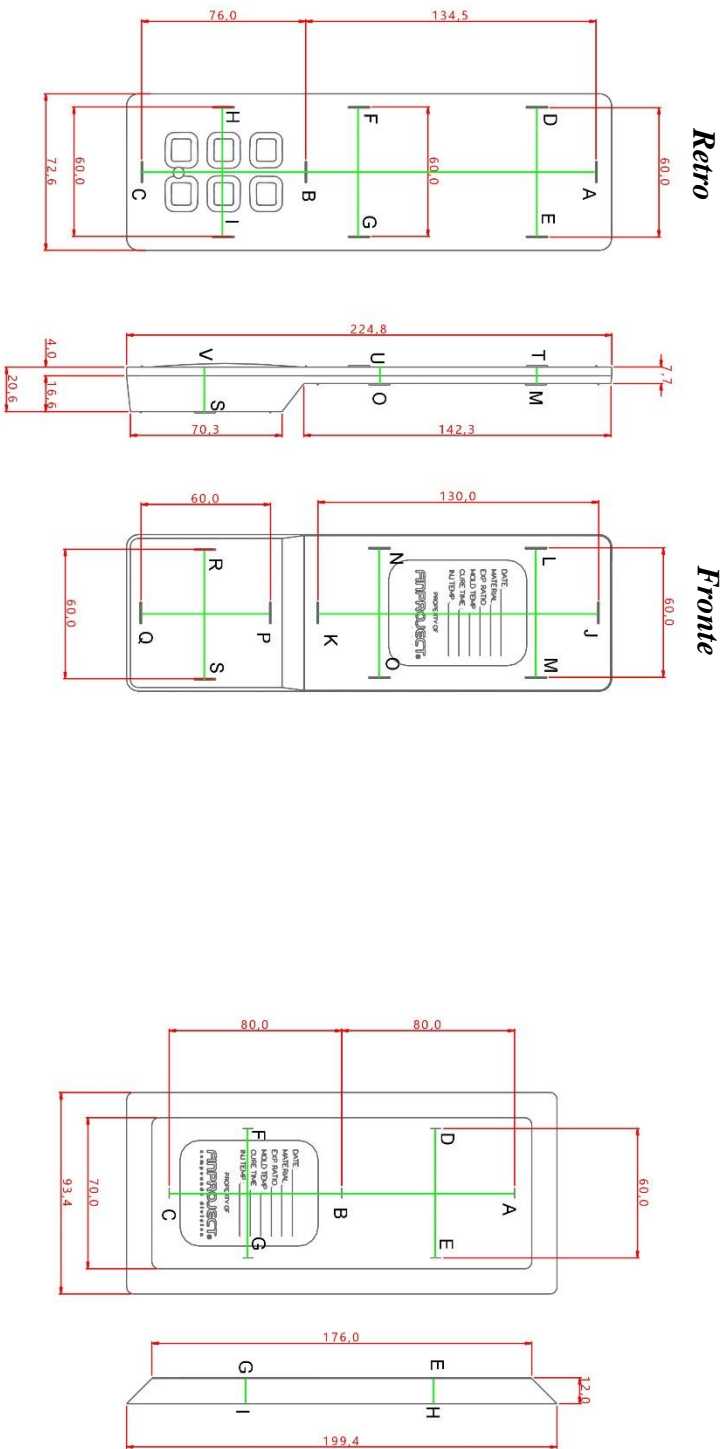


Fig.56: Proiezioni ortogonali delle impronte del provino P1 (a sinistra) e del provino Levirex (a destra). Sono ben visibili i rilievi progettati per agevolare le misure dimensionali sui provini. In verde le dimensioni di espansione considerate nelle successive prove. Ad ognuna di esse è associato un codice alfabetico.

PROVINO P1 BP S1 venerdì 2 marzo 2018 12:18:35

| | | | |
|-----------------|-----------|--|----|
| | | Via Salaria, 2000/010 Roma (RM) - Tel. 06 49 91 01 22 info@fimproject.it - www.fimproject.com | |
| provino P1 | | Disegno | |
| provino LEVIREX | | Paolo Quiricozzi | |
| Coda | | Contenitore | |
| LIST | | Taglia | |
| Taglia | Scale 1:1 | Unità | mm |

Questo coefficiente di espansione sarà messo a confronto con un **coefficiente di espansione di riferimento** per la coppia di provini stampati, arbitrariamente scelto come il coefficiente associato all'espansione della lunghezza totale AC del provino Levirex²⁸. In Figura 57 un esempio dell'analisi dei dati utilizzata per questo tipo di prove:

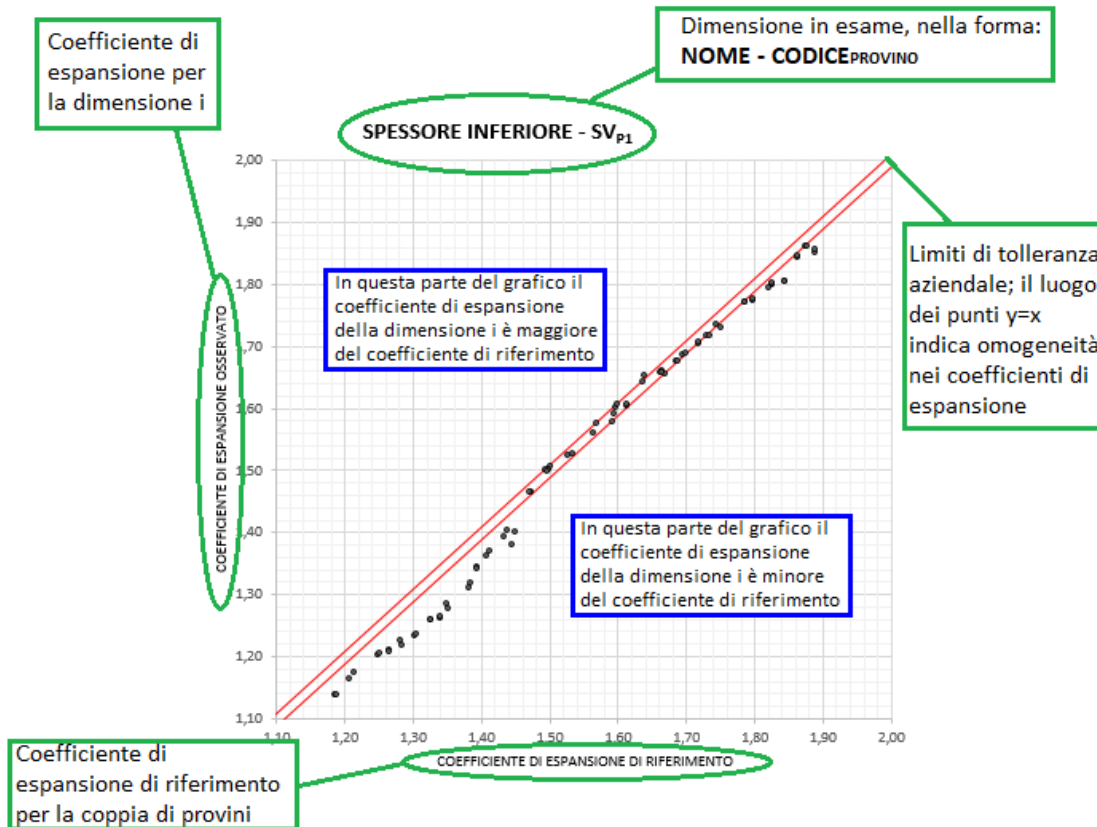


Fig.57: Forma dei grafici utilizzati per la tabulazione dei coefficienti di espansione per le singole dimensioni in funzione del coefficiente di riferimento.

Per visualizzare al meglio gli andamenti osservati è opportuno riportare i dati dei singoli provini, sempre rispetto al coefficiente di espansione di riferimento, come fattore **Δ di espansione specifico** per la dimensione *i* (Fig.58), definito come:

$$\Delta \text{ di espansione per la dimensione } i \\ = C_{exp} \text{ per la dimensione } i - C_{exp} \text{ di riferimento}$$

²⁸ La scelta è conseguente al fatto che questo coefficiente rappresenta l'espansione nelle condizioni di "maggiore libertà di esplosione possibile". La tabulazione dei dati rispetto a questo coefficiente è stata preferita anche a quella rispetto alla quantità di espandente nella miscela. Quest'ultima, infatti, non tiene conto di variabili aleatorie di processo e di eventuali fluttuazioni della composizione dei lotti di materia prima.

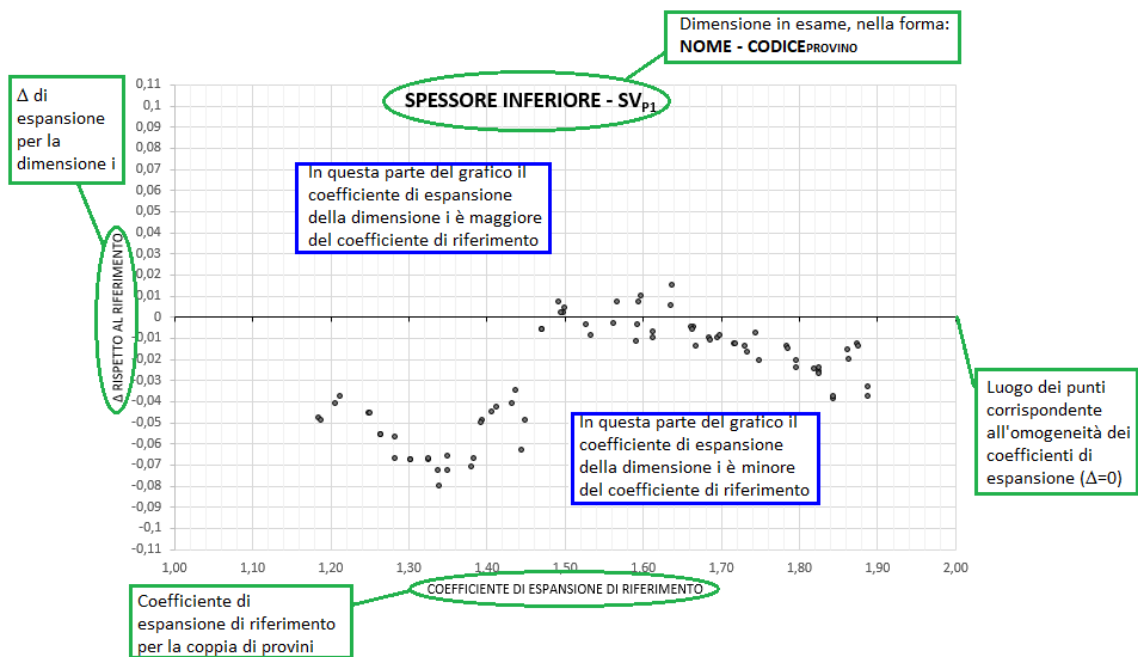


Fig.58: Forma dei grafici utilizzati per la tabulazione dei Δ di espansione per le singole dimensioni in funzione del coefficiente di riferimento.

I risultati ottenuti da questa prima analisi qualitativa, variando la quantità di espandente utilizzato nella formulazione sono riportati nelle figure successive.

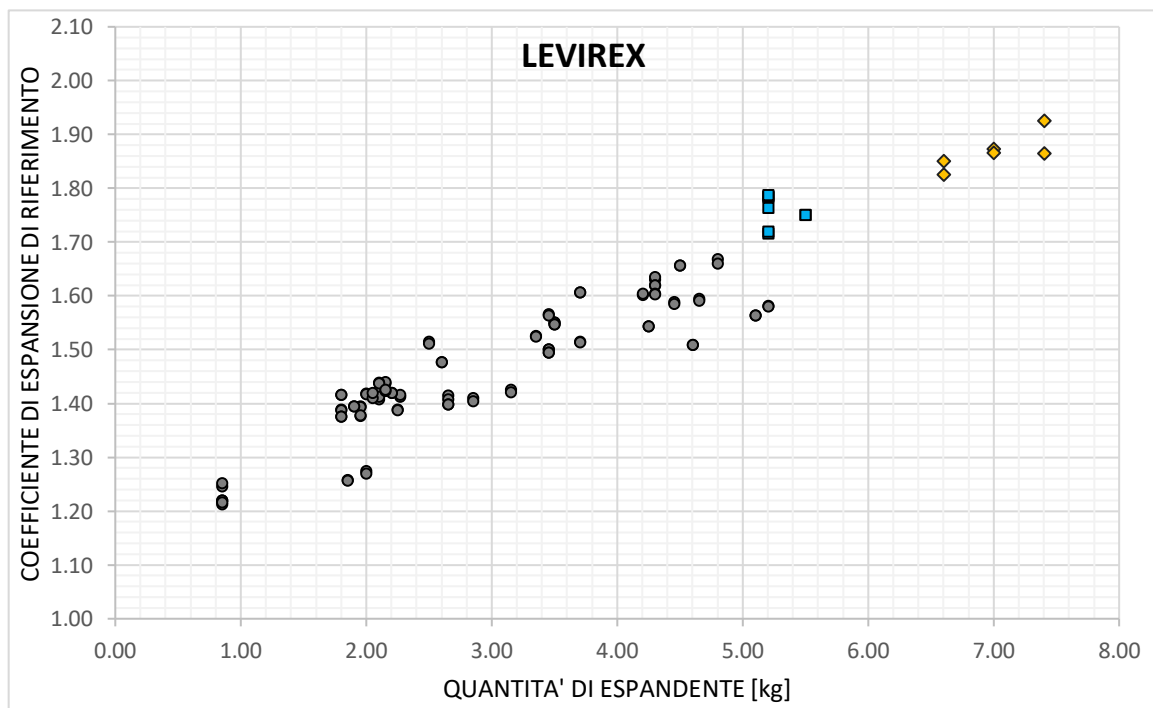
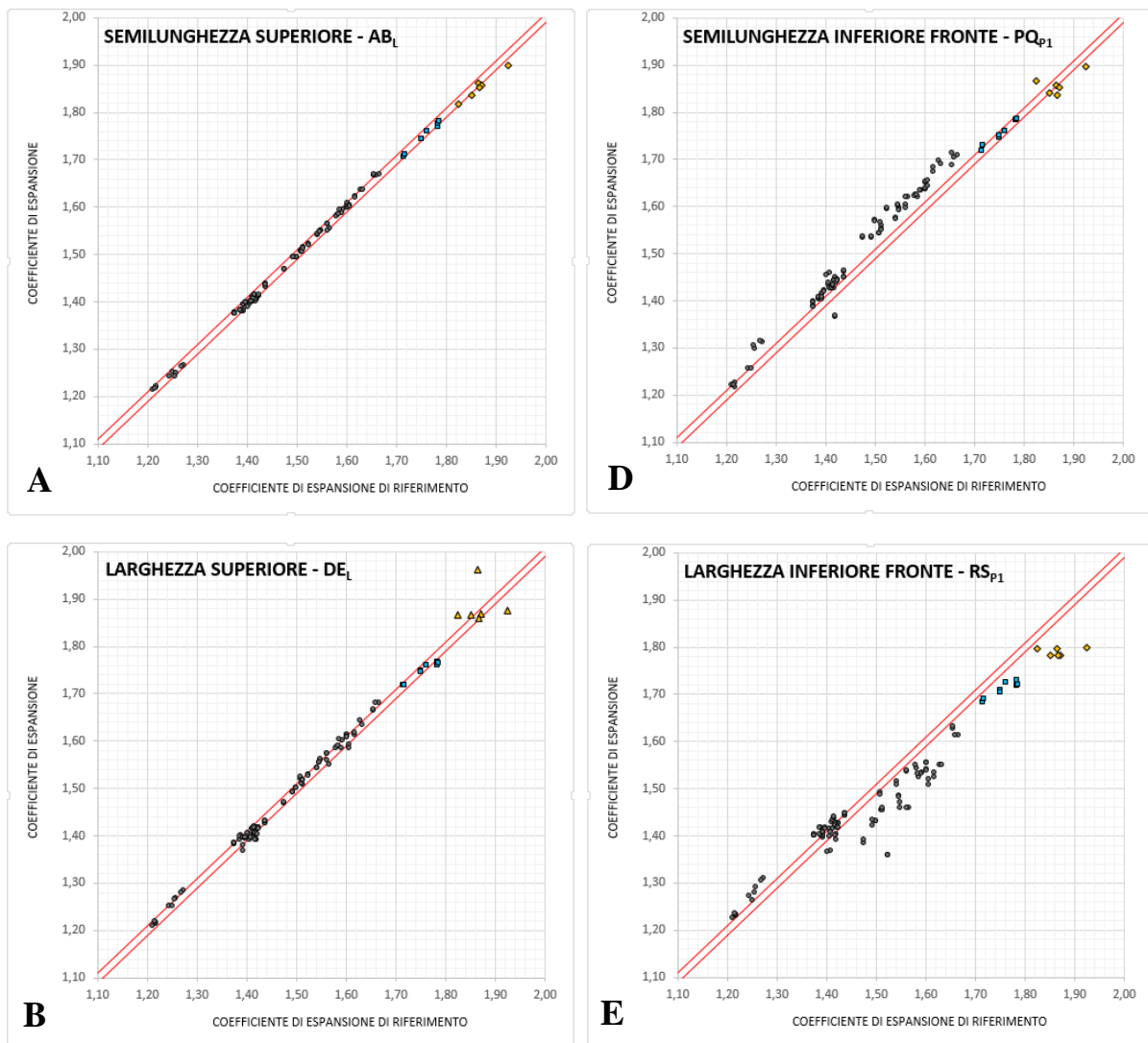


Fig.59: Andamento della variazione dimensionale dei provini in funzione della quantità di espandente. La quantità di espandente nel compound viene espressa, secondo standard aziendali, sotto forma di kg di agente espandente aggiunti a 250kg di formulato. I punti di colore differente sono semplicemente riferiti a diversi gruppi di materiali, classificati in base all'intensità di espansione.

Come aspettato, all'aumentare della quantità di agente espandente, i coefficienti di espansione aumentano a loro volta (Figura 59). Inoltre, due mescole con formulazione differente, ma stessa quantità di espandente, possono non espandere in ugual misura lungo la dimensione di riferimento²⁹. Queste due informazioni sono naturalmente già note a livello aziendale.

In Figura 60 sono riportati alcuni dei grafici di correlazione tra i coefficienti di espansione di maggiore interesse, per il provino Levirex ed il provino P1.



²⁹ Un comportamento del genere è ovviamente dovuto al fatto che una diversa formulazione comporta diverse proprietà meccaniche alla temperatura di stampaggio. Quando l'esplosione avverrà non tutti i materiali opporranno la stessa resistenza meccanica all'espansione del gas all'interno delle cellule: alcuni espanderanno quindi in misura maggiore di altri, a parità di gas sviluppato dall'espandente.

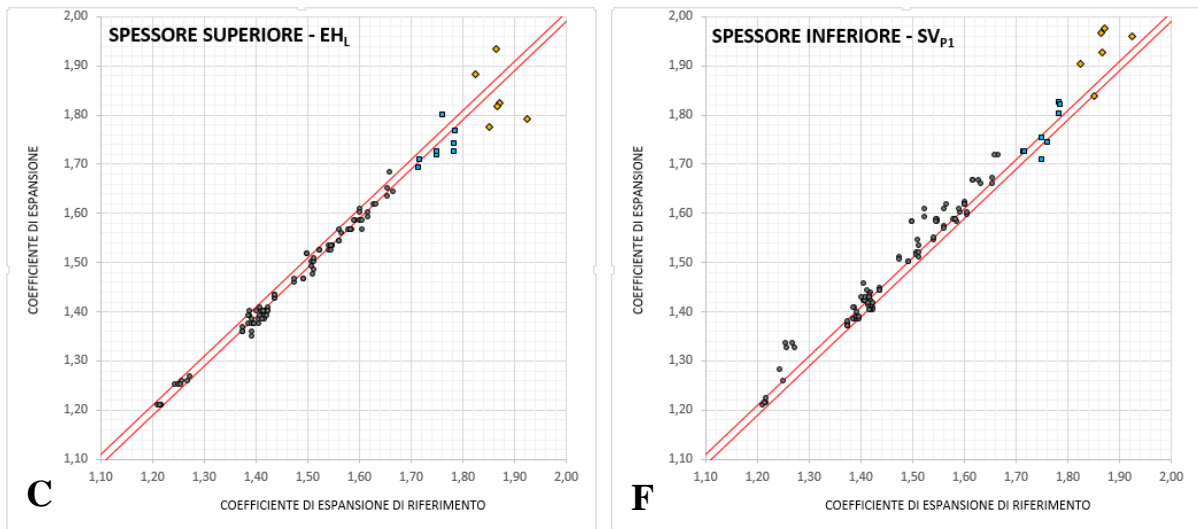
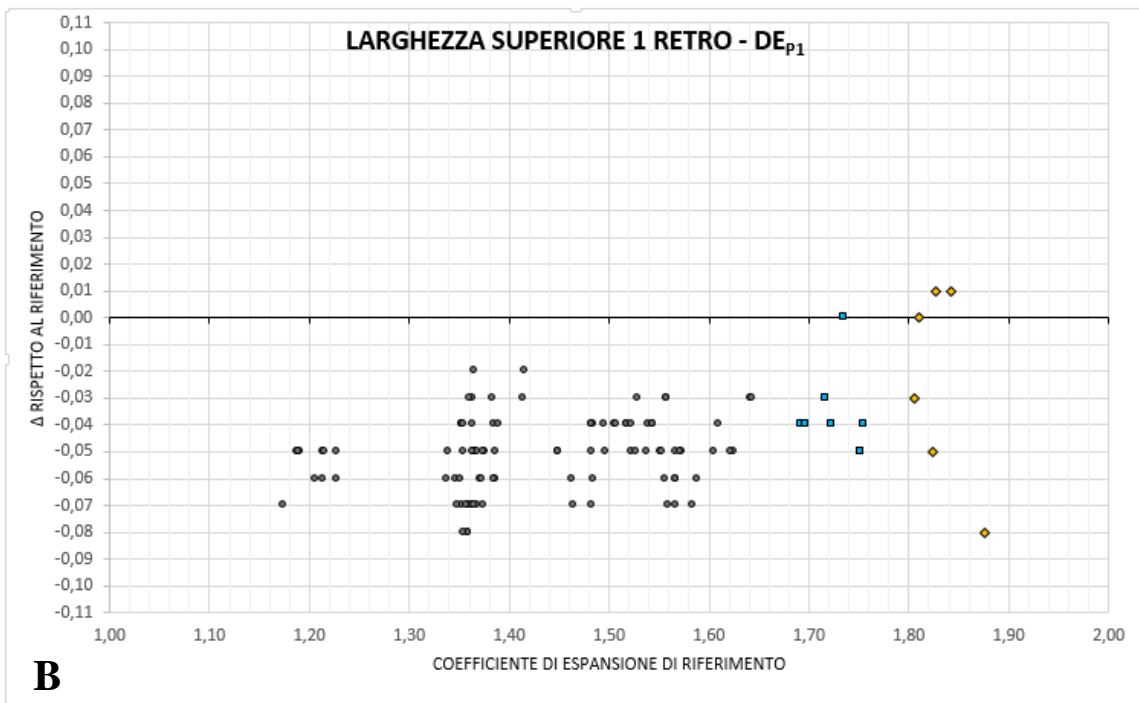
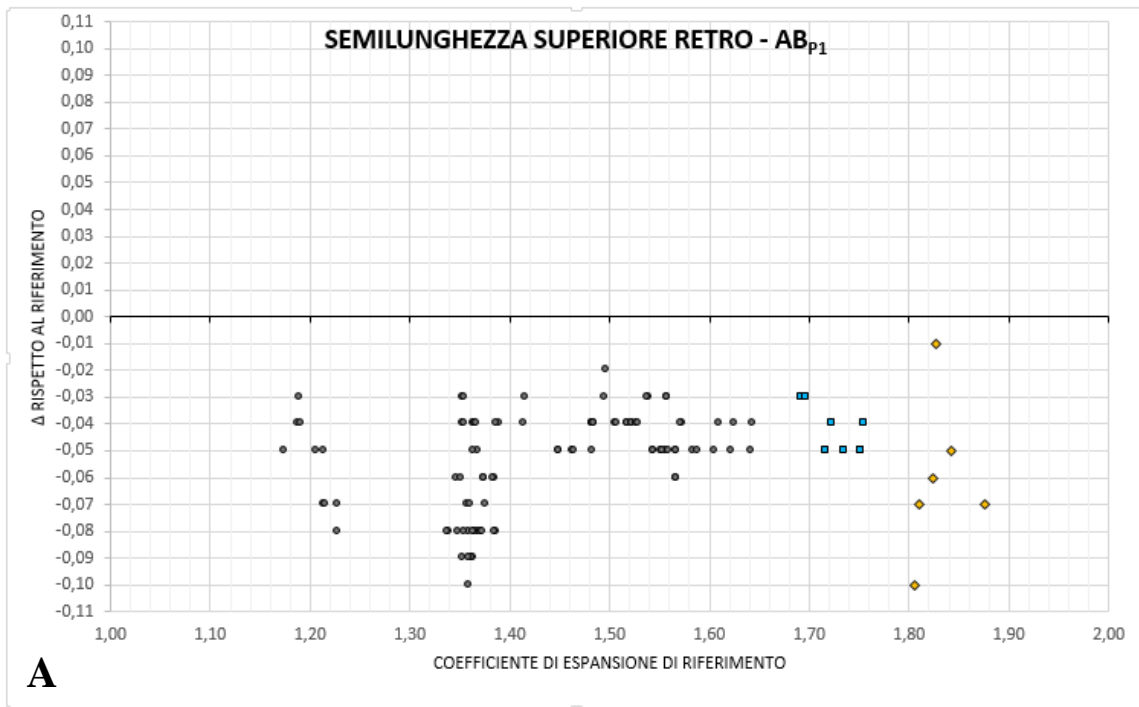
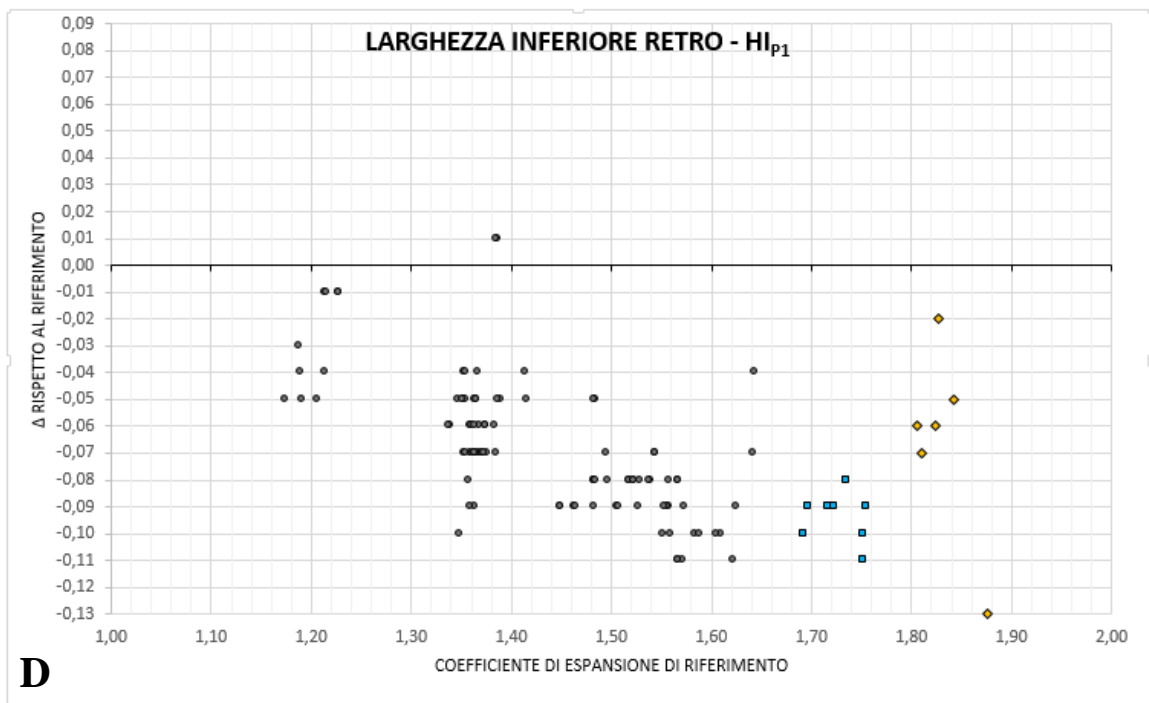
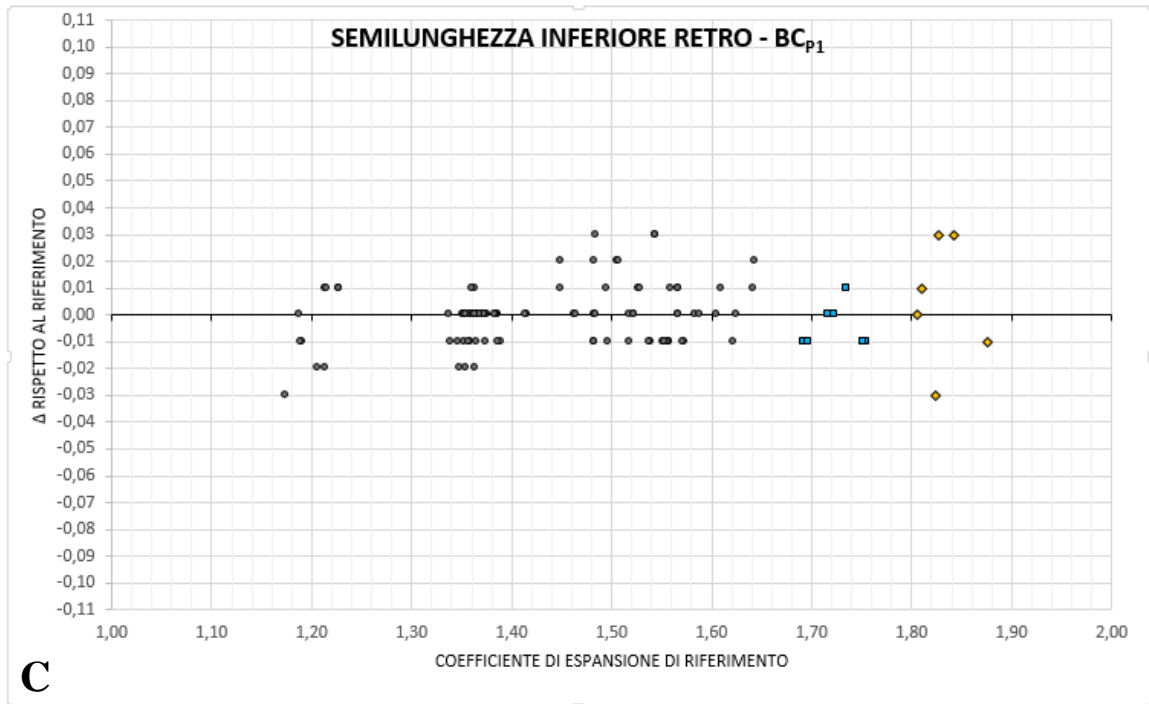


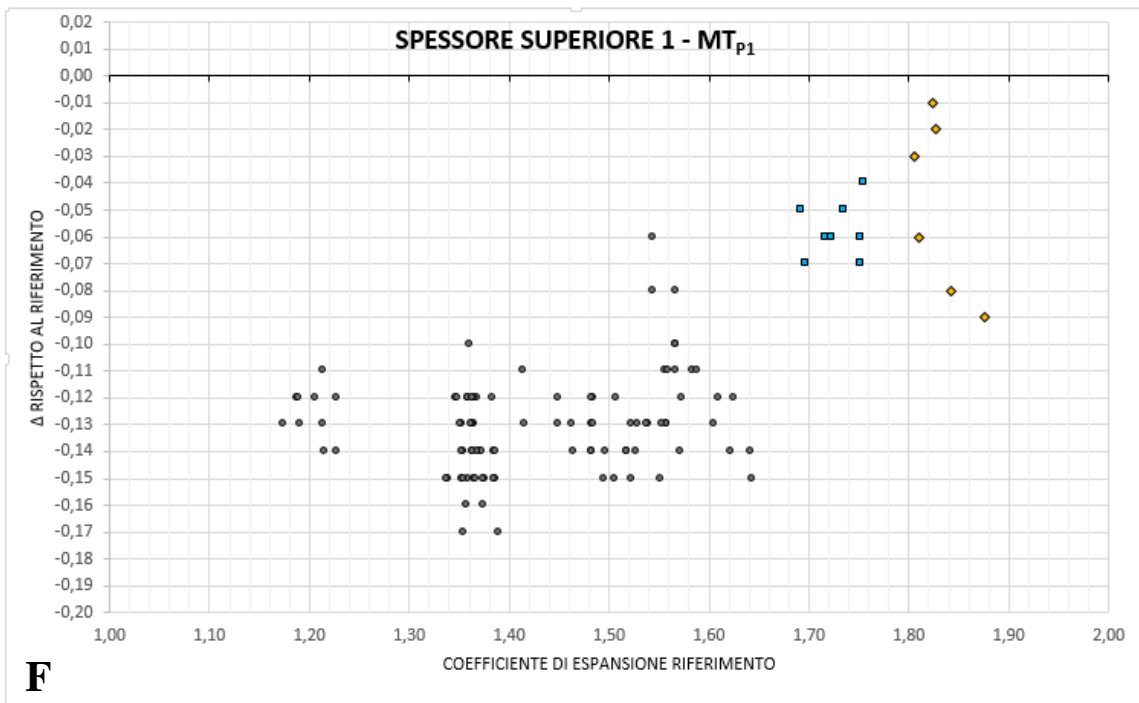
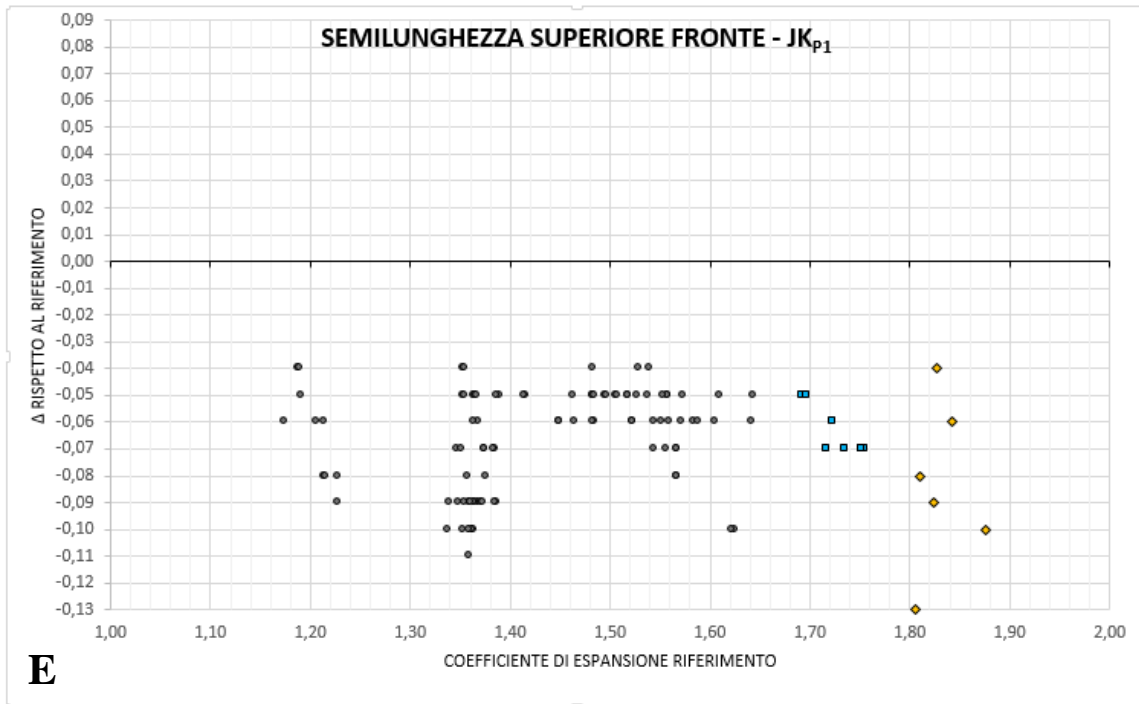
Fig.60: Andamento di alcuni coefficienti di espansione specifici di Levirex e P1 rispetto al coefficiente di espansione di riferimento.

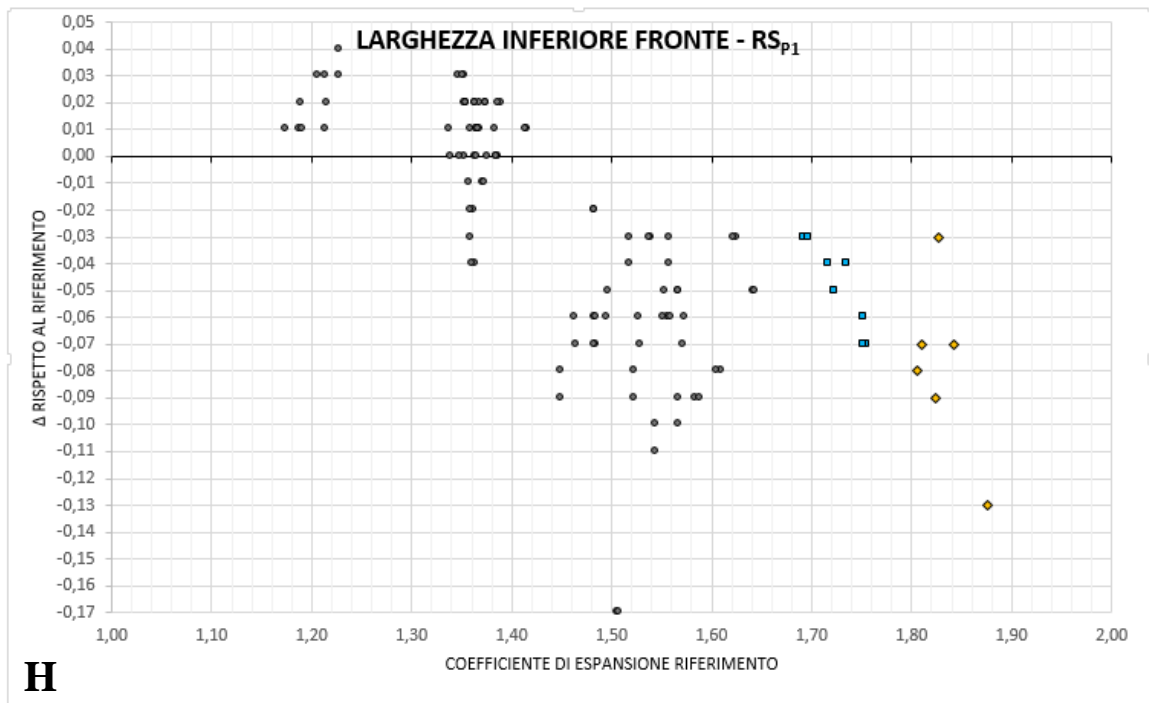
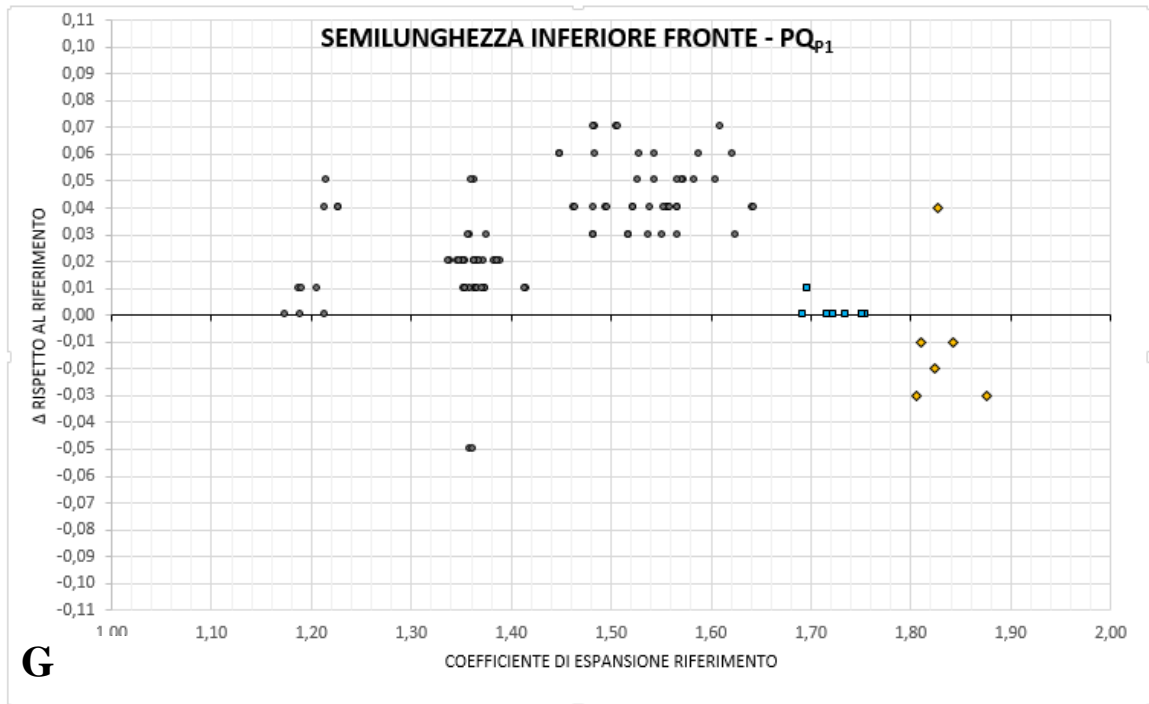
I Grafici A, B e C di Figura 60 sono riferiti a dimensioni del provino Levirex, mentre i grafici D, E e F a quelle del provino P1. Naturalmente sono stati ottenuti grafici analoghi per ognuna delle dimensioni codificate in Figura 56, ma per semplicità solo quelli più importanti ai fini dello studio verranno riportati nel proseguo del testo. **Questi risultati mettono in evidenza che il provino Levirex presenta un andamento del coefficiente di espansione sostanzialmente omogeneo in tutte e tre le dimensioni.** Addirittura, i coefficienti di espansione per le dimensioni non di riferimento sono per la gran parte all'interno dell'intervallo di tolleranza aziendale. Questa linearità si perde però ad alti coefficienti di espansione dove l'esplosione risulta essere più deformante³⁰. Il provino P1 mostra un andamento completamente differente (grafici D, E e F in Figura 60): non solo, come già noto, **i coefficienti delle dimensioni di P1** sono diversi dal coefficiente di riferimento Levirex, ma **presentano andamenti differenti e specifici per le singole dimensioni di P1**. Ci sono inoltre nette **discontinuità nei grafici** (e.g. E di Figura 60 mostra un salto netto intorno al valore di coefficiente di riferimento di 1,43; D di Figura 60 mostra lo stesso fenomeno ma in maniera meno marcata intorno a 1,66). Questi comportamenti suggeriscono l'attivazione, a dei coefficienti di espansione critici, di particolari fenomeni deformanti durante l'esplosione del provino. Graficando il **Δ di espansione specifico** in funzione del coefficiente di riferimento (indice della quantità di espandente) per i provini P1 (Figura 61) può essere osservato e dedotto che:

³⁰ Come se ci trovassimo in una condizione fluidodinamica di regime turbolento.









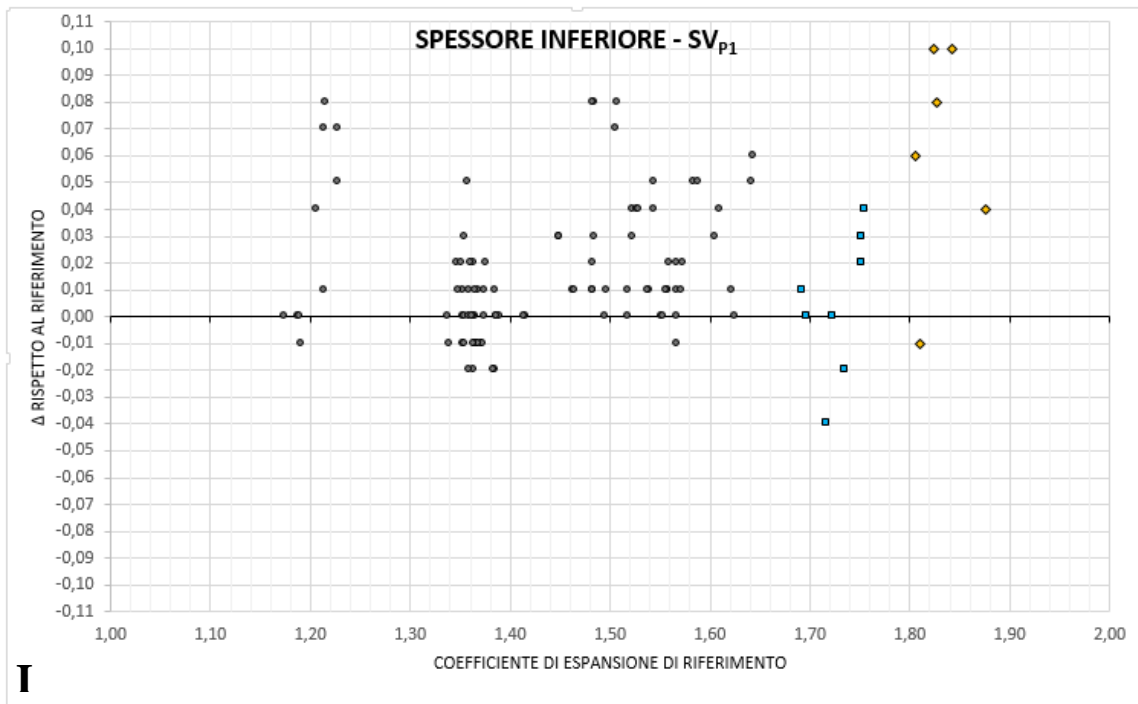
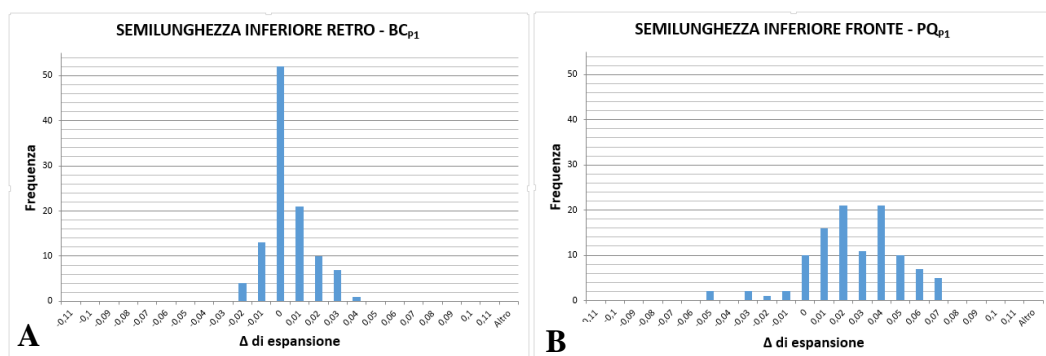


Fig.61: Andamento di alcuni dei Δ di espansione specifici di P1 rispetto al coefficiente di espansione di riferimento.

- a) L'elevata dispersione osservata per il provino P1 è maggiore di quella dei provini Levirex (Figura 60). Un'espansione a partire da un'impronta di forma meno regolare è probabilmente influenzata da più variabili e risente maggiormente di variazioni nella formulazione del compound.
- b) I coefficienti di espansione associati alle larghezze e alle semilunghezze della regione superiore, più sottile, del provino (la pianta, Grafici A, B e E) sono molto vicini tra loro³¹. Ciò significa che le proporzioni tra larghezza e lunghezza della zona di pianta esistenti nell'impronta vengono tendenzialmente mantenute.
- c) I coefficienti di espansione associati allo spessore della zona superiore sottile (Grafico F) si riducono in maniera drammatica rispetto a quelli delle larghezze e semilunghezze sopra citate. In particolare il Δ di espansione, rispetto al coefficiente di riferimento, tocca per questa dimensione valori che arrivano fino a -0,17. Una riduzione del genere comporta un assottigliamento notevole della zona di pianta rispetto alle proporzioni originarie dell'impronta.

³¹ Per evitare una certa ridondanza alcuni grafici sono stati omissi, ma non ci sono differenze sostanziali rispetto ai grafici riportati.

- d) I coefficienti associati a grandezze della zona inferiore del provino, il tacco più spesso, (Grafici C, G, H e I) risultano sempre maggiori dei corrispondenti coefficienti associati alla zona di pianta (Graf. A, B, E e F). Il caso più emblematico è quello degli spessori: lo spessore del tacco espande mediamente di 0,20 in più rispetto allo spessore della pianta. Ciò comporta che la zona inferiore, anche se alleggerita, espande comunque in misura maggiore rispetto alla zona superiore del provino. Anche in questo caso non vengono quindi rispettate le proporzioni dell'impronta e la forma del provino risulterà sostanzialmente differente da quest'ultima. Caso particolare è la larghezza associata al retro della regione inferiore di tacco (Graf. D) in cui la presenza degli alleggerimenti sembra avere una grossa influenza nel ridurre il coefficiente di espansione rispetto alle grandezze analoghe sul fronte del provino.
- e) I Grafici G e H, associati rispettivamente alla lunghezza ed alla larghezza del fronte della zona spessa di tacco, mostrano dei valori di **coefficiente di espansione di riferimento di soglia**, oltre il quale il comportamento all'espansione cambia bruscamente. I due valori di soglia sono rispettivamente 1,66 per la semilunghezza inferiore del fronte e 1,43 per la larghezza inferiore del fronte. Il superamento di questi valori in entrambi i casi comporta una brusca caduta del coefficiente di espansione (notevolmente più marcata nel caso della larghezza). Questa differenza porta ad una diversa distribuzione statistica dei risultati (Fig.62 e Fig.63).



