

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

Studio delle proprietà reometriche di compound a matrice poliolefinica espandibile e reticolabile e ricerca di possibili correlazioni con il coefficiente di espansione

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO:

Matteo Totò

RELATORE:

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE:

Dott. Gabriele Maoloni

Seconda Sessione

Anno Accademico 2019-2020

RIASSUNTO

Il compound a matrice poliolefinica studiato è un materiale espandibile e reticolabile, usato per la produzione di manufatti espansi a celle chiuse mediante stampaggio ad iniezione. In questo progetto di tesi il compound viene studiato dal punto di vista reologico, per cercare di prevedere il grado di espansione del manufatto stampato. La correlazione tra l'analisi reometrica e il coefficiente di espansione del manufatto finale potrebbe essere sfruttata per un controllo di qualità del materiale, permettendo così di prevedere il comportamento e le dimensioni finali del manufatto prima dello stampaggio.

Lo scopo dello studio è quello di prevedere le dimensioni del manufatto finale partendo da un campione derivante dai granuli del compound a matrice poliolefinica.

La prima parte dello studio si concentra sull'analisi del materiale in condizioni ideali, cioè campioni che contengono solo agente reticolante e campioni che contengono esclusivamente agente espandente, valutando l'influenza di questi additivi singolarmente.

La seconda parte si concentra sull'analisi del materiale in condizioni reali, co-presenza di reticolante ed espandente, e sulla ricerca di una correlazione tra le analisi reometriche e il coefficiente di espansione.

L'ultima parte dello studio si focalizza sull'applicazione di un metodo di previsione lineare delle dimensioni di manufatti stampati, partendo da mescole incognite.

Le tecniche di analisi impiegate spaziano da quelle termogravimetriche (TGA), calorimetriche (DSC) a quelle reometriche sui provini derivanti dai granuli, mentre sui campioni stampati sono state eseguite prove dimensionali, prove di densità, prove di durezza (SHORE A e Asker C) e prove di abrasione.

ABSTRACT

The polyolefin matrix compound studied, is an expandable and crosslinkable material, used to produce closed cell expanded articles by injection molding. In this paper the compound is studied from the rheological point of view, to try to predict the degree of expansion of the printed product. The correlation between the rheometric analysis and the expansion coefficient of the final product could be exploited for a quality control of the material, thus allowing to predict the behavior and final dimensions of the product before even printing it.

The purpose of the study is to predict the dimensions of the final molded product starting from a sample deriving from the granules of the polyolefin matrix compound.

The first part of the study focuses on the analysis of the material under ideal conditions, i.e. samples that contain only crosslinking agent and samples that contain only blowing agent by evaluating the influence of these additives individually.

The second part focuses on the analysis of the material in real conditions, co-presence of crosslinking and blowing agent, and on the search for a correlation between the rheometric analysis and the expansion coefficient.

The last part of the study focuses on the application of a linear forecasting method of the dimensions of printed products, starting from unknown compounds.

The analysis techniques which have been implemented range from thermogravimetric (TGA), calorimetric (DSC) to rheometric ones on specimens deriving from granules, while dimensional tests, density tests, hardness tests (SHORE A and Asker C) and abrasion tests were performed on the molded product.

INDICE

RIASSUNTO	i
ABSTRACT	ii
INDICE	iv
1. INTRODUZIONE	1
1.1 L'azienda e i suoi prodotti	2
1.1.1 Presentazione dell'azienda	2
1.2 La matrice polimerica con i suoi additivi	4
1.2.1 Etilene Vinil acetato	4
1.2.2 Agenti chimici espandenti	12
1.2.2.1 Azodicarbonammide (ADC)	15
1.2.2.2 4,4'- Ossibis(benzensulfonil idrazide) (OBSH)	18
1.2.2.3 Miscela di agenti espandenti	19
1.2.3 Agenti reticolanti	20
1.2.3.1 Bis-(terz-butilperossiisopropil)benzene (BIPB)	23
1.2.4 Interazione tra reticolante ed espandente	25
1.2.5 Additivi essenziali e opzionali	26
1.3 Il compounding	28
1.3.1 Miscelazione e Fusione	29
1.3.2 Miscelatori continui o discontinui	30
1.4 Principali tecnologie di formatura	33
1.4.1 Stampaggio ad estrusione	33
1.4.2 Stampaggio ad iniezione	36
1.5 Reologia e viscoelasticità dei polimeri	40
1.5.1 Reologia	40
1.5.2 Flusso, deformazione e forze	41
1.5.3 La viscosità	44
1.5.3.1 Viscosità di scorrimento	44
1.5.4 Reometria	49
1.5.4.1 Reometri Rotazionali	49
1.5.5 Viscoelasticità	54
1.5.5.1 Scorrimento viscoso (creep)	55
1.5.5.2 Rilassamento degli sforzi (stress relaxation)	58
1.5.5.3 Proprietà dinamiche	61
2. SCOPO	65
2.1 Strategia di utilizzo dell'analisi reometrica	65
2.2 Meccaniche industriali e controllo qualità dei provini	67
2.3 Obbiettivi	69
3. PARTE SPERIMENTALE	70

3.1	Preparazione delle mescole	70
3.2	Preparazione provini ottenuti mediante stampaggio ad iniezione	79
3.3	Strumentazioni e Metodi di analisi usate	81
3.3.1	Analisi sulle lastre ottenute dai granuli	81
3.3.1.1	Analisi reometrica	81
3.3.1.2	Analisi termogravimetrica (TGA)	83
3.3.1.3	Analisi Calorimetrica a scansione differenziale (DSC)	84
3.3.2	Analisi effettuate sui provini stampati	85
3.3.2.1	Analisi dimensionale	85
3.3.2.2	Prove di densità ed abrasione	85
3.3.2.3	Prove di durezza	86
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE	87
4.1	Analisi preliminari delle lastre ottenute dai granuli	87
4.2	Analisi reometriche	91
4.2.1	Reometrie Prova A	91
4.2.2	Reometrie Prova B	92
4.2.3	Reometrie Prova C	94