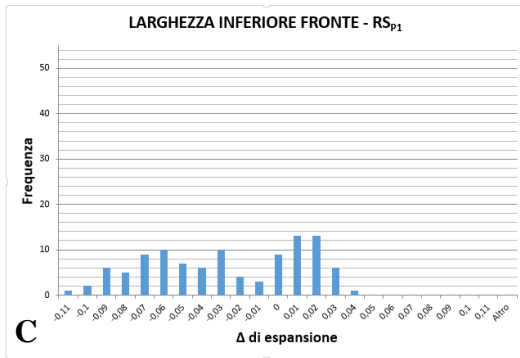


Fig.62: Questi tre grafici mostrano come le due dimensioni con dei coefficienti critici di soglia (semilunghezza inferiore fronte (B) e larghezza inferiore fronte (C)) abbiano una funzione di distribuzione multimodale, a differenza del caso delle altre dimensioni esenti da coefficienti critici (A).

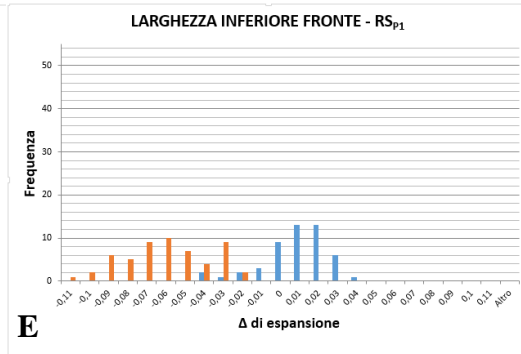
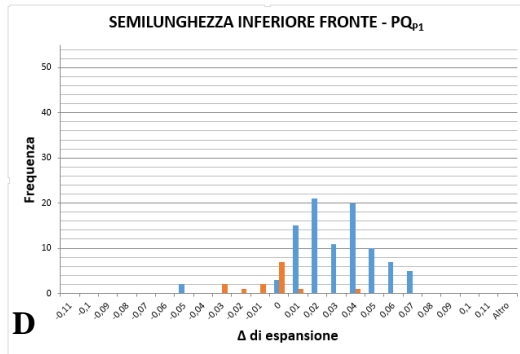


Fig.63: La scomposizione delle funzioni di distribuzione in B e C fornisce rispettivamente D e E. La scomposizione è stata effettuata in base ai coefficienti di soglia, rispettivamente 1,66 e 1,43. In arancio abbiamo i risultati per provini oltre il coefficiente di soglia, in blu quelli entro. Effettivamente, a livello statistico, si osserva uno spostamento nella posizione della funzione di distribuzione ottenuta dai campioni oltre i coefficienti critici.

Considerando che il materiale stampato è di diversa tipologia, questi andamenti suggeriscono che il comportamento osservato sia indipendente dalla formulazione e quindi dovuto ad un fattore esterno come una trattenuta meccanica dello stampo. Questa conclusione è in accordo con la teoria, visto che la regione soggetta è proprio il tacco, più spesso e più difficilmente svincolabile dallo stampo durante la fase di esplosione. Una effettiva esistenza di questi valori critici del coefficiente di espansione di riferimento potrà venire o meno confermata dalle prove successive.

Questa prima prova ha fornito risultati qualitativi e quantitativi (coefficienti di soglia) molto interessanti, che fungeranno da spunto per le successive analisi. Non ha però permesso, come previsto, di ottenere risultati quantitativi sulle eventuali correlazioni matematiche tra i coefficienti, a causa dell'elevata dispersione nei grafici (in particolare per P1). La prossima analisi sarà quindi mirata a ridurre il numero di variabili e quindi la dispersione dei risultati ottenuti.

3.2) Prova ad espandente variabile su LX S 511S NERO/01

Questa prova si prefigge di determinare in maniera quantitativa l'eventuale correlazione matematica esistente tra i coefficienti di espansione nelle varie dimensioni dei provini studiati. Rispetto alla prova 3.1 la formulazione del materiale, da qui in poi preparato ad hoc, sarà sempre la stessa; l'unica variabile sarà la quantità di agente espandente aggiunto al formulato durante la fase di compounding. In questo modo si potrà osservare come i coefficienti specifici variano in funzione del coefficiente di riferimento, che crescerà con la quantità di espandente aggiunta al compound³². Per garantire la stampabilità del materiale utilizzato per la prova, si è deciso di utilizzare come ricetta di base una miscela industriale di largo uso, di formulazione (Tab.5):

| LX S 511S NERO/01 | % in peso | LX S 511S NERO/01 | % in peso |
|----------------------|-----------|--------------------|-----------|
| EVA (30% VA) | 81,520 | Filler A | 6,435 |
| Agente reticolante A | 1,847 | Lubrificante | 1,974 |
| Agente espandente | 1,115 | Agenti opacizzanti | 2,104 |
| Acceleratore | 0,880 | Pigmenti | 4,125 |

Tab.5: Formulazione di base della miscela LX S 511S NERO/01 utilizzata.

Questa scelta è motivata dal fatto che una formulazione standardizzata troppo semplificata potrebbe far perdere quella sinergia che esiste tra le varie componenti, raggiunta a seguito di anni di lavoro e di perfezionamento, che garantisce la stampabilità e la corretta cellulazione del materiale. A quantità fisse degli altri componenti, saranno quindi aggiunte quantità variabili di agente espandente. La finestra di espansione³³ osservata sarà funzione dell'espandente aggiunto. Si è deciso di lavorare con un coefficiente di espansione di riferimento compreso tra 1,15 e 1,90 per garantire la massima qualità dello stampato e perché questo è l'intervallo soggetto al massimo interesse commerciale³⁴. Le operazioni di compounding, a parametri costanti per garantire la massima uniformità dei campioni, forniranno il granulato da stampare.

³² La determinazione di correlazioni tra tutti i coefficienti specifici ed un coefficiente di riferimento comporta, per proprietà transitiva, anche una correlazione tra ogni coppia di coefficienti specifici.

³³ Per finestra di espansione si intende l'intervallo di coefficienti di espansione di riferimento studiato.

³⁴ Coefficienti di espansione troppo elevati possono portare al collasso della struttura a cellule chiuse, coefficienti troppo bassi forniscono materiali eccessivamente compatti di minore interesse commerciale.

3.2.1) Analisi preliminari e stampaggio dei provini

I parametri di stampaggio utilizzati sono quelli standard aziendali per il materiale. Particolare attenzione è tuttavia riservata alla temperatura dello stampo ed al tempo di stampaggio³⁵: per la determinazione di questi due parametri il granulato è sottoposto rispettivamente ad analisi DSC (Fig.64) e reometrica (Fig.65 e Fig.66).

Come è possibile dedurre dall'osservazione della Figura 64, già intorno ai 170°C le due reazioni di reticolazione e degradazione dell'espandente iniziano ad avvenire in modo piuttosto sostenuto (picco cerchiato in verde). Il fatto che le due reazioni avvengano praticamente alla stessa temperatura è dovuto all'utilizzo di agenti acceleranti che abbassano la temperatura di degradazione dell'espandente fino a farla coincidere con la temperatura di reticolazione. Anche riservandosi un certo margine, la temperatura utilizzata per il materiale a livello industriale (183°C) sembra quindi idonea alla prova da effettuare.

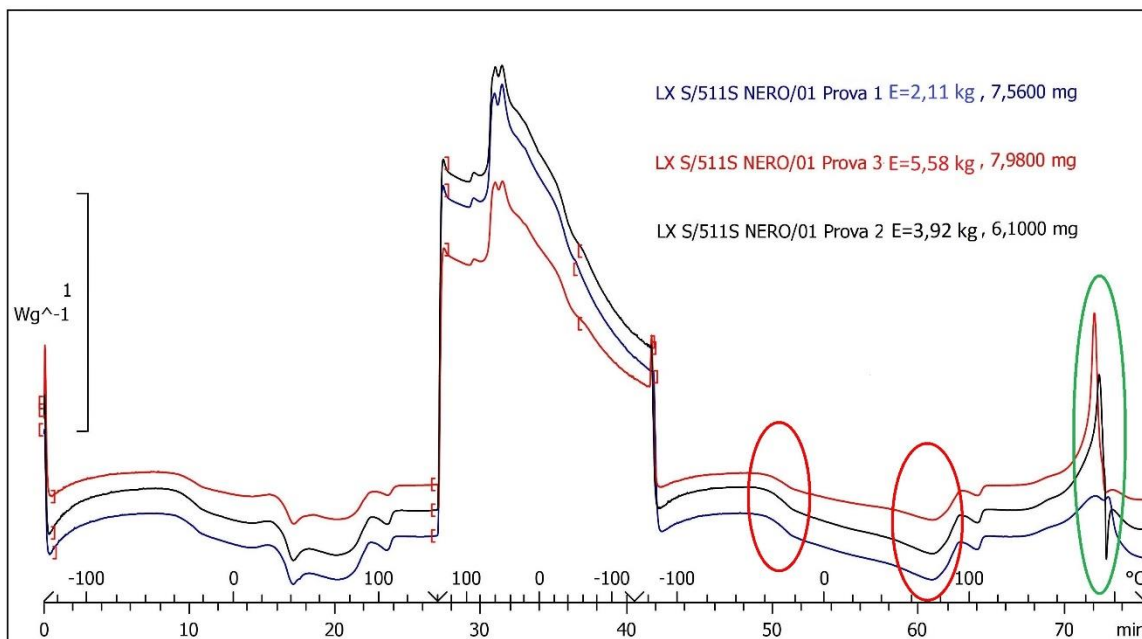


Fig.64: L'analisi DSC permette di osservare a che temperatura si avviano le reazioni di reticolazione-degradazione dell'espandente. Queste reazioni sono esotermiche ed il picco ad esse relativo dovrebbe essere negativo. In realtà il particolare strumento utilizzato fornisce il grafico invertito, quindi i picchi esotermici sono forniti come positivi e gli endotermici come negativi: il picco relativo alle due reazioni è cerchiato in verde nel grafico, mentre in rosso sono evidenziate la Tg e la Tm dell'EVA.

³⁵ Per tempo di stampaggio si intende il tempo di chiusura dello stampo, a partire dal termine della fase di iniezione fino all'apertura ed all'esplosione del provino.

Per una maggiore sicurezza, la prova DSC è comunque stata effettuata su tre mescole a diverso contenuto di espandente³⁶: la temperatura di stampaggio è risultata adeguata per tutte e tre le casistiche.

In rosso sono evidenziate la Tg e la Tm della matrice polimerica; il fatto che entrambe si localizzino sotto i 100°C permette di processare il materiale sia durante la fase di compounding, sia in fase di plastificazione nel processo di stampaggio a temperature non superiori ai 95°C.

Per quanto riguarda invece il tempo di stampaggio richiesto, questo è stato determinato tramite analisi reometrica effettuata alla temperatura di 183°C, in modo da simulare la situazione di stampaggio nella pressa. Le prove al reometro sono state eseguite su campioni a differente contenuto di espandente (E=1, 3, 6, 8kg), per tener conto di possibili criticità legate alla diversa composizione del materiale utilizzato.

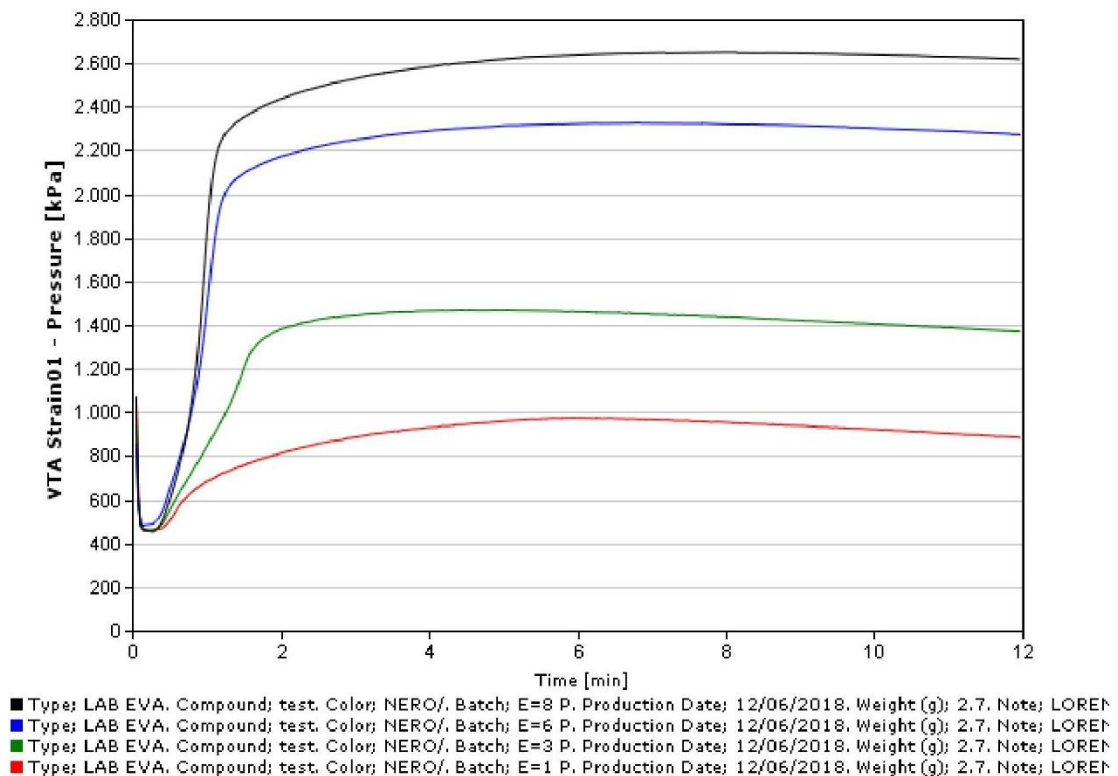


Fig.65: Misura al reometro della pressione sviluppata dal campione mantenuto a 183°C, in funzione del tempo di prova. La pressione che si sviluppa è dovuta alla degradazione dell'agente espandente. Il fatto che la pressione nel campione per tempi lunghi tenda a diminuire, invece di rimanere costante, è conseguenza di un problema di natura strumentale. Il portacampione in film plastico, una volta pressurizzato, inizia infatti gradualmente a cedere a livello strutturale ed a perdere del gas.

³⁶ Sempre espresso come kg di agente espandente da aggiungere a 250kg degli altri componenti del formulato.

La Figura 65, monitorando la pressione nel campione, permette la misura indiretta dell'avanzamento della reazione di degradazione dell'agente espandente. La caduta di pressione a tempi brevi è dovuta alla fusione del materiale; raggiunta la condizione di minimo, la pressione inizia a salire per lo sviluppo di gas fino ad un plateau che indica il completamento della degradazione dell'agente espandente. Dall'osservazione del grafico, intorno al sesto minuto si può assumere l'espandente sia ormai degradato in maniera quantitativa. Non si osservano criticità legate alla diversa quantità di espandente. La Figura 66 rappresenta invece lo sforzo esercitato dal reometro per mantenere una velocità di rotazione costante contro il campione in funzione del tempo di prova. La caduta iniziale, così come nella prova precedente, sarà dovuta alla fusione del campione. In questo caso però, l'aumento dello sforzo successivo al punto di minimo indica un graduale aumento della viscosità del fuso legato all'attivazione della reazione di reticolazione. Quando lo sforzo avrà raggiunto un plateau la reazione di reticolazione potrà considerarsi completata. Dall'osservazione del grafico questa condizione si verifica intorno al settimo minuto. Non esistono particolari criticità legate alla diversa formulazione del materiale, poiché in un tempo sufficientemente breve e costante tutte le prove vanno a plateau.

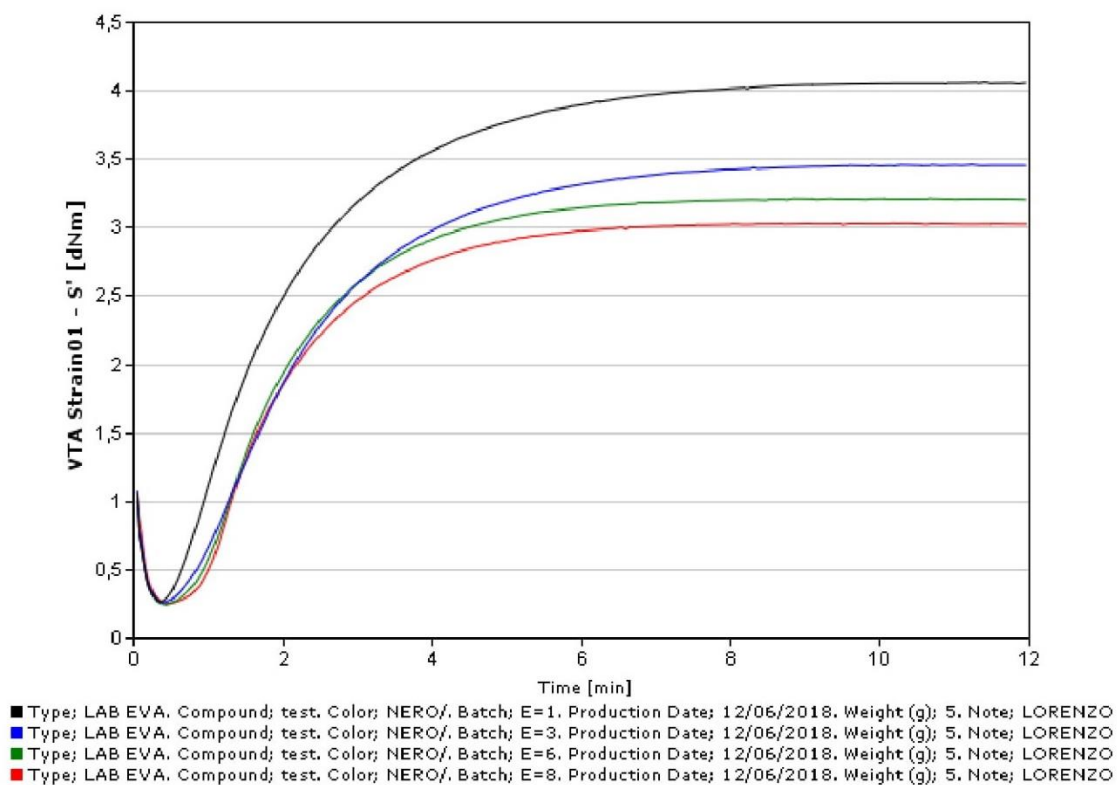


Fig.66: Misura dello sforzo esercitato dal reometro per il mantenimento della rotazione a velocità costante contro il campione mantenuto a 183°C in funzione del tempo di prova. L'aumento nello sforzo che il reometro rileva è dovuto all'aumento di viscosità del materiale a seguito della reticolazione.

Seppure dall'esame delle Figure 65 e 66 risulti che la reazione di degradazione dell'espandente sia più veloce della reazione di reticolazione, per entrambe le reazioni il tempo utilizzato a livello aziendale, pari a 450s (=7,5 minuti), sembra sufficiente per portare praticamente a completezza le due reazioni.

I provini saranno quindi stampati a partire dal granulato prodotto nella fase di compounding con i parametri standard aziendali. In particolare la temperatura dello stampo sarà di **183°C** ed il tempo di stampaggio di **450s**. Ogni stampata produce un provino Levirex ed un provino P1 in parallelo³⁷ (Fig.67). Particolare attenzione va prestata allo spruzzaggio manuale dell'agente distaccante effettuato prima della chiusura dello stampo, che deve essere il più omogeneo possibile.



Fig.67: Stampo adoperato per la produzione dei provini utilizzati per la prova. A sinistra ci sono le impronte dei provini P1, a destra quelle dei provini Levirex.

Durante lo stampaggio dei campioni si è osservato che i provini P1 ad alto espandente sono stati soggetti ad una forte trattenuta meccanica nella zona del tacco (zona dell'impronta di P1 in alto e più scavata in Figura 67). Il risultato tangibile di questo fenomeno è un netto solco da trattenuta³⁸. Questa è una prima conferma dell'esistenza dei coefficienti di soglia osservati nella prova 3.1, poiché è a queste trattenute che potrebbe essere associata la netta discontinuità nei grafici. Ulteriori informazioni saranno fornite dall'analisi dimensionale dei provini prodotti.

³⁷ In realtà un ciclo di stampaggio produce due provini Levirex e due provini P1. Il criterio di selezione tra i due provini per ognuna delle due coppie, è spiegato nella sezione sulle metodiche sperimentali.

³⁸ Il meccanismo preciso del fenomeno viene descritto nel capitolo 3.2.2.

3.2.2) Analisi dimensionale degli stampati

Le metodologie grafiche e matematiche per l'osservazione ed il tentativo di correlazione dei coefficienti di espansione sono analoghe a quelle utilizzate in 3.1 (Fig.57 e 58), vista l'efficacia dimostrata nella prova precedente. La tabulazione dei dati avviene sempre rispetto ad un coefficiente di espansione di riferimento, scelto in maniera arbitraria come il coefficiente di espansione sulla lunghezza totale AC di Levirex. Anche le grandezze misurate sono le stesse (dalla proiezione ortogonale delle impronte in Figura 56).

In Figura 68 è riportato il grafico che relaziona il coefficiente di riferimento rispetto alla quantità di espandente: si nota già una maggiore regolarità rispetto alla prova esplorativa.

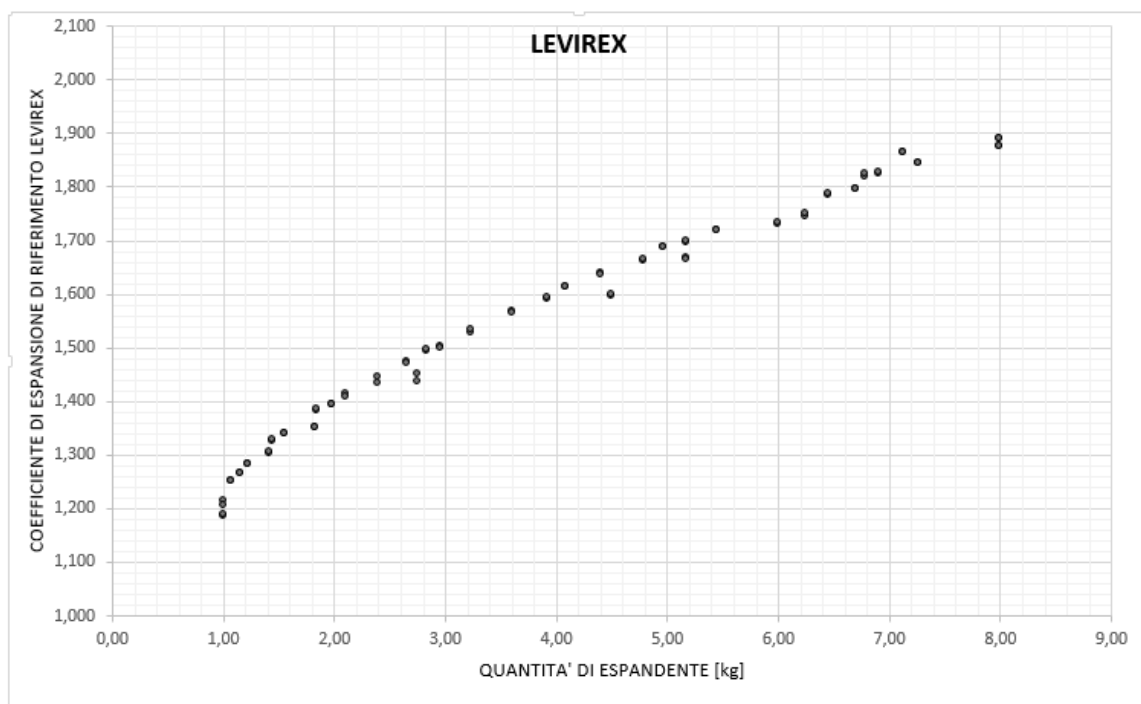
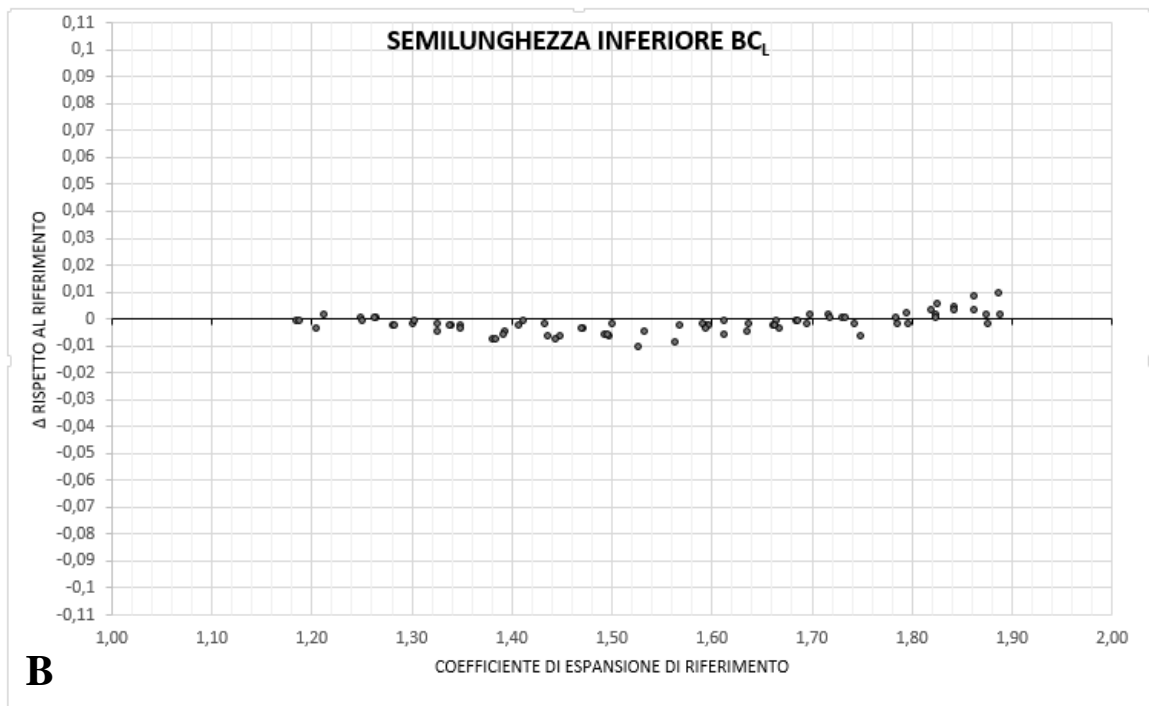
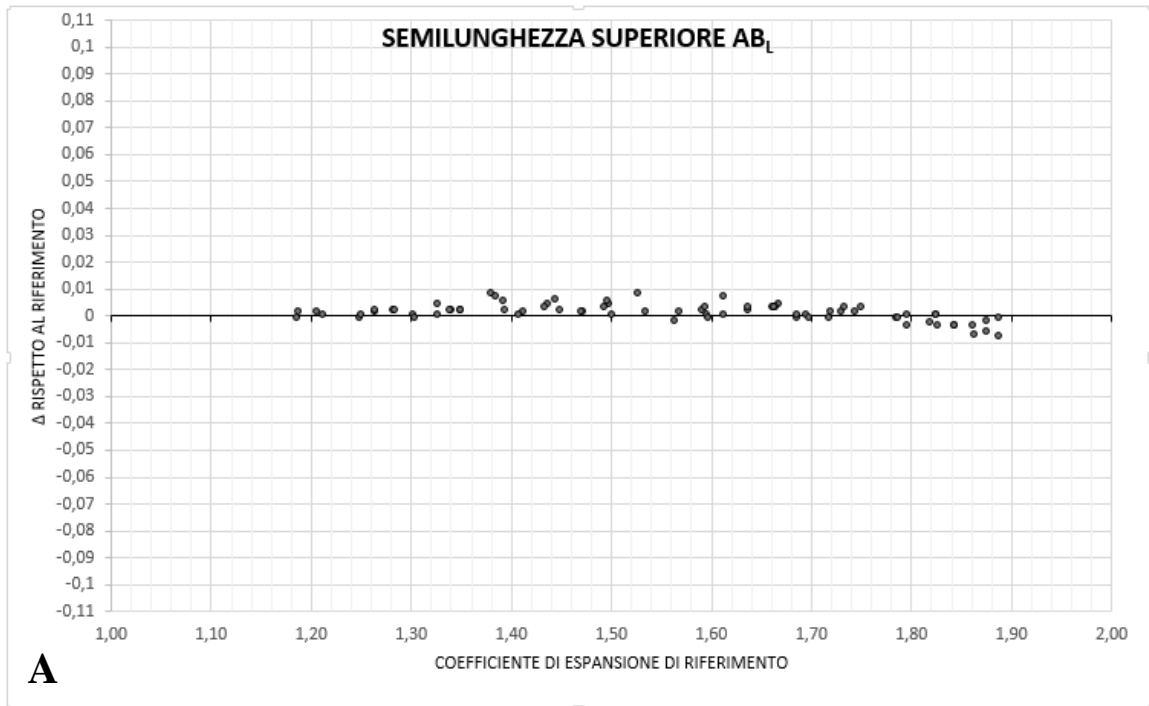
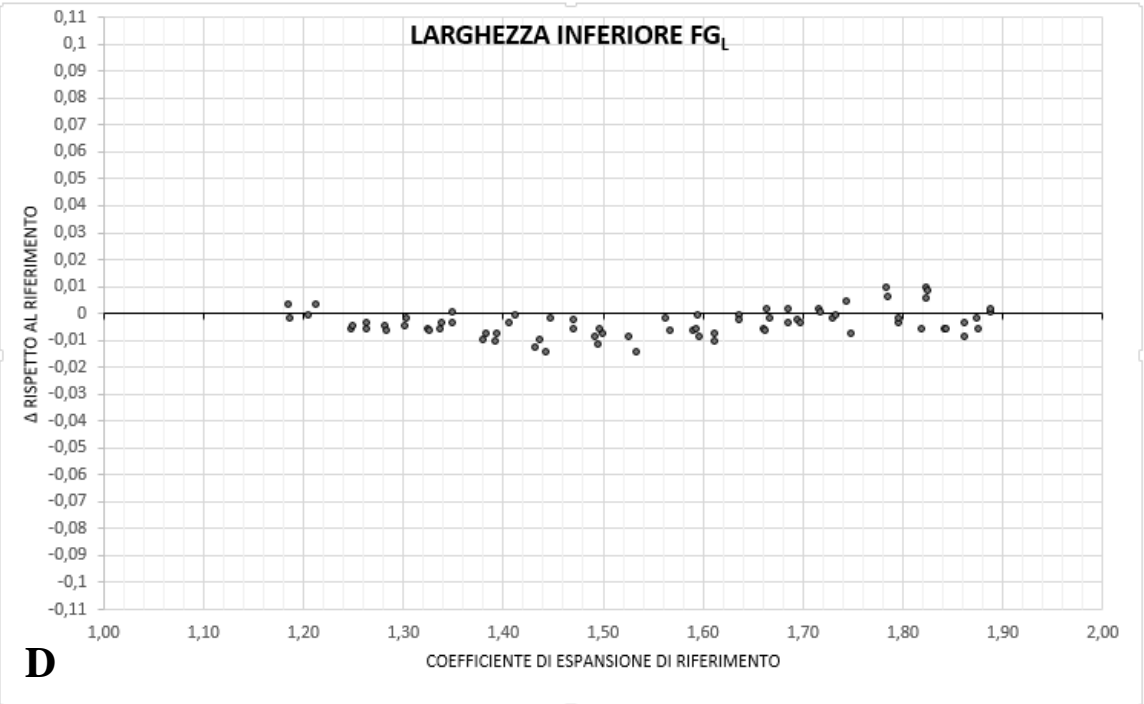
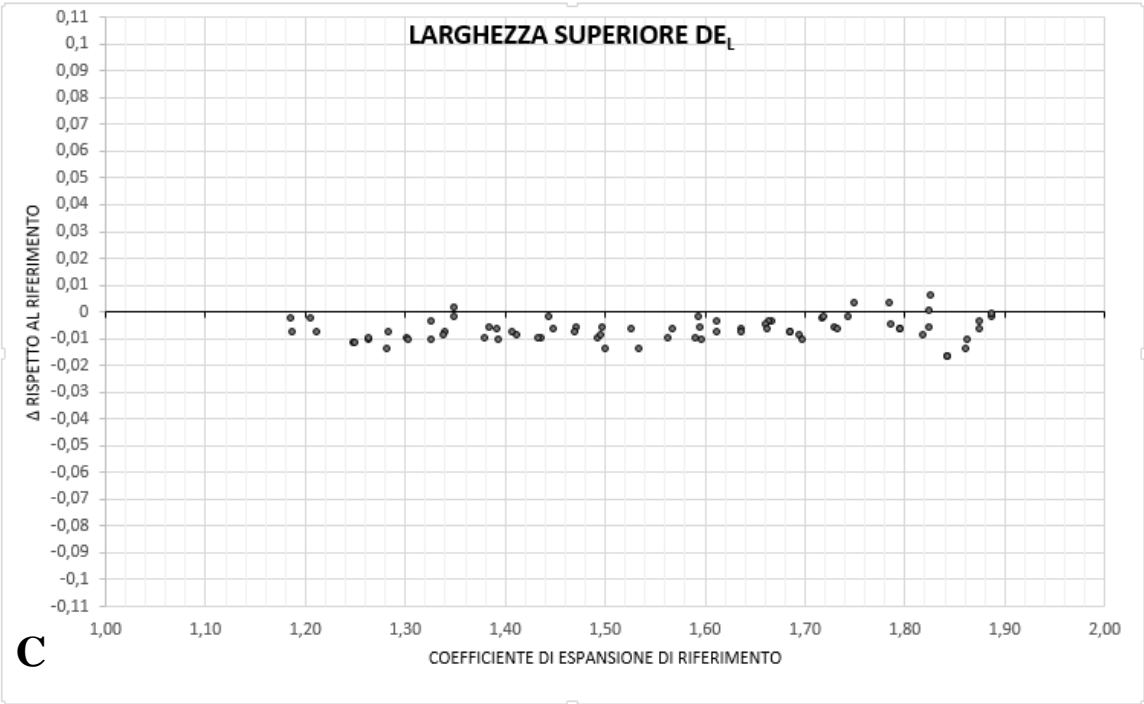


Fig.68: Grafico che correla la quantità di espandente nella miscela (kg aggiunti a 250kg di formulato) alla sua grandezza sostitutiva utilizzata nella prova, il coefficiente di espansione di riferimento.

Gli andamenti ottenuti successivamente, sia per il provino Levirex che per il provino P1, hanno mostrato un'elevata continuità del dato e dispersioni molto ridotte rispetto a quelli della prova esplorativa: questo risultato è naturalmente legato alla riduzione del numero di variabili associato alla diversa modalità di preparazione e natura dei provini. Suggestisce inoltre che la riduzione del numero di variabili è stato un passo necessario e che probabilmente esiste una certa dipendenza anche dalle variabili eliminate (materiale e parametri di stampaggio). Questo aspetto verrà approfondito nelle prove successive.

I principali andamenti osservati per il provino Levirex sono riportati nella Figura 69.





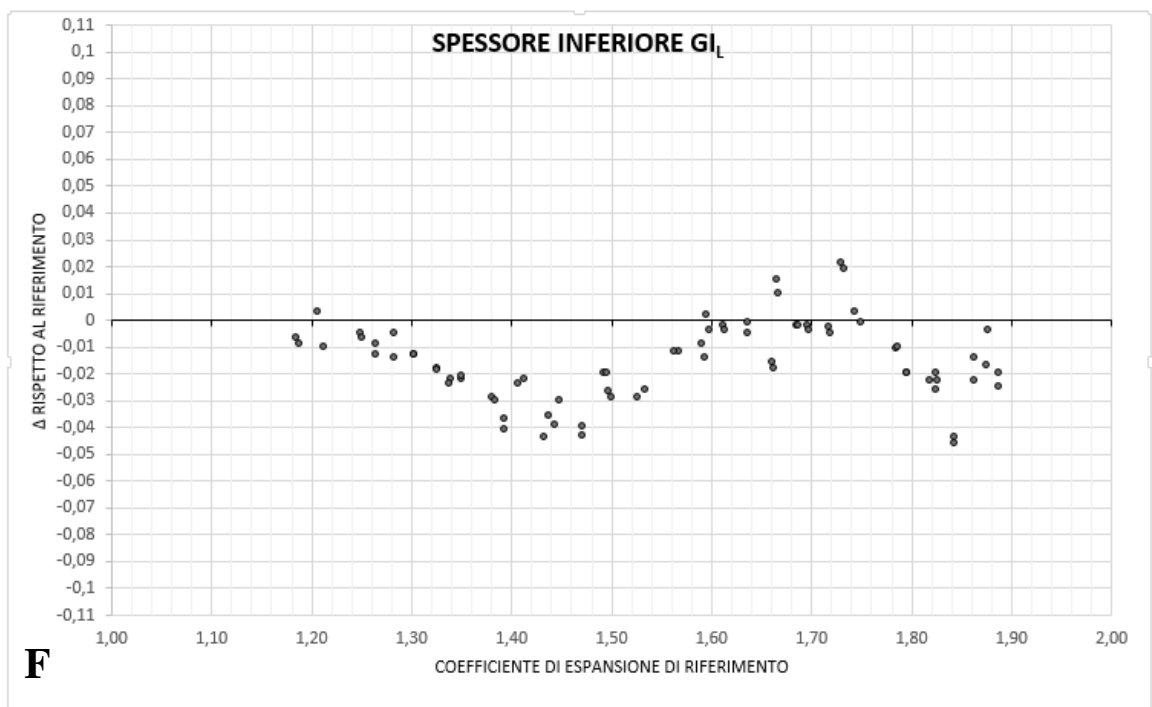
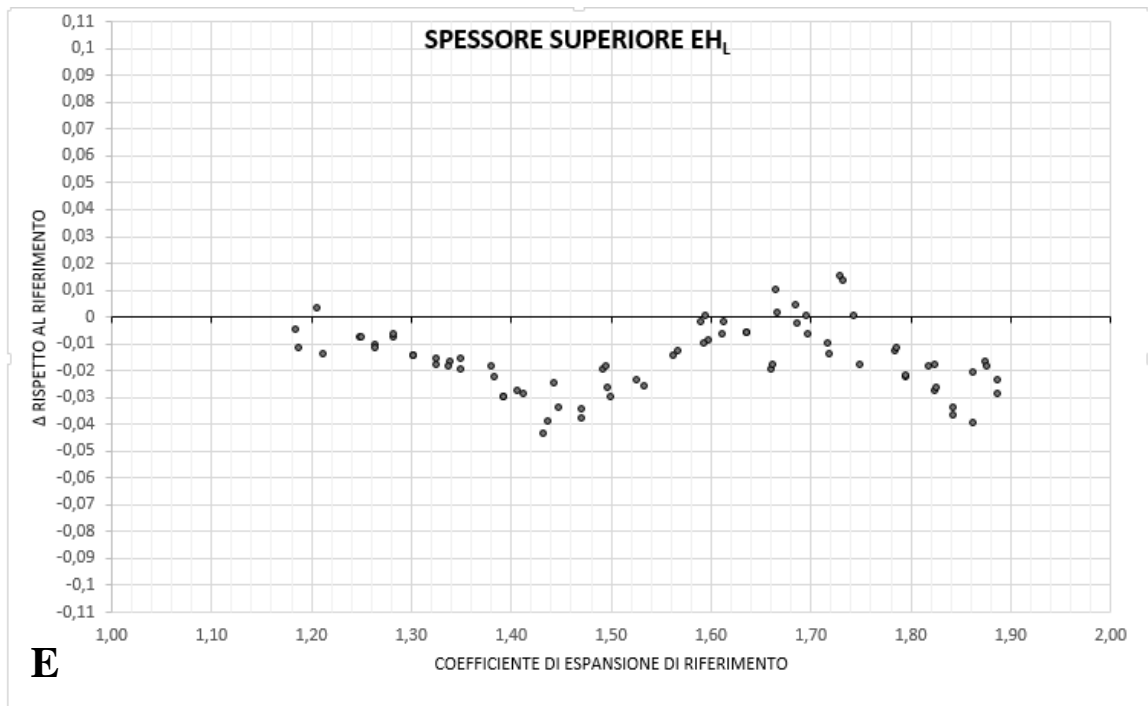


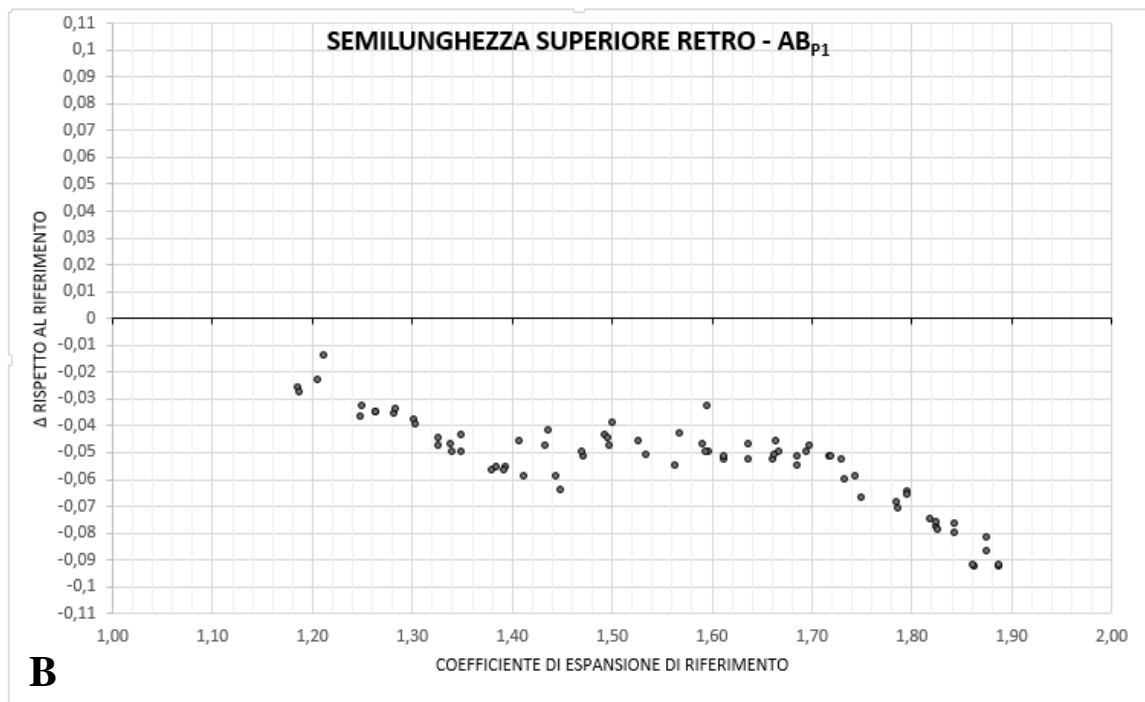
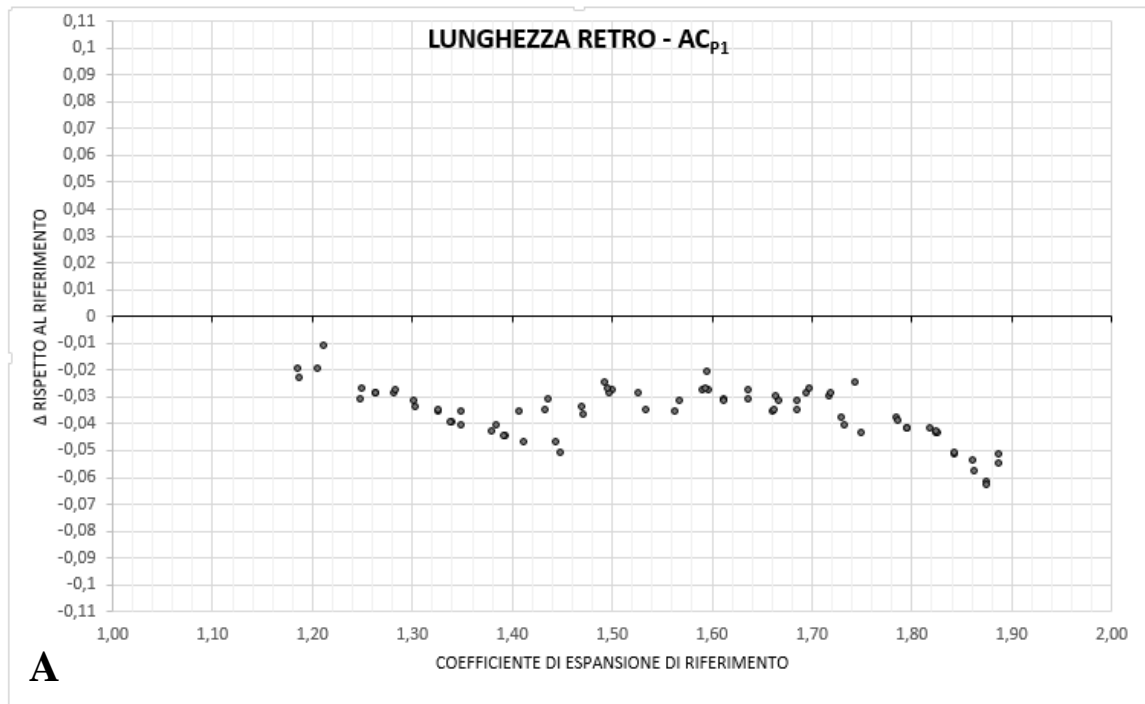
Fig.69: Δ di deformazione specifici delle singole dimensioni di Levirex, rispetto al coefficiente di espansione di riferimento.

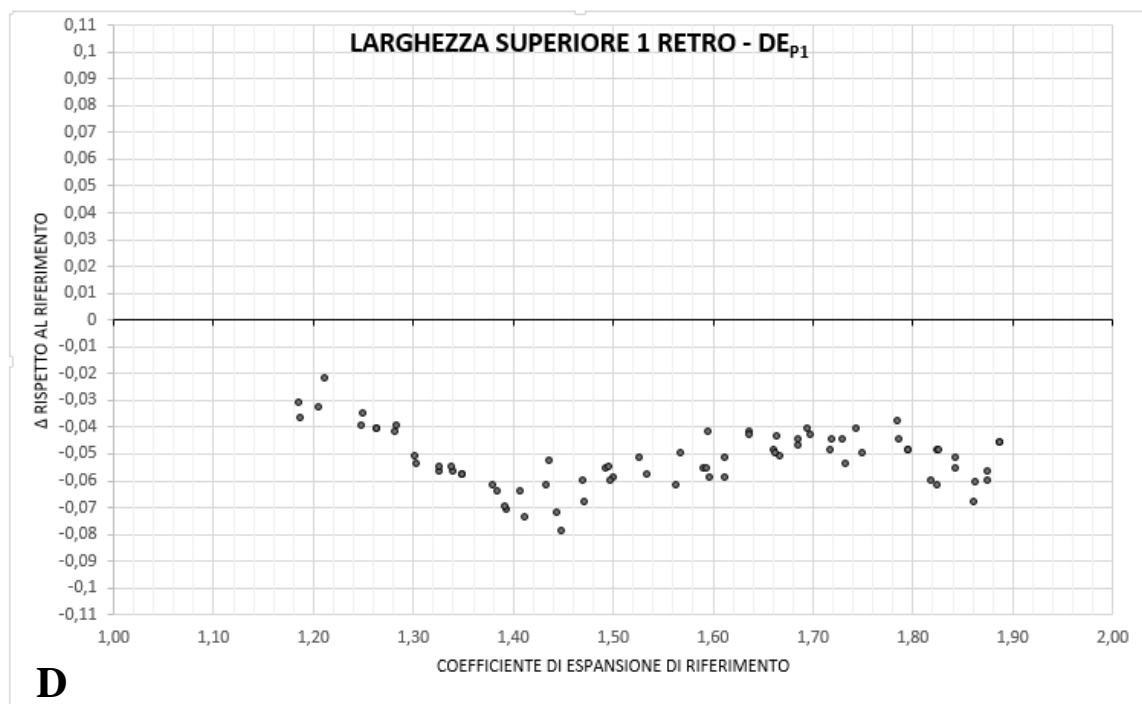
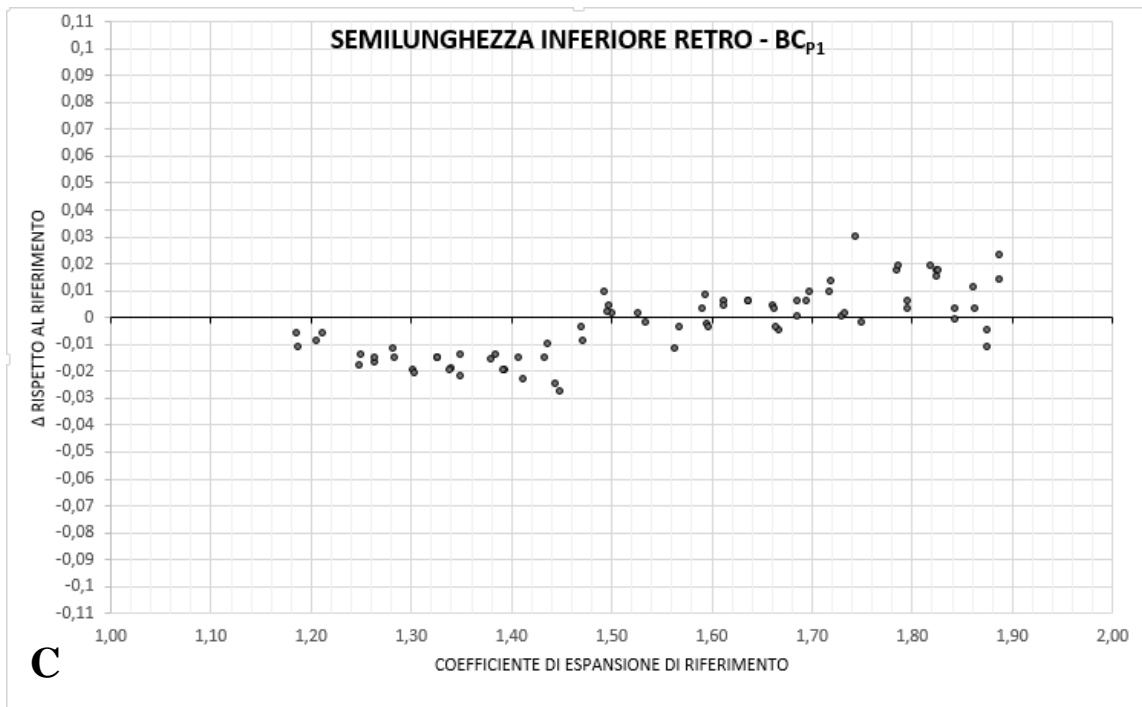
Si conferma, in accordo con la prova precedente, una buona omogeneità tra i coefficienti di espansione ed in particolare tra lunghezze e larghezze (Figura 69, Grafici A, B, C, D). L'aumento di risoluzione dei grafici evidenzia inoltre un leggero effetto dovuto forse alla presenza della luce di iniezione, che comporta un piccolo aumento dell'espansione nelle grandezze della zona superiore rispetto a quelle della zona inferiore (Figura 69, confronto delle coppie di Grafici A e B per le lunghezze, poi C e D per le larghezze). L'espansione di Levirex sullo spessore sembra invece avere un andamento piuttosto caratteristico (Figura 69, Grafici E e F), che ricorda una sinusoidale. Pur non mostrando variazioni eccessive, il coefficiente di espansione del campione in questa dimensione si riduce fino a 0,04 rispetto a quello sulla lunghezza, quando il coefficiente di riferimento è di 1,40. Questo particolare comportamento, che sembra agire nella stragrande maggioranza dei casi in negativo sull'espansione lungo lo spessore, potrebbe essere associato a criticità di processo inevitabili legate alla velocità di apertura finita dello stampo. Durante la fase di esplosione, solo uno stampo ideale con velocità di apertura infinita³⁹ garantirebbe la completa assenza di vincoli per l'espansione omogenea del materiale. Dato che uno stampo del genere non può essere realizzato nella pratica, lo stampo imporrà un vincolo, almeno nella prima fase di esplosione, all'espansione nella direzione parallela a quella di apertura della pressa: come osservabile in Figura 67 quella direzione è proprio lo spessore. Comunque, per coefficienti di riferimento superiori a 1,40 il provino tende a recuperare questa mancanza, probabilmente a causa dell'aumento della forza esplosiva associata all'aumento di espandente. Un'ultima osservazione è che i grafici relativi al provino Levirex non hanno alcun valore critico di soglia o discontinuità: il forte invito all'uscita dallo stampo fa il suo lavoro e anche durante lo stampaggio non si sono evidenziate trattenute meccaniche all'interno dell'impronta. **Gli andamenti molto regolari ed omogenei ottenuti per Levirex confermano quindi la sua identificazione con la “espansione più libera possibile” e la scelta del suo coefficiente di espansione come coefficiente di riferimento.** Gli andamenti nella serie di grafici in Figura 69 permettono quindi una correlazione di tipo quantitativo (omogeneità)⁴⁰.

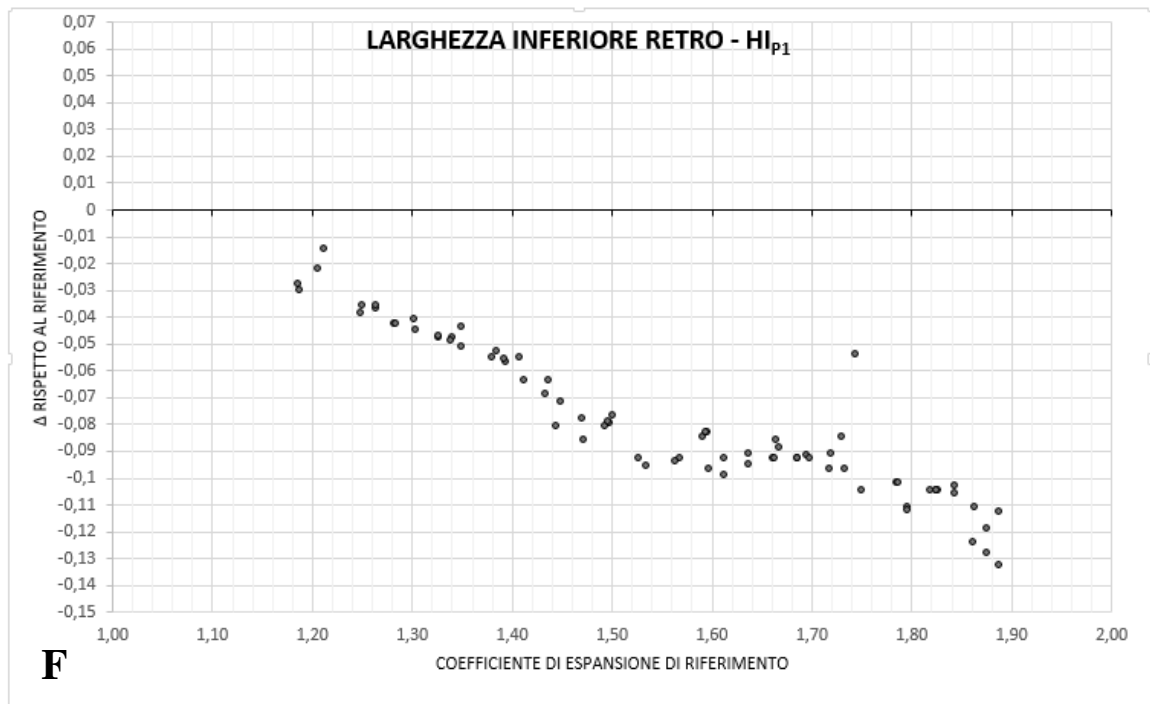
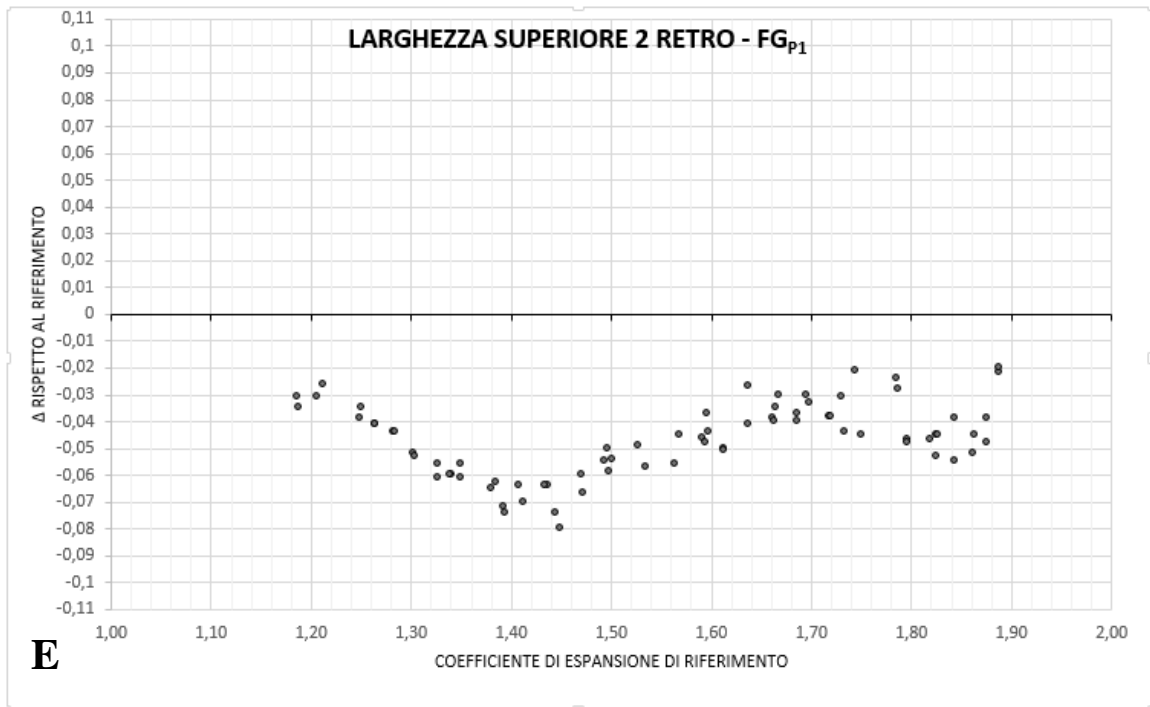
³⁹ Più che infinita basterebbe fosse più veloce della propagazione del fronte d'esplosione del materiale.

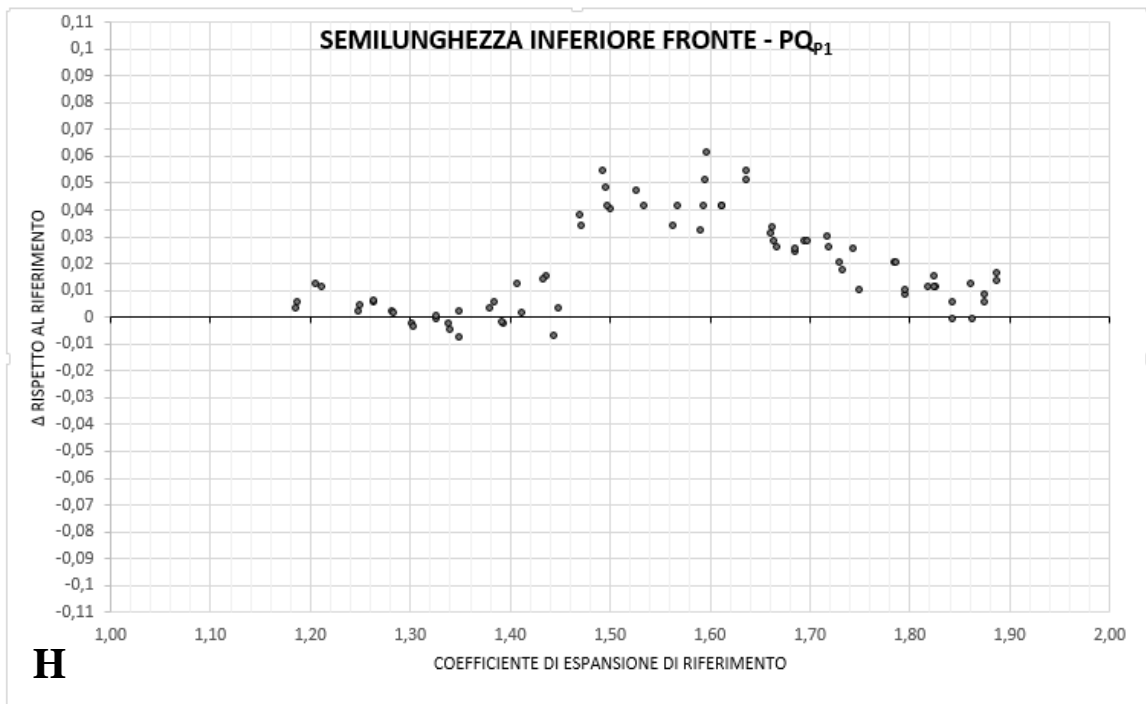
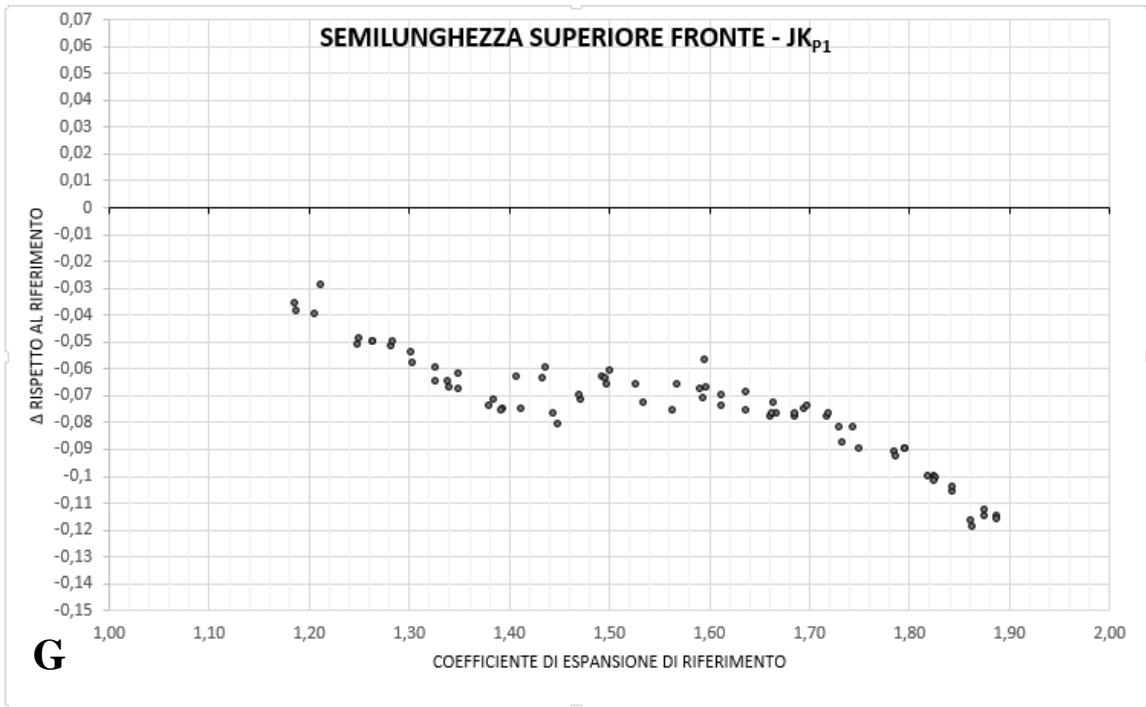
⁴⁰ Le variazioni osservate nei coefficienti di espansione sono minime ed inferiori alla tolleranza aziendale. Solo lo spessore intorno al coefficiente di riferimento 1,40 da qualche differenza, ma dai grafici si può ricavare un correttivo del caso per l'impronta.

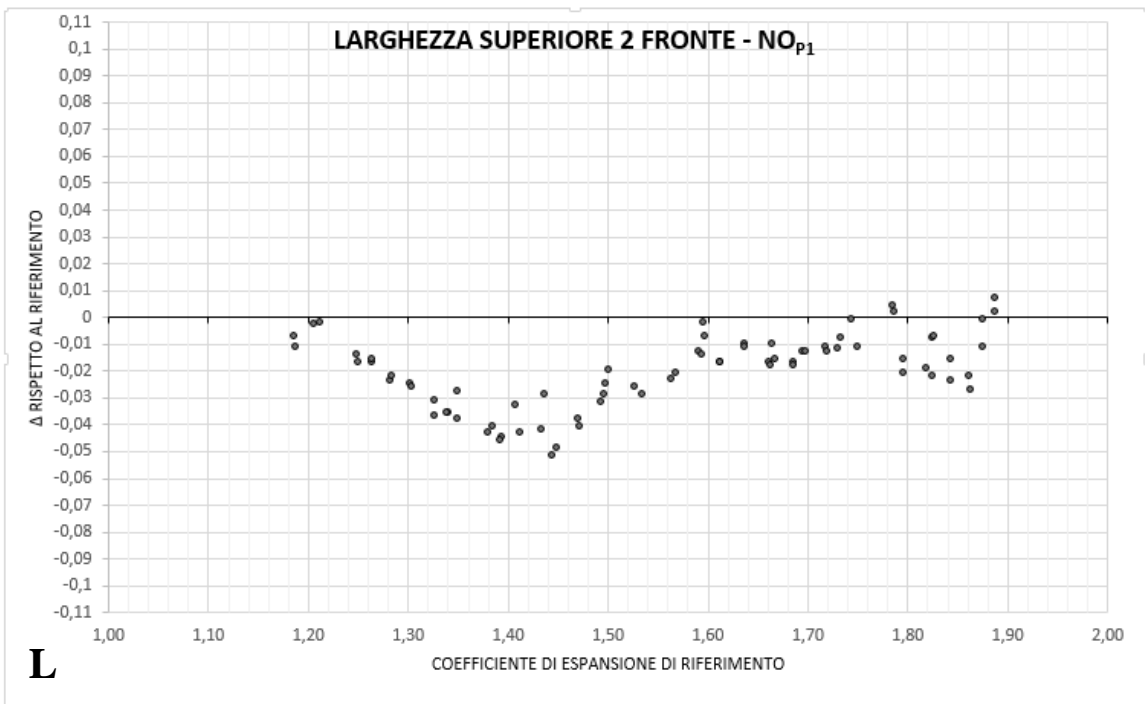
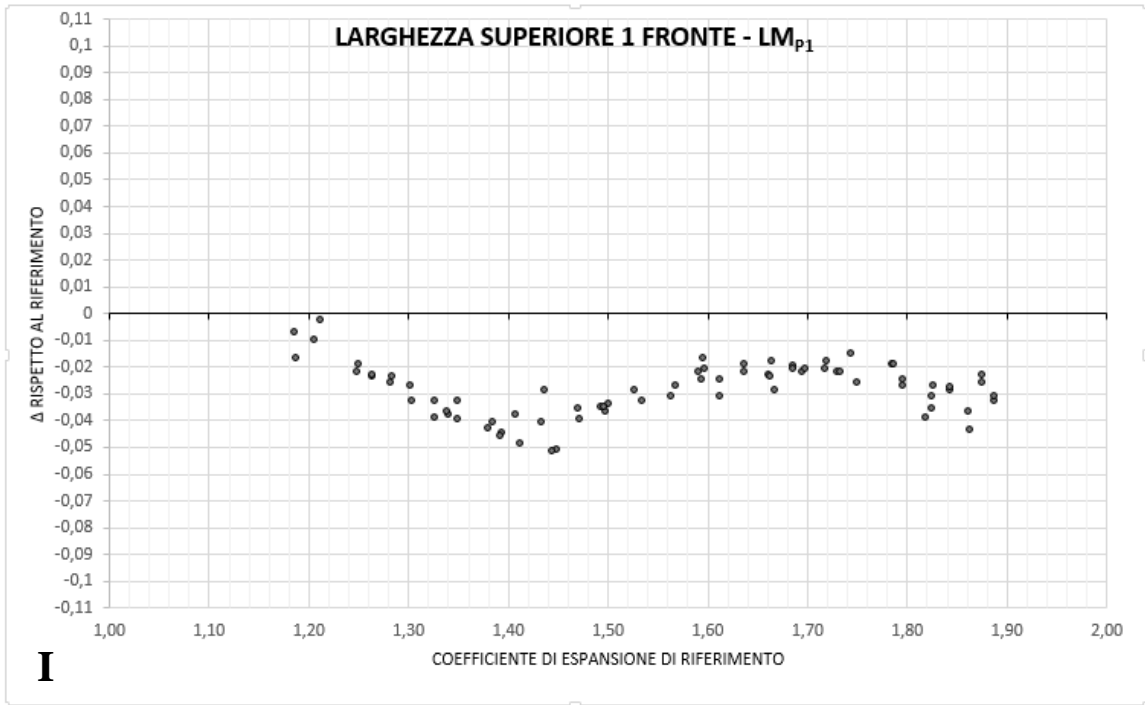
Per quanto riguarda i provini P1, tutti i risultati sono riportati invece nella Figura 70. Rispetto alla prova esplorativa 3.1, si è evidenziata un'estrema regolarizzazione degli andamenti osservati: questi risultano infatti spesso continui e poco dispersi.

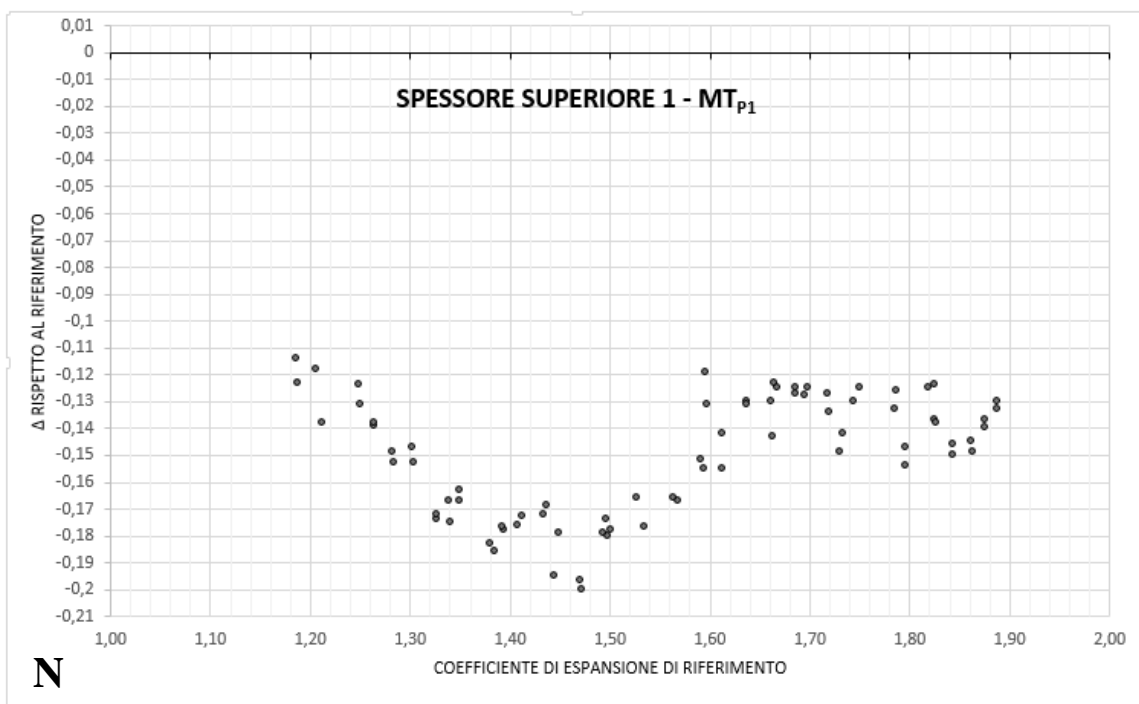
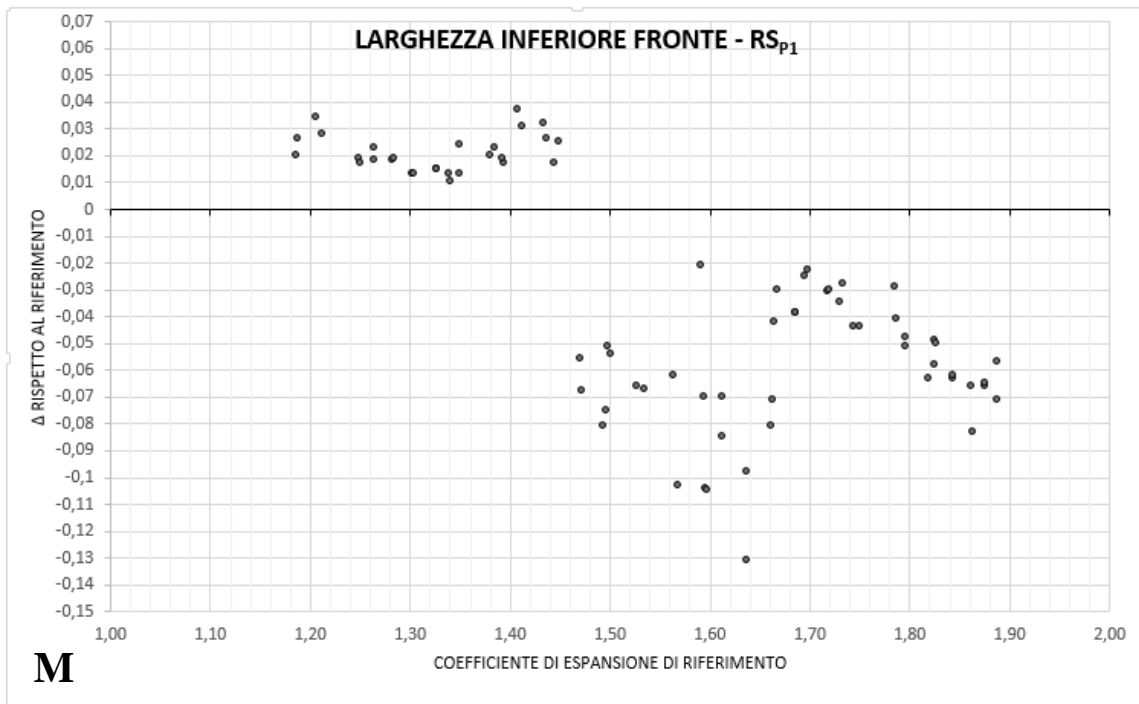












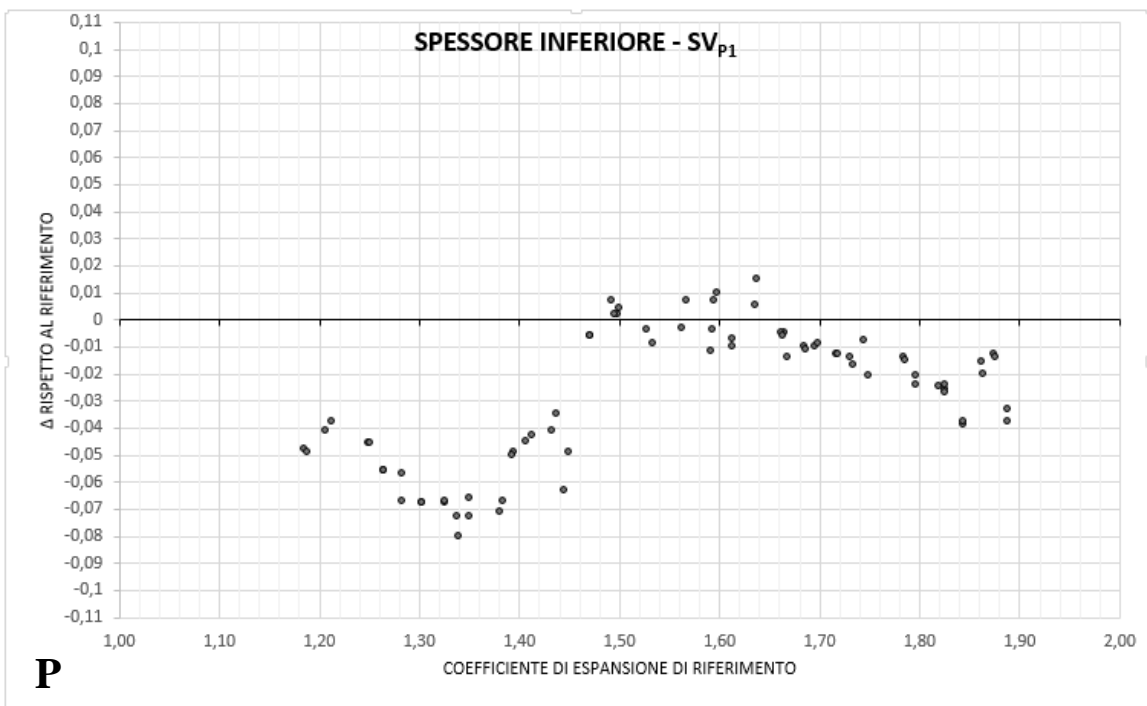
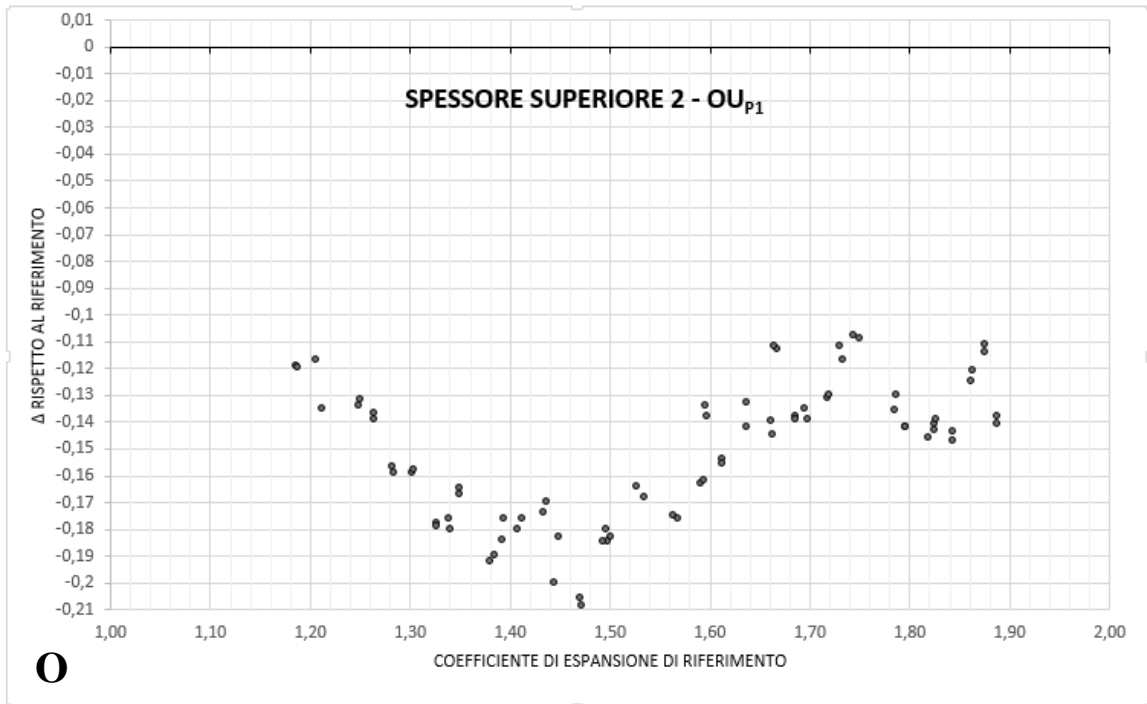


Fig.70: Δ di deformazione specifici delle singole dimensioni di P1, rispetto al coefficiente di espansione di riferimento.

Dai grafici in Figura 70 si possono trarre numerose conclusioni:

- a) In generale gli andamenti specifici per le singole dimensioni di P1 osservati nella prova esplorativa a livello qualitativo vengono confermati ed affinati. In particolare, **i coefficienti associati a grandezze della zona inferiore del provino, il tacco più spesso, (Figura 70, Graf. C, H, M e P) risultano sempre maggiori dei coefficienti associati alla zona di pianta (Figura 70, Graf. B, D, E, G, I, L, N e O).** Uno dei possibili confronti è riportato nel grafico sottostante (Fig.71):

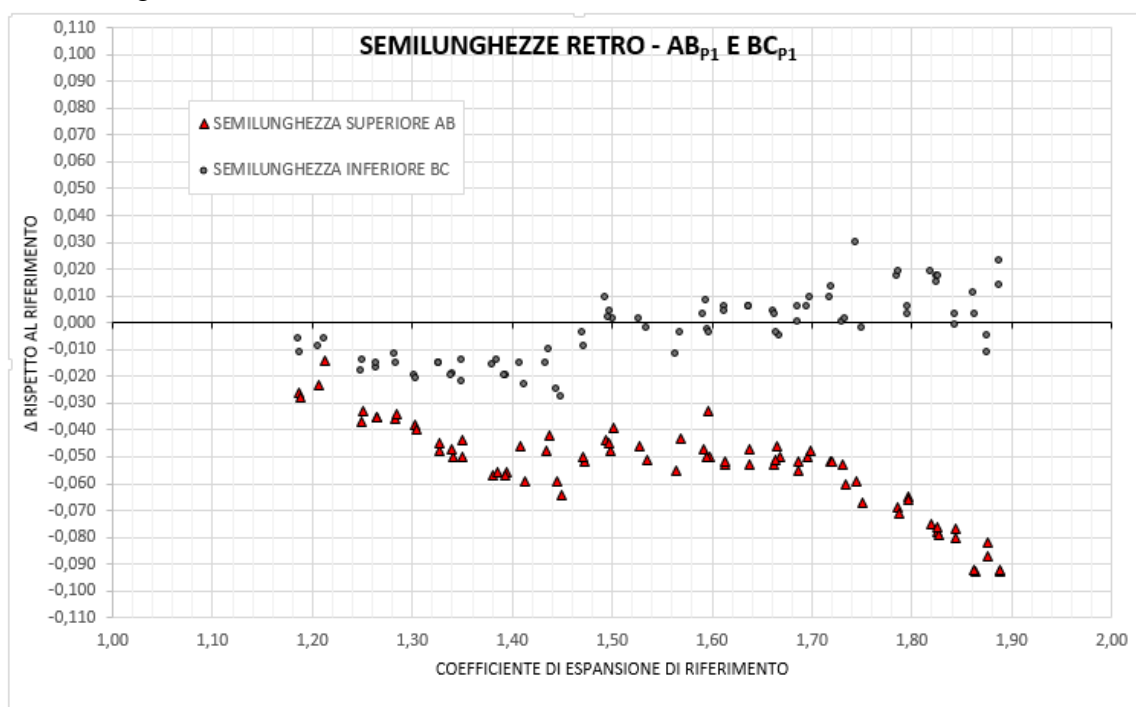


Fig.71: Esempio di come i coefficienti associati alla parte inferiore del provino (tacco, punti neri) risultino sempre superiori a quelli della zona superiore (pianta, triangoli rossi).

Questo comportamento potrebbe essere causato dal maggior spessore del provino in quella zona; ulteriori conferme a questo riguardo si avranno successivamente. Caso particolare è quello della larghezza inferiore sul retro di P1 (Figura 70, Graf. F), poiché in questo caso la presenza degli alleggerimenti porta ad una notevole riduzione dell'espansione su quella dimensione⁴¹.

⁴¹ Questo comportamento potrebbe essere dovuto al fatto che gli alleggerimenti permettono al materiale di espandere non solo verso l'esterno, ma anche verso l'interno del manufatto, sfogando così parte della forza esplosiva. Un metodo rapido per verificarlo sarebbe misurare anche il coefficiente di espansione associato ai contorni dell'alleggerimento sul retro di P1, che in un caso del genere dovrebbe risultare minore rispetto a quello delle altre dimensioni del provino.

Come nella prova esplorativa, **la massima criticità si ha nel caso dell'espansione sullo spessore della zona sottile** (Figura 70, Graf. N e O), con Δ di espansione che raggiungono anche valori di -0,20 su 1,40 di coefficiente di riferimento. Nel grafico sottostante un confronto tra l'espansione dello spessore sul tacco (Figura 70, Graf. P) e sulla pianta (Fig.72).

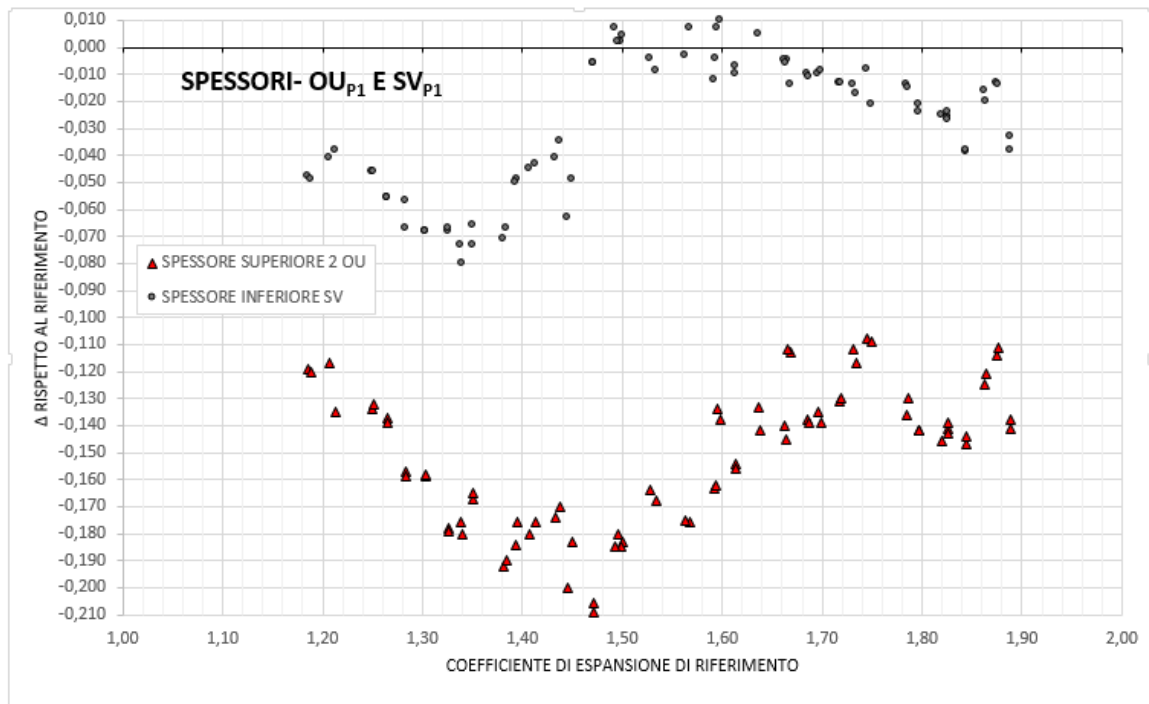


Fig.72: Drammatica riduzione dei coefficienti di espansione associati allo spessore nella zona superiore (pianta, triangoli rossi) rispetto allo spessore della zona inferiore (tacco, punti neri).

È naturale che un provino con dei coefficienti di espansione così differenti nelle varie dimensioni risulterà quindi sproporzionato rispetto all'impronta.

- b) Esistono tuttavia numerose dimensioni di P1 che esibiscono andamenti dei coefficienti di espansione specifici molto simili. Tra queste, le coppie di larghezze e spessori associate alla zona di pianta (Figura 70, si osservino rispettivamente le coppie di Grafici D e E, I e L, N e O) mostrano andamenti praticamente sovrapponibili. Questo comportamento è indice di un'espansione a coefficiente costante, seppur variabile rispetto alla direzione di espansione considerata, per ampie sezioni a spessore costante del provino (Figura 73, Figura 74 e Figura 75). **Lo spessore si dimostra un parametro critico il cui effetto sulle altre dimensioni del provino andrà indagato nelle successive prove.**

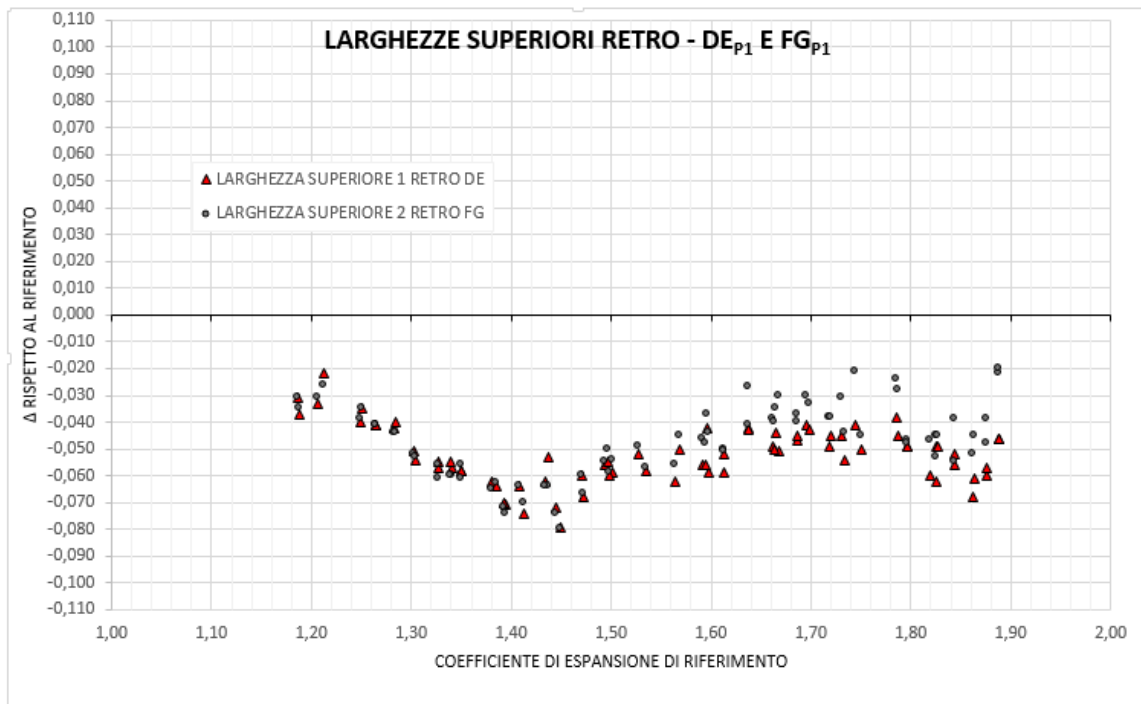


Fig.73: Confronto tra gli andamenti ottenuti per i Δ di espansione specifici sulle due larghezze del retro della pianta di P1. Gli andamenti sono sovrapponibili e questo è probabilmente riconducibile al fatto che le due dimensioni, associate alla stessa direzione di espansione, si trovano in una regione del provino con lo stesso spessore.

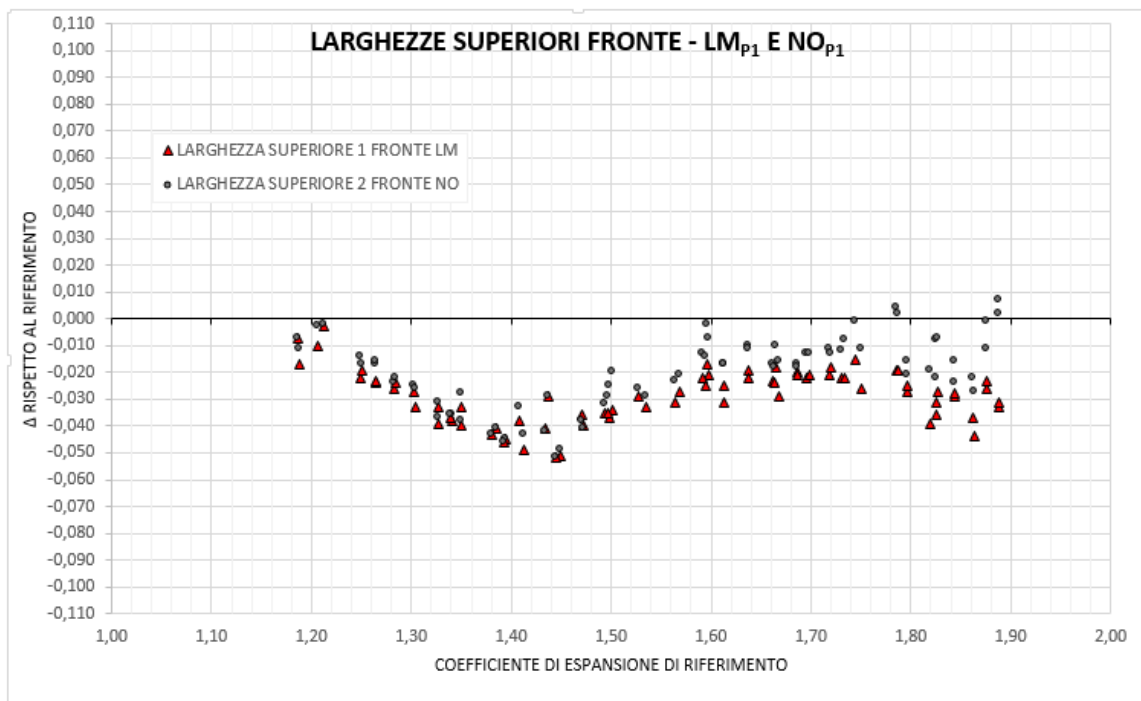


Fig.73: Confronto tra gli andamenti ottenuti per i Δ di espansione specifici sulle due larghezze del fronte della pianta di P1. Gli andamenti sono sovrapponibili e questo è probabilmente riconducibile al fatto che le due dimensioni, associate alla stessa direzione di espansione, si trovano in una regione del provino con lo stesso spessore.

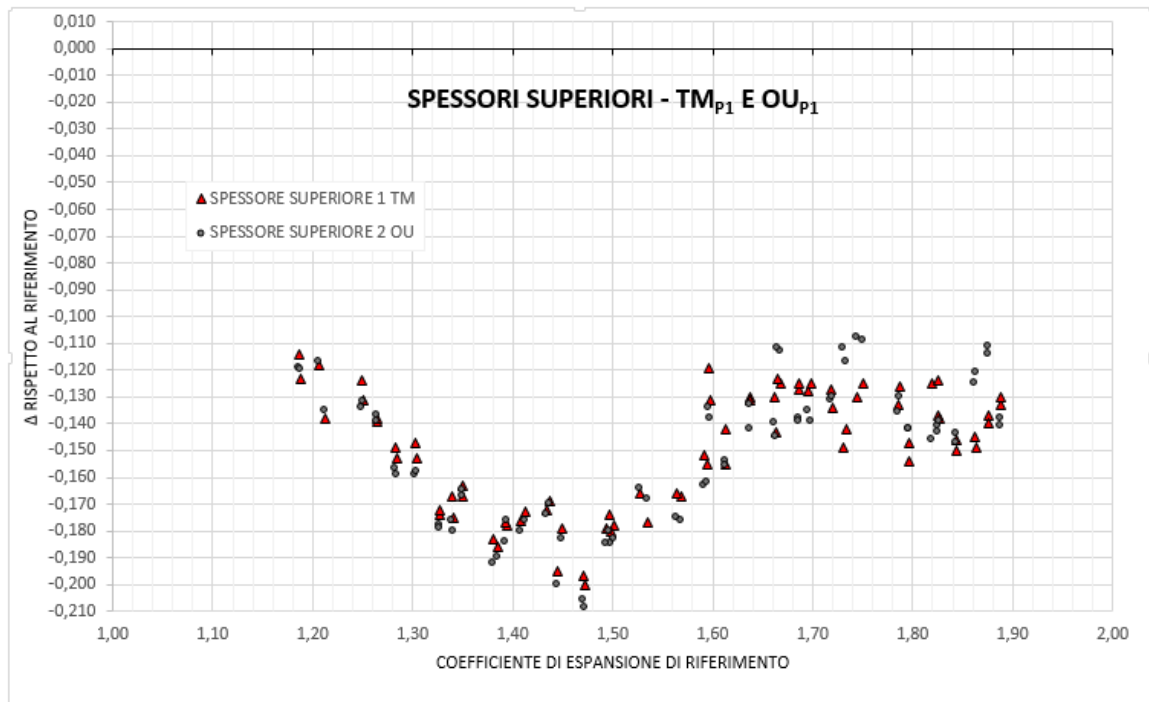


Fig.73: Confronto tra gli andamenti ottenuti per i Δ di espansione specifici sui due spessori della pianta di P1. Gli andamenti sono sovrapponibili e questo è probabilmente riconducibile al fatto che le due dimensioni, associate alla stessa direzione di espansione, si trovano in una regione del provino con lo stesso spessore.

- c) **L'esistenza del valore critico di soglia, già localizzato a coefficiente di riferimento=1,43 durante la prova esplorativa, è stato confermato dall'osservazione, durante lo stampaggio, di forti trattenute meccaniche localizzate sul tacco per alcuni provini. Il meccanismo di esplosione in queste condizioni è descritto in Figura 74.**

Anche l'analisi dimensionale conferma l'esistenza di questo coefficiente di riferimento critico, relativo alla trattenuta del materiale sul tacco e associato, in particolare, all'espansione della larghezza inferiore fronte RS (Figura 70, Graf. M). L'influenza di questa trattenuta è però molto evidente anche sulle altre grandezze relative a quella zona del provino: la semilunghezza inferiore fronte PQ (Figura 70, Graf. H) e lo spessore inferiore SV (Figura 70, Graf. P). Mentre però il coefficiente di espansione della larghezza RS, dimensione che causa la trattenuta meccanica, ne risente in negativo, i coefficienti associati a PQ e SV ne risentono in positivo. La forza esplosiva che non può sfogare nella dimensione

della larghezza, viene sfogata invece sulle dimensioni dello spessore e della lunghezza della parte frontale della zona di tacco (Fig.75).

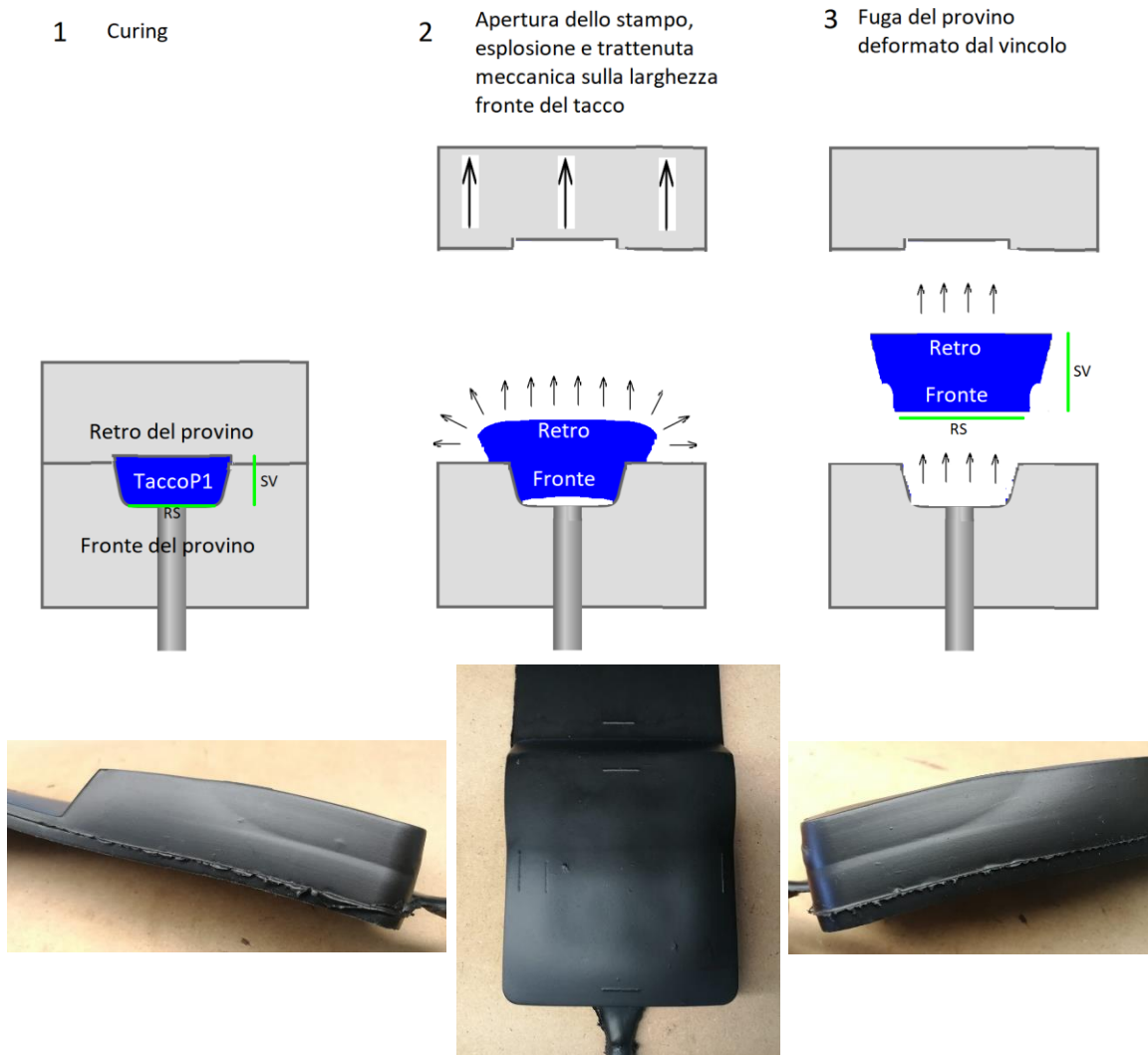


Fig.74: Meccanismo dettagliato del comportamento allo stampaggio di provini P1 con coefficiente di espansione di riferimento superiore al valore critico di soglia associato alla larghezza frontale RS del tacco (1,43), soggetti quindi a trattenuta meccanica. Nell'istante 1 il provino si trova vincolato, in una condizione di pressurizzazione, all'interno dello stampo. Se anche la reticolazione, oltre la degradazione dell'espandente, è giunta a completezza, il provino ha già la sua forma definitiva in questo istante: si trova semplicemente in uno stato di compressione meccanica da parte dello stampo. Nell'istante 2 si ha l'apertura della pressa: il provino esplose, ma il tacco, vista l'eccessiva profondità dell'impronta, rimane incastrato sulla dimensione della larghezza del fronte, RS. Qualche momento dopo, nell'istante 3, il provino salta fuori (o viene liberato) dal vincolo. Il provino recupera in maniera elastica gran parte della deformazione a caldo causata dalla trattenuta meccanica, ma rimangono comunque delle modifiche (solchi da trattenuta, nelle foto in basso in figura) che ne alterano irreversibilmente la forma. Il meccanismo per la trattenuta associata alla semilunghezza frontale PQ del tacco dovrebbe essere lo stesso, ma il coefficiente critico di soglia è intorno a 1,66 e, vista la presenza di un certo angolo di sforno su questo lato, la trattenuta ha un'entità molto minore.

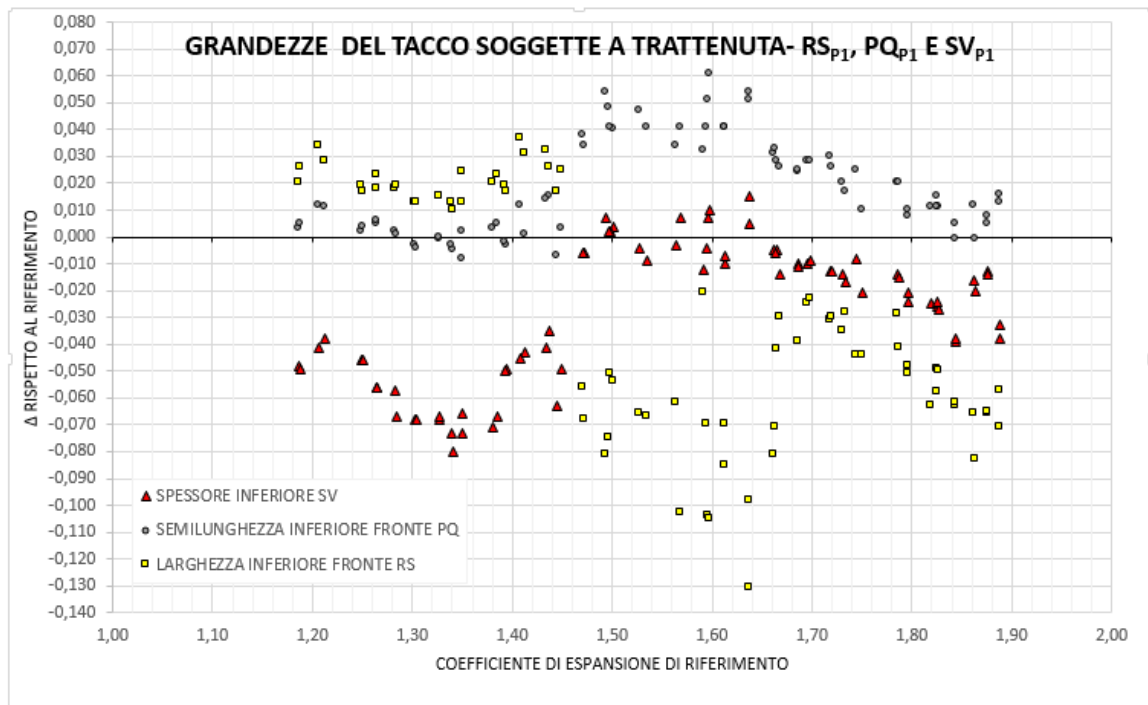


Fig.75: Grafico che mette a confronto gli andamenti dei Δ di espansione per le varie grandezze del tacco che risentono maggiormente della trattenuta meccanica con coefficiente di riferimento di soglia di 1,43. Si noti come l'attivazione della trattenuta comporti una caduta improvvisa del coefficiente relativo alla larghezza RS (quadrati gialli), mentre i coefficienti relativi alla semilunghezza PQ (punti neri) e allo spessore SV (triangoli rossi) crescono di conseguenza, come per conservare il volume totale. A coefficiente di riferimento 1,66 si nota anche quella che potrebbe essere una trattenuta meno intensa sulla semilunghezza PQ.

Dal Grafico in Figura 75 si nota inoltre come il massimo effetto della trattenuta meccanica sulla larghezza RS non si abbia immediatamente per 1,43, ma gradualmente la deformazione si va intensificando fino a coefficienti di riferimento di 1,60, dove il Δ raggiunge un minimo. Superato questo valore, l'effetto della trattenuta sulla larghezza va via via diminuendo. Un comportamento del genere potrebbe essere imputato al fatto che, oltre un coefficiente di riferimento di 1,60, il potere esplosivo del provino diventa talmente prorompente da liberare immediatamente il tacco dal vincolo dell'impronta, di cui comunque risente seppur in maniera minore. L'evidenza sperimentale sembra confermare questa supposizione: mentre i provini altamente espansi, pur presentando i solchi della trattenuta, sfuggono autonomamente al vincolo, alcuni provini P1 con coefficiente di riferimento intorno a 1,60 hanno dovuto subire un'estrazione manuale poiché il tacco resta letteralmente bloccato

nello stampo. Un'altra osservazione interessante riguarda l'improvviso aumento di dispersione che si può notare sempre dalla Figura 75, quando la larghezza RS passa dal regime di esplosione classico a quello con trattenuta meccanica. L'aumento di dispersione parrebbe infatti indicare che l'intensità della deformazione portata dal vincolo dell'impronta sia molto variabile a seconda del singolo caso: molto probabilmente numerose variabili aleatorie entrano in gioco nella determinazione di questo regime, prima fra tutte la corretta distribuzione dell'agente distaccante.

- d) Come si sarà notato, la quasi totalità della serie di grafici relativa a P1 in Figura 70 mostra, più o meno distintamente, un comportamento simile: fino ad un certo coefficiente di riferimento, intorno a 1,40, la relazione che lega il Δ di espansione specifico (e di conseguenza il coefficiente specifico) al coefficiente di riferimento sembra mostrare un andamento lineare. Successivamente a questo coefficiente, dopo un breve intervallo di coesistenza dei due regimi, emerge una correlazione di tipo non lineare (Fig.76).

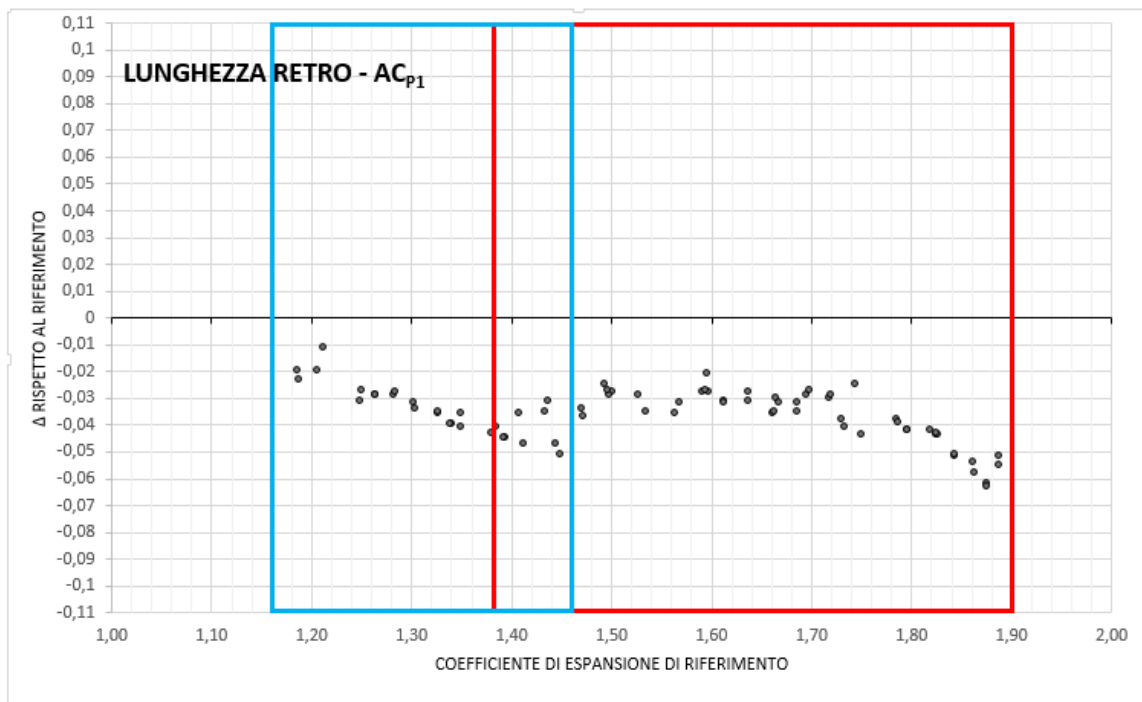


Fig.76: Esempio di grafico relativo ad una dimensione P1 (da Figura 70). Si può notare come si passi da un regime lineare (rettangolo blu) ad un regime non lineare (rettangolo rosso). Il passaggio è graduale ed esiste una zona di coesistenza dei due regimi (provini con lo stesso coefficiente di riferimento possono comportarsi allo stampaggio in maniera nettamente diversa in questa regione intermedia).

Il passaggio da un regime matematico all'altro potrebbe essere associato all'attivazione della trattenuta sul tacco del provino: questa comporta infatti un'alterazione nelle modalità di esplosione e fuoriuscita dello stampato che potrebbero avere conseguenze sui coefficienti associati a tutte le dimensioni di P1, e non solo a quelle relative al tacco. Effettivamente l'evidenza sperimentale sembra confermare questa supposizione. Il passaggio dal regime lineare al regime alternativo è infatti accompagnato dalla comparsa di numerose pieghe tutte intorno ai provini P1 con coefficiente di riferimento $>1,40$, in posizioni anche lontane dal tacco e dalla trattenuta principale (Fig.77). Questo potrebbe suggerire l'attivazione di una ulteriore trattenuta su tutto il provino, accoppiata alla trattenuta sul tacco, causata dalla differente modalità di fuoriuscita dello stampato provocata da quest'ultima.



Fig.77: Pieghe sviluppatesi tutt'intorno al retro della pianta di P1 per provini con coefficiente di riferimento $> 1,40$.

Per ogni grafico relativo ad una dimensione di P1 è quindi possibile andare a selezionare quei campioni esenti da trattenute e ricavare la retta di interpolazione che descrive l'andamento lineare del Δ o del coefficiente specifico rispetto al coefficiente di riferimento (Figure 78 e 79). Naturalmente, seppure la parte lineare del grafico sia associabile ad un comportamento all'esplosione decisamente più regolare, anche la parte a regime non lineare, seppur meno maneggiabile a livello matematico, risulta comunque importante e rappresentativa di una situazione di esplosione vincolata che spesso con questa tecnica di formatura risulta inevitabile. **Correlazioni matematiche di questo tipo possono essere utilizzate per prevedere a priori il comportamento allo stampaggio di un materiale stampato nell'impronta standard P1.** Sono tuttavia dipendenti dalla forma dell'impronta, ed in particolare sembrerebbe dal suo spessore. L'eventuale dipendenza di queste correlazioni dalla formulazione del materiale stampato verrà invece osservata nella prova successiva.

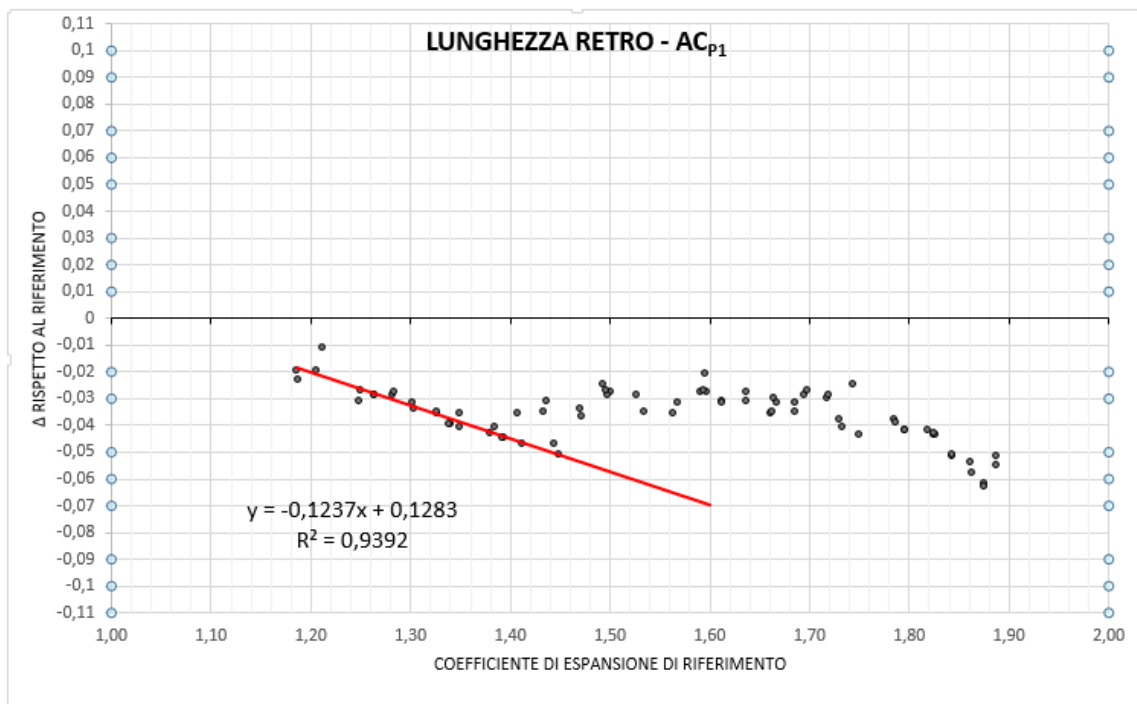


Fig.78: Retta di interpolazione ricavata dalla zona a regime lineare del grafico. È stata prolungata per evidenziare ulteriormente le differenze con il regime non lineare che si attiva a coefficienti di riferimento più elevati.

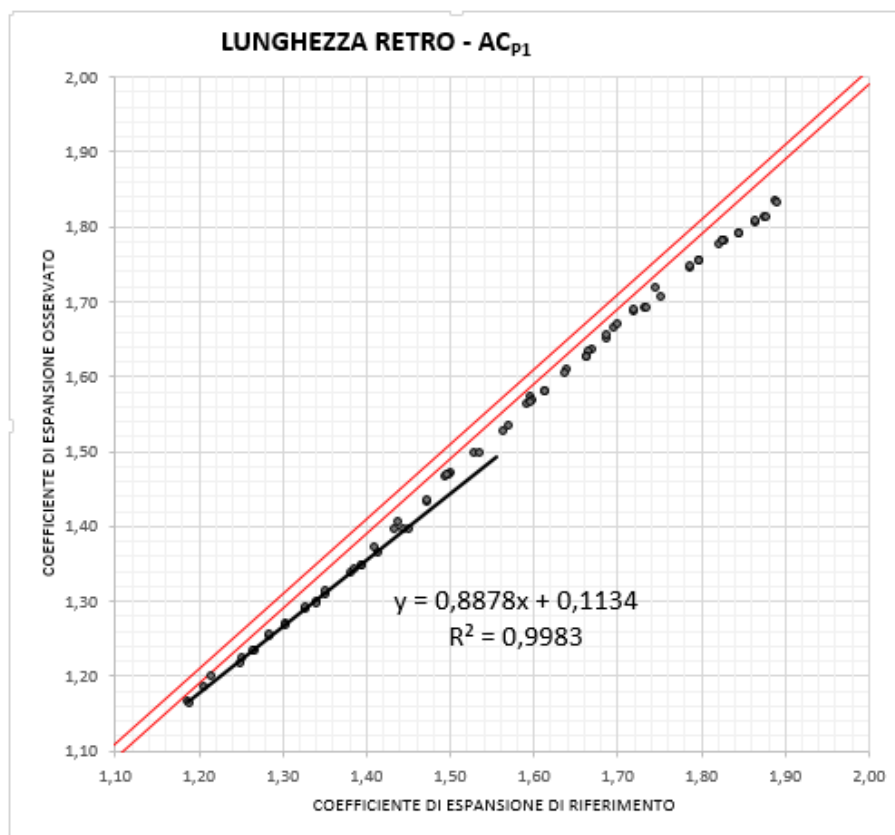


Fig.79: Retta di interpolazione ricavata dalla zona a regime lineare del grafico. È stata prolungata per evidenziare ulteriormente le differenze con il regime non lineare che si attiva a coefficienti di riferimento più elevati.

In Figura 80 è riportato un confronto riepilogativo dell'evoluzione del rapporto di forma nel passaggio dall'impronta al provino stampato per P1.

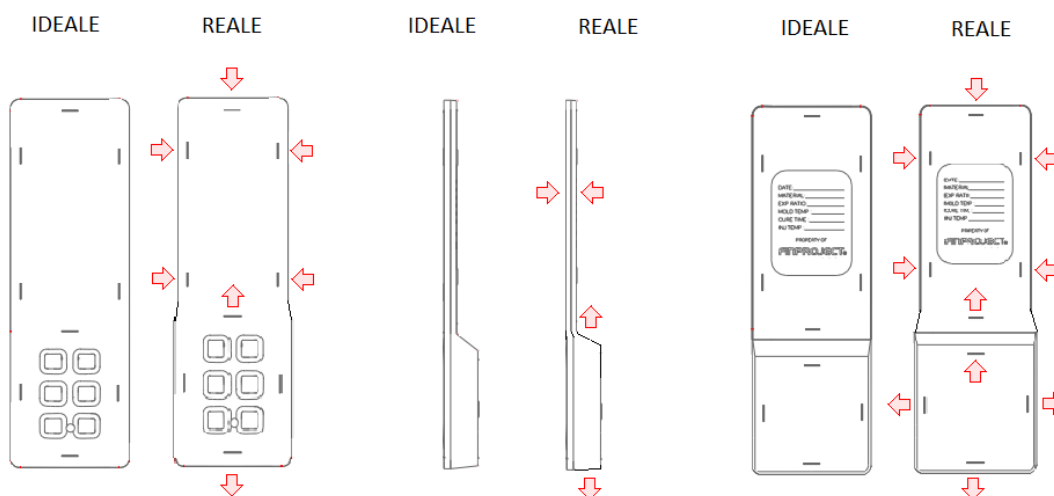


Fig.80: Rappresentazione schematica della deformazione complessiva che il provino P1 subisce durante lo stampaggio, sulla base delle correlazioni ottenute sperimentalmente. Le frecce rosse indicano un'espansione minore o maggiore rispetto all'espansione "media" ideale del provino. Da questa immagine è molto evidente che esista una forte dipendenza dei coefficienti di espansione dallo spessore del provino.

3.3) Prova ad espandente variabile su LX C 301 NERO

Allo scopo di verificare se le relazioni matematiche determinate nel paragrafo 3.2 siano indipendenti dalla natura chimica del materiale stampato e quindi dovute esclusivamente alla forma dello stampo (trattenuta fisica), le prove di espansione a quantità variabile di agente espandente sono state ripetute su una seconda formulazione industriale. Questo compound differisce notevolmente dal formulato utilizzato nel paragrafo 3.2: il polimero utilizzato è un EVA al 33% in VA, blendato con una notevole quantità di elastomero (circa il 12%); oltre ad una carica e ad un agente reticolante differenti. In Tabella 6 è descritta la formula di base della nuova miscela testata:

| LX C 301 NERO | % in peso | LX S 511S NERO/01 | % in peso |
|----------------------|-----------|-------------------|-----------|
| EVA (33% VA) | 69,385 | Accelerante | 0,604 |
| Elastomero | 12,135 | Filler B | 6,325 |
| Agente reticolante B | 2,792 | Lubrificante | 2,112 |
| Agente espandente | 1,589 | Pigmenti | 5,058 |

Tab.6: Formulazione di base della miscela LX C 301 NERO utilizzata.

Questa scelta è dettata dal fatto che se le correlazioni precedentemente osservate resteranno valide anche rispetto ad una variazione del materiale così importante, queste saranno utilizzabili per la maggioranza dei materiali commerciali espansibili reticolabili a matrice poliolefinica esistenti⁴².

3.3.1) Analisi preliminari e stampaggio dei provini

Per limitare il numero di variabili in gioco i provini sono stati stampati nelle medesime condizioni di processo utilizzate per la mescola 511S (3.2) previa verifica sperimentale mediante DSC (Figura 81) e reometria (Fig. 82 e 83) della processabilità e reticolazione. In particolare, l'analisi DSC conferma che il materiale risulta processabile a 95°C e che la reticolazione e la degradazione dell'espandente avvengono a 183°C, temperatura dello stampo, mentre le reometrie confermano che 450s è un tempo sufficiente per garantire un completamento quantitativo del processo.

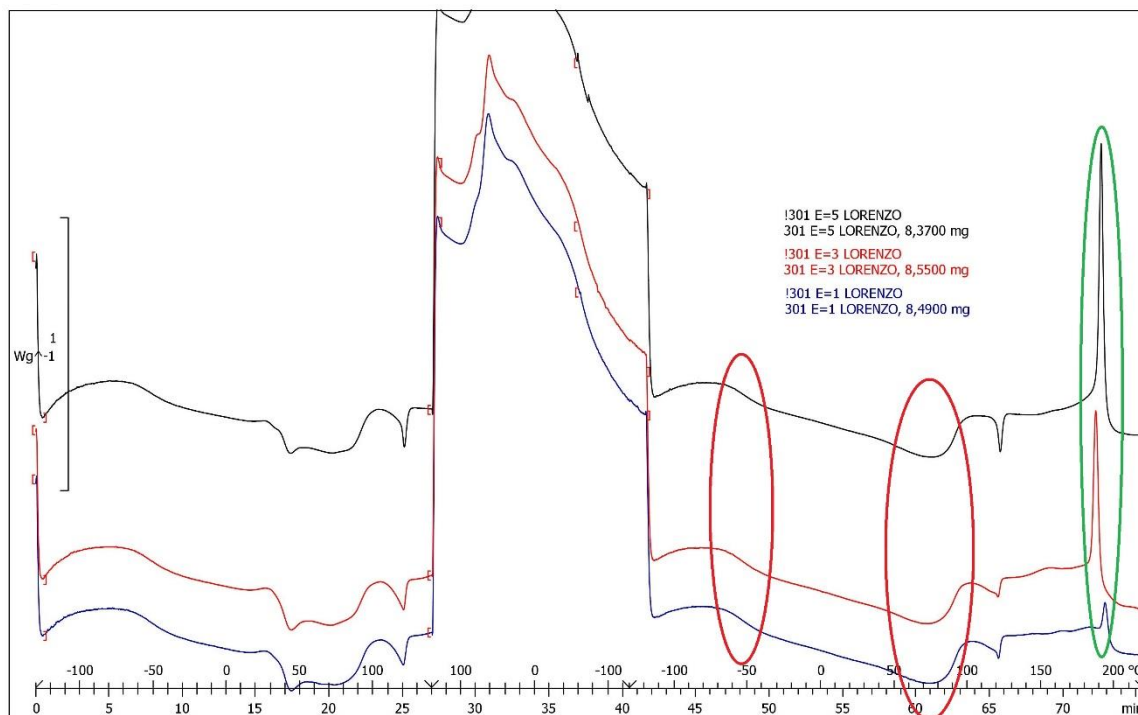


Fig.81: Termogrammi DSC delle mescole: il picco relativo alle reazioni di reticolazione e degradazione dell'espandente è cerchiato in verde nel grafico, mentre in rosso sono evidenziate la Tg e la Tm dell'EVA.

⁴² In questo caso rimarrebbero quindi funzione esclusiva della forma dello stampo.

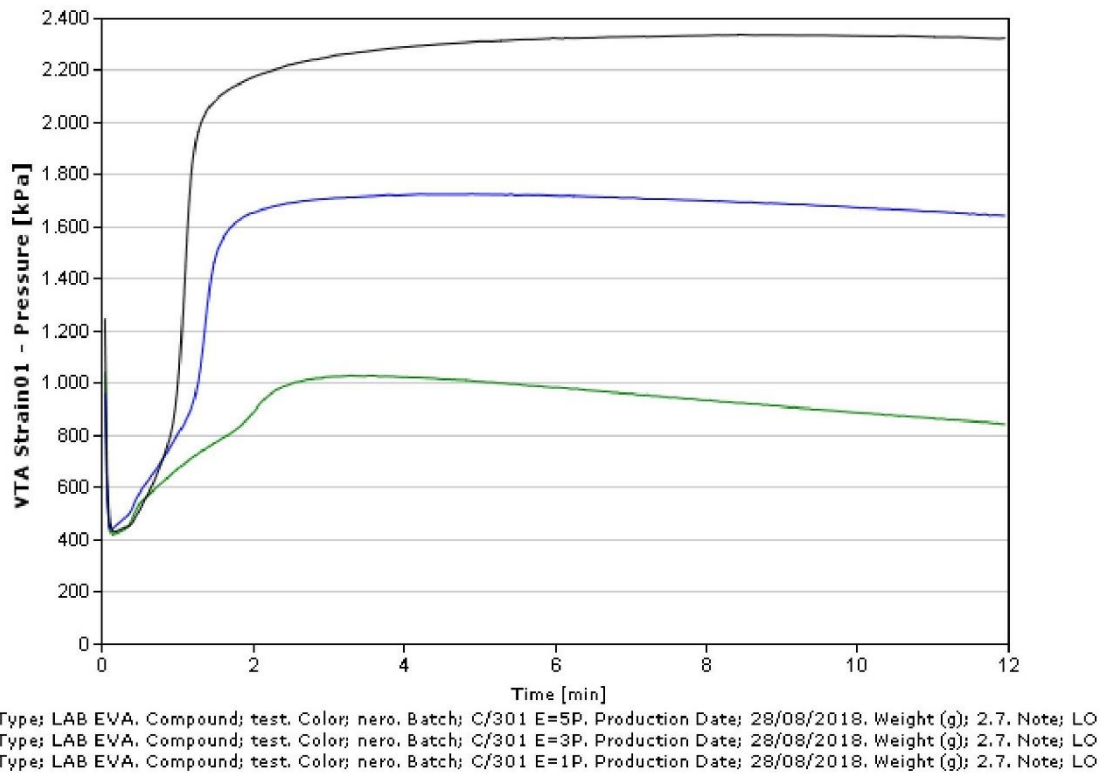


Fig.82: Misura al reometro della pressione sviluppata dal campione mantenuto a 183°C, in funzione del tempo di prova.

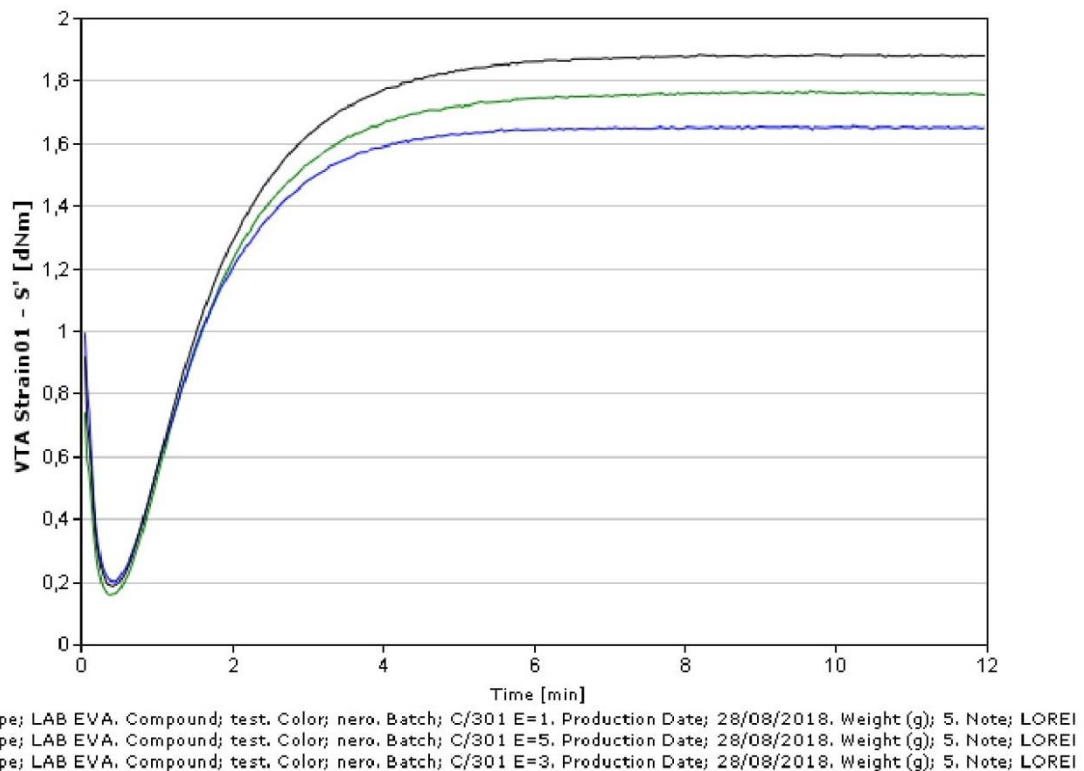


Fig.83: Variazione dello sforzo esercitato dal reometro per il mantenimento della rotazione a velocità costante a 183°C, in funzione del tempo di prova di reticolazione ed espansione delle formulazioni investigate. L'aumento nello sforzo che il reometro rileva è dovuto all'aumento di viscosità del materiale a seguito della reticolazione.

Le operazioni di stampaggio sono quindi state effettuate in maniera analoga a quelle riportate nel paragrafo 3.2. In accordo con quanto osservato precedentemente per l'altra formulazione, i provini P1 con coefficiente di riferimento maggiore di 1,43 sono stati soggetti ad una forte trattenuta meccanica nella zona del tacco, con la differenza sostanziale nell'effetto che la trattenuta ha sui P1 stampati con la mescola 301. Mentre sui provini trattenuti a base di 511S si formavano dei solchi netti, in questo caso la trattenuta produce delle pieghe evidenti non sul lato del tacco, bensì sulla parte frontale (Fig.84).



Fig.84: Conseguenze della trattenuta sviluppatasi per provini P1 di mescola 301 sul tacco. A differenza della mescola 511S che forma dei solchi sui lati del provino, in questo caso è invece il fronte del tacco che risente in misura maggiore del vincolo meccanico imposto. Anche la mescola 301 mostra il massimo effetto della trattenuta (le pieghe più evidenti) per coefficienti di riferimento intorno ad 1.60.

Un comportamento di questo tipo potrebbe essere motivato dalle diverse proprietà meccaniche a caldo dei due materiali, originate probabilmente dal blending dell'EVA al 33% con l'elastomero. Questa netta differenza nel comportamento alla trattenuta avrà conseguenze anche sugli andamenti delle correlazioni dimensionali oltre il coefficiente critico di soglia, ma non sulla posizione della transizione nel grafico.

I provini espansi e reticolati a basso contenuto di espandente sono risultati appiccicosi con tendenza a rimanere bloccati nell'impronta (alcuni casi estremi di Levirex). Questo comportamento potrebbe essere dovuto ad una non completa reticolazione del manufatto. Questo fenomeno potrebbe inficiare l'analisi dimensionale, poiché le correlazioni ottenute nel paragrafo 3.2 si basano sul fatto di poter considerare come riferimento indipendente dai vincoli dello stampo e funzione esclusiva della quantità di espandente nella mescola il coefficiente di espansione sulla lunghezza di Levirex.

L'ultima criticità emersa riguarda le mescole con contenuto di espandente molto elevato (estremo) e quindi ininfluenti per gli scopi di questo studio: il materiale inizia a strappare/cedere per l'eccessivo sforzo nella fase di esplosione (Fig.85).



Fig.85: Strappi nei provini causati dall'eccessiva violenza nell'espansione all'apertura dello stampo.

3.3.2) Analisi dimensionale degli stampati

L'analisi dimensionale è stata condotta come nei paragrafi 3.1 e 3.2. In Figura 86 è riportato l'andamento dei coefficienti di espansione di riferimento dei provini Levirex ottenuti con la mescola 301 rispetto a quello ottenuto con la precedente mescola 511S. A parità di agente espandente, la mescola 301 espande in misura maggiore rispetto alla mescola 511S. Questo comportamento è dovuto alla presenza dell'elastomero e del maggior contenuto di VA, che rende il materiale in grado di deformarsi in maniera elastica maggiormente nel momento in cui è soggetto a sollecitazioni. Quando, durante l'esplosione del provino, il gas all'interno delle cellule espande per arrivare a pressione atmosferica, questo esercita uno sforzo sulle pareti delle celle che di tutta risposta si allungano in maniera elastica fino al raggiungimento dell'equilibrio meccanico. Se il materiale, a parità di sforzo, sarà maggiormente deformabile, è chiaro che l'espansione sarà maggiore.

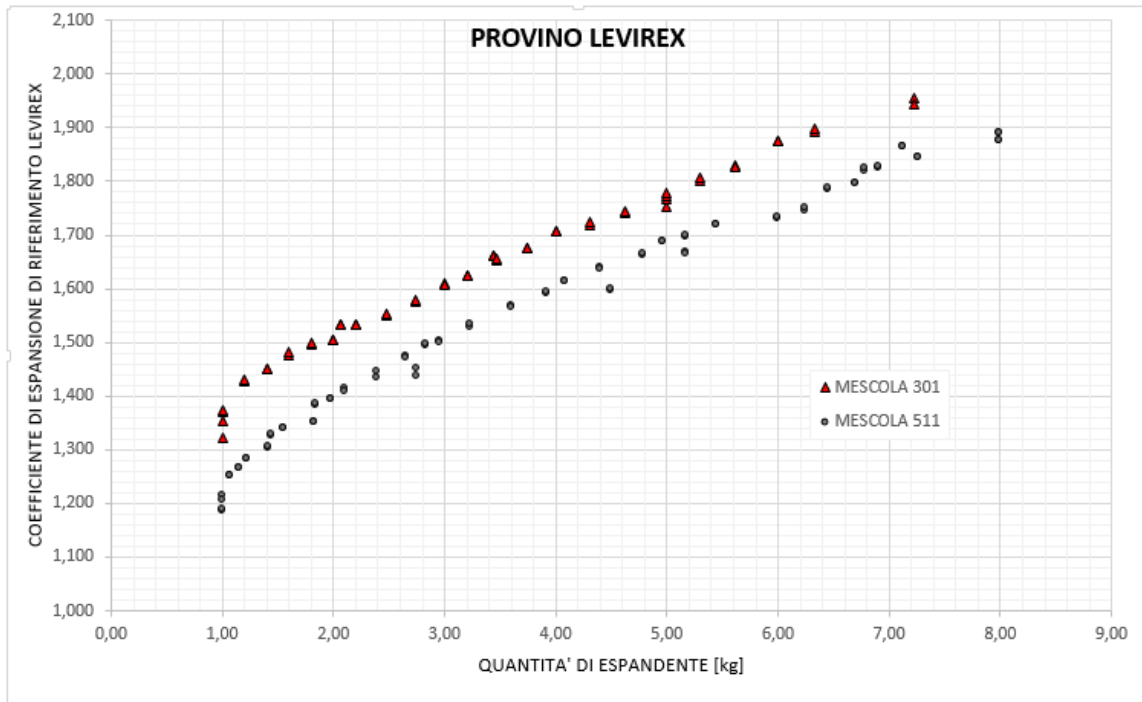
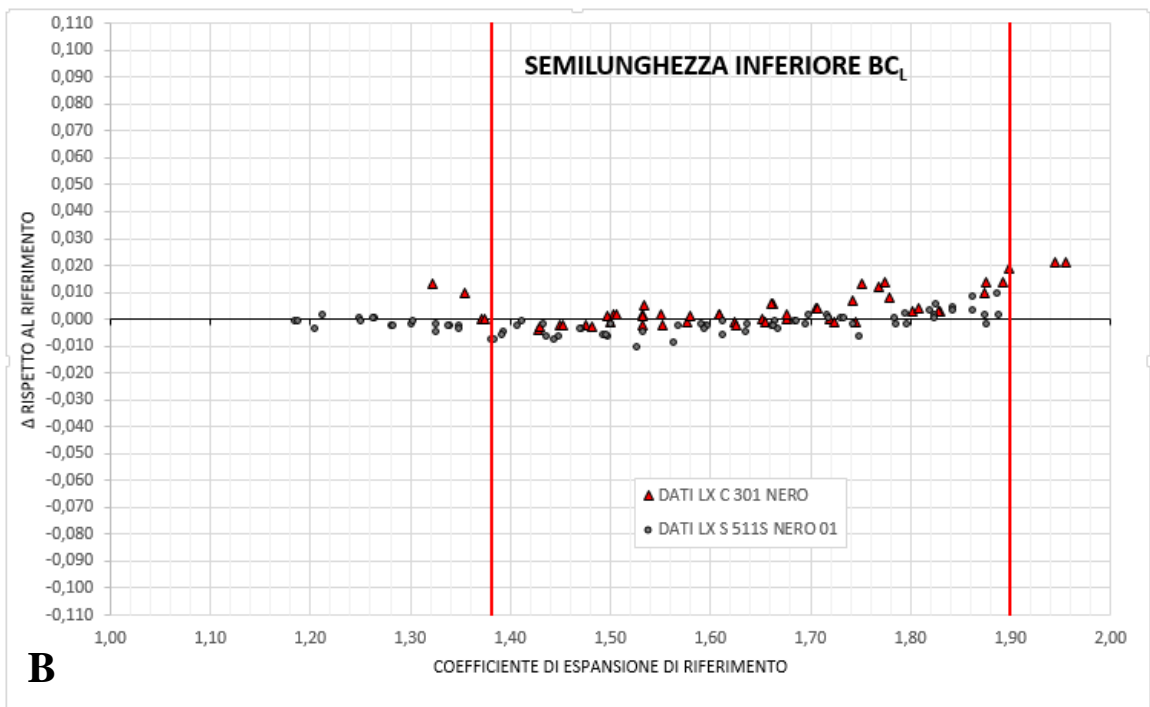
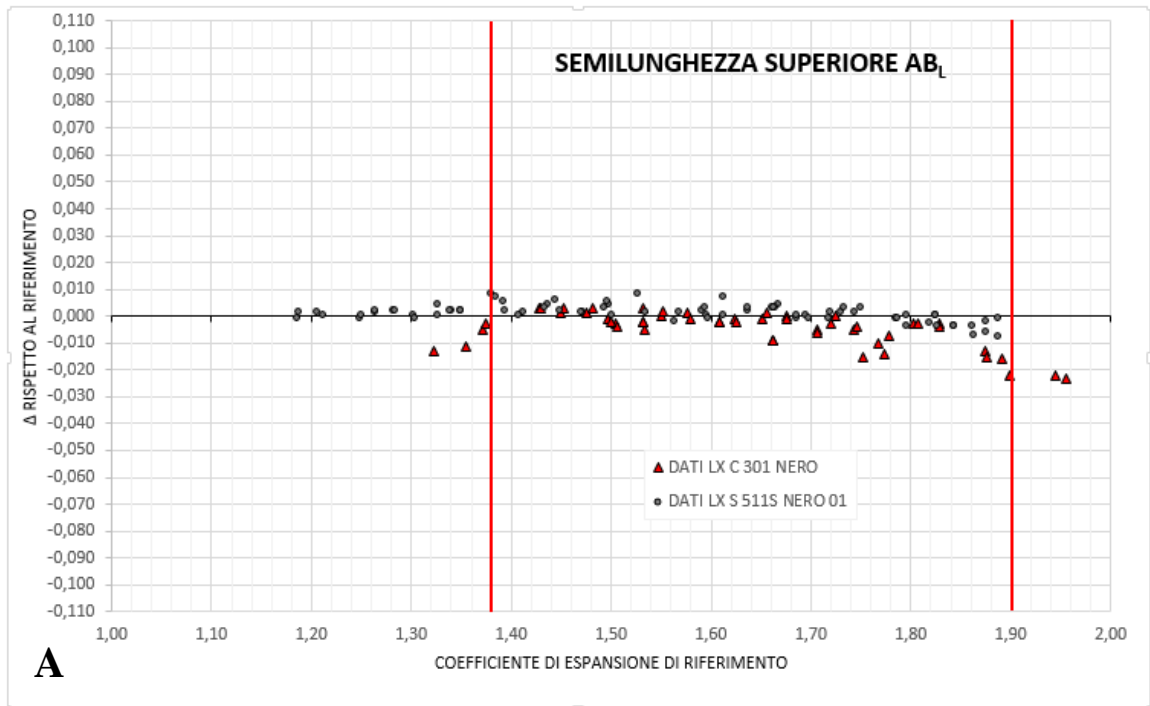


Fig.86: Coefficienti di espansione di riferimento di 301 (triangoli rossi) e 511S (punti neri) in funzione della quantità (kg) di agente espandente aggiunta a 250kg di formulato.

La finestra di espansione della mescola 301 è ridotta rispetto alla precedente a causa dei motivi discussi nel paragrafo 3.3.1: coefficiente di espansione di riferimento superiore a 1,38 o inferiore a 1,90, rispettivamente, per adesione dei provini allo stampo e per strappo dei provini per eccessiva espansione. Per questo motivo l'eventuale presenza di un andamento lineare (coefficiente di espansione di riferimento < 1,40) risulta compromessa.

Gli andamenti per le principali grandezze dimensionali ottenuti per le varie dimensioni dei provini Levirex risultano maggiormente dispersi rispetto alla mescola 511S, a causa della maggiore elasticità e quindi a variabili associate alla fase di esplosione, ma comunque continui e ben sovrapponibili (Figura 87, dove viene riportata la variazione di dimensione rispetto al riferimento).



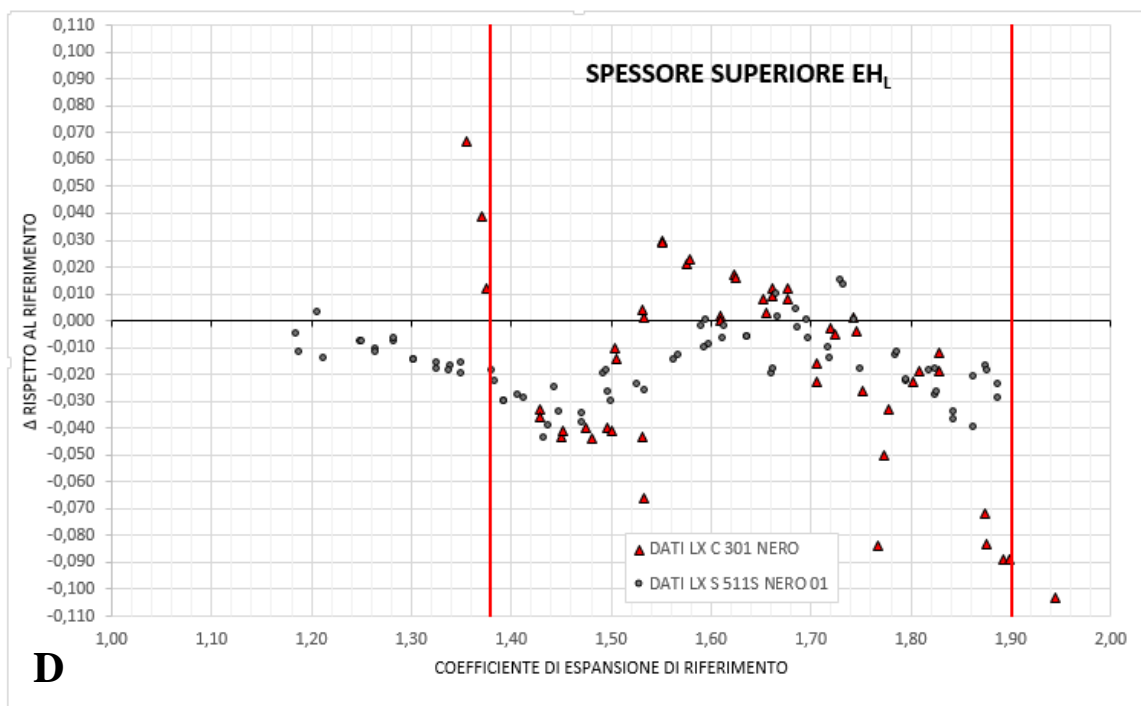
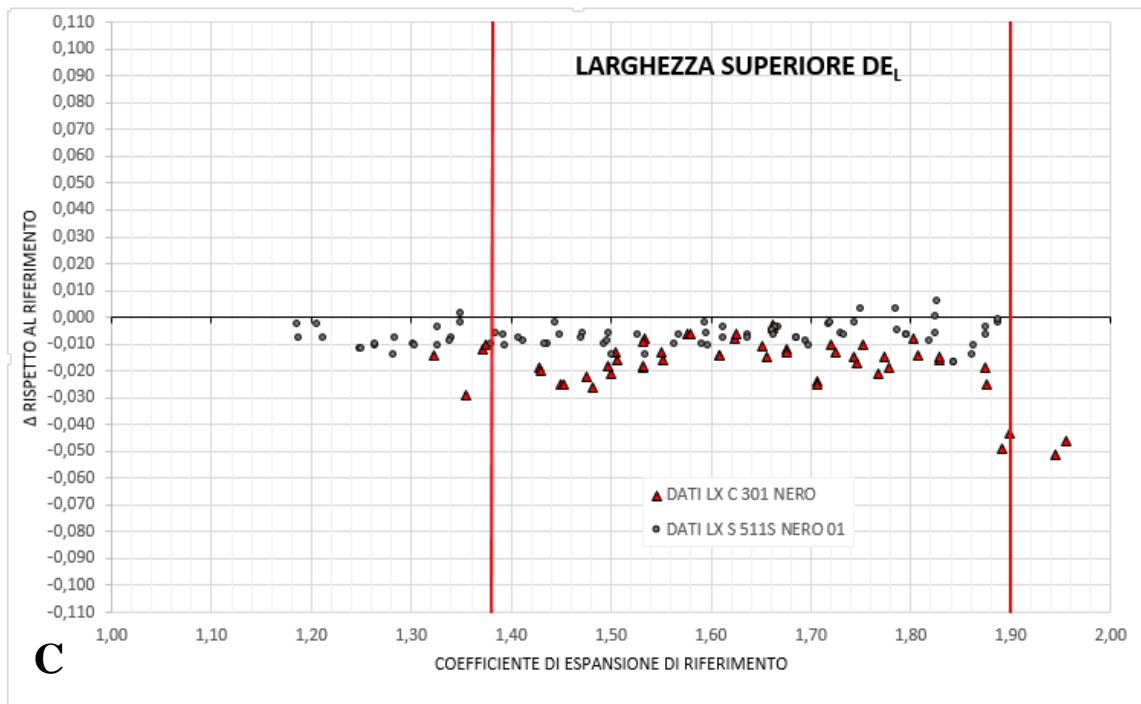
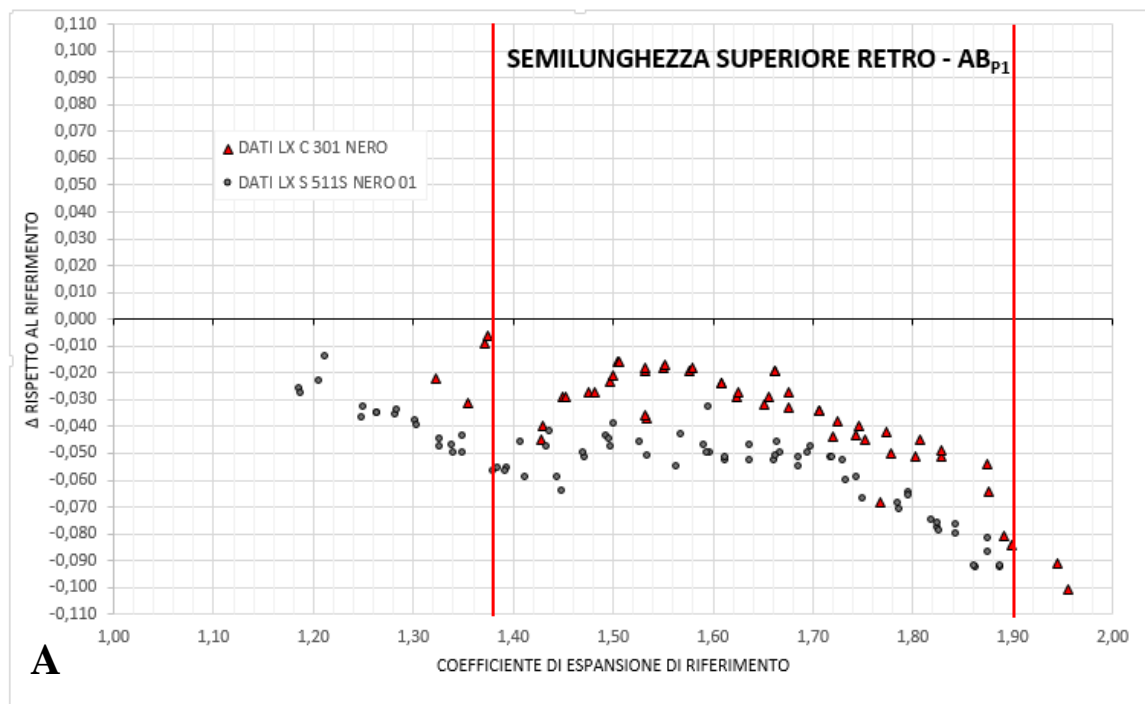


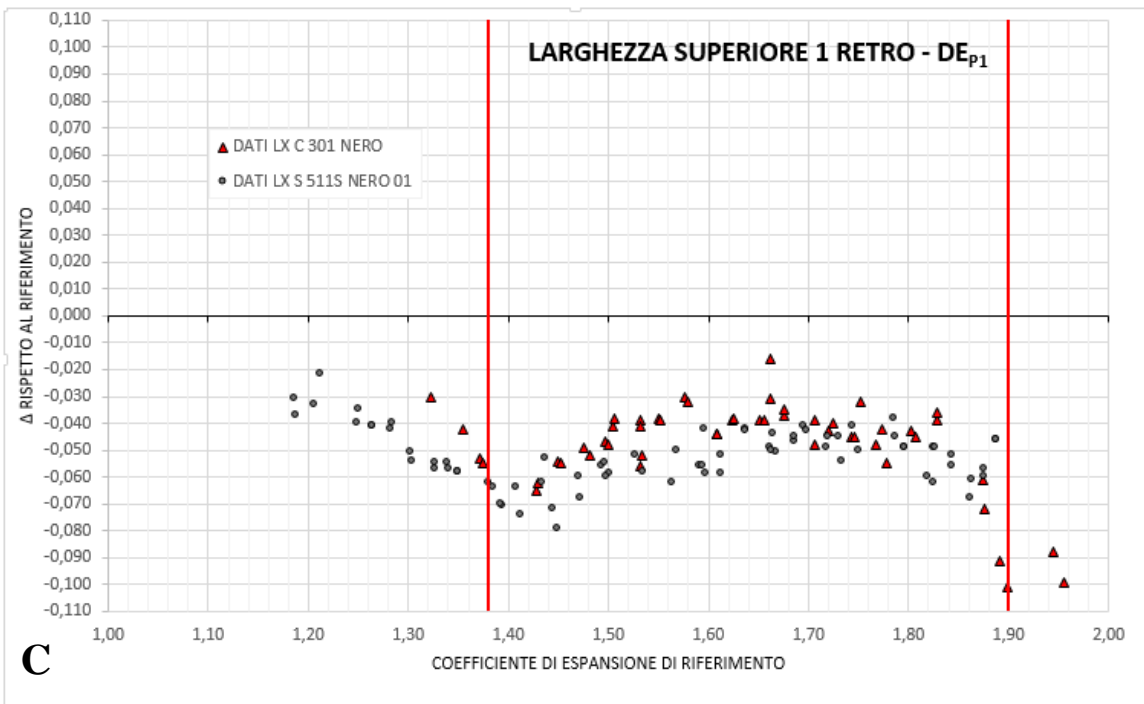
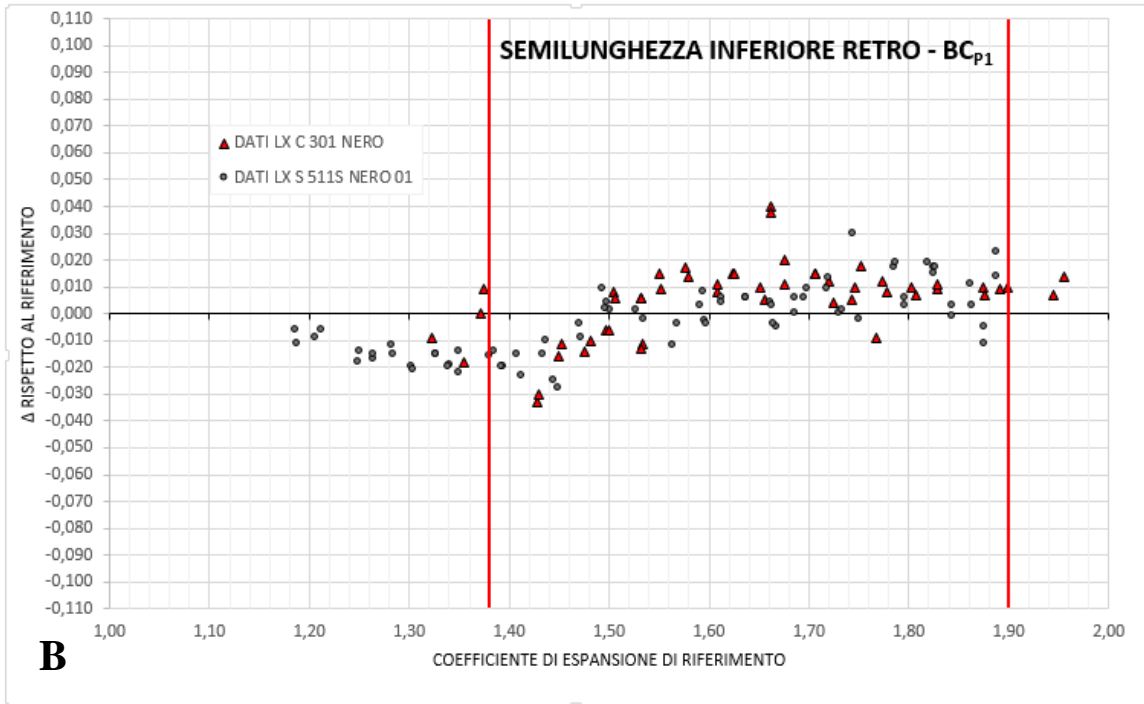
Fig.87: Δ di espansione specifici per alcune delle principali dimensioni di Levirex (alcuni grafici sono stati eliminati per evitare la ridondanza del dato) rispetto al coefficiente di riferimento, per la miscela 301 (triangoli rossi) e 511S (punti neri). Le due linee rosse indicano i limiti della finestra di espansione osservabile: sotto a 1,38 si hanno problemi di adesione di Levirex e P1 allo stampo, sopra 1,90 strappi da iperespansione del materiale.

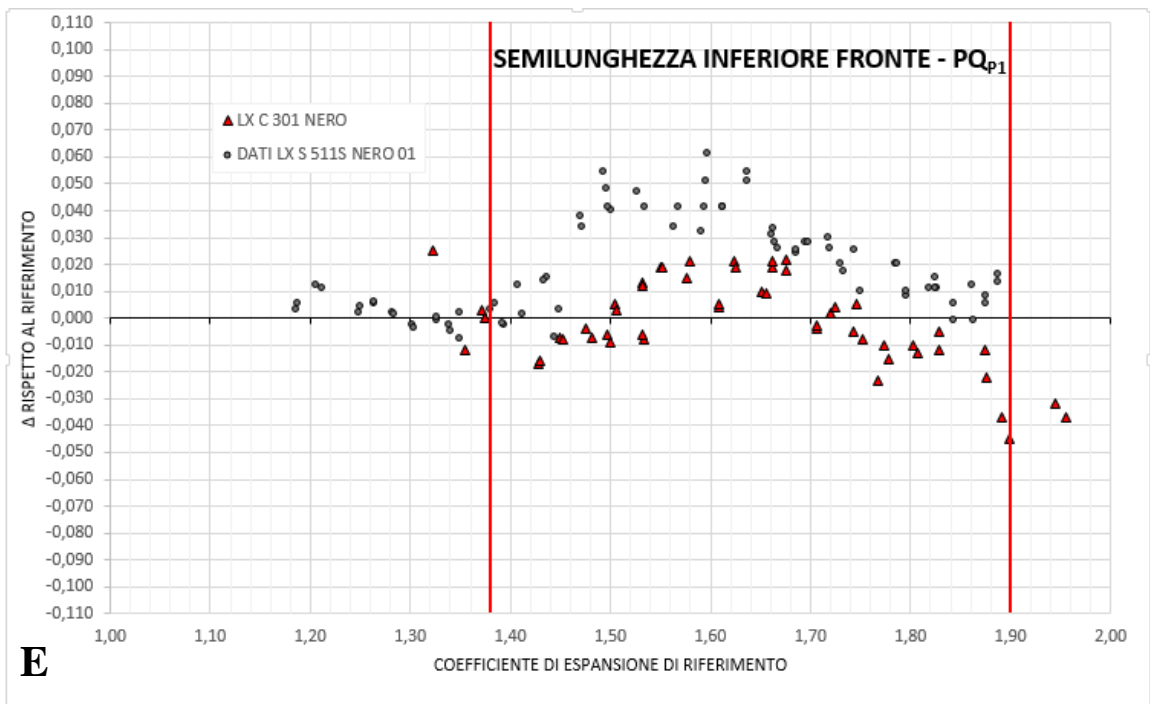
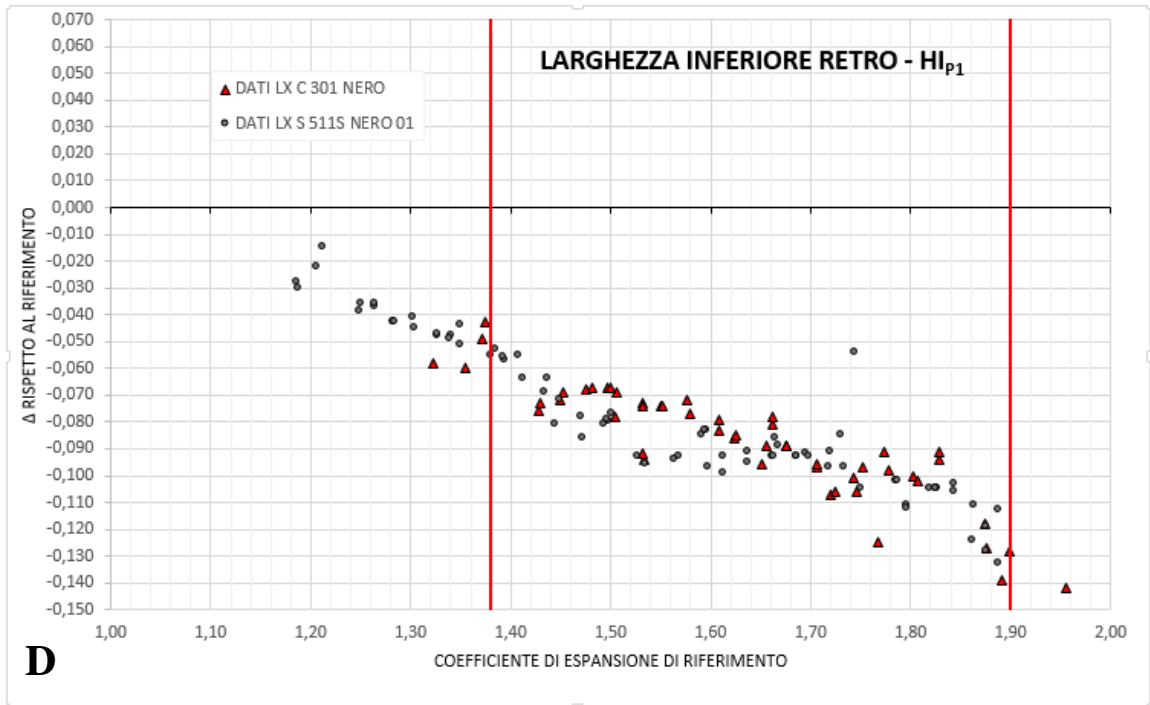
Le leggere fluttuazioni dal punto di vista della larghezza intorno ad alcuni coefficienti di riferimento particolari (Figura 87, Graf. C) risultano contenute⁴³. Lo spessore (Figura 87, Graf. D) esibisce invece un andamento che, pur ricalcando quello di 511S, si presenta maggiormente disperso e più evidente. Questo è dovuto al fatto che i provini Levirex prodotti con la miscela 301 tendono, durante il raffreddamento in giostra, ad imbarcarsi notevolmente, rendendo difficoltosa una corretta analisi dimensionale.

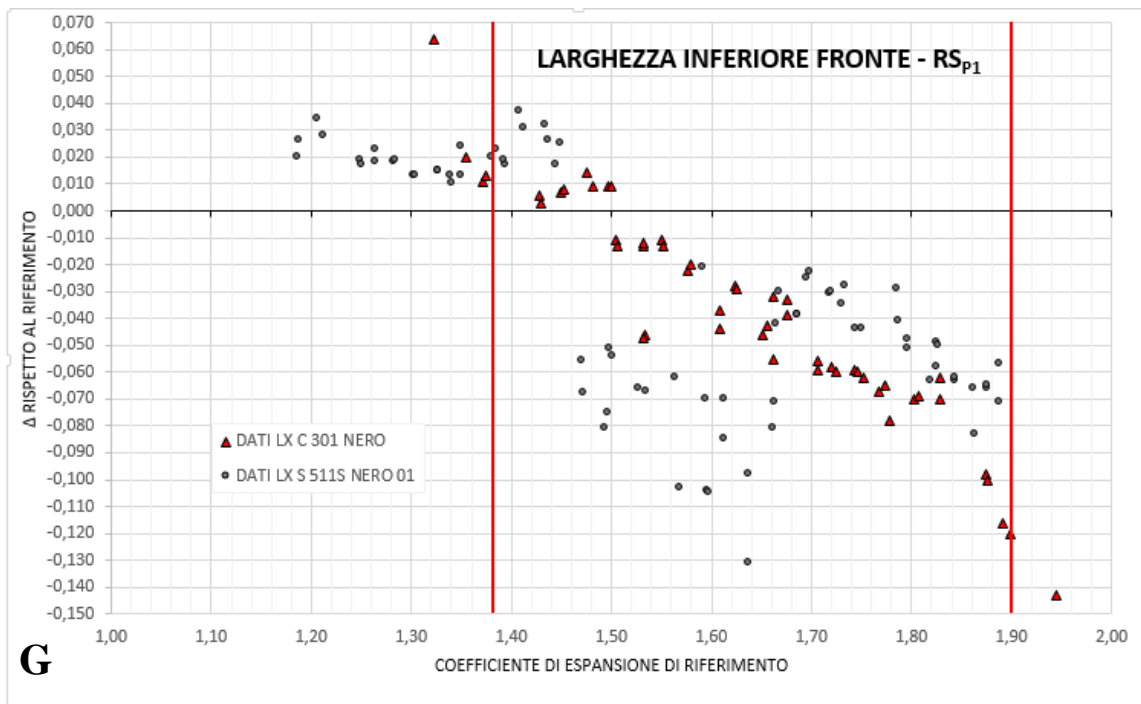
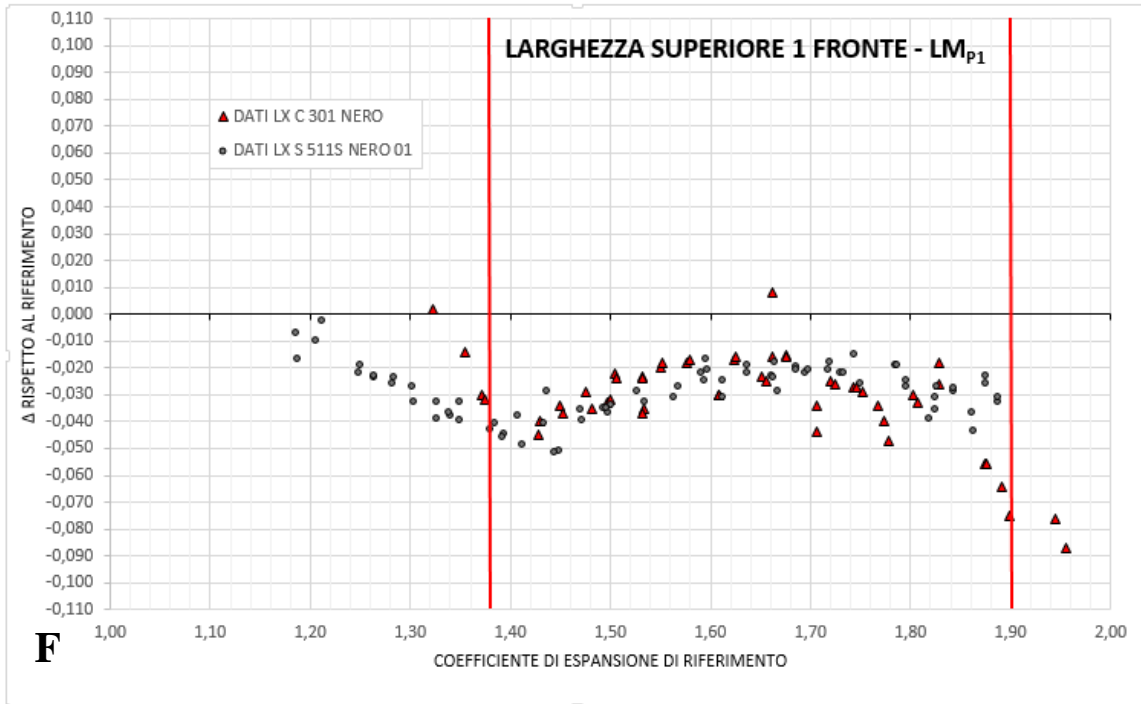
L'andamento delle variazioni dei coefficienti di espansione delle varie dimensioni misurate dei provini P1 della miscela 301 rispetto alla miscela 511S sono riportati in Figura 88.



⁴³ Una fluttuazione massima del coefficiente specifico di 0,02 per un coefficiente di riferimento di 1,45 sulla dimensione della larghezza di Levirex (60 mm) corrisponde ad una variazione di 1.2 mm su 87 mm di larghezza dell'espanso: per questa tecnologia di formatura è nell'ordine della tolleranza industriale.







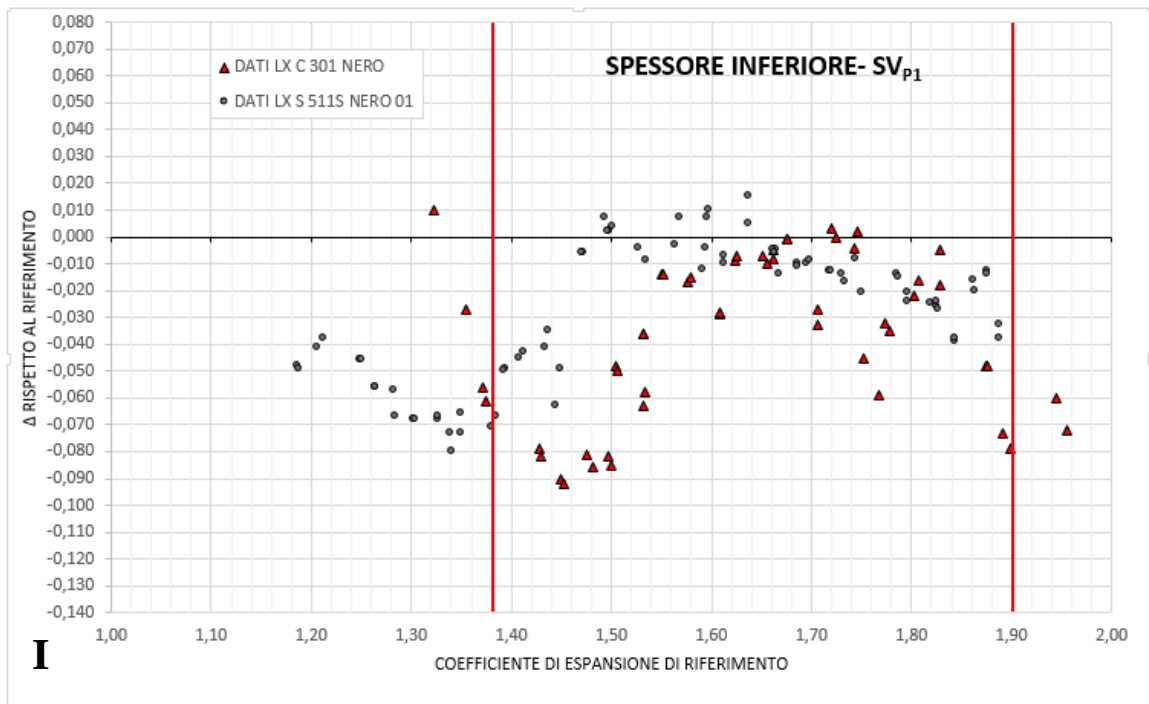
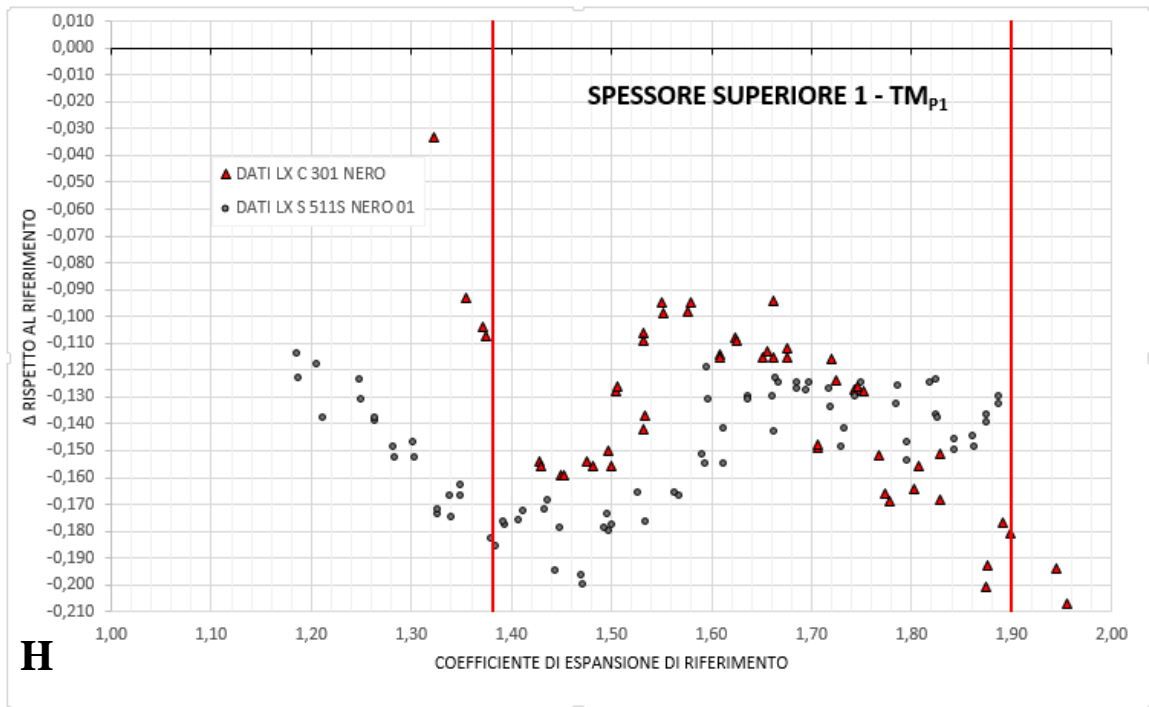


Fig.88: Δ di espansione specifici per alcune delle principali dimensioni di P1 (alcuni grafici sono stati eliminati per evitare la ridondanza del dato) rispetto al coefficiente di riferimento, per la miscela 301 (triangoli rossi) e 511S (punti neri). Le due linee rosse indicano i limiti della finestra di espansione osservabile: sotto a 1,38 si hanno problemi di adesione di Levirex e P1 allo stampo, sopra 1,90 strappi da iperespansione del materiale.

Dall'analisi dei risultati ottenuti sui provini P1 è possibile affermare che:

- a) Gli andamenti qualitativi osservati nel paragrafo 3.1 vengono confermati ed in particolare tutte le dimensioni associate alla parte del provino a maggiore spessore espongono in maniera maggiore.
- b) Tutti gli andamenti osservati per la mescola 301 sembrano ricalcare, anche se con entità diverse, il comportamento della 511S. Sono infatti ben visibili le forme caratteristiche della zona di transizione a bassi coefficienti di riferimento e la regione non lineare ad alti coefficienti (Fig.89).

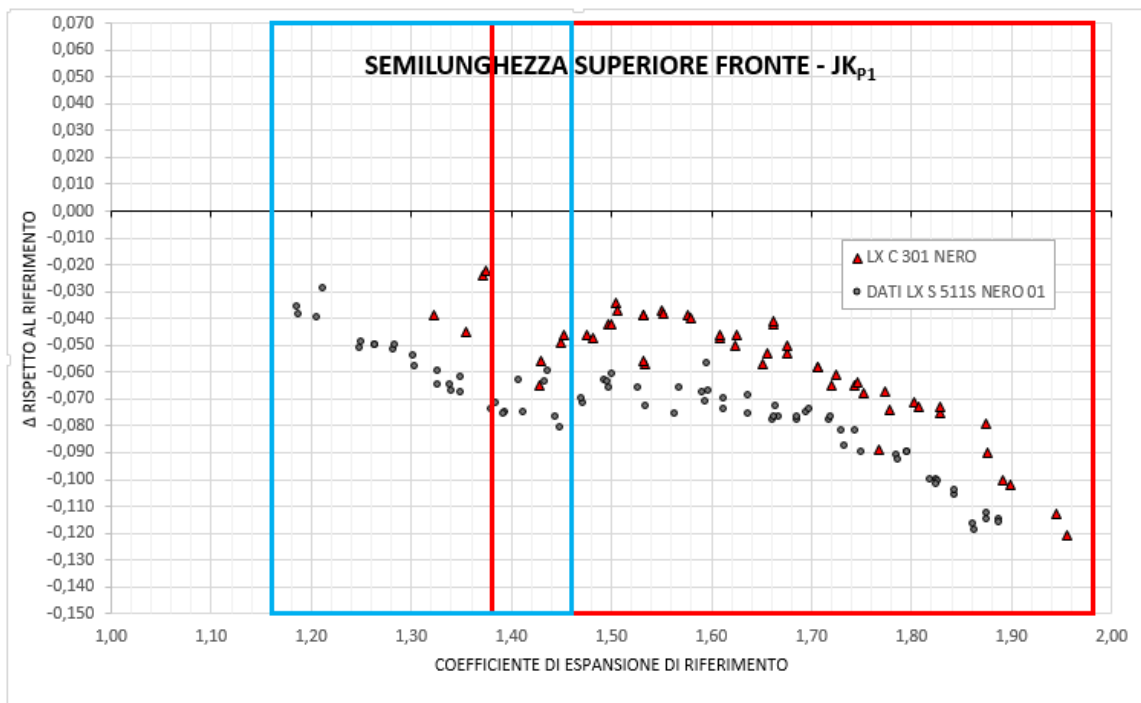


Fig.89: Seppure in questa specifica dimensione 301 espande di più rispetto a 511S, si mantengono i principali andamenti e transizioni precedentemente osservati e discussi.

- c) La maggior parte degli andamenti associati alle grandezze del retro e della pianta di P1 riportati in Figura 88 (Graf. B, C, D, F, eccezion fatta per le semilunghezze superiori (A)) mostrano un andamento praticamente sovrapponibile a quelli di 511S.

- d) Le semilunghezze e gli spessori della zona di pianta di 301 (Figura 88, Graf. A, H), pur mostrando la stessa tipologia di andamento osservato con 511S, espandono in misura leggermente maggiore.
- e) I provini della mescola 301, per quanto riguarda le grandezze associate alla zona del fronte del tacco, pur mostrando allo stampaggio l'instaurarsi della trattenuta meccanica sul tacco a coefficienti di riferimento maggiori di 1,43 (Figura 88, Graf. E, G, I), all'analisi dimensionale mantengono la loro forma naturale (probabilmente per la maggiore elasticità), che tende via via a corrugarsi in misura sempre maggiore sul fronte del tacco (Fig.90). Questo porta ad un incremento progressivo della variazione dimensionale della grandezza RS (Figura 88, Graf. G). La mescola 511S tendeva invece, nella fase di esplosione, ad assecondare la trattenuta ed a mantenere almeno in parte la forma imposta dal vincolo (solchi da trattenuta) e per questo il suo andamento presentava una netta discontinuità. Ovviamente anche i grafici delle altre grandezze influenzate maggiormente dalla trattenuta sul tacco ne risentiranno (Figura 88, Graf. E, I).



Fig.90: Confronto tra le conseguenze di una trattenuta sul tacco di P1 per la mescola 511S (sotto, matrice polimerica EVA) e la mescola 301 (sopra, matrice polimerica blend EVA + elastomero).

I risultati ottenuti in questa prova confermano, pur a seguito di una variazione sostanziale nella formulazione del materiale stampato, la solidità ed efficacia delle correlazioni grafiche ottenute nel paragrafo 3.2 che sembrano quindi, almeno parzialmente, svincolate dalla ricetta del compound. Il risultato principale riguarda le trattenute meccaniche: il coefficiente di riferimento critico associato alla loro attivazione sembra funzione esclusivamente della forma dello stampo. Anche se le variazioni di materiale incidono su come questo reagirà al vincolo meccanico imposto (e.g. variazione di espansione, elasticità, eccetera).

3.4) Prove a parametri di stampaggio variabili

Lo scopo di queste prove è indagare sul meccanismo che porta, durante il processo di stampaggio, alla formazione della caratteristica cellulazione del manufatto espanso, attraverso la complessa sinergia tra le reazioni di reticolazione e sviluppo di gas all'interno del materiale polimerico.

In questo modo dovrebbe essere possibile studiare la notevole dipendenza dei coefficienti di espansione del manufatto rispetto al suo stesso spessore, evidenziatasi fortemente in P1. Questo comportamento, tra tutti quelli osservati, è quello che incide maggiormente sulla geometria degli stampati, con la formazione di regioni più spesse caratterizzate da evidenti bombature.

L'approccio sperimentale utilizzato per le prove prevede lo studio dell'influenza dei principali parametri legati alla produzione del manufatto, dalla fase di iniezione fino al curing del materiale polimerico⁴⁴. L'esame delle principali variabili legate alla fase successiva di esplosione è infatti già insito nelle prove riportate nei paragrafi 3.2 e 3.3, dove all'aumentare dell'agente espandente e quindi della forza esplosiva del manufatto, sono state osservate delle importanti transizioni.

Per questo motivo, il materiale utilizzato è la miscela LX S 511S NERO/01 con 1,80/1,90kg di espandente che garantisce un'ottima stampabilità esente dalle trattenute meccaniche della fase di esplosione, rilevanti per questo polimero solo per coefficienti di riferimento maggiori di 1,43 (Fig.91), ed indesiderabili per uno studio dimensionale sui parametri delle fasi precedenti.

⁴⁴ Una sorta di scomposizione del processo in step semplici (operazioni preliminari ed iniezione, curing, esplosione, prelievo, raffreddamento) ed, in prima approssimazione, tra loro indipendenti.

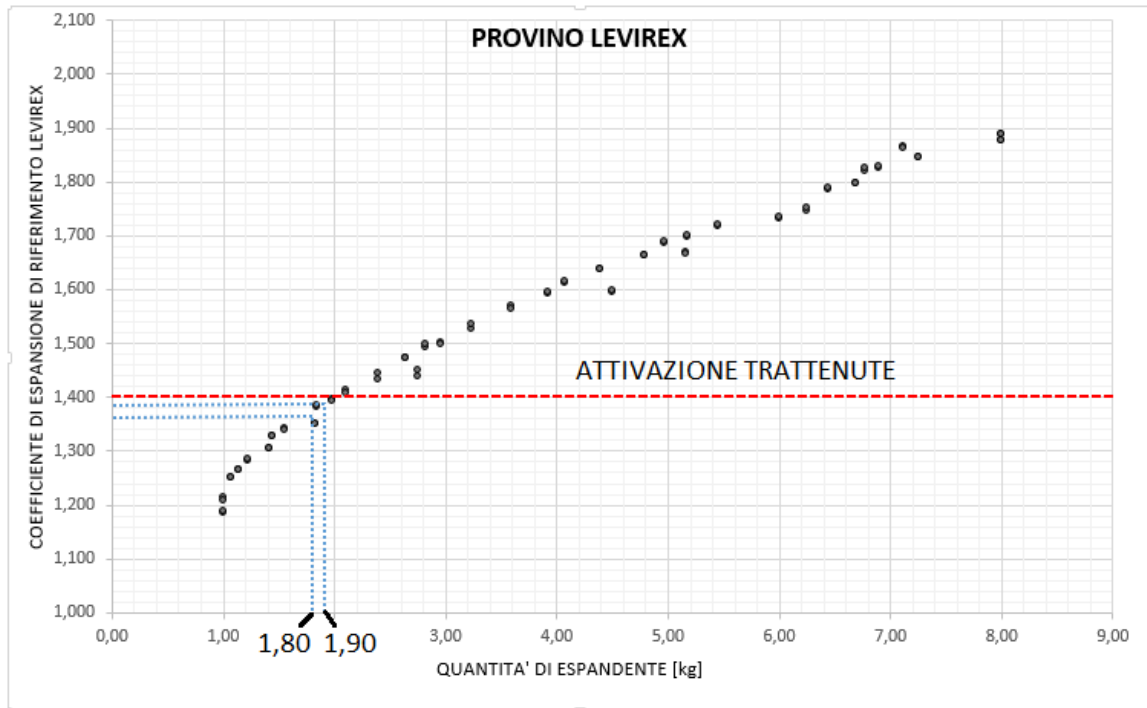


Fig.91: Scelta di materiali esenti da trattenute (LX S 511S NERO/01, EXP=1,80-1,90kg). Il coefficiente di riferimento ottenuto risulta infatti inferiore al valore di soglia di attivazione delle trattenute da vincoli meccanici.

3.4.1) Studio della fase di iniezione del materiale nello stampo

L'iniezione del polimero all'interno dello stampo è una fase del processo molto studiata dal punto di vista della modellazione. Le principali conseguenze che questo passaggio potrebbe avere sullo stampato, se non controllato, sono di notevole impatto. Innanzitutto, il passaggio del materiale all'interno di un restringimento, come appunto la luce di iniezione, può dare luogo a un'orientazione delle catene polimeriche nella direzione del flusso (Fig.92). Il successivo flusso del polimero contro le pareti dello stampo durante il riempimento dell'impronta può ulteriormente accentuare l'orientazione delle catene. Tuttavia, visto che lo stampo è mantenuto caldo, il fenomeno dell'orientazione non dovrebbe avere particolare influenza poiché le catene, in tempi brevi, dovrebbero riassumere lo stato conformazionale più stabile di random coil. Un fenomeno critico che potrebbe iniziare durante questa fase è invece l'innesco prematuro delle reazioni di reticolazione e degradazione dell'espandente. Il materiale viene plastificato a temperature non superiori a 95°C, molto lontano quindi dalle temperature di attivazione delle due reazioni; tuttavia proprio il passaggio nella luce di iniezione, descritto in Figura 92, ed il

successivo contatto con lo stampo caldo, potrebbe portare all'innesco delle reazioni prima che il materiale abbia completamente riempito l'impronta.

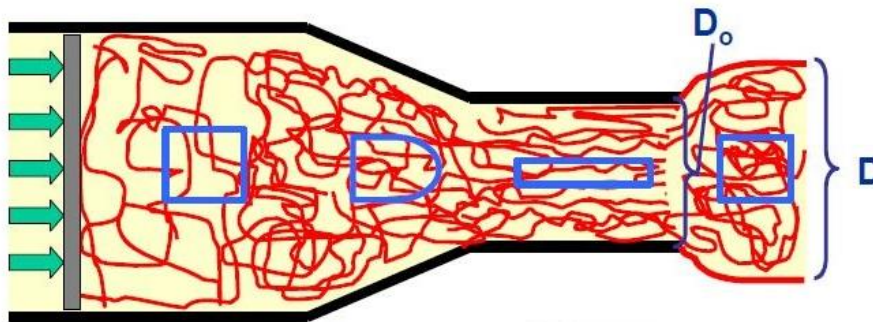


Fig.92: Descrizione schematizzata dell'effetto di un restringimento su un flusso di polimero allo stato fuso. Le catene macromolecolari, almeno all'interno del restringimento, assumono l'orientazione del flusso polimerico per poi tornare allo stato di random coil una volta fuoriuscite dalla testa di formatura (post-extrusion swelling). Un effetto collaterale del passaggio in una sezione sottile per un regime allo stato stazionario è l'aumento della velocità del fuso polimerico e con essa dell'impatto delle forze non conservative, come l'attrito, sulla temperatura del fuso. Un suo aumento dovuto già soltanto all'iniezione, se sommato allo scambio termico che avviene durante la distribuzione del polimero nello stampo caldo, potrebbe essere una concausa di un'eventuale espansione-reticolazione prima del riempimento.

Se questo avviene, le parti di manufatto vicine alla luce di iniezione dovrebbero espandersi e reticolare maggiormente rispetto alle altre. In effetti, la regione di P1 che si espande di più è quella del tacco a maggiore spessore (Fig.93) e anche i provini Levirex mostrano valori di coefficienti di espansione leggermente maggiori dalla stessa parte della luce di iniezione⁴⁵.

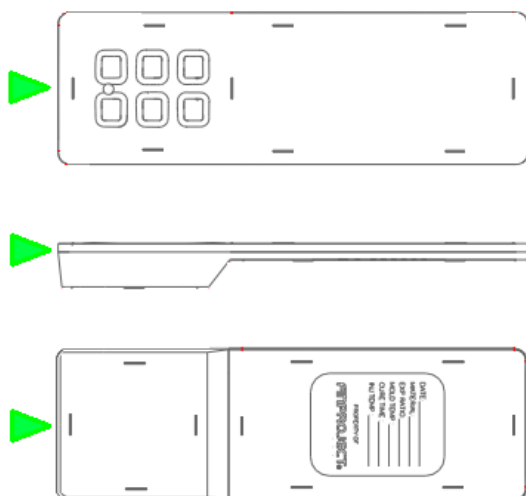


Fig.93: Posizionamento della luce di iniezione nel provino P1 (triangolo verde).

⁴⁵ Anche se questo andamento, come discusso nel paragrafo 3.2, è di lieve intensità.

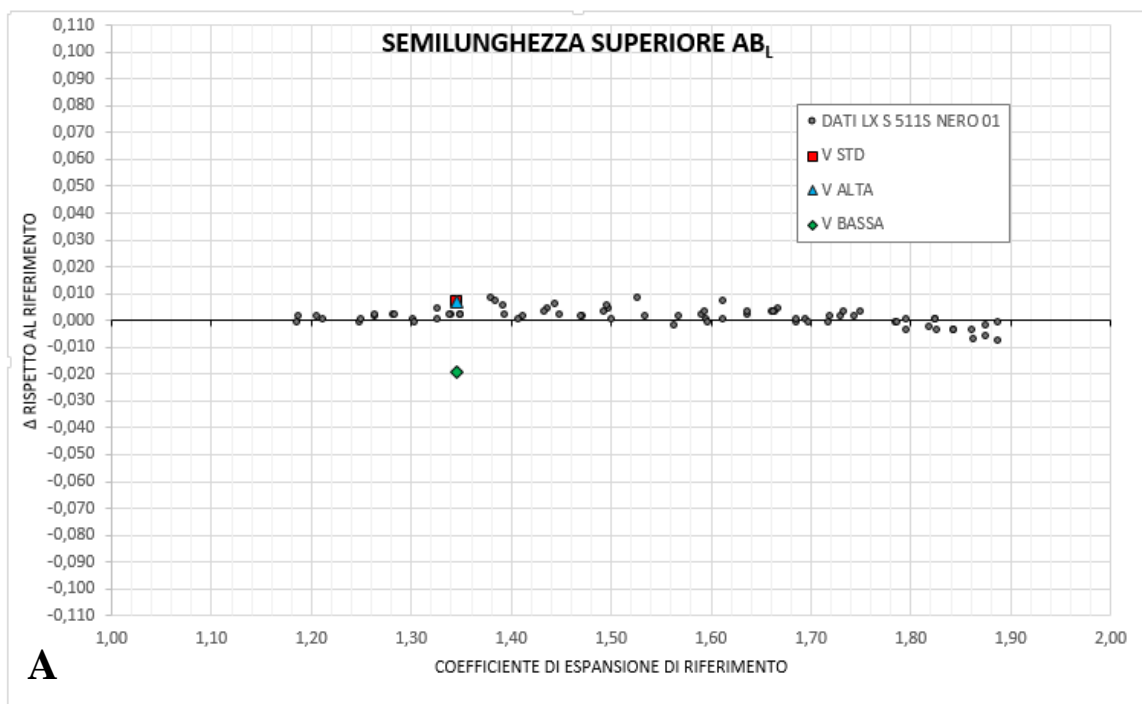
La formulazione standard della miscela LX S 511S NERO/01 con espandente fissato ad 1,90kg aggiunti a 250kg di formulato è stata quindi utilizzata per produrre provini P1 e Levirex variando la velocità di iniezione della miscela all'interno dello stampo: nello specifico si è deciso di testare il materiale rispetto a variazioni drastiche della velocità di iniezione rispetto a quella utilizzata tipicamente a livello industriale (Tab.7), con velocità di iniezione di 21,9 g/s e tempo di riempimento dello stampo di 15,2 secondi, allo scopo di estremizzare gli eventuali andamenti osservabili.

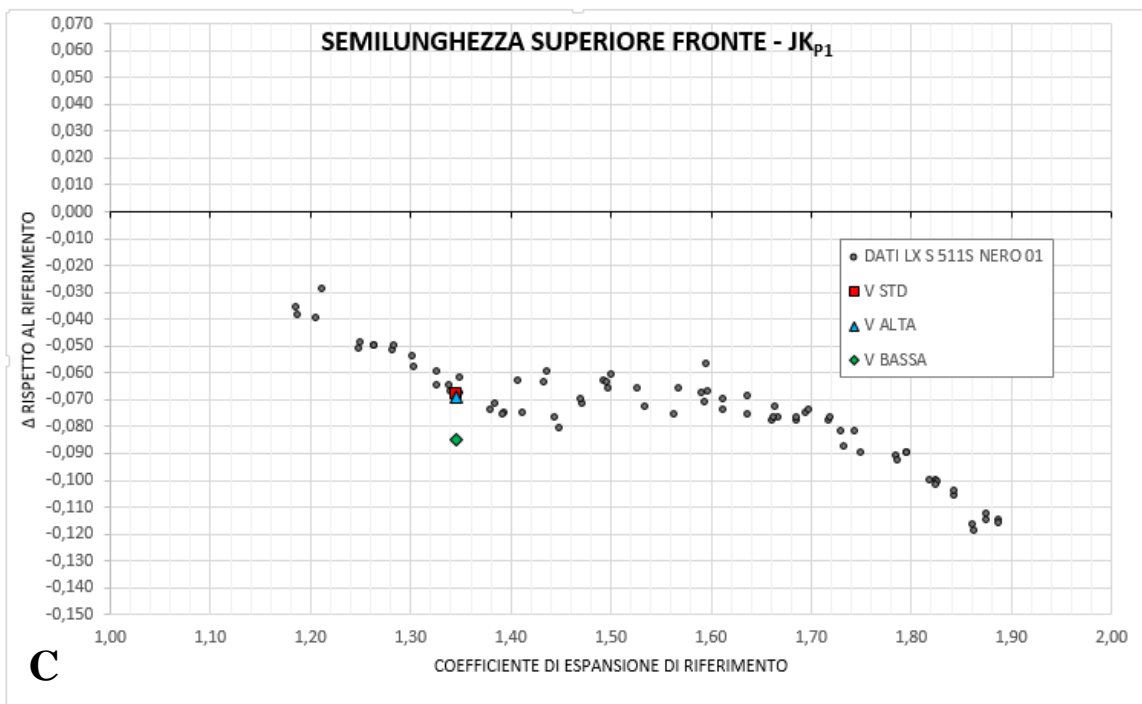
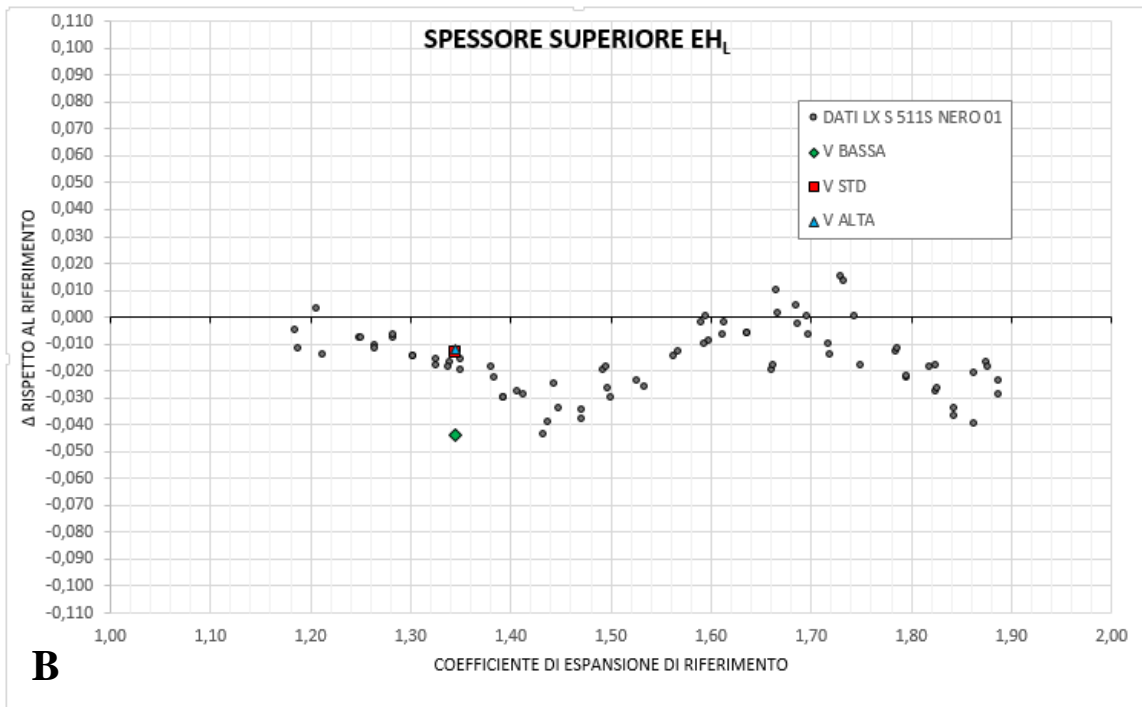
| Numero prova | Velocità di iniezione P1 [g/s] | Tempo di riempimento P1 [s] |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Prova 1 (STANDARD) | 21,9 | 15,2 |
| Prova 2 | 92,8 | 3,6 |
| Prova 3 | 3,8 | 100 |

Tab.7: Parametri di prova per lo stampaggio dei provini a velocità di iniezione variabile.

I parametri standard sono identici a quelli delle prove precedenti, per questo nelle figure successive sono riportati anche gli andamenti dello stesso campione alla medesima formulazione già studiato nel paragrafo 3.2.

Gli andamenti delle principali dimensioni analizzate sono riportati in Figura 94 rispetto al coefficiente di espansione di riferimento della Prova 1 (velocità standard).





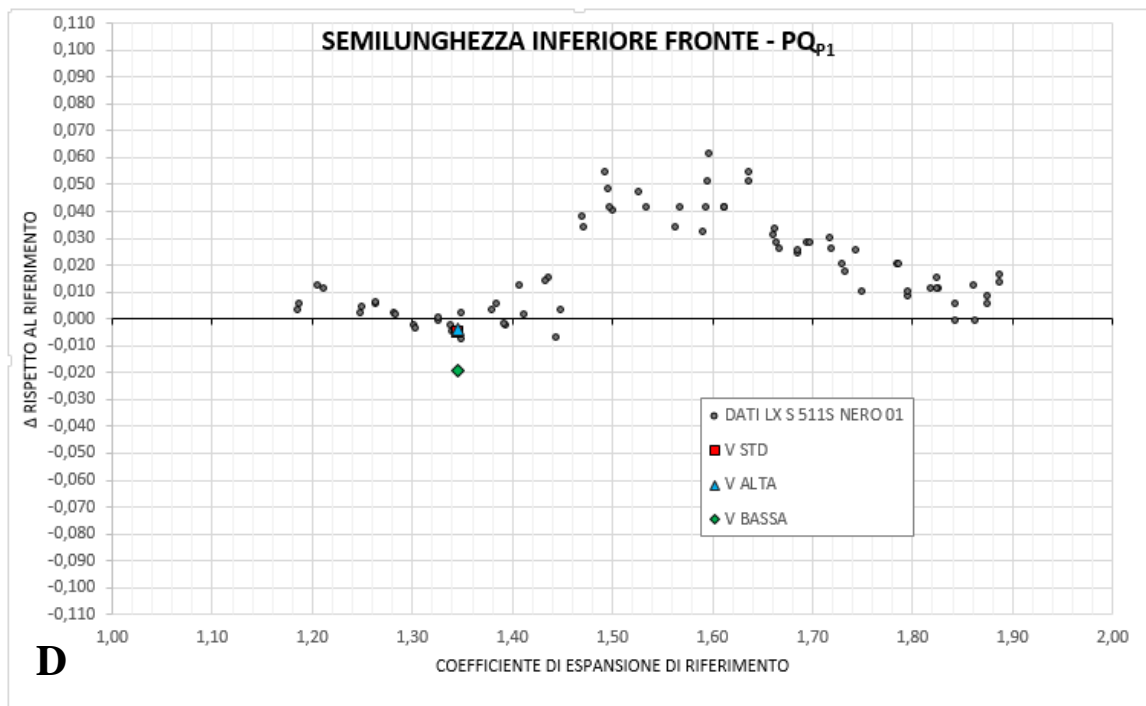


Fig.94: Δ di espansione di Levirex e P1 per le tre prove a velocità variabile (quadrato rosso = velocità standard; triangolo blu = velocità alta; rombo verde = velocità bassa) confrontati con gli andamenti osservati nella prova 3.2 (anch'essa a velocità standard).

I risultati indicano chiaramente che l'aumento di velocità di iniezione (Prova 2) rispetto allo standard (Prova 1) non comporta nessuna variazione a livello dimensionale dei provini. Questo risultato è estremamente importante perché potrebbe consentire di velocizzare (ottimizzando opportunamente il processo per evitare bolle d'aria e bruciature superficiali) notevolmente la produzione: la prova 2 inietta quasi 5 volte più velocemente della prova 1 standard (3s per l'iniezione contro 15s). La prova 3 (v molto bassa) si discosta invece sia dai risultati ottenuti per gli altri due provini, sia dagli andamenti osservati precedentemente nella prova ad espandente variabile.

Allo scopo di studiare più approfonditamente le proprietà dei provini, questi sono stati sottoposti anche ad una caratterizzazione fisica e meccanica (Tab.8).

| Numero prova | Densità [g/cm ³] | Durezza SHA | Carico a rottura [kg/cm ²] | Allungamento a rottura [%] | Abrasione [mg mm ³] |
|--------------|------------------------------|-------------|--|----------------------------|-----------------------------------|
| Prova 1 | 0,415 | 51 | 47,20 | 366 | 61 147 |
| Prova 2 | 0,413 | 51 | 45,62 | 368 | 62 150 |
| Prova 3 | 0,414 | 52 | 41,57 | 338 | 59 142 |

Tab.8: Risultato della caratterizzazione fisico-meccanica dei campioni ottenuti nelle tre prove.

La caratterizzazione fisico-meccanica mostra che i campioni ottenuti nelle prove 1 e 2 sono simili tra loro, mentre i campioni ottenuti con la prova 3 presentano performance inferiori, in particolare a trazione. Questo comportamento indica che il materiale non ha subito un'espansione omogenea; è visibile anche a livello estetico superficiale (Fig.95).

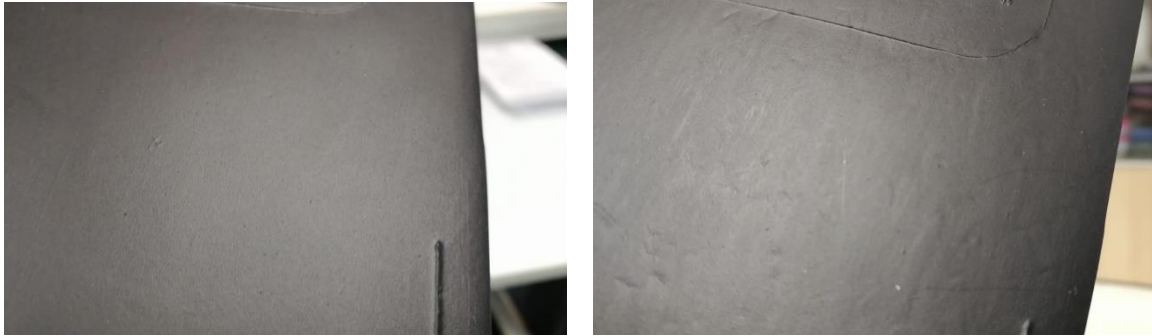


Fig.95: Finitura superficiale di un provino iniettato a velocità standard (a sinistra) e finitura di un provino iniettato a velocità molto bassa (a destra). Si nota la formazione di difetti superficiali legati probabilmente a fenomeni di preespansione/reticolazione nel provino iniettato lentamente.

Gli andamenti osservati e le proprietà meccaniche ottenute suggeriscono, in associazione con le reometrie, che le mescole presentino un certo ritardo nella reticolazione/espansione del materiale dal momento che viene iniettato. In altre parole, il ritardo dell'inizio dell'espansione e reticolazione quantitativa del materiale è dovuto al tempo necessario all'interno dello stampo per portarlo da circa 95°C (temperatura di iniezione) alla temperatura di reticolazione/espansione⁴⁶. Questo tempo di ritardo è quindi maggiore rispetto ai tempi di riempimento sia della prova 1 che della prova 2.

Probabilmente vale quindi che:

$$\tau \text{ riempimento}(2), \tau \text{ riempimento}(1) < t \text{ ritardo} < \tau \text{ riempimento}(3)$$

Con appunto la prova 3 come l'unica soggetta a problemi di preespansione.

I risultati dimostrano che **la maggiore espansione della zona di tacco nel caso dei provini stampati con velocità di iniezione standard non è dovuta al processo di iniezione e di riempimento dello stampo.**

⁴⁶ Anche perché gli ugelli per termoindurenti sono progettati più larghi di quelli per termoplastici, proprio per evitare un eccessivo sviluppo di attrito e innalzamento di temperatura.

3.4.2) Variazione di densità: prova esplorativa

La prova con velocità di iniezione variabile non è riuscita a giustificare la maggiore espansione che si verifica nel tacco di P1. Esiste la possibilità che questa maggiore espansione sia correlata allo spessore superiore del tacco in questa zona rispetto alle altre.

Per verificare le variazioni di densità nel provino sono state determinate le densità di 3 campioni in LX S 511S NERO/01 ad espandente variabile (E=1, 2, 3kg) prodotti nel capitolo 3.2 in punti differenti di P1 (Fig.96).



Fig.96: Zone di P1 sottoposte alla prova esplorativa di densità. Sono state testate la zona di pianta, la zona di tacco esterna più spessa e la zona di tacco sul fondo dell'alleggerimento.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 9:

| Massa espandente [kg] | Densità pianta [g/cm ³] | Densità tacco [g/cm ³] | Densità alleggerimento [g/cm ³] |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| E=1 | 0,529 | 0,465 | 0,566 |
| E=2 | 0,368 | 0,310 | 0,402 |
| E=3 | 0,277 | 0,237 | 0,307 |

Tab.9: Risultati della prova di densità esplorativa effettuata su pianta, tacco esterno e tacco alleggerimento di P1.

I dati sperimentali forniscono due chiari risultati:

- **La densità non è costante in tutto il pezzo**, così come di conseguenza non lo è l'espansione.
- Per tutti e tre i provini si osserva una correlazione diretta della densità in funzione dello spessore, con:

$$\rho \text{ Tacco esterno} < \rho \text{ Pianta} < \rho \text{ Tacco alleggerimento}$$

Un andamento della densità in P1 di questo tipo conferma come le zone a spessore minore risultino intrinsecamente più compatte rispetto alle zone a maggiore spessore.

3.4.3) Prova a tempo di stampaggio variabile

Le variazioni di densità, di proprietà meccaniche e di deformazione durante la fase di esplosione sembrerebbero quindi correlate allo spessore del manufatto. Se questo fosse vero, una delle possibili cause potrebbe essere la differenza di scambio termico della massa polimerica all'interno dello stampo. Infatti, le zone a spessore (dimensione) minore raggiungono più velocemente l'equilibrio termico con lo stampo e quindi anche la temperatura di avvio delle reazioni di reticolazione e sviluppo di gas⁴⁷ (Fig.97).

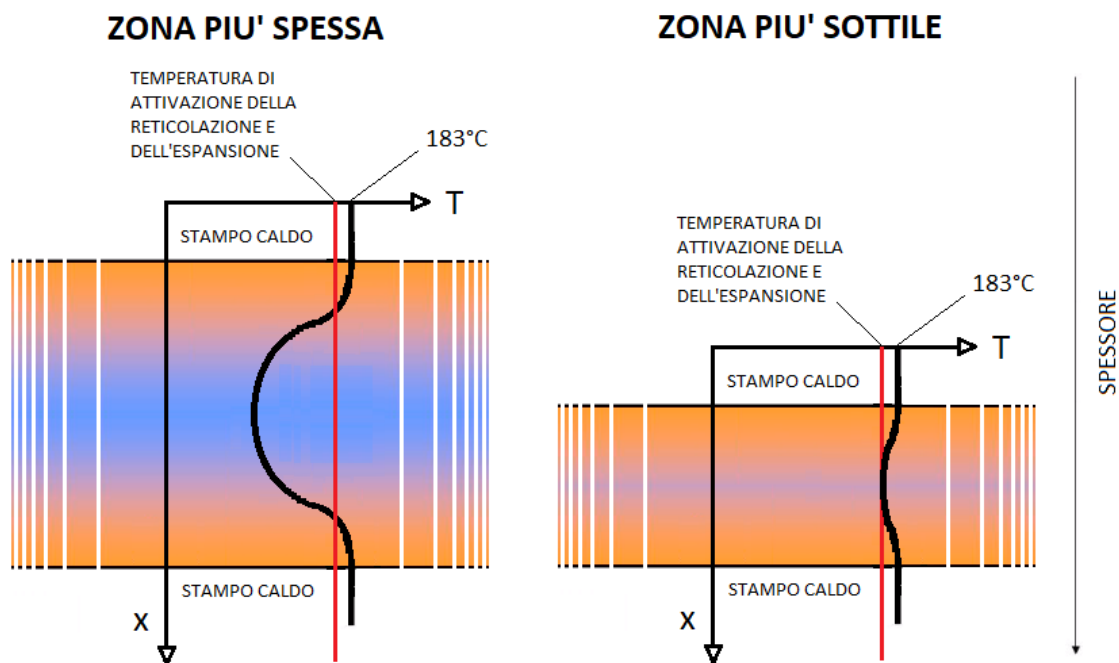


Fig.97: Ipotetica forma della funzione di distribuzione della temperatura per la zona più spessa e la zona più sottile del provino rispetto allo spessore, a parità di tempo di stampaggio a 183°C. La zona più sottile raggiunge ovviamente più velocemente la condizione di equilibrio termico. L'andamento della curva è funzione di diversi parametri, tra cui i principali sono il flusso di calore proveniente dallo stampo, il calore sviluppato dalle reazioni esotermiche di reticolazione e degradazione dell'espandente e la capacità termica del materiale che varia comunque con lo sviluppo di gas.

⁴⁷ Se le condizioni di riscaldamento delle due parti dello stampo sono uguali, in prima approssimazione il profilo termico del provino, nella parte centrale del pezzo (lontano dagli spigoli), può essere considerato dipendente esclusivamente dalla profondità nello spessore dell'impronta e indipendente dalle altre due coordinate spaziali. In una situazione del genere è appunto la dimensione (notevolmente) più piccola ad essere quella determinante per lo scambio termico, nel nostro caso appunto lo spessore.

Dalle analisi reometriche è stato osservato che la degradazione dell'espandente è più veloce della reazione di reticolazione. La degradazione dell'espandente comporta sviluppo di gas e quindi maggiore forza esplosiva ed espansione all'apertura dello stampo. La reticolazione invece, necessaria per mantenere la struttura espansa cellulare a seguito dell'esplosione, comporta un certo irrigidimento del materiale polimerico. Ciò è dovuto alla formazione di nuovi legami intermolecolari tra le diverse catene polimeriche: il materiale sarà quindi, all'aumentare del grado di reticolazione, meno propenso all'espansione durante la sollecitazione prodotta dall'esplosione.

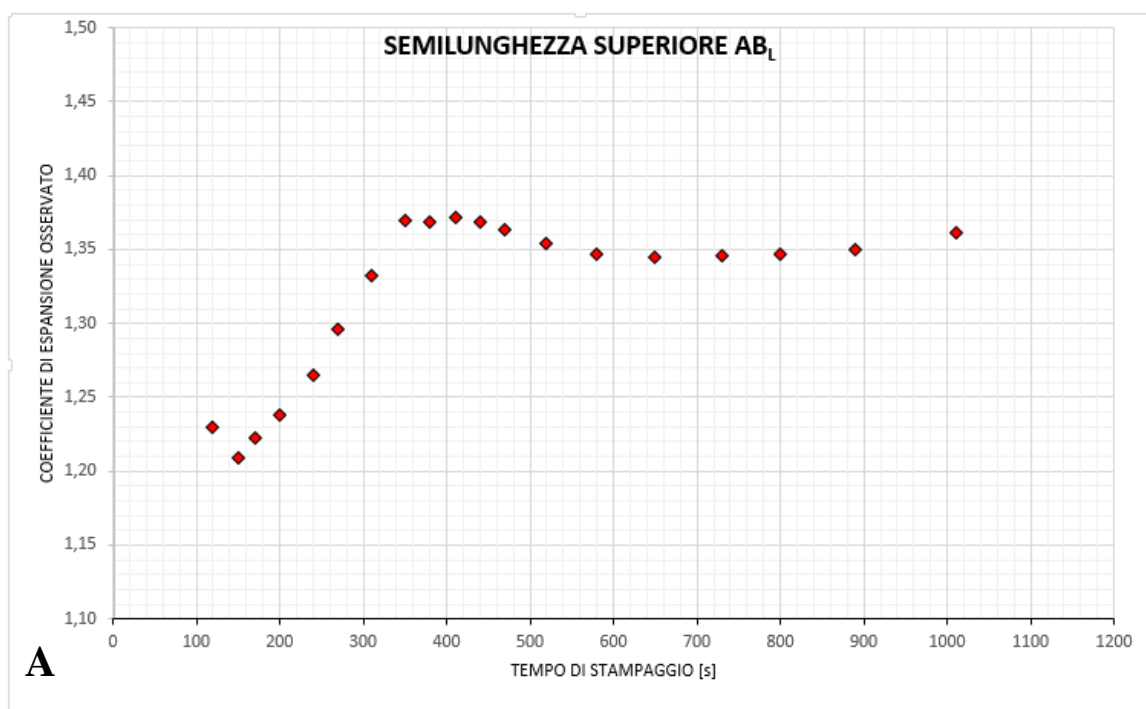
L'insieme di queste considerazioni preliminari consentono di ipotizzare il seguente meccanismo:

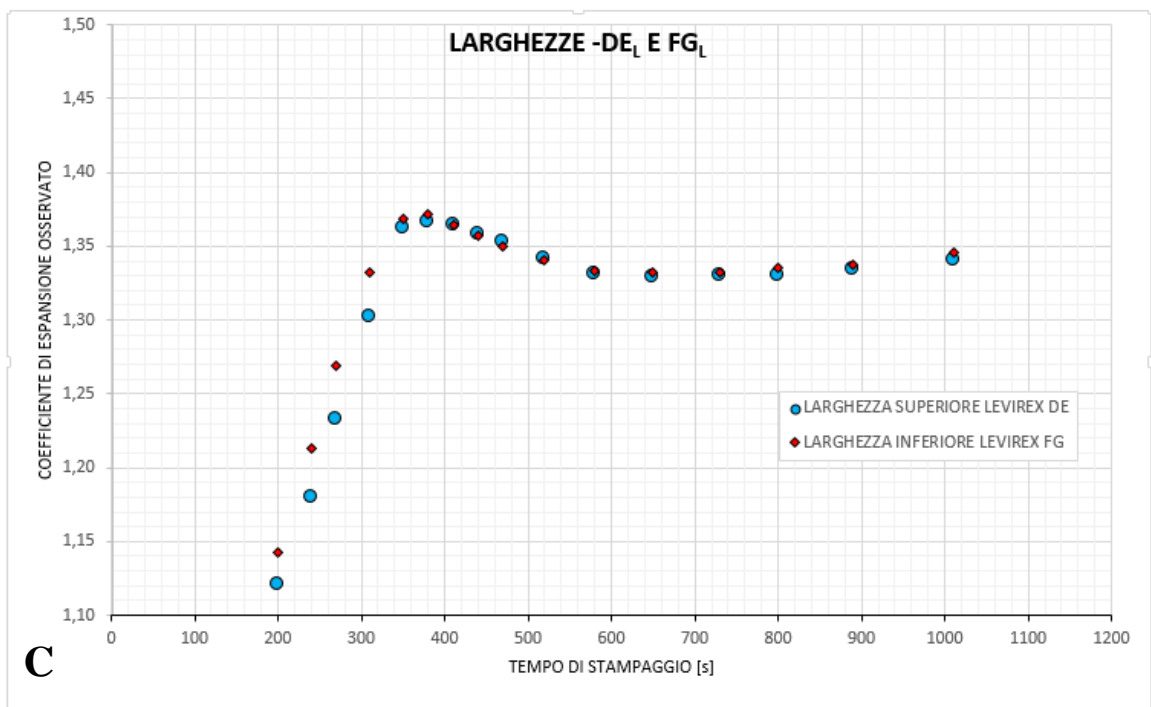
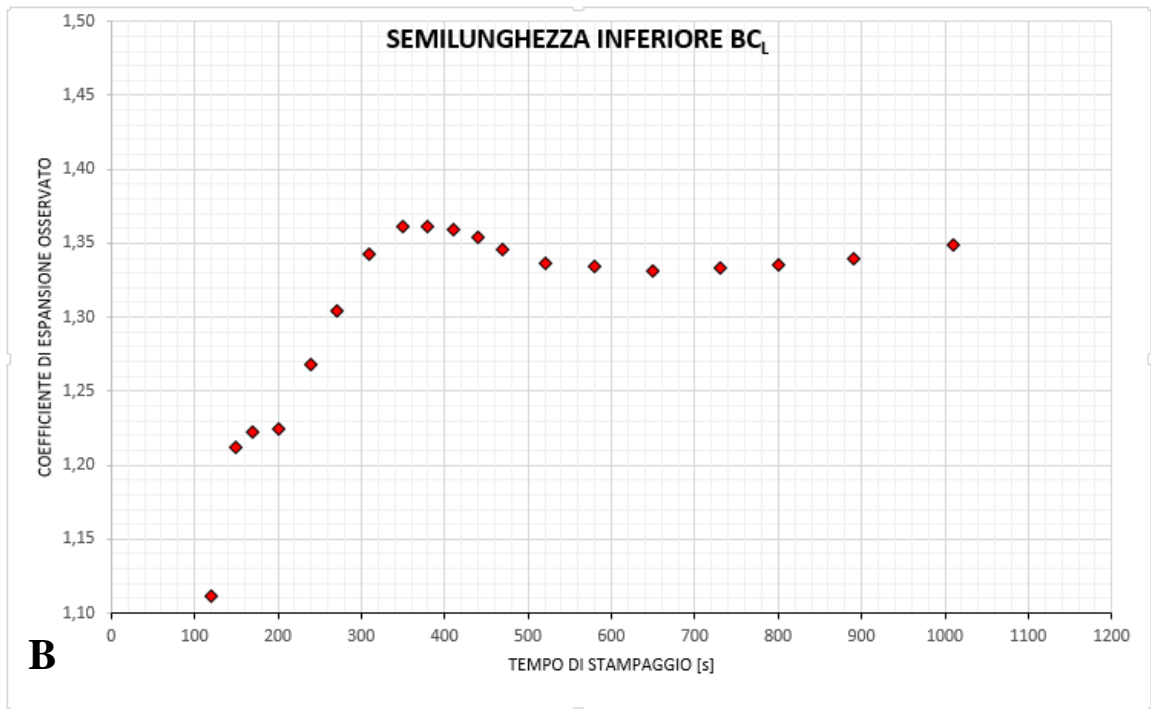
- a) Nelle zone meno spesse si raggiungerà velocemente l'equilibrio termico con lo stampo, e quindi le reazioni di reticolazione avverranno immediatamente dopo a quelle di degradazione dell'espandente ponendo dei vincoli all'espansione. In altre parole, durante la fase di stampaggio, sarà presente un certo istante (tempo) dove l'espandente sarà già degradato in maniera quantitativa ed un ulteriore mantenimento in temperatura porterà soltanto ad un aumento del grado di reticolazione (reazione non ancora completa perché più lenta): con l'esplosione, il materiale più reticolato, e quindi più rigido, espanderà di meno.
- b) Nelle zone più spesse si raggiungerà più lentamente l'equilibrio termico con lo stampo (o perlomeno questo vale per il core del provino, Fig.97) e quindi sia l'espansione, ma soprattutto la reticolazione avverranno a tempi più lunghi.

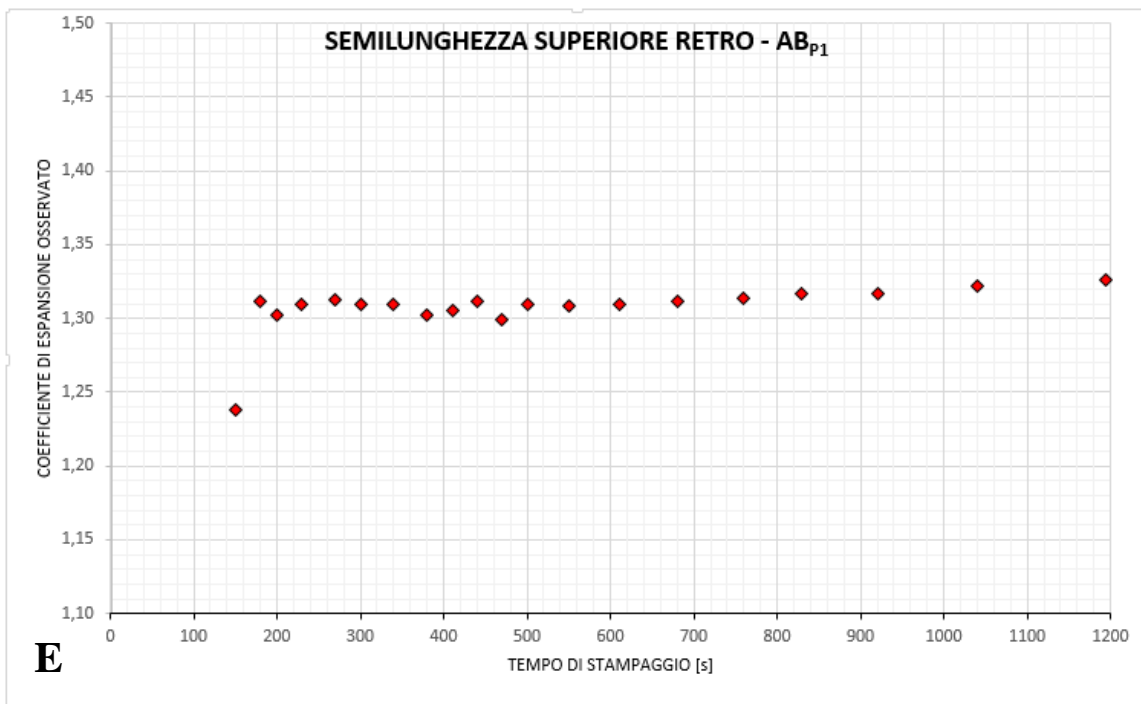
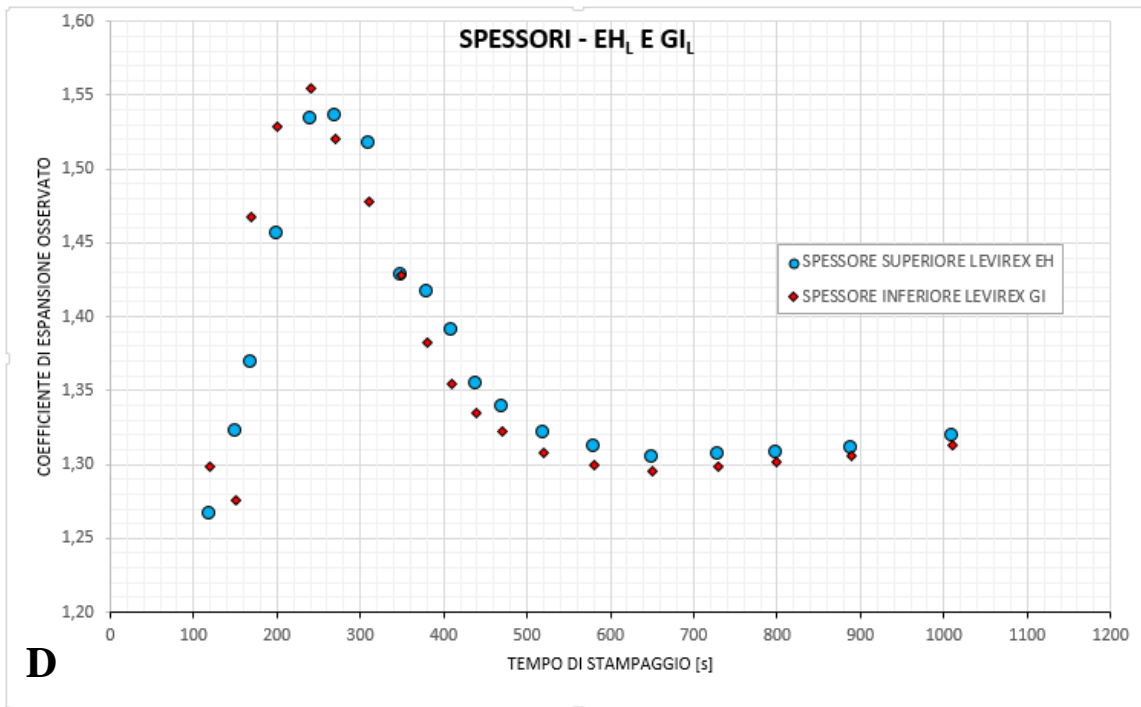
Quindi, a parità di tempo nello stampo e nel caso di zone a spessore diverso, quelle più spesse avranno un minor grado di reticolazione (soprattutto nel core) e daranno luogo ad un materiale più elastico e deformabile che espanderà di più al momento dell'esplosione.

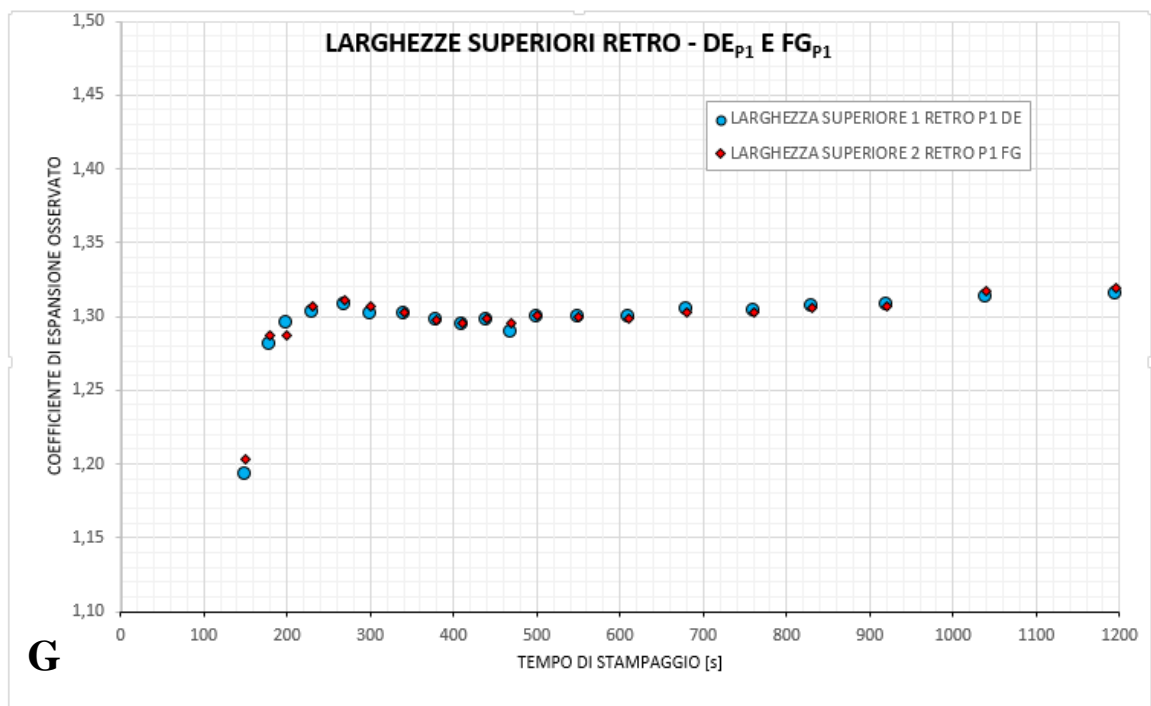
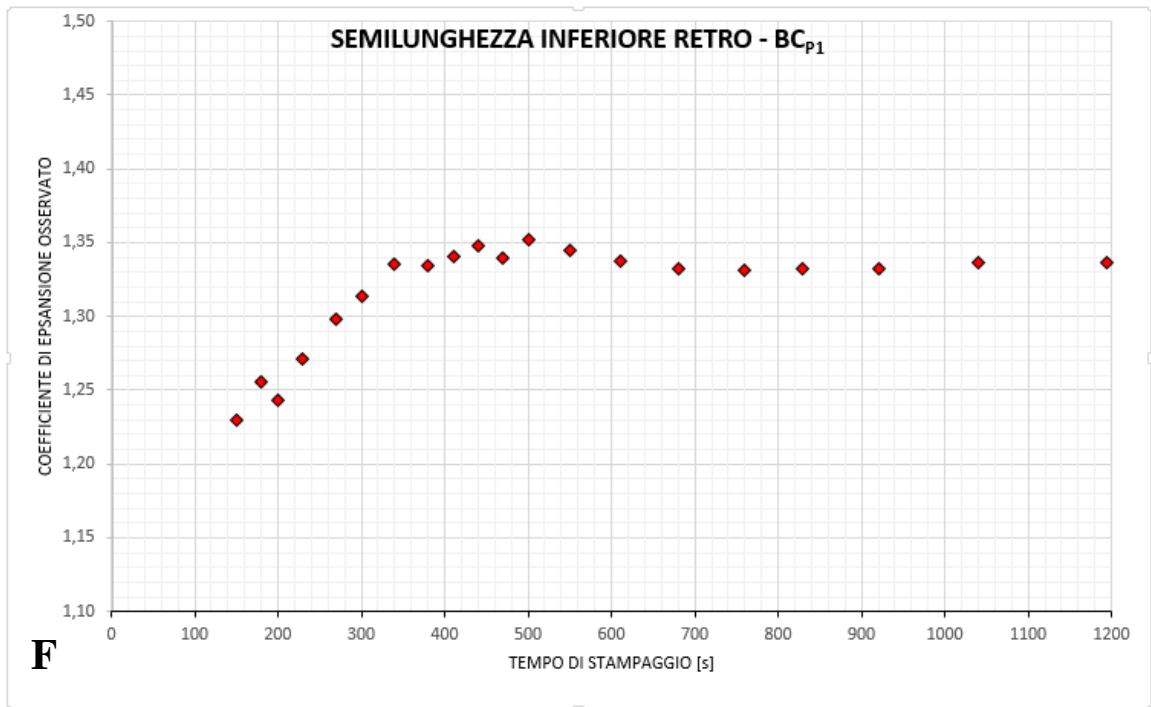
Per verificare questa ipotesi, in modo da provarne l'effetto sui coefficienti di espansione associati a zone a diverso spessore dei campioni, sono state effettuate prove di stampaggio variando il tempo in stampo di coppie di provini Levirex e P1 a base di LX S 511S NERO/01 con $E=1,80\text{kg}$ aggiunti a 250kg di formulato. Questa miscela nelle prove

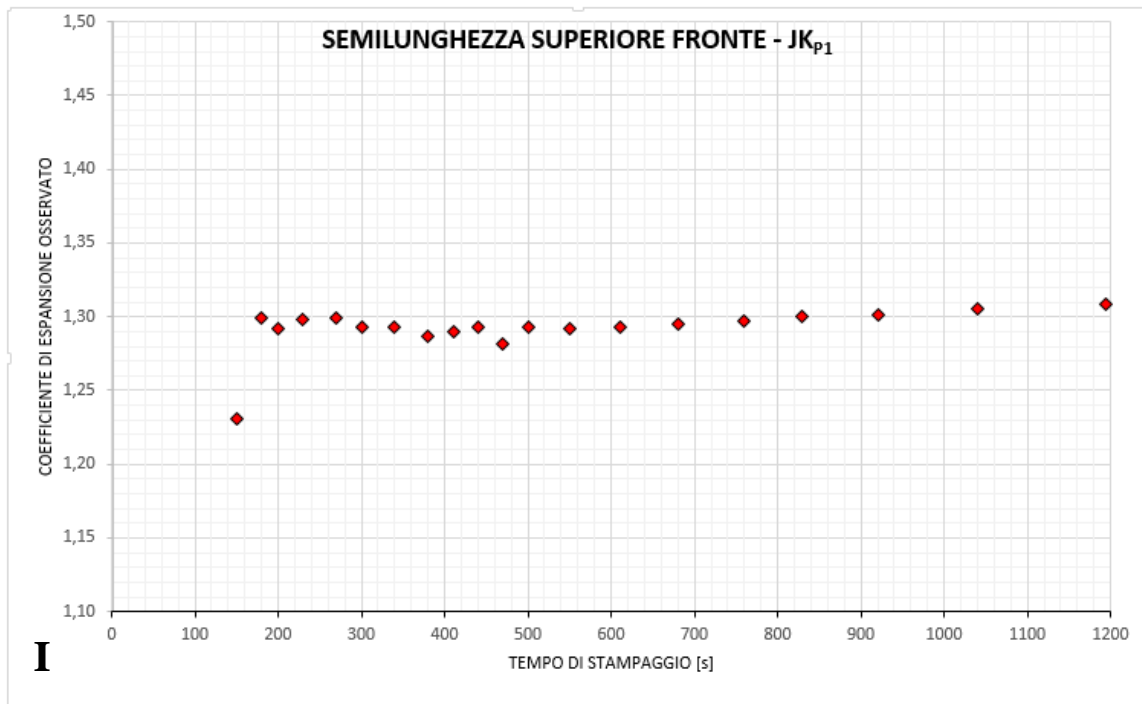
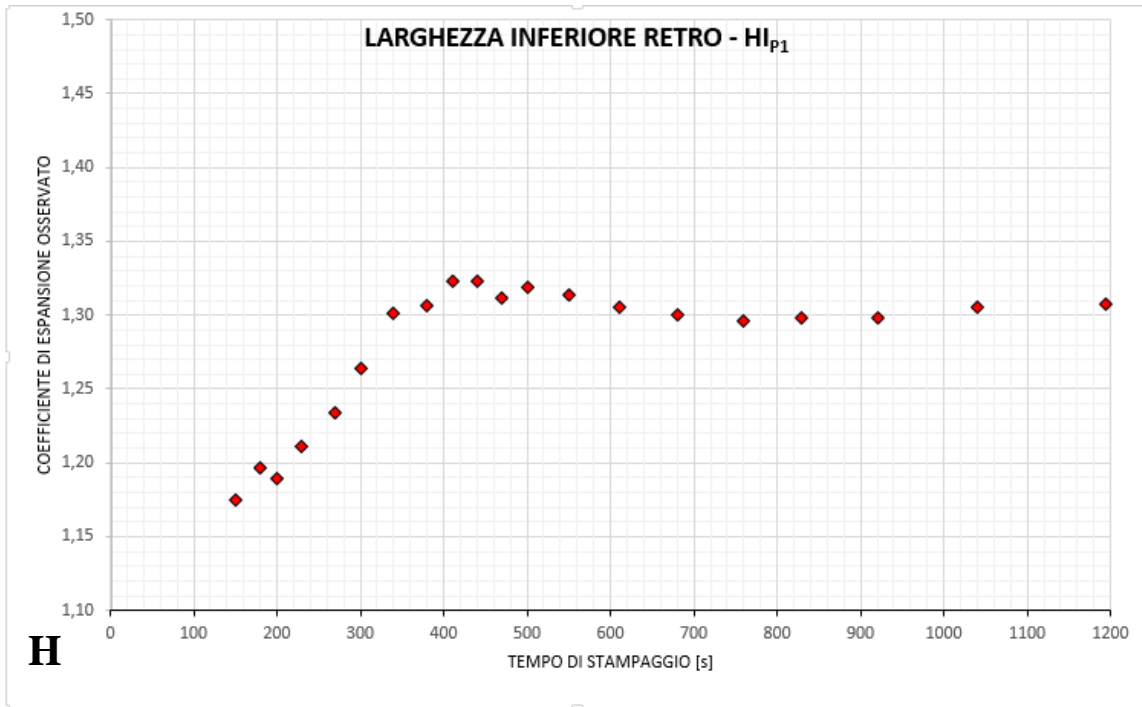
precedenti ha mostrato un comportamento regolare senza trattenute meccaniche. Uno studio del provino espanso ottenuto con tempo di stampaggio via via crescente dovrebbe fornire informazioni sull'evoluzione temporale del materiale nello stampo durante il processo di curing. L'assunzione principale su cui si basa questa prova è che, in condizioni di esplosione libera esente da trattenute, il provino espanso sia una buona rappresentazione del materiale pressurizzato nello stampo prima dell'esplosione. L'unica differenza tra il provino esploso ed il provino pressurizzato dovrebbe risiedere nella dimensione delle cellule di gas (espanso per l'esplosione, compresse nel pressurizzato). Sono quindi stati stampate diverse coppie di provini Levirex e P1 variando il tempo di permanenza in stampo (occorre tenere conto che l'iniezione avviene in serie per cui P1, riempito per primo, subisce 30 secondi aggiuntivi di curing rispetto a Levirex). I coefficienti di espansione specifici per le diverse dimensioni ritenute significative in funzione del tempo in stampo sono riportati in Figura 98.

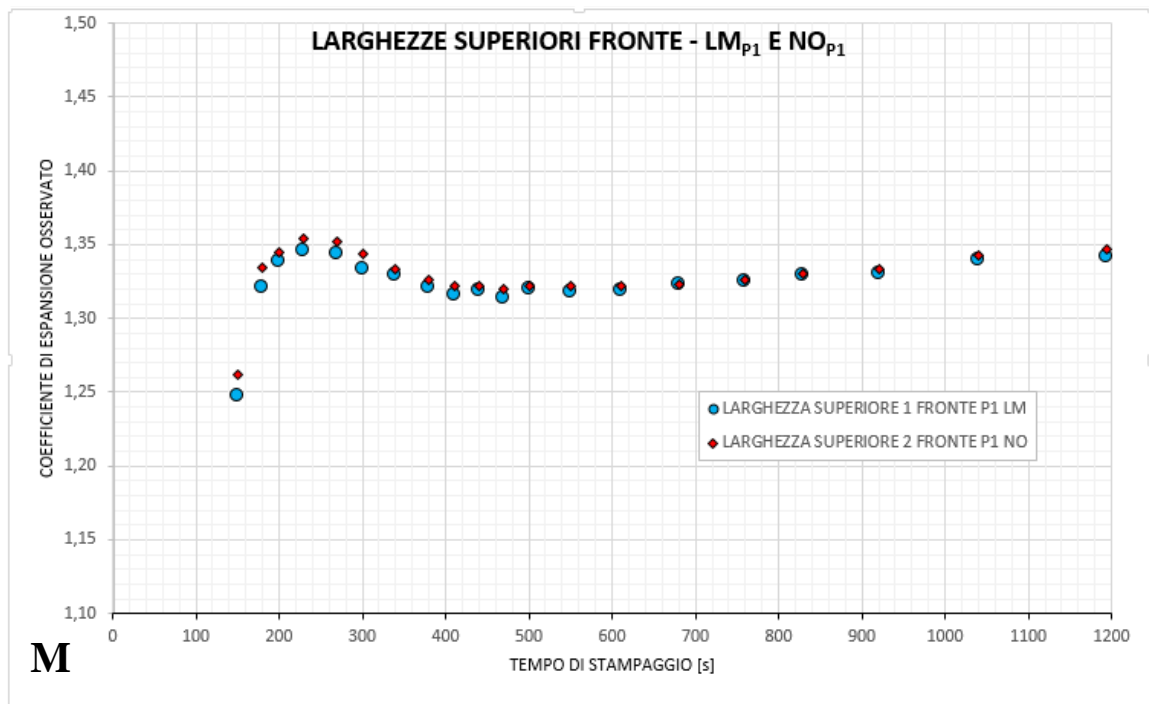
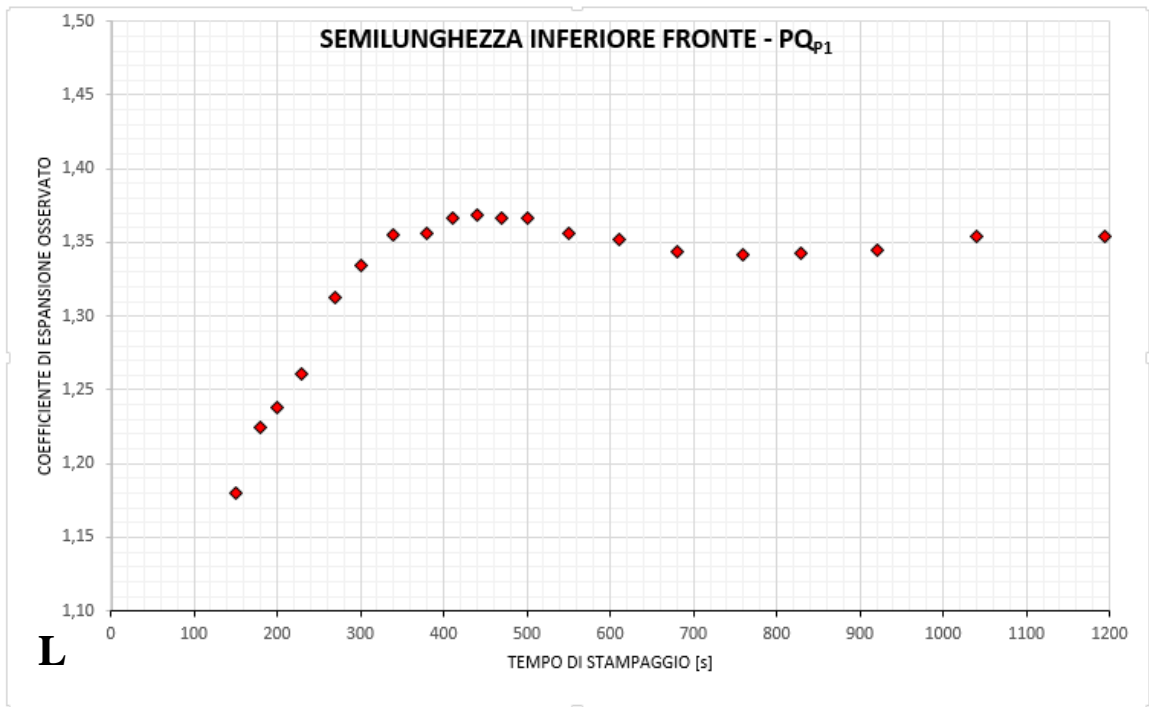


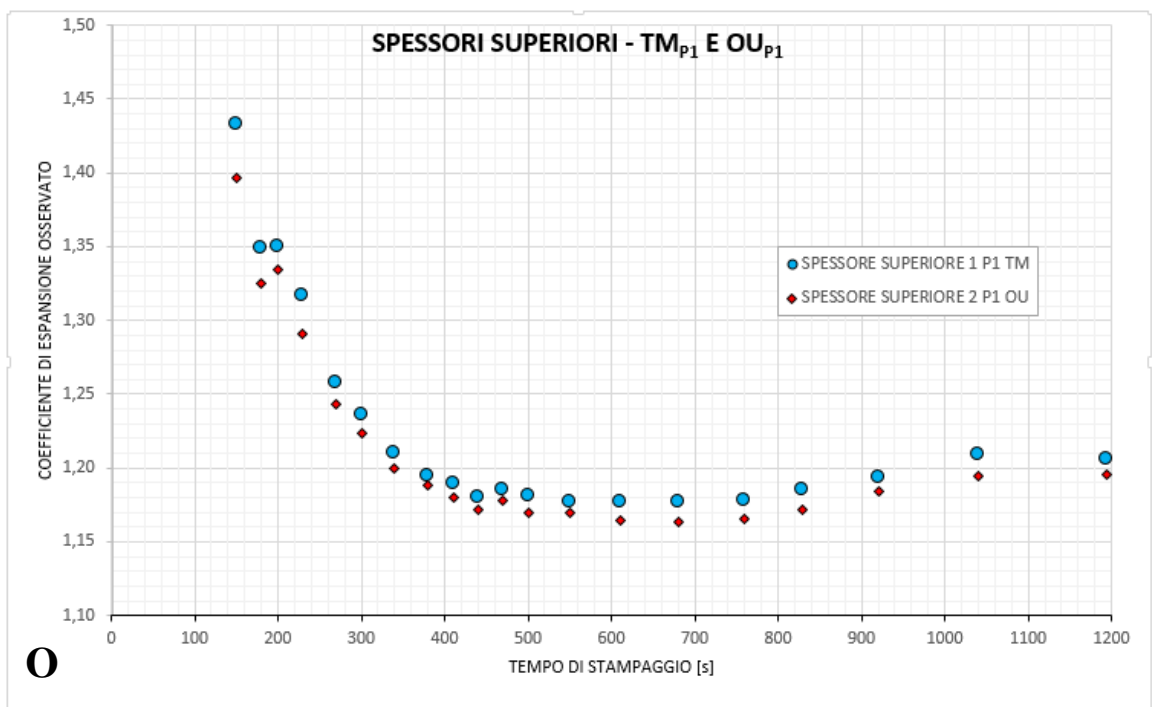
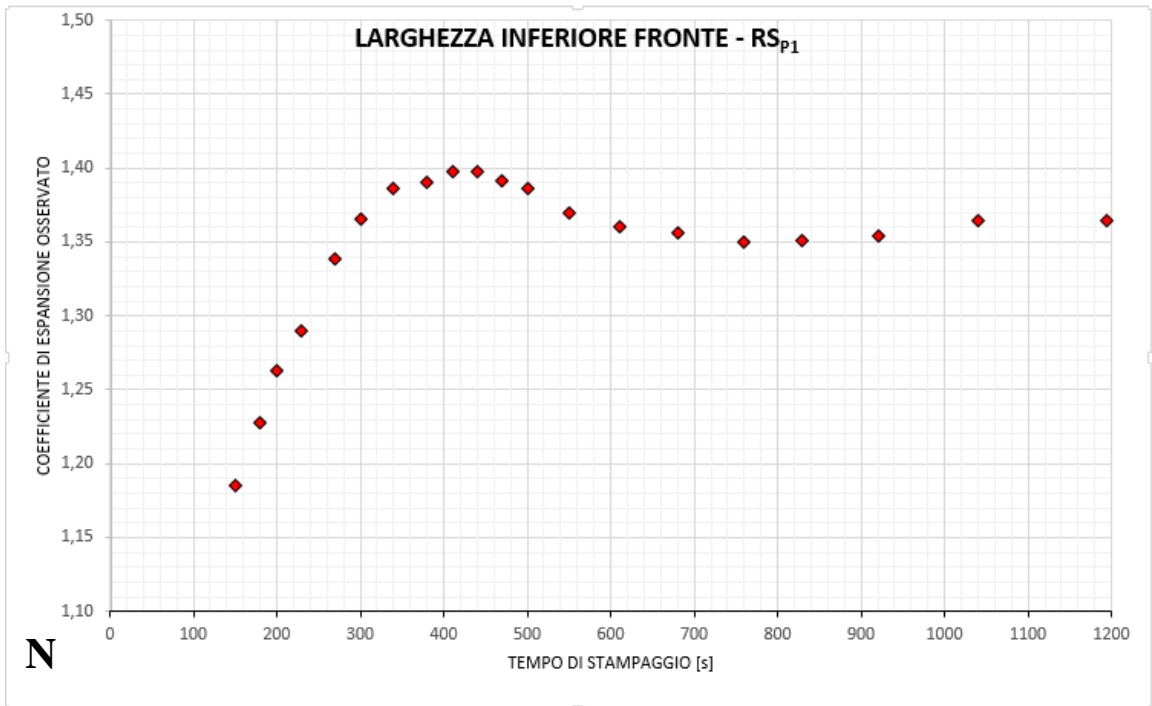












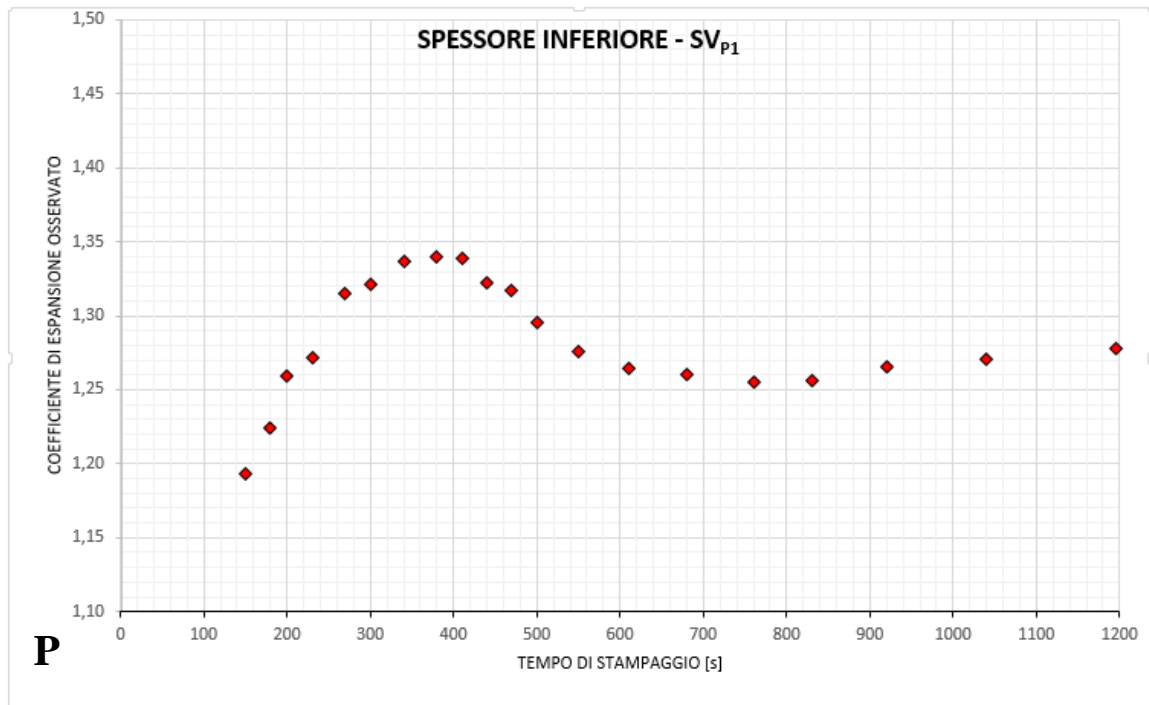


Fig.98: Coefficienti di espansione specifici per le dimensioni di Levirex e P1 in funzione del tempo di curing del provino.

Gli andamenti riportati in Figura 98 confermano la tendenza prevista. In particolare:

1. **Gli andamenti osservati su tutte le dimensioni misurate sia per Levirex che per P1 presentano la stessa forma** (Figura 99, ad eccezione degli spessori, le cui deviazioni sono però giustificabili), che sembra confermare l'ipotesi di partenza.

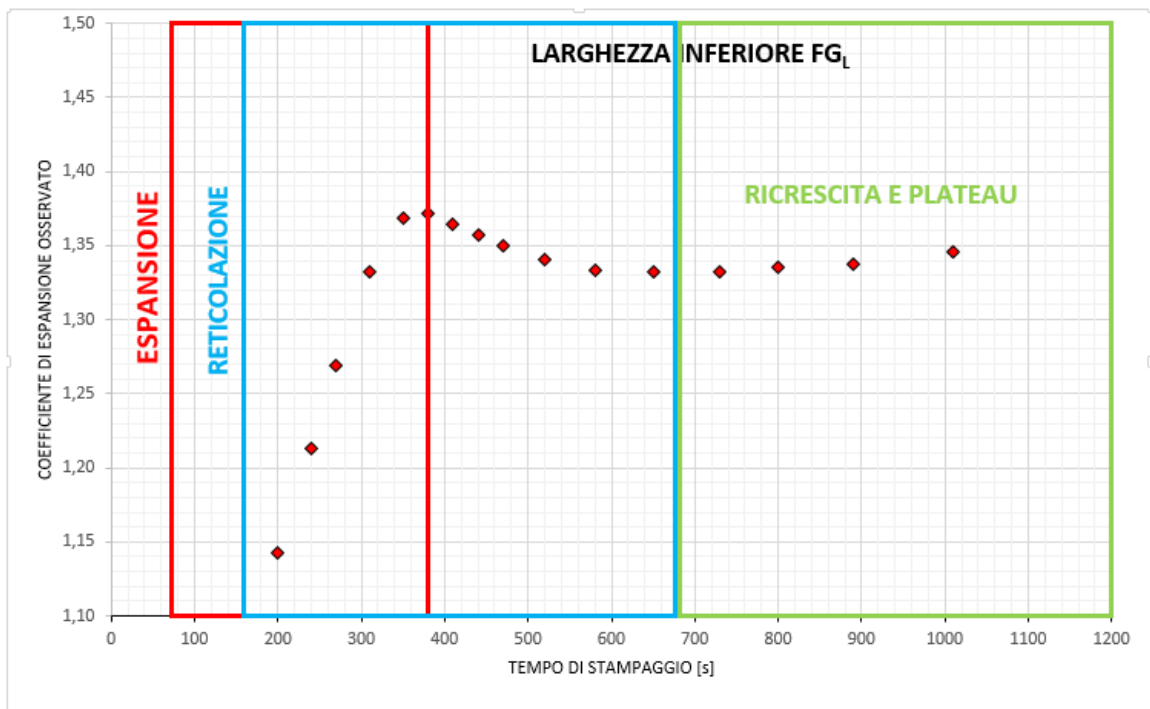


Fig.99: Andamento generico dei coefficienti di espansione rispetto al tempo.

Nello specifico, una prima fase di espansione del pezzo (Figura 99, rettangolo rosso) è associabile ad un avanzamento della reazione di degradazione dell'espandente; quando la reazione di degradazione dell'espandente giunge a completamento e si è sviluppata la massima quantità di gas possibile, si tocca il **massimo** nell'espansione del provino. D'altro canto, anche la reazione di reticolazione (Figura 99, rettangolo blu) si attiva a tempi brevi (circa dai 100s) poiché, se il polimero non fosse reticolato, un'apertura dello stampo ancora caldo comporterebbe la perdita della forma del provino, ancora termoplastico. La reticolazione comporta una maggiore resistenza del materiale polimerico all'espansione del gas all'interno delle celle. A tempi brevi, quindi, i due fenomeni saranno in competizione nel determinare la dimensione del provino finale: lo sviluppo di gas legato all'espansione è dominante e finché c'è dell'espandente da degradare l'espansione aumenterà fino ad un massimo nel coefficiente di espansione. Dal momento in cui l'agente espandente termina, la forza esplosiva del provino associata alla quantità di gas sviluppato rimane costante; tuttavia la reticolazione, più lenta, è ancora in corso. Un aumento del tempo di curing comporta in questo caso esclusivamente un aumento del grado di reticolazione del materiale, che si deformerà quindi in misura minore durante l'esplosione che ne causa l'espansione. Naturalmente con l'aumentare del tempo anche l'agente reticolante terminerà e il materiale avrà raggiunto un grado massimo di reticolazione che comporta un **minimo relativo** del coefficiente di espansione. Un andamento peculiare (Figura 99, rettangolo verde) che si presenta più o meno intensamente in tutti gli esperimenti è un certo recupero/ricrescita del coefficiente di espansione per tempi molto lunghi, dopo la fine della reticolazione e prima del **plateau**. Questo comportamento potrebbe essere dovuto al raggiungimento di un qualche equilibrio meccanico tra le celle di polimero nello stampo chiuso per tempi molto lunghi (visto che appunto poi va a plateau). Fase (a tempi troppo lunghi) comunque non raggiungibile durante la formatura in serie e quindi di scarso interesse industriale.

2. Esiste un tempo minimo (120s circa) sotto il quale l'apertura dello stampo porta all'ottenimento di provini non esplosi e completamente deformabili; non si è ancora istaurata quella sinergia tra espansione e reticolazione che permette l'ottenimento della struttura cellulare desiderata.

3. **La posizione nel tempo del massimo varia al variare dello spessore e quindi il punto di completamento quantitativo della reazione di degradazione dell'espandente, e così tutto il resto, si sposta a tempi via via maggiori man mano che lo spessore della zona del provino aumenta.** In Figura 100 sono riportati tre andamenti significativi di questa dipendenza al variare dello spessore:

*Spessore superiore P1 (Pianta) < Spessore Levirex
< Spessore inferiore P1 (Tacco)*

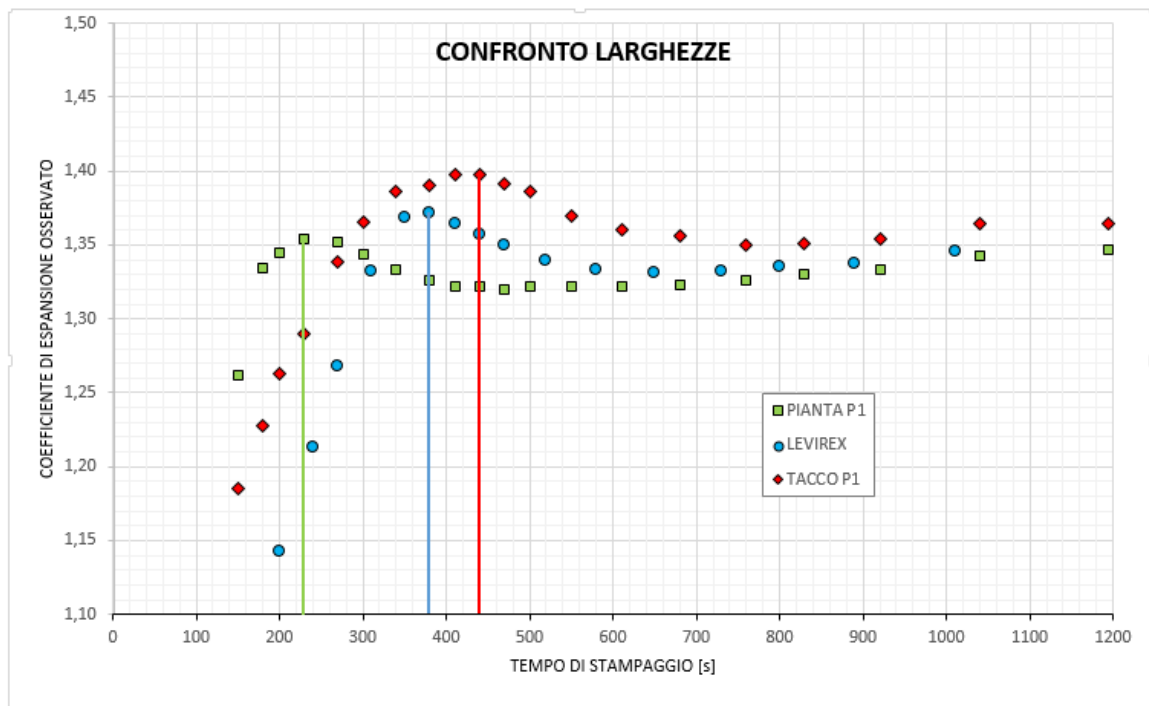


Fig.100: Confronto dell'andamento dei coefficienti di espansione specifici per larghezze di zone a diverso spessore dei provini, rispetto al tempo di curing.

La pianta di P1 sarà quindi la prima a completare sia la degradazione dell'espandente che, successivamente la reticolazione. Levirex ed il tacco di P1 impiegheranno invece più tempo per ripercorrere l'andamento della pianta di P1. Come si può notare in Figura 101, al tempo standard di stampaggio industriale (480s) utilizzato per P1, la zona di tacco si trova in un punto del grafico in cui la reticolazione non è ancora giunta a completezza, mentre la pianta ha praticamente già finito di reagire. **Questo è uno dei fattori**, probabilmente il più influente, **a causa dei quali** nelle prove di correlazione dimensionale 3.2 **le zone di tacco hanno mostrato** coefficienti di espansione molto più alti del resto del provino ed **un aspetto**, appunto, **bombato**.

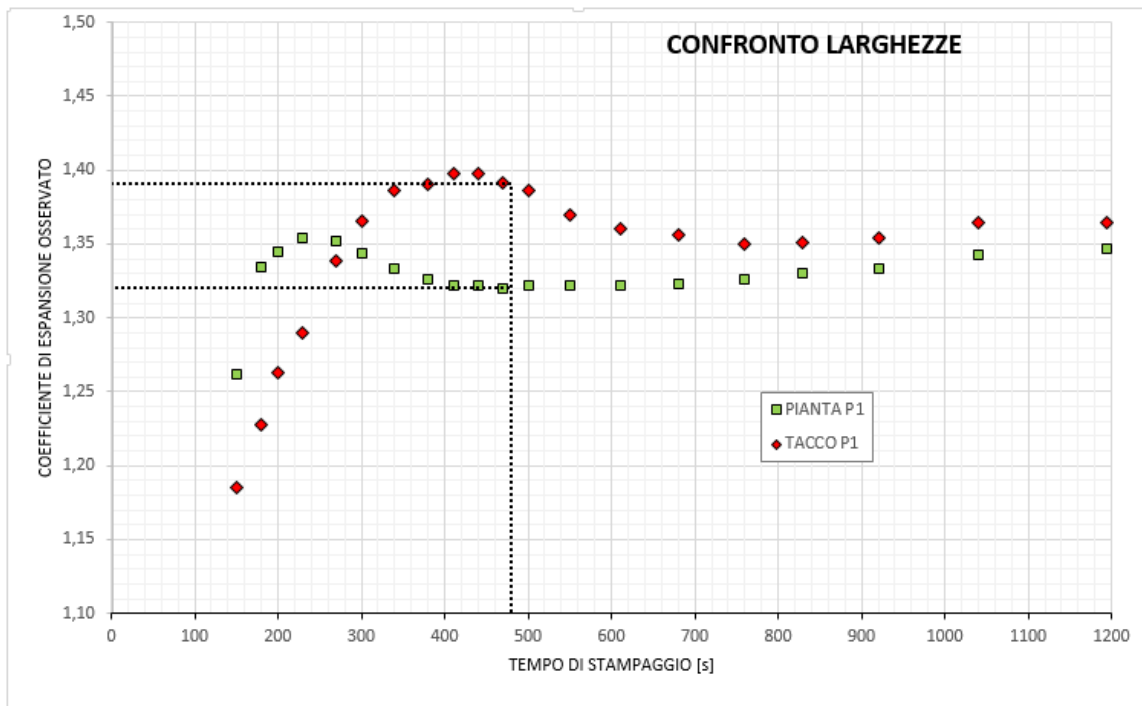


Fig.101: Coefficiente di espansione delle larghezze di P1 pianta e P1 tacco al tempo di stampaggio standard di P1 per 511S, 480s.

4. **Un aumento del tempo di stampaggio rende i provini dimensionalmente più omogenei a prescindere dallo spessore** come mostrato in Figura 102 per un campione di P1. Questo comportamento è dovuto al fatto che a tempi lunghi sia la reticolazione che la degradazione dell'espandente sono ormai completate e quindi daranno luogo a provini con espansione molto simile nelle varie zone⁴⁸ (con differenza tra i due coefficienti di espansione tra le due larghezze a diverso spessore da 0,07 per 480s, a 0,02 per 1040s) ed esenti da bombature (Figura 103).

480s - STANDARD

1040s - REGOLARIZZATO



Fig.103:

Confronto tra un provino P1 stampato a 480s e uno a 1040s. Si nota una tangibile omogeneizzazione dell'espansione tra tacco e pianta.

⁴⁸ Anche se il grafico in Figura 102 riportato tratta le larghezze, è una tendenza che si verifica più o meno fortemente in tutte le dimensioni del provino (Figura 98).

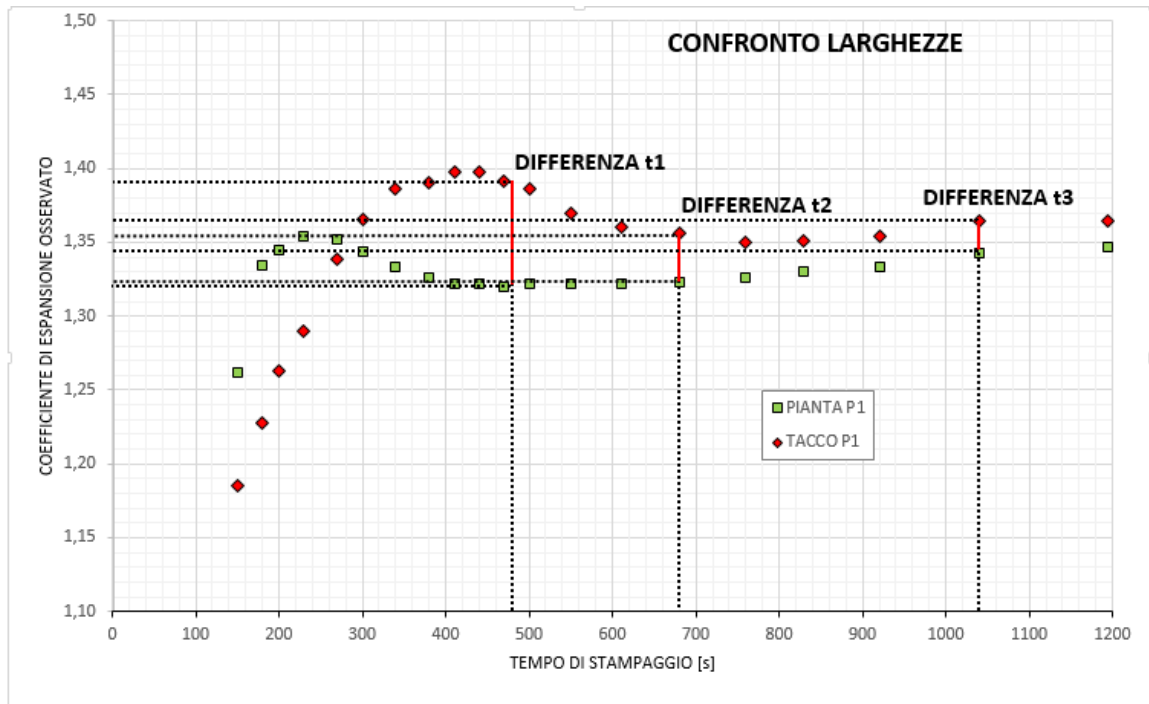


Fig.102: Evoluzione temporale della differenza (segmento rosso) tra i coefficienti di espansione delle larghezze della pianta e del tacco di P1.

5. Anche la forma degli andamenti è diversa: zone più spesse del provino mostrano infatti un andamento più dolce, zone più sottili un andamento quasi a cuspidè. Un comportamento di questo tipo è dovuto **all'aumento dello spessore del pezzo che incrementa il gradiente termico tra zona calda vicino alle pareti dello stampo e zona fredda nel core del provino**. Infatti, come mostrato in Figura 97, le zone più esterne del provino raggiungeranno prima delle zone interne la temperatura di reazione. In questo modo, nel core del manufatto le reazioni di espansione e soprattutto di reticolazione avverranno in tempi più lunghi (e l'andamento si allarga e si sposta verso destra; e.g. Figura 98, Graf. E, G, I, M, O per la zona di pianta rispetto a Graf. F, H, L, N, P per il tacco).
6. I grafici relativi agli spessori della Figura 98 mostrano degli andamenti caratteristici differenti, almeno a tempi bassi, da quelli delle altre dimensioni. Per il provino Levirex questo è dovuto al fatto che il provino tende ad imbarcarsi se non sufficientemente reticolato, mentre per P1 si ha la formazione, a bassi tempi di stampaggio, di una bombatura nella direzione dello spessore. Ancora una volta si ha che la zona del provino più sottile esibisce, a tempi di stampaggio minori, comportamenti che nella zona più spessa si evidenziano solo più tardi (come descritto al punto 3).

7. L'intensità del massimo osservato nei coefficienti di espansione sembra dipendere dall'estensione relativa della dimensione in esame⁴⁹, come mostrato in Figura 104 per la pianta di P1 e Levirex per cui vale la relazione:

$$\text{Spessore} < \text{Larghezza} < \text{Semilunghezza}$$

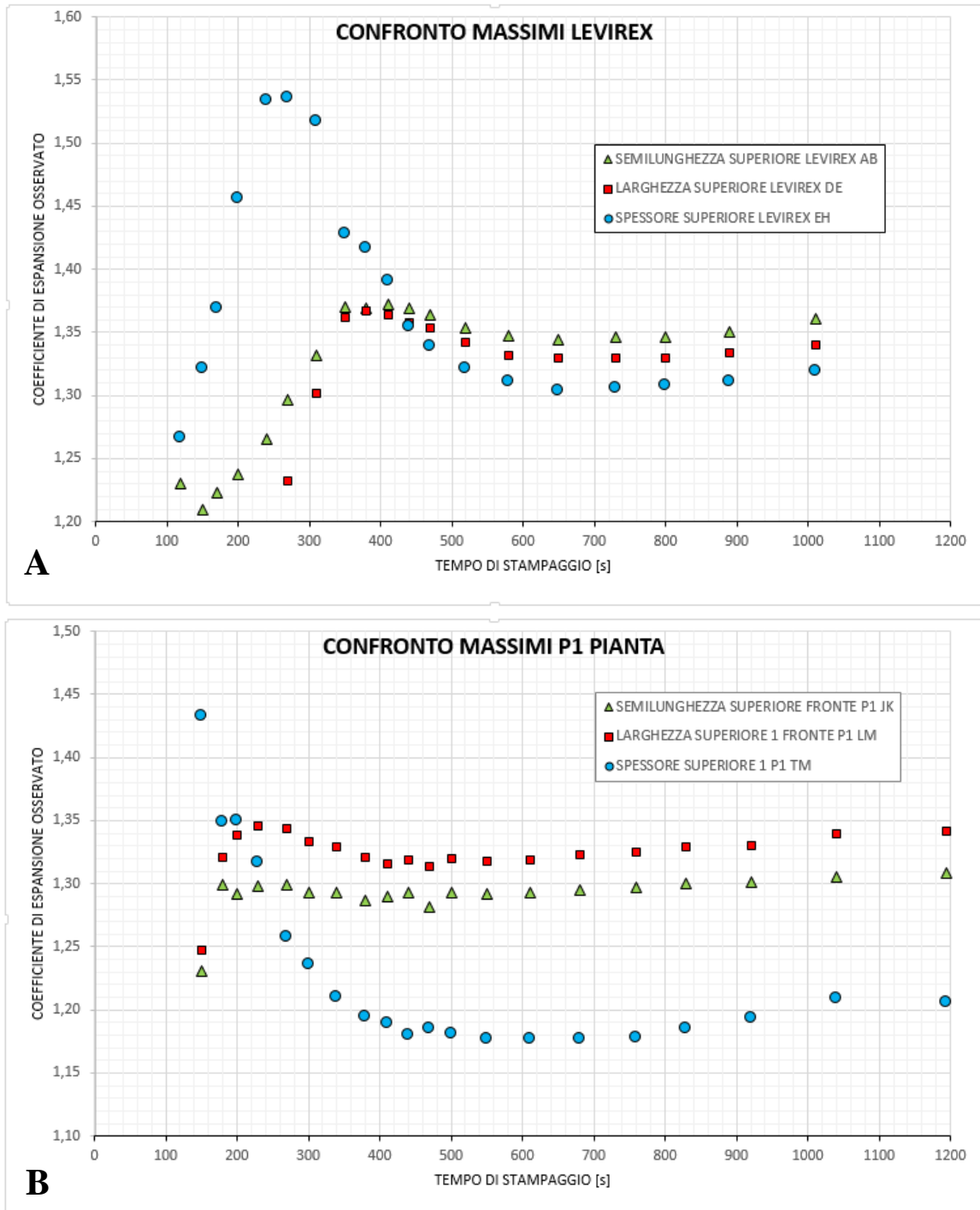


Fig.104: Confronto dell'intensità relativa, rispetto al resto della curva temporale, dei punti di massimo associati a dimensioni (lunghezza, larghezza e spessore) di zone del provino con lo stesso spessore (Levirex e P1 pianta). Al diminuire delle dimensioni della grandezza misurata il massimo è più evidente.

⁴⁹ Per quanto gli andamenti sugli spessori siano però poco affidabili.

Anche il tacco di P1 mostra un andamento simile, tenendo conto del fatto che anche gli alleggerimenti, per come sono posizionati nel provino, hanno un effetto nello smorzamento dei massimi. Questi agiscono maggiormente per la lunghezza del tacco, più che per la sua larghezza (Figura 105).

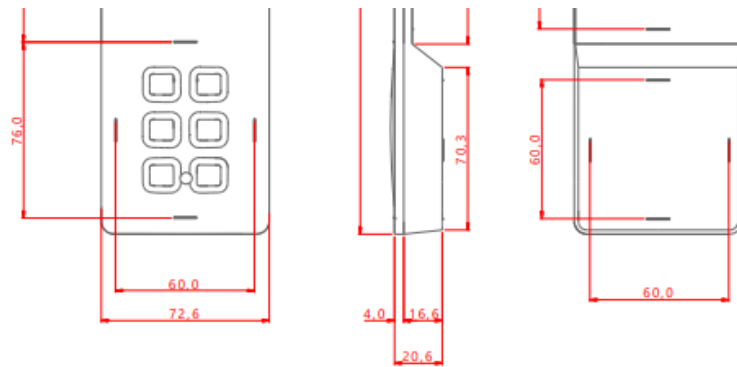
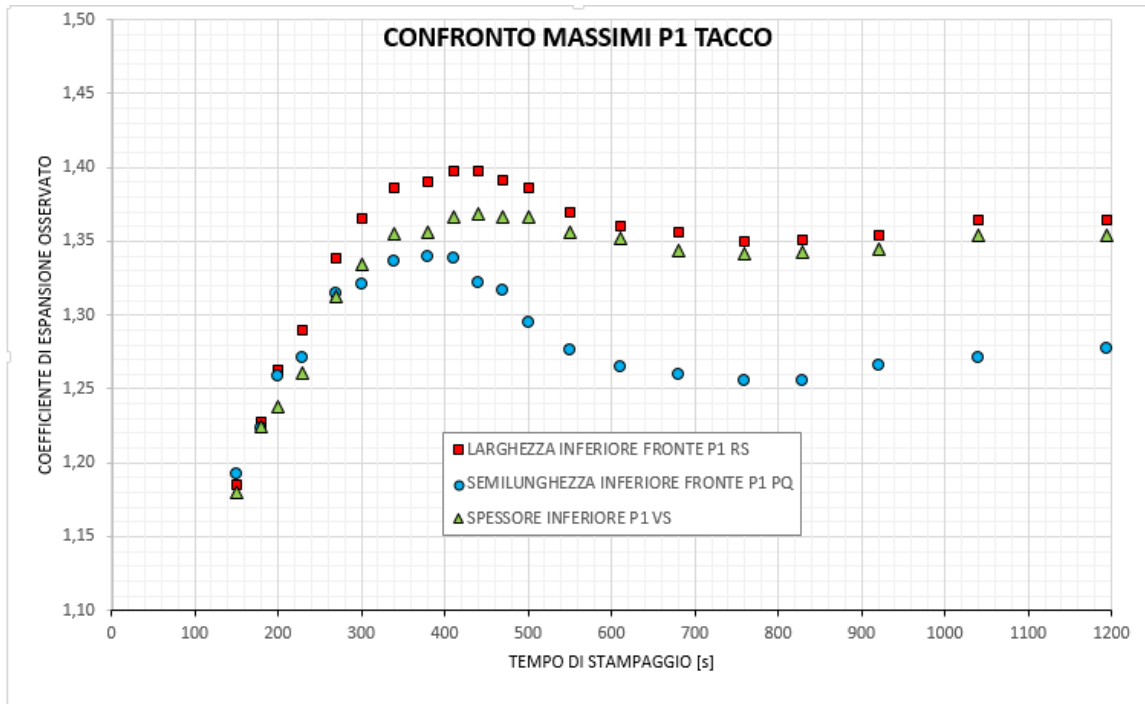


Fig.105: In alto, confronto dell'intensità relativa, rispetto al resto della curva temporale, dei punti di massimo associati a dimensioni (lunghezza, larghezza e spessore) di zone del tacco di P1. Si può notare come al diminuire delle dimensioni della grandezza misurata il massimo risulti più evidente, tenendo però conto anche dell'effetto degli alleggerimenti. L'effetto di quest'ultimi sulle dimensioni misurate del tacco di P1 è mostrato invece in basso: chiaramente sarà massimo per la lunghezza, visto che lo spazio che occupano ha peso relativo massimo per questa dimensione.

In questo contesto, le bombature dei provini sono probabilmente causate da una reticolazione non ancora sufficiente a controbilanciare l'espansione e quindi avvengono lungo le dimensioni più corte aventi spessore maggiore.

8. Anche se a tempi lunghi (zona di plateau) si osserva una tendenza all'omogeneizzazione dei coefficienti di espansione, questi non diventano mai identici.

3.4.4) Prove complementari su stampati a tempo variabile

In questo capitolo saranno descritte ulteriori prove sui provini Levirex e P1 ottenuti con tempo di curing variabile, volte ad ottenere un modello concettuale dell'evoluzione del provino nello stampo e a trarre eventuale ulteriori conclusioni sul processo.

Per questo motivo, è stata stampata una seconda serie di provini di mescola LX S 511S NERO/01 con $E=1,90\text{kg}$ a tempo via via crescente in stampo e ne è stata determinata la densità puntuale allo scopo di ottenere una mappatura delle variazioni di densità.

L'andamento delle analisi dimensionali ha mostrato risultati del tutto simili a quelli ottenuti nel capitolo 3.4.3, con una forma dei grafici paragonabile. Su questi provini sono stati effettuati dei carotaggi in posizioni standardizzate: sono state prelevate delle carote dal centro di Levirex, dalla parte esterna (più lontana dagli alleggerimenti) del tacco di P1 e dal centro della pianta di P1 (Figura 105). Il prelievo da queste carote di campioni a profondità standardizzate (superiore, centrale ed inferiore) e la loro successiva analisi di densità hanno fornito i risultati in Figura 106:

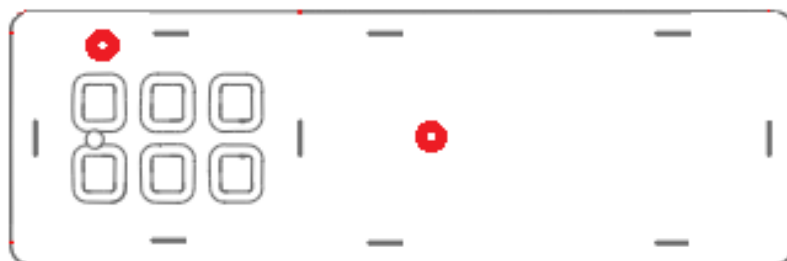
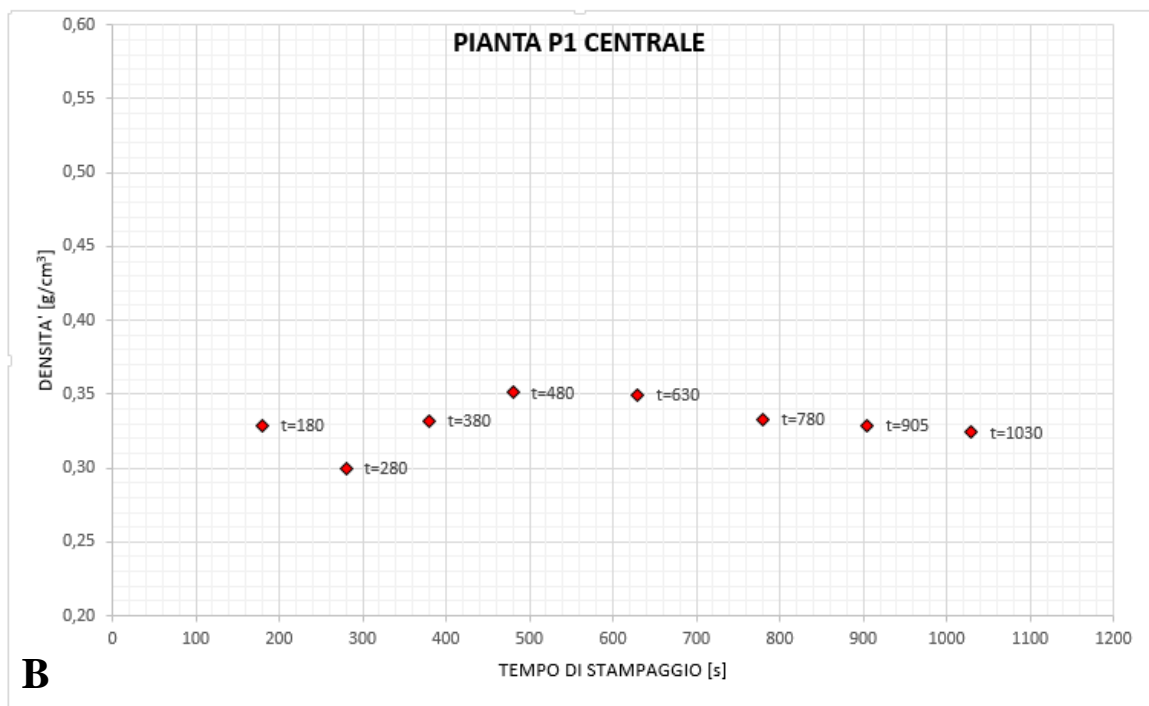
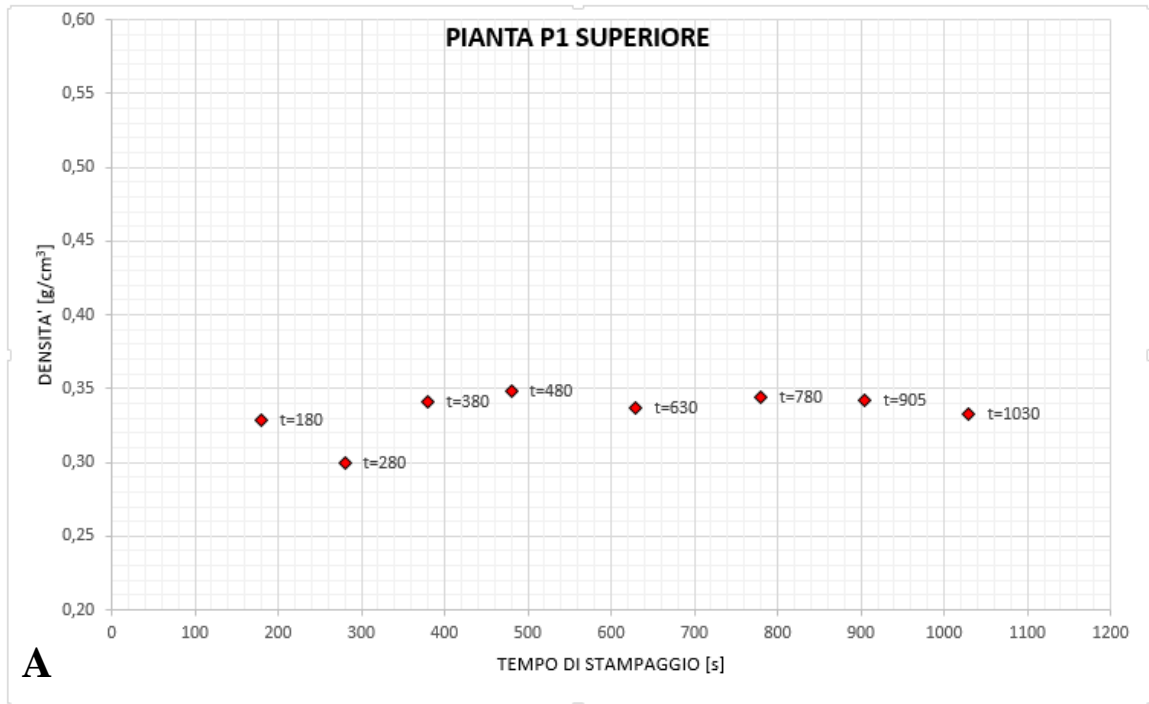
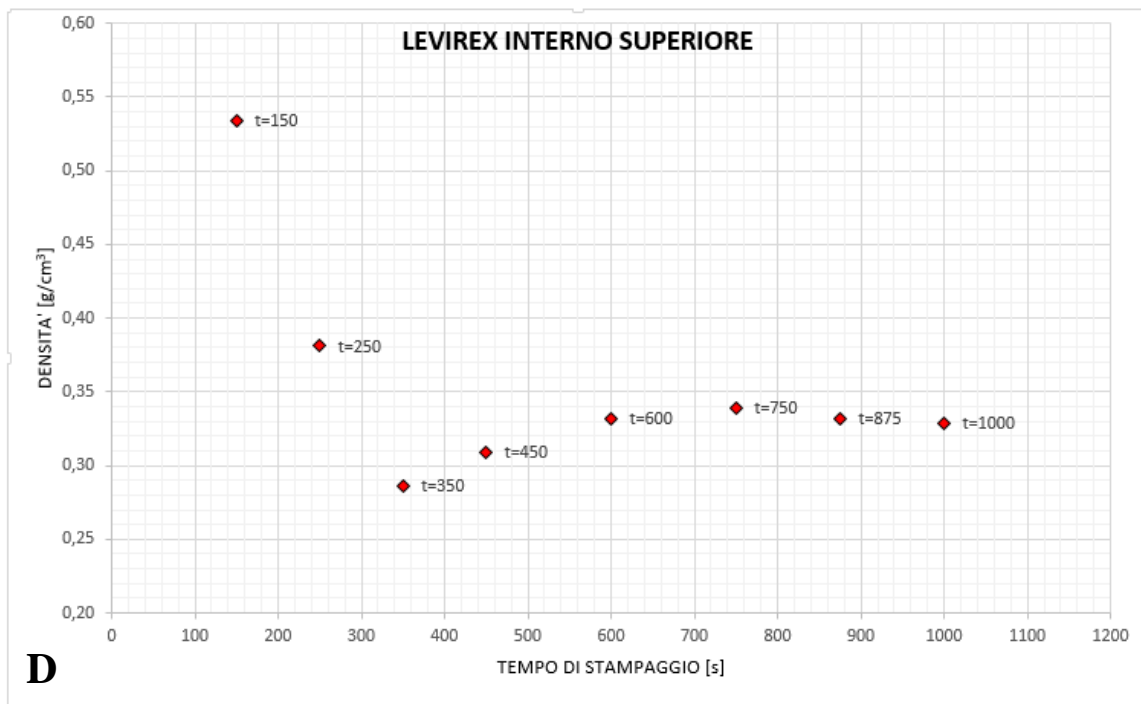
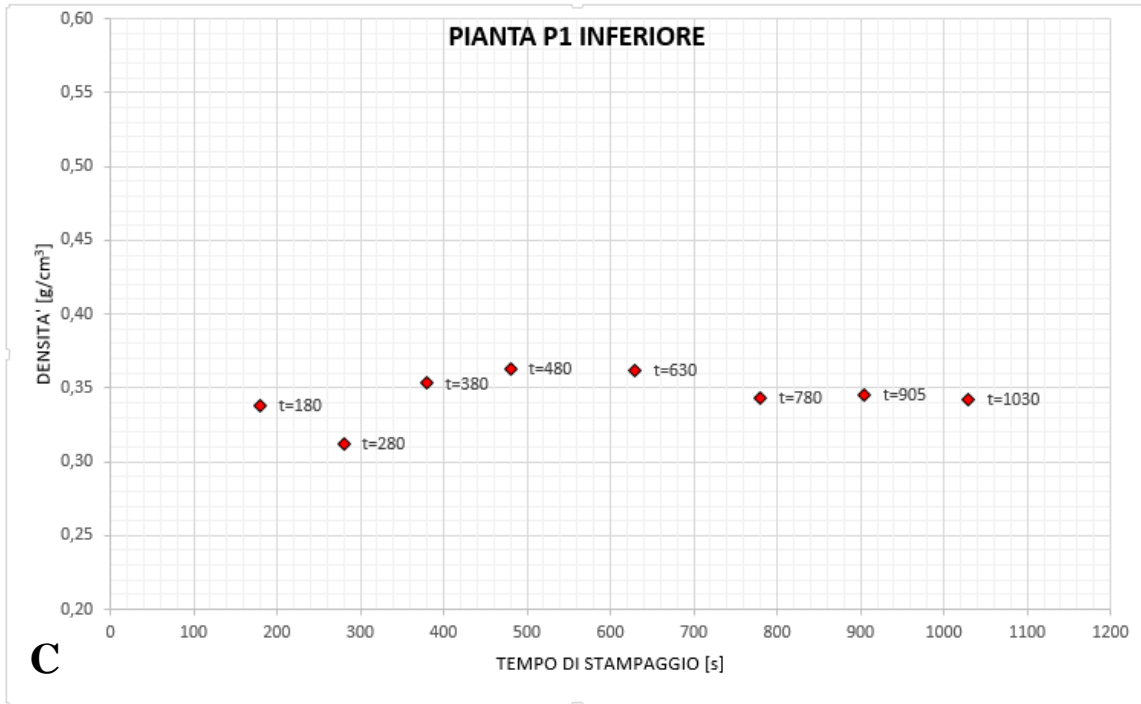
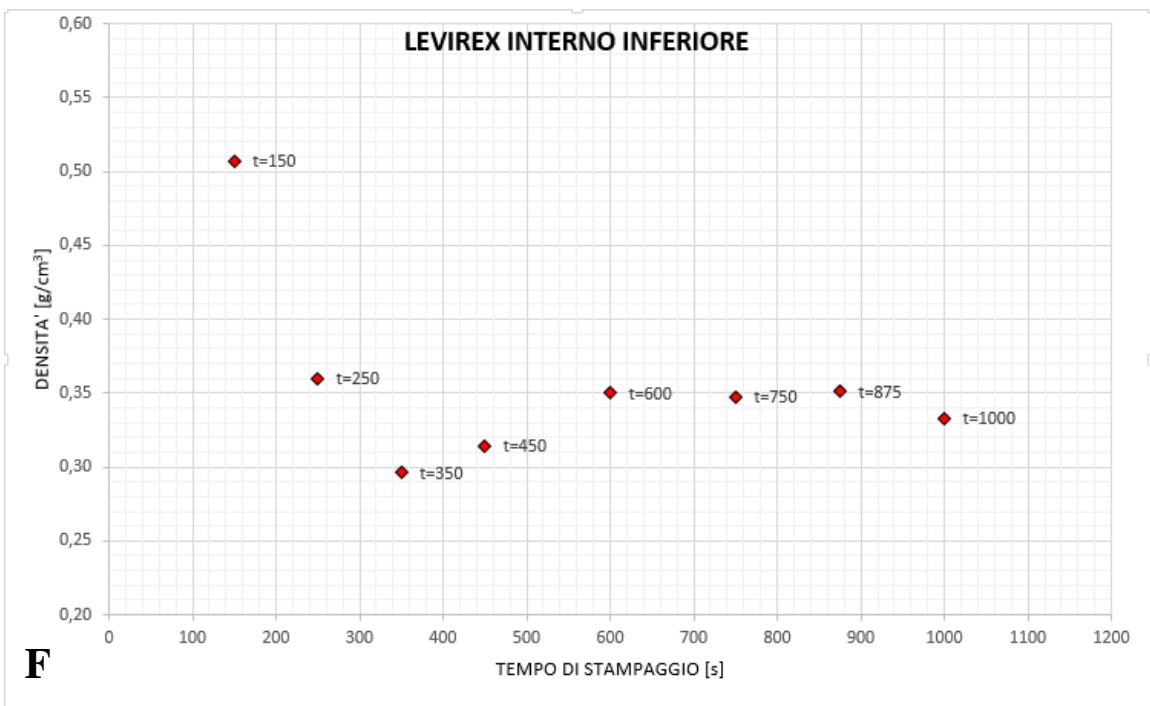
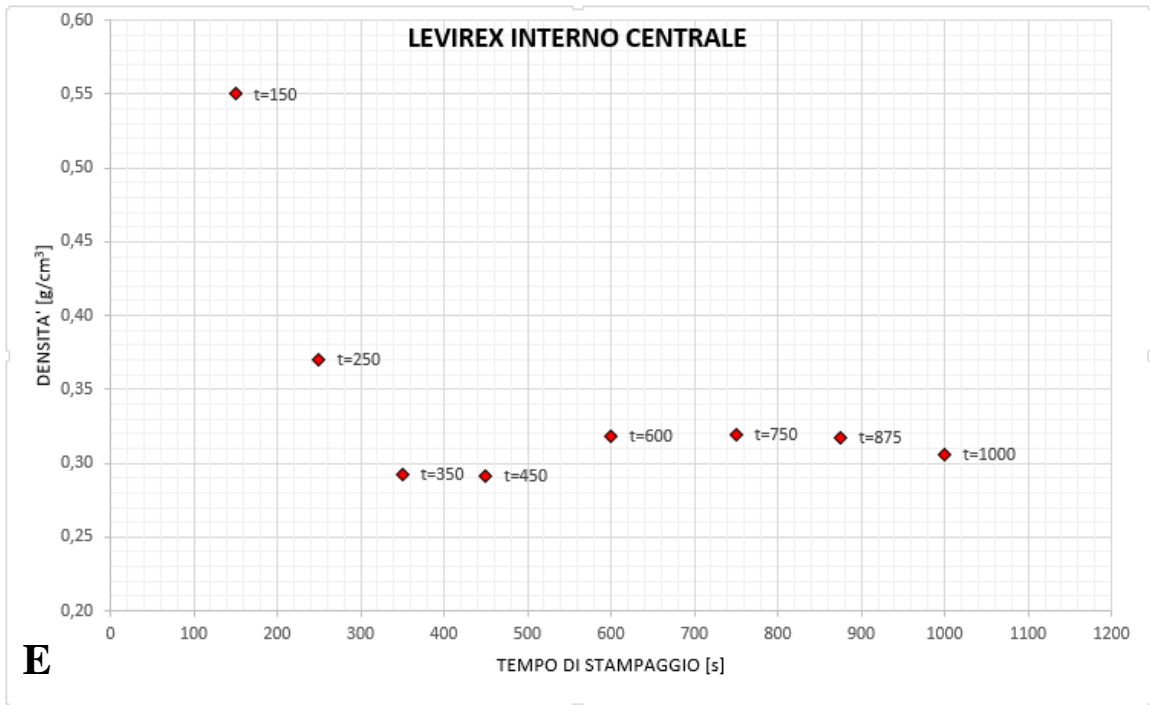
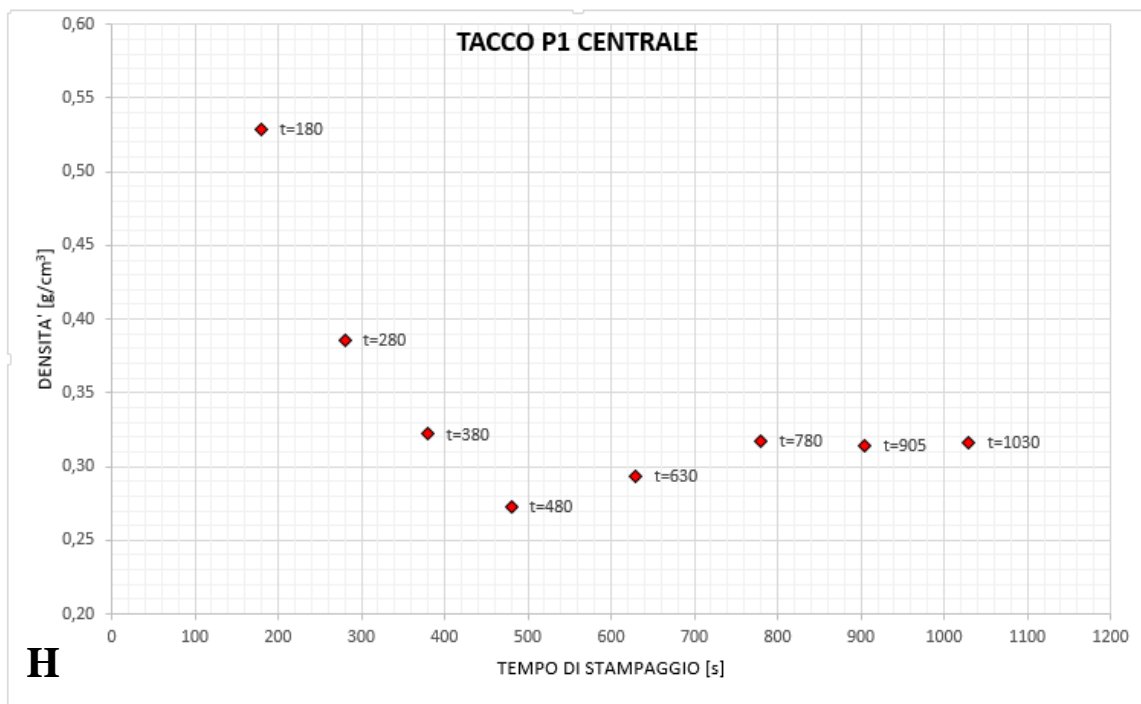
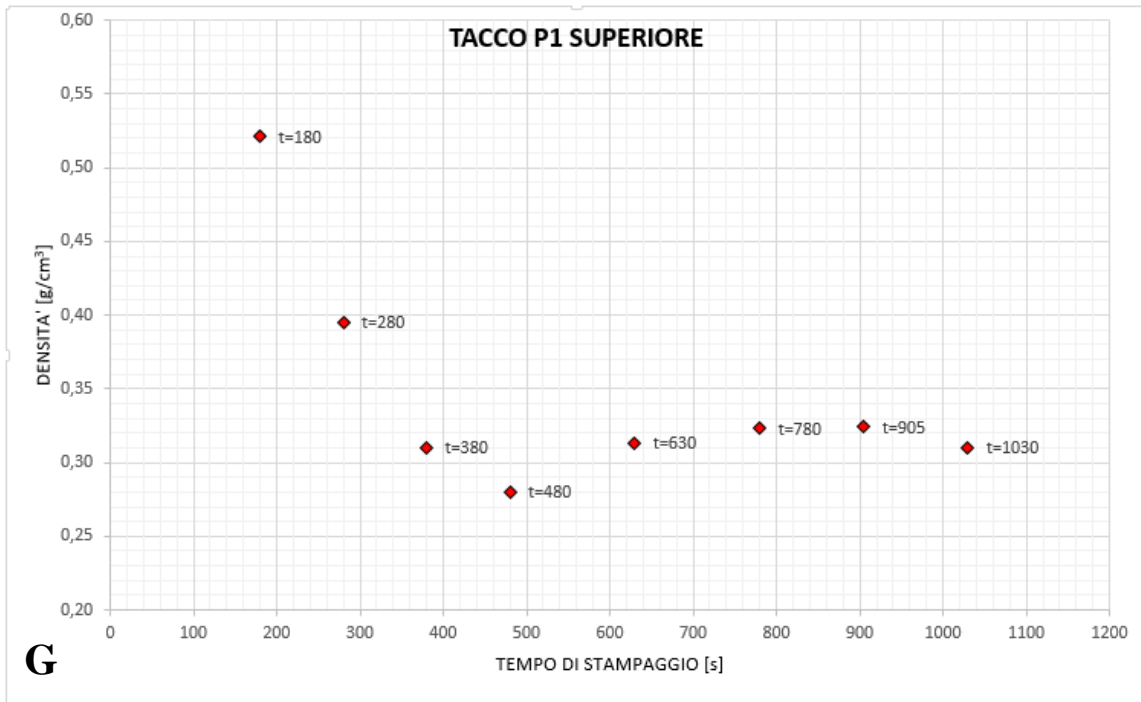


Fig.105: Regioni standardizzate di prelievo delle carote da P1.









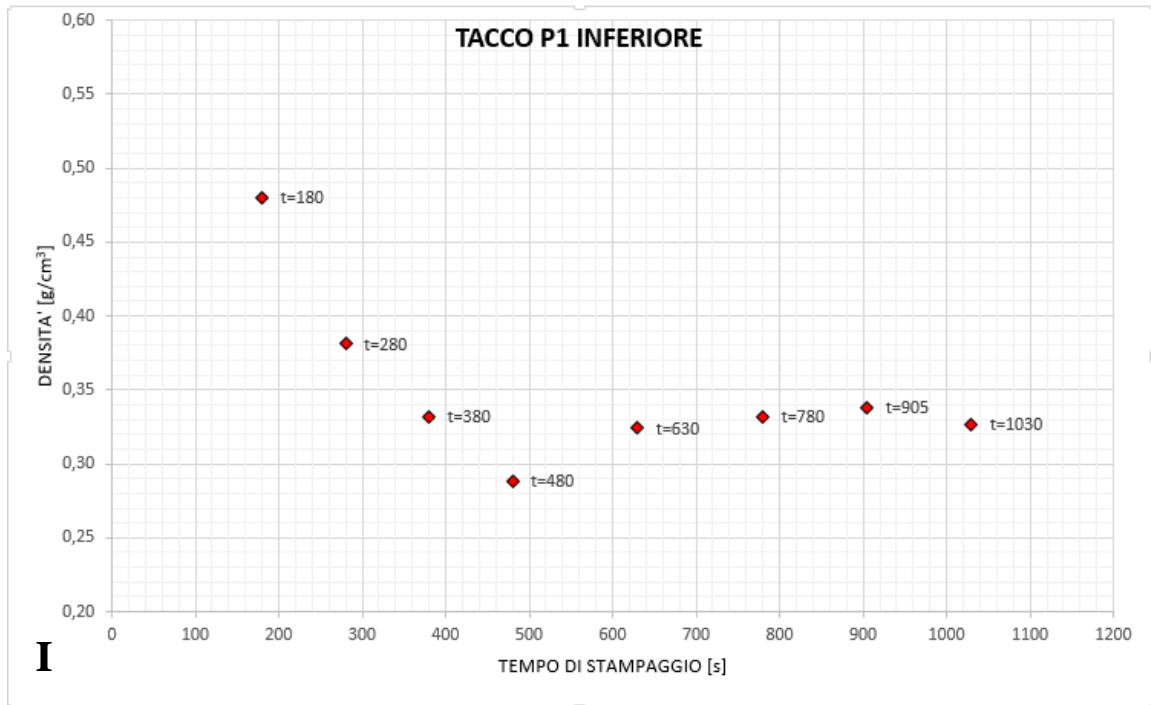


Fig.106: Densità di diverse zone dei provini Levirex e P1 in funzione del tempo di stampaggio.

Gli andamenti delle densità ricalcano quelli osservati nell'analisi dimensionale (naturalmente invertiti poiché la densità del materiale è inversamente proporzionale all'espansione). Si distingue la prima zona dove prevale l'espansione, poi il minimo assoluto dovuto all'esaurimento dell'espandente (nell'analisi dimensionale era un massimo), la compattazione a seguito della reticolazione fino al raggiungimento di un massimo relativo ed infine una ricaduta della densità fino a plateau. Inoltre, in analogia all'andamento osservato nell'analisi dimensionale, le zone più sottili del provino reticolano più velocemente rispetto alle zone più spesse.

Questa prova permette una visione puntuale della situazione del provino in funzione della profondità di osservazione nello spessore. Ad esempio, i tre andamenti relativi a P1 pianta (Figura 106, Graf. A, B, C) e quelli relativi a Levirex (Figura 106, Graf. C, D, E) mostrano che la parte centrale (Graf. B ed E) arrivi a completamento dell'espansione/reticolazione dopo le parti esterne (Graf. A e C; D e E, rispettivamente). Questo comportamento conferma l'evoluzione temporale del gradiente termico, e quindi del gradiente dei tempi di reazione, nel provino.

La zona del tacco del P1 sembra non mostrare differenze tra zone a diversa profondità (Figura 106, Graf F, G, H). In questo caso, la presenza dell'alleggerimento infatti



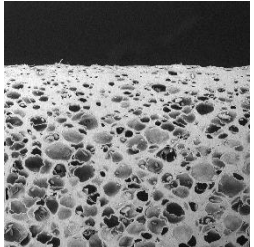

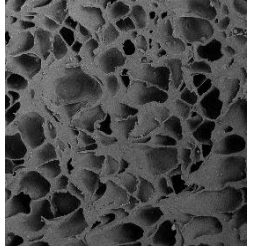
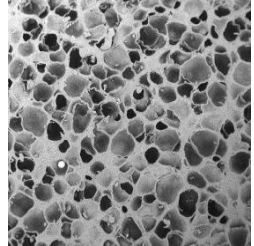
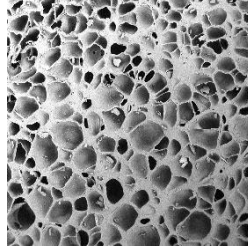
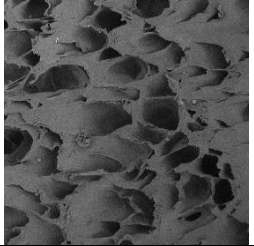
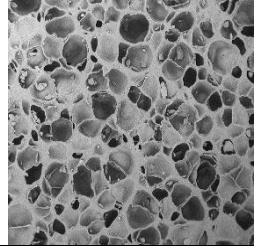
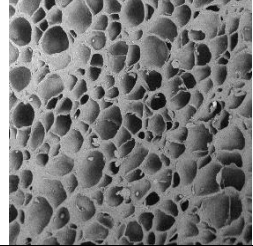
introduce una nuova superficie di scambio termico che “spezza” la larghezza del provino, rendendo il problema non trattabile in un’unica dimensione.

Quest’ultimi provini sono poi stati analizzati mediante SEM (Scanning Electron Microscopy) che permette una visualizzazione morfologica e qualitativa dell’evoluzione temporale della microstruttura degli stampati.

Per questo sono state analizzate anche carote prelevate dal fondo dell’alleggerimento sul tacco di P1 e dall’invito (zona sottile) di Levirex. Inoltre, sono state studiate anche profondità di spessore diverso a partire dalla pelle superficiale (superficie esterna), fino al core del provino, passando per più profondità intermedie in funzione del tempo di cura nello stampo.



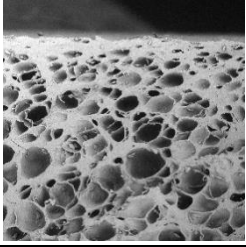
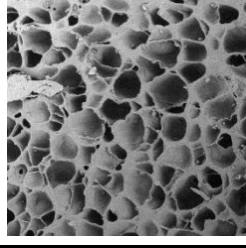
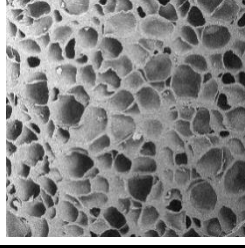
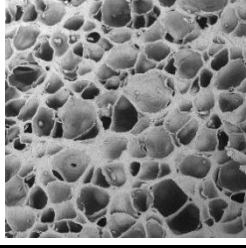
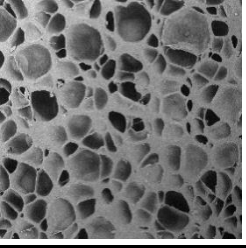
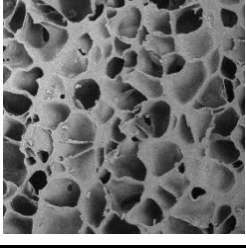
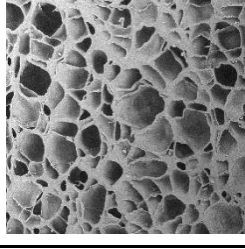
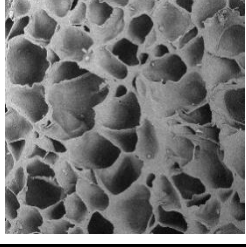
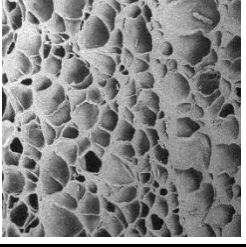
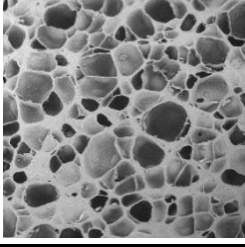
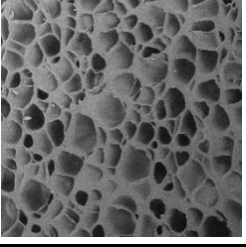
Le immagini SEM registrate sono riportate nelle tabelle successive, dalla regione di minor spessore alla regione con maggior spessore campionata:

- **P1 ALLEGGERIMENTO**

|  270x 993 μm | t=180s | t=480s | t=1030s |
|--|---|---|--|
| P1 Alleggerimento-Superficie superiore (pelle) |  |  |  |
| P1 Alleggerimento-Superiore |  |  |  |
| P1 Alleggerimento-Centrale |  |  |  |



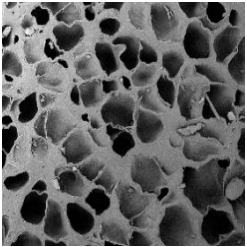
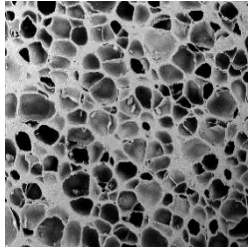
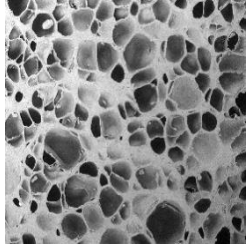
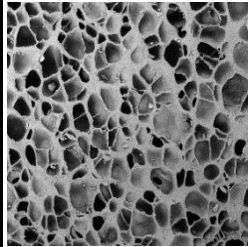
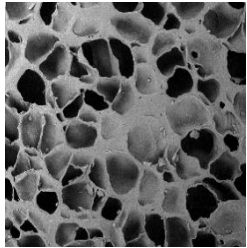
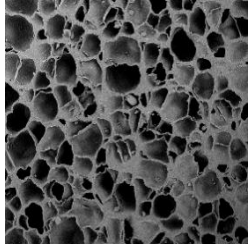
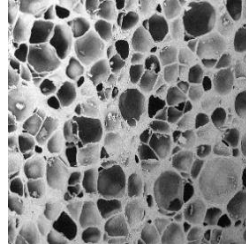
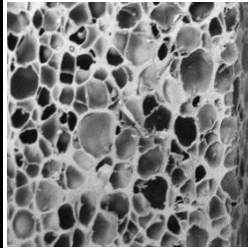
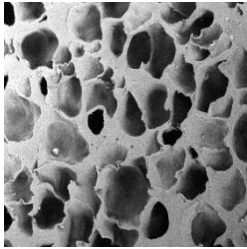
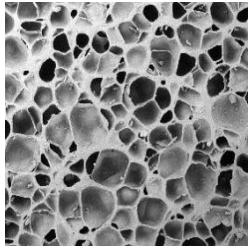
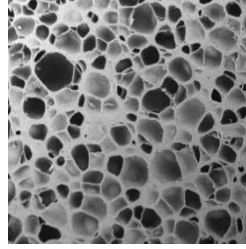
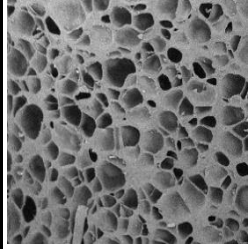


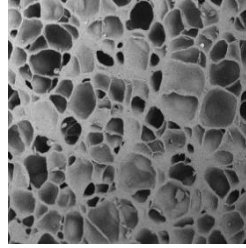
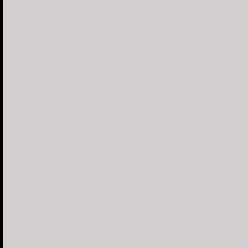
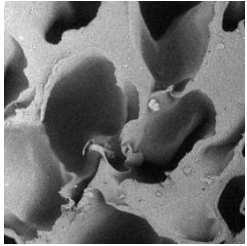
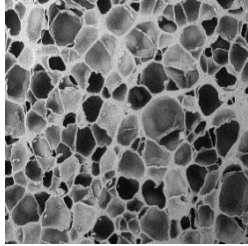
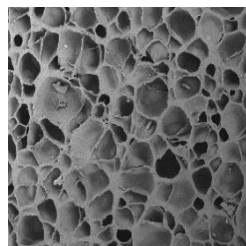
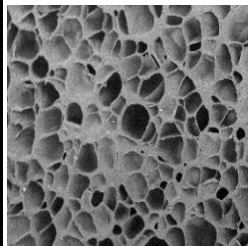
Tab.10: Immagini SEM a profondità differenti della metà superiore di una carota prelevata dal fondo dell’alleggerimento, sul tacco di P1.

- **P1 PIANTA**

|  270x  993 μm | t=180s | t=280s | t=480s | t=1030s |
|--|---|---|--|---|
| P1 Pianta- Superficie superiore (pelle) | | |  | |
| P1 Pianta- Superiore |  |  |  |  |
| P1 Pianta- Superiore centrale |  |  | | |
| P1 Pianta- Centrale |  |  |  |  |



Tab.11: Immagini SEM a profondità differenti della metà superiore di una carota prelevata dal centro della pianta di P1.

- LEVIREX ESTERNO ED INTERNO

|  270x  993 μm | t=150s | t=450s | t=750s | t=1000s |
|--|---|---|--|---|
| Levirex Esterno-Superiore |  |  |  |  |
| Levirex Esterno-Centrale |  |  |  |  |
| Levirex Interno-Superiore |  |  |  |  |
| Levirex Interno-Superiore centrale |  |  |  |  |
| Levirex Interno-Centrale |  |  |  |  |

Tab.12: Immagini SEM a profondità differenti della metà superiore di carote prelevate dalla parte esterna (angolo di sforno) e dal centro del provino Levirex.

- TACCO P1

|  270x  993 μm | t=180s | t=480s | t=780s | t=1030s |
|--|--------|--------|--------|---------|
| P1 Tacco-Superficie superiore (pelle) | | | | |
| P1 Tacco-Superiore | | | | |
| P1 Tacco-Superiore centrale | | | | |
| P1 Tacco- Centrale | | | | |

Tab.13: Immagini SEM a profondità differenti della metà superiore di una carota prelevata dall'esterno del tacco di P1 (lontano dagli alleggerimenti).

L'osservazione SEM ha quindi permesso di seguire l'evoluzione temporale delle diverse parti del provino come conseguenza dell'evoluzione della struttura cellulare di cui esso è costituito, infatti la struttura cellulare (forma, numero e dimensione delle pareti) varia in funzione del tempo nello stampo, dello spessore della zona indagata e della distanza dalla parete dello stampo.

I risultati ottenuti permettono quindi di rielaborare la Figura 99, che descriveva la generica evoluzione temporale di un provino secondo le metodiche dell'analisi dimensionale, in funzione della microstruttura delle celle di espanso osservate (Figura 107).

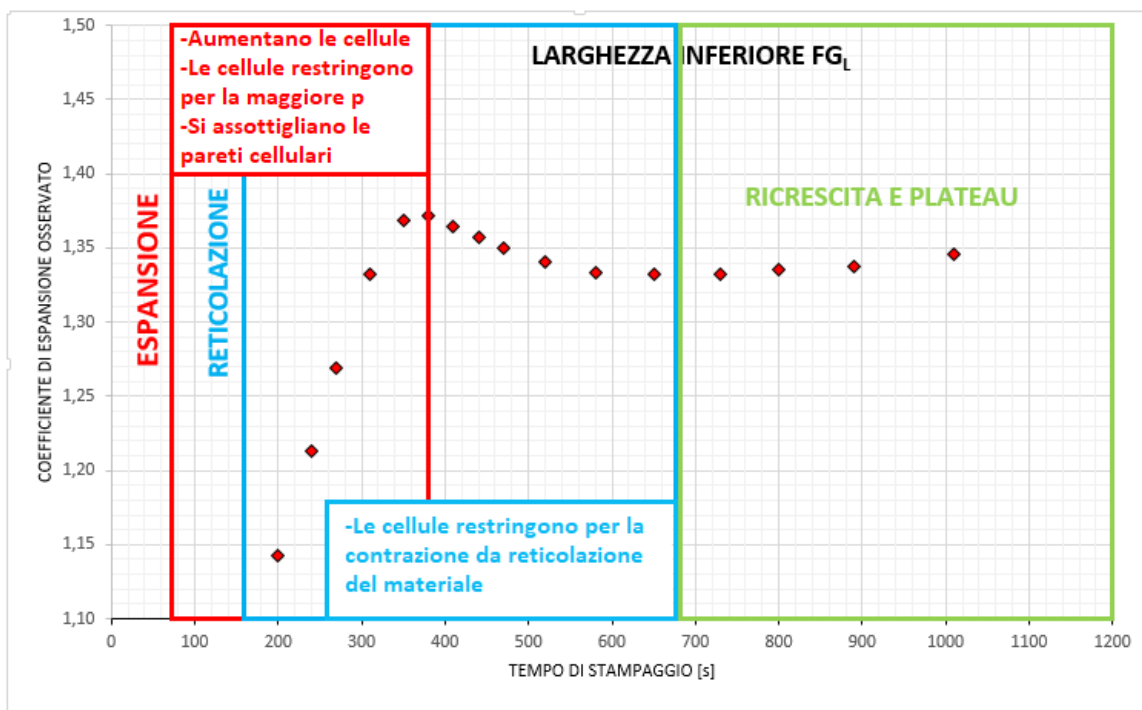


Fig.107: Andamento temporale generale osservato all'analisi dimensionale e per le principali variazioni temporali nella microstruttura ottenute al SEM.

L'analisi SEM conferma la tendenza del core delle zone più spesse ad espandersi e a reticolare più tardi rispetto alle zone esterne. Per esempio in Tabella 13, si osserva chiaramente come il profilo microstrutturale del provino stampato per 180s evolve, andando dal core fino alla superficie. La stessa evoluzione è visibile spostandosi verso destra nella tabella, con il passare del tempo. Come schematizzato in Figura 107, fintanto avviene la degradazione dell'espandente la microstruttura vede aumentare il numero di celle espanse, generate probabilmente con meccanismo di nucleazione ed accrescimento. Le cellule si generano all'interno delle pareti, che vanno quindi via via assottigliandosi. La degradazione dell'espandente aumenta al contempo la pressione; questo fattore,

insieme all'aumento del numero di celle e all'incedere della reticolazione, comporta una riduzione della dimensione media delle cellule. Esaurito l'espandente, l'unico processo attivo resta la reticolazione e la contrazione che essa provoca nella dimensione delle celle: questo fenomeno è molto chiaro per la parte centrale del tacco, sempre in Tabella 13, passando da 480s a 1030s.

La reticolazione aumenta la stabilità dimensionale della struttura cellulare. Questo fenomeno è legato al tempo e al grado di reticolazione del materiale: molto evidente in Tabella 10, da come le pareti cellulari reagiscono al taglio per la preparazione del provino (altamente deformate a tempi brevi e con un taglio molto netto a tempi di stampaggio lunghi).

A tempi molto brevi, per il provino Levirex, la parte laterale più sottile è nettamente più avanti nella reazione di espansione e reticolazione rispetto alla parte centrale (Tabella 12). La notevole deformazione a livello dimensionale di Levirex per tempi brevi (un imbarcamento) è dovuta proprio a questa differenza nello stato delle reazioni chimiche, che possono quindi portare anche a dei tensionamenti interni nel pezzo.

La zona di pelle (Tab.10, 11 o 13), che garantisce la pregevole finitura superficiale delle mescole a base EVA, si presenta molto più compatta, con una dimensione media molto ridotta e con celle schiacciate dalla pressione interna contro lo stampo (questo fenomeno è evidente quando in Tab.13 si passa da 180s a 480s di tempo di stampaggio). Con il passare del tempo queste diventano sempre più piccole e schiacciate a causa della pressione interna che aumenta. Visto che tutta la regione esterna dei provini esibisce questa struttura, forse anche alla presenza di una maggiore quantità relativa di pelle (rispetto alla dimensione totale) è dovuta l'espansione inferiore del previsto per lo spessore della pianta di P1, zona molto sottile.

3.5) Previsione di un modello concettuale

Il comportamento osservato durante l'evoluzione temporale degli stampati sembra essere collegato al fatto che la reticolazione e lo sviluppo di gas avvengono in momenti differenti a seconda della distanza dalla superficie di scambio termico.

È possibile ipotizzare un primo modello semplificato di evoluzione del processo: durante la fase di curing di un provino P1 si avrà che in un primo momento t_1 discreto (Figura

108) esisterà un certo gradiente termico decrescente dall'esterno verso l'interno del provino. Ovviamente il tacco, più spesso, esibirà maggiormente questo fenomeno rispetto alla pianta. Sempre ai fini di una trattazione semplificata, anziché considerare un gradiente termico continuo verso l'interno, si considerano semplicemente due zone a temperatura differente: una esterna, a temperatura sufficientemente alta da aver dato il via alle reazioni di reticolazione e sviluppo di gas, ed una interna, ancora a temperatura troppo bassa per reagire.

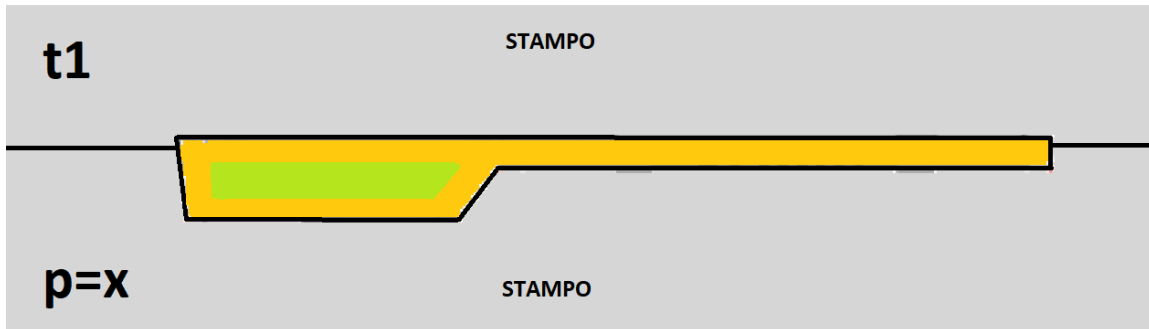


Fig.108: Sezione longitudinale di un provino P1 durante la fase di curing a stampo chiuso all'istante t_1 .

La regione esterna del tacco (Figura 108, parte arancione) all'istante t_1 avrà già sviluppato una certa quantità di gas per la reazione di degradazione dell'espandente, portandosi alla pressione X , in una condizione quindi di pressurizzazione del provino. In questa zona, anche la reticolazione sarà avvenuta in una certa misura consolidando la forma del provino: si saranno quindi formate celle di una certa dimensione, funzione appunto della pressione X del gas nel loro interno e delle celle che le circondano. Il materiale più in profondità invece (Figura 108, parte verde) non avrà ancora né reticolato né sviluppato del gas. La pianta di P1 è invece abbastanza sottile da essere tutta quanta nella condizione di zona arancione. In un istante discreto t_2 successivo a t_1 (Figura 109), assumendo che t_2 sia sufficiente per la degradazione di tutto l'espandente del provino (i.e. 480s), tutte le reazioni che potevano avvenire nella zona arancione sono avvenute.

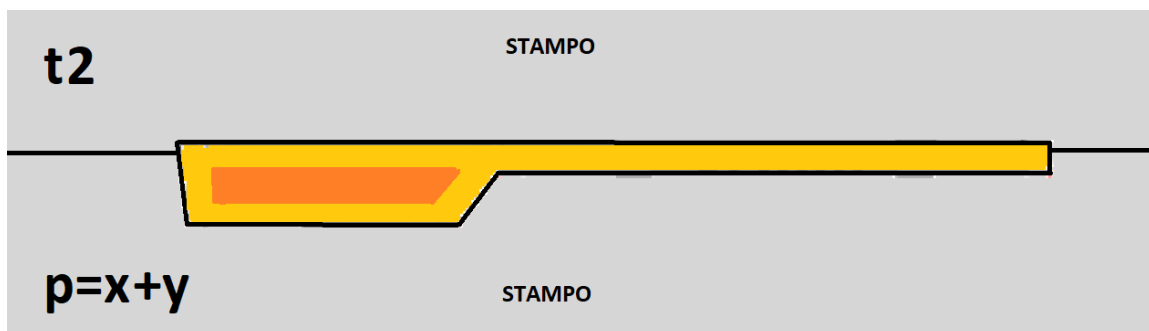


Fig.109: Sezione longitudinale di un provino P1 durante la fase di curing a stampo chiuso all'istante t_2 .

Naturalmente, assunta una distribuzione omogenea degli additivi, la maggior parte del gas svilupperà ora dal centro del tacco, portando la pressione in questa zona da X a $X+Y$. Questa parte del provino, ulteriormente pressurizzata eserciterà una ulteriore pressione contro la zona arancione esterna (Figura 110). La reticolazione che intanto inizia ad avvenire avrà memoria di questa situazione e darà luogo ad una struttura stabile alla pressione di $X+Y$.

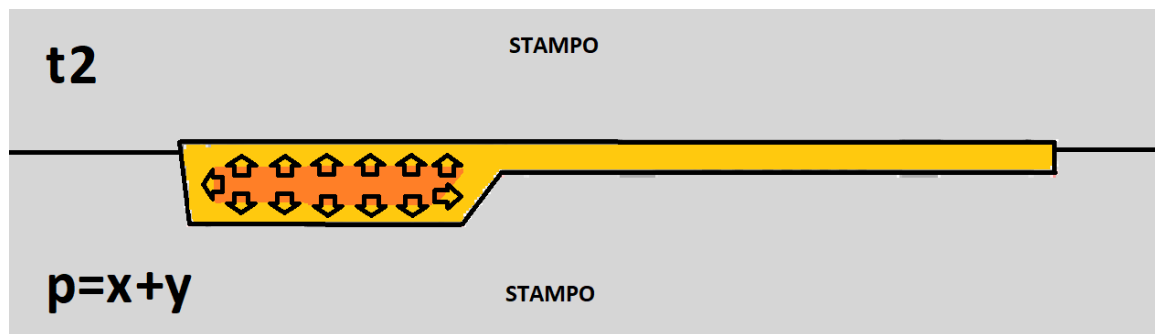


Fig.110: Compressione della zona esterna reticolata a pressione X da parte della zona interna reticolata a pressione $X+Y$.

Se il provino verrà aperto in questo momento (i.e. circa 480s) il risultato sarà una bombatura notevole sul tacco⁵⁰, mentre la pianta espanderà normalmente. Se invece il curing verrà prolungato nel tempo, la parte rossa continuerà a reticolare, fino a che tutto l'agente reticolante non sarà stato consumato. Questo chiaramente comporta una contrazione della parte interna ed una minore deformabilità all'esplosione (e quindi una riduzione della bombatura con l'aumentare del tempo che però non potrà mai essere completamente eliminata). Questo significa che anche a tempi di stampaggio altissimi il tacco rimarrà sempre più espanso della pianta, poiché mentre la pianta reticola completamente prima (ovviamente nel nostro modello semplificato) alla pressione X e avrà memoria di questa condizione, il cuore del tacco reticolerà ad una pressione maggiore $X+Y$. Ovviamente con l'esplosione una reticolazione ad una maggiore pressione si convertirà in una maggiore espansione.

⁵⁰ Poiché il materiale interno al tacco, a grado minore di reticolazione, sarà più deformabile ed espanderà più facilmente.

4) CONCLUSIONI

Al termine del lavoro di tesi sperimentale è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- Lo studio è riuscito a correlare matematicamente e graficamente in maniera quantitativa i coefficienti di espansione specifici per le varie dimensioni dei provini Levirex e P1. Tramite l'utilizzo degli andamenti e delle correlazioni matematiche ottenute è ora possibile prevedere quantitativamente e a priori la deformazione in esplosione. Dalle correlazioni sarà quindi possibile ricavare dei fattori correttivi da applicare a monte sull'impronta dello stampo in funzione della formulazione utilizzata. Naturalmente l'applicazione di questi correttivi non porterà immediatamente all'ottenimento nello stampato della geometria desiderata, poiché le correlazioni determinate sono funzione in una certa misura anche delle dimensioni dell'impronta stessa. L'applicazione dei correttivi determinati rappresenta comunque il primo passaggio, ora standardizzato e razionalizzato, di un più veloce e semplice processo iterativo.
- È stata dimostrata la robustezza e la stabilità di queste correlazioni rispetto ad una variazione sostanziale del materiale stampato. Queste correlazioni si sono quindi dimostrate funzione esclusiva dello stampo e applicabili ad una larga gamma di materiali industriali senza dover esser ogni volta rielaborate.
- È stata confermata l'esistenza di coefficienti di riferimento critici per le trattenute meccaniche, indipendenti dalla formulazione del materiale e definiti unicamente dalla forma dell'impronta. La loro conoscenza permette una progettazione ottimizzata degli accorgimenti per la fuoriuscita del provino in esplosione dallo stampo e l'identificazione di mescole "intrinsecamente problematiche" oltre questi coefficienti critici.
- È stata osservata l'influenza sulla forma del manufatto prodotto di alcuni dei principali parametri relativi al processo di stampaggio. Tra questi, in particolare il tempo di curing si è dimostrato una variabile critica per l'omogeneità dimensionale degli stampati, portando quasi all'ottenimento di uno stampato dalla geometria perfetta. Anche un breve aumento del tempo di stampaggio, se

compatibile con i costi di processo, può portare a risultati notevolmente apprezzabili per quanto riguarda l'omogeneità dimensionale del pezzo.

- L'insieme delle reometrie e dei risultati di analisi dimensionale, di densità e SEM sui provini stampati a tempo variabile ha permesso di ottenere una prima stima dell'evoluzione temporale del materiale all'interno dello stampo e di costruire un primo modello concettuale consistente con gli andamenti ed i fenomeni osservati. In questo primo modello lo scambio termico all'interno della massa polimerica è stato identificato come la variabile critica del processo.

Al termine di questo lavoro sono stati individuati i futuri sviluppi della ricerca:

- Per estendere ulteriormente il campo di utilizzo e migliorare l'applicabilità delle correlazioni occorre effettuare ulteriori ricerche sulla dipendenza delle correlazioni ottenute sperimentalmente dalla formulazione del materiale.
- Effettuare lo stesso studio variando la forma dell'impronta per studiare come questa incida sulle correlazioni determinate.
- Per lo sviluppo di software CAE risulta interessante cercare di determinare come l'evoluzione temporale della temperatura nei vari punti dello stampo determini l'espansione finale all'apertura dello stampo e quindi della densità puntuale in campioni multispessore.
- Effettuare uno studio DSC delle cinetiche di reticolazione ed espansione in funzione della profondità e dello spessore dei provini.
- Poiché lo scambio termico è stato identificato come variabile critica del processo risulta importante effettuare uno studio approfondito variando la conducibilità termica della matrice polimerica mediante opportuni additivi conduttivi.

4.1) Considerazioni finali sull'eventuale sviluppo di un software CAE

Infine, un eventuale futuro software CAE che si prefigge di prevedere a priori l'entità dell'espansione associata allo stampaggio industriale di manufatti a matrice poliolefinica reticolata espansa dovrà tenere conto sia di fattori legati al materiale, sia di fattori esterni legati allo stampo ed a variabili più o meno aleatorie. Per quanto riguarda i fattori legati al materiale ed alla fase di reazione all'interno dello stampo, un'analisi puntuale di densità sugli stampati accoppiata ad una accurata modellazione dello scambio termico all'interno dell'impronta (che dovrà tener conto sia del flusso di calore proveniente dallo stampo, che del calore prodotto durante le reazioni esotermiche di reticolazione e degradazione dell'espandente) consentirà di determinare una correlazione tra evoluzione temporale puntuale della temperatura ed espansione puntuale finale del manufatto. Per quanto riguarda invece i fattori esterni, è necessario innanzitutto modificare il processo di produzione industriale con un automazione o almeno una standardizzazione dell'applicazione del distaccante, in modo da ridurre il numero di variabili aleatorie. In secondo luogo, vanno considerati anche i vincoli imposti dallo stampo: l'analisi dimensionale si è dimostrata molto efficace nel prevedere e studiare gli aspetti dell'esplosione. I parametri legati all'iniezione si sono, entro un certo limite minimo, dimostrati ininfluenti e quindi potranno essere tralasciati.

5) PARTE SPERIMENTALE

5.1) Strumentazioni e metodologie di analisi utilizzate

- **DSC**

I termogrammi sono stati acquisiti utilizzando un calorimetro differenziale a scansione a flusso di calore, modello DSC821^e marca MATTLER TOLEDO. Il campione analizzato, a seguito della pesata, è stato alloggiato in un portacampioni in platino. Come riferimento è stato utilizzato un portacampioni vuoto. Il programma termico utilizzato è costituito da tre fasi:

1. Riscaldamento preliminare con velocità 10,00 °C/min, da -130°C a 140°C;
2. Raffreddamento con velocità -20,00°C/min, da 140°C a -130°C;
3. Riscaldamento con velocità 10,00 °C/min, da -130°C a 220°C.

Lo scopo dei primi due step è stato quello di annullare l'eventuale storia termica dei materiali, in modo da avere una terza parte del termogramma confrontabile tra i diversi campioni. Le prove sono state effettuate in flusso di N₂ mantenuto costante ad 80 ml/min.

- **Reometrie**

Le curve reometriche di sforzo e di pressione sono state acquisite utilizzando un reometro a piatti paralleli, modello RPA FOCUS marca ALPHATECNOLOGIES. Un reometro di questo tipo è il più idoneo per lo studio di materiali termoindurenti [20]. Il granulato è stato inizialmente calandrato alla temperatura di 100°C, formando una lastra di materiale che è stata tagliata, pesata e posizionata nel portacampioni del reometro. Le reometrie sono state effettuate alla temperatura finale di 183°C e con una durata della prova di 12 minuti. Le curve di pressione e sforzo sono state ottenute da due misure separate, poiché richiedevano diverse quantità di materiale; rispettivamente le pesate sono state di 2,7g e 5g di materiale.

- **Analisi dimensionale**

L'analisi dimensionale nella prova esplorativa qualitativa è stata effettuata utilizzando una riga marca Vogel da 500mm con tolleranza $\pm 0,5$ mm.

L'analisi dimensionale nelle prove ad espandente variabile, a velocità di iniezione variabile e a tempo di stampaggio variabile è stata effettuata utilizzando un calibro digitale da 300mm con tolleranza $\pm 0,03\text{mm}$, modello 500-173 marca Mitutoyo.

Le grandezze misurate nell'analisi dimensionale sono quelle standard e segnate sui provini. Gli spessori sono stati misurati in corrispondenza del centro delle segnature delle altre dimensioni. Le misure sono state effettuate a 20°C .

- **Caratterizzazione meccanica**

Le prove di trazione sono state effettuate con normativa standard ASTM D412, con uno strumento modello Z010 marca Zwick/Roell.

Le prove di abrasione seguono invece la normativa ISO 4649.

- **Prove di densità**

Le prove di densità sono state effettuate con una bilancia equipaggiata con un kit integrativo per densimetrie e software associato marca MATTLER TOLEDO, alla temperatura di 20°C .

Per quanto riguarda la prova di densità a profondità variabile, questa è stata effettuata campionando il materiale da 1/4, 1/2 e 3/4 della lunghezza della carota ottenuta.

Le carote sono state ottenute da posizioni standardizzate. Nello specifico sono stati prelevati:

1. Pianta di P1 (in Fig. 105);
2. Centro di levirex;
3. Tacco di P1 (in Fig. 105).

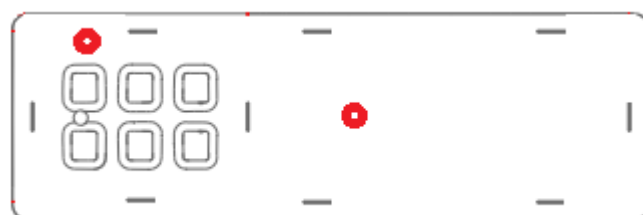


Figura 105

- **Analisi SEM**

I campioni per l'analisi SEM sono stati prelevati dalle stesse carote utilizzate per l'analisi di densità. Sono state inoltre prelevate due carote aggiuntive: una dal fondo dell'alleggerimento adiacente al prelievo sul tacco in Figura 105 ed una dall'angolo di sformo di Levirex, alla stessa altezza del prelievo centrale sul lato sinistro del provino.

I campioni per l'analisi SEM sono stati prelevati dalla superficie, da 1/6, 1/3 ed 1/2 della lunghezza delle carote ottenute.

Prima di essere sottoposti ad analisi SEM i campioni sono stati metallizzati per 90s ad un metallizzatore, modello SC7620 marca Quorum, dotato di lamina in Oro/Palladio.

Il SEM utilizzato è un modello ProX marca Phenom.

5.2) Preparazione dei campioni

I campioni per la prima prova esplorativa sono stati ottenuti a seguito di un campionamento casuale dei materiali in uscita dal settore produttivo dell'azienda nel periodo di un mese, utilizzando per l'analisi dimensionale i campioni già utilizzati per il controllo qualità. Sono ovviamente stati esclusi dal successivo campionamento lotti già misurati precedentemente.

Il granulato per le prove ad espandente variabile e a tempo di iniezione o stampaggio variabile è stato prodotto utilizzando un estrusore bivate, con profilo termico costante a 95°C. Nel caso delle prove ad espandente variabile sono stati prodotti un numero limitato di granulati "master", cioè a quantità di espandente fissata (e.g. E=1kg, 2kg, 3kg, 4kg, eccetera). Da questi sono poi stati ottenuti tramite miscelazione dei granulati campioni ad espandente intermedio tra i vari master. Naturalmente campioni ottenuti in questo modo hanno subito un'ulteriore fase di miscelazione in un turbomiscelatore prima di essere utilizzati.

Per quanto riguarda lo stampaggio, i parametri standard utilizzati sono stati:

- Giri vite del sistema di iniezione: 150rpm
- Profilo di temperatura iniettore: 90-90-90-95°C
- Massa di materiale iniettato: 330g P1 – 360g Levirex
- Pressione di iniezione: 100bar P1 – 100bar Levirex
- Tempo di applicazione del vuoto: 10s
- Temperatura stampo: 183°C
- Velocità di iniezione standard (variata solo nella prova specifica): 21,9 g/s
- Tempo di curing standard (variato solo nella prova specifica): 480s P1 – 450s Levirex
- Pressione esterna: 1 Atm

La macchina utilizzata per lo stampaggio è una MainGroup.

Al fine di aumentare la riproducibilità, il sistema di iniezione ha sempre subito prima di iniziare a stampare un avvinamento con EVA puro. Questo avvinamento ha avuto la funzione principale di pulire la vite di plastificazione da eventuali residui di materiale di prove precedenti. Dopo la pulizia con EVA puro ed il carico in tramoggia del materiale da stampare sono state effettuate quattro iniezioni a vuoto (a stampo aperto) per rimuovere l'EVA neutro usato per la pulizia. Prima della chiusura dello stampo, su di questo è stato spruzzato, sia sulla parte mobile che sulla parte fissa, del distaccante tramite aerografo nella maniera più omogenea e riproducibile possibile. Ogni stampaggio ha prodotto una coppia di provini Levirex ed una coppia di provini P1. I provini provenienti dalle impronte esterne non sono però stati utilizzati, perché nell'esplosione potevano urtare contro i cilindri di sostegno alla pressa verticale. Una variabile aleatoria di questo tipo avrebbe potuto intaccare l'analisi dimensionale. Ogni stampata ha quindi prodotto un unico provino Levirex ed un unico provino P1 utili allo studio. All'apertura, prima del successivo ciclo di iniezione, lo stampo ha subito un'accurata pulizia per rimuovere materiale residuo dallo stampaggio dei provini. Nello specifico, particolare attenzione è stata riservata alla pulizia del sistema di distribuzione del materiale nello stampo e del sistema di aspirazione dell'aria, poiché facilmente otturabili. I provini stampati sono stati quindi disposti in una giostra di raffreddamento dove hanno subito un ciclo controllato di post curing a 25°C per la durata di 4 ore, seguito da un mantenimento a 20°C per 24 ore, prima di essere sottoposti ad analisi.

6) BIBLIOGRAFIA

[1] Robeson L. M.; *Polymer Blends: A Comprehensive Review*; Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati; Pag. 88.

[2] Scheda prodotto Greenflex® EVA di Eni-Versalis:

https://www.versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/Contenuti%20Versalis/EN/Documenti/Prodotti/Polietilene/Brochure/ESE_mon_GreenflexEVA_bro_248x210_0810_singole_Final.pdf

[3] PlasticInsight, Scheda riguardante copolimeri EVA:

<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/ethylene-vinyl-acetate/>

[4] Gachter R.; Muller H.; *Plastic Additives Handbook: Stabilizers, Processing, Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*; 4th Edition. Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati; Pag. 25-48, 62-71.

[5] Gachter R.; Muller H.; *Plastic Additives Handbook: Stabilizers, Processing, Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*; 4th Edition. Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati; Pag. 176-213, 226-237.

[6] Gachter R.; Muller H.; *Plastic Additives Handbook: Stabilizers, Processing, Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*; 4th Edition. Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati; Pag. 811, 815-828.

[7] Sito web ECHA, pagina relativa alla azodicarbonammide:

<https://echa.europa.eu/it/substance-information/-/substanceinfo/100.004.229>

[8] Mennerich C.; *Azodicarbonammide and the REACH Challenge – How will the Future of the EU Industry Look Like?*; Polymer Foam 2014, 4-6 November 2014, Maritim Hotel, Cologne, Germany.

[9] Tolinski M.; *Additives for Polyolefins – Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO*; 1st Edition. Published by Elsevier Inc., Linacre House, Jordan Hill, Oxford, UK; Pag. 215, 216.

[10] Gachter R.; Muller H.; *Plastic Additives Handbook: Stabilizers, Processing, Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*; 4th Edition. Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati; Pag. 835-837, 843, 844-849.

[11] Gachter R.; Muller H.; *Plastic Additives Handbook: Stabilizers, Processing, Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*; 4th Edition. Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati; Pag. 362, 548-549, 648, 762.

[12] Frederix O.; *Adding Formaldehyde-free Fluorescent Colours to Polyolefin and EVA*

Forams for Footwear Applications; Polymers in Footwear 2017, 11-12 December 2017, Nikko Hotel, Düsseldorf, Germany.

[13] Manas-Zloczower I.; Feke D. L.; *Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice*; 2th Edition. Hanser Publications, Cincinnati.

[14] Kinstlinger I. S.; Bastian A.; Paulsen S. J.; Hwang D. H.; Ta A. H.; Yalacki D. R.; Schmidt T.; Miller J. S.; *Open-Source Selective Laser Sintering (OpenSLS) of Nylon and Biocompatible Polycaprolactone*. University of Illinois at Chicago; February 3, 2016.

[15] Narayan K. L.; Rao K. M.; Sarcar M. M. M.; *Computer Aided Design and Manufacturing*; Eastern Economy Edition, New Delhi, 2008; Pag. 1-19.

[16] Chaskalovic J.; *Finite Element Methods for Engineering Sciences – Theoretical Approach and Problem Solving Techniques*; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.

[17] Rosato Dom.V.; Rosato Don. V.; Rosato M. G.; *Injection Molding Handbook*; 3rd Edition. Springer Science+Business Media, LLC, New York 2000, Pag 221-395.

[18] Sito web Autodesk®, pagina relativa a Moldflow®:

<https://www.autodesk.it/products/moldflow/overview>

[19] Sito web Moldex3D®:

<https://www.moldex3d.it/it/tip-7-r-13-blm-designer.aspx>

[20] Osswald T. A.; Rudolph N.; *Polymer Rheology: Fundamentals and Applications*. Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati; Pag. 194-196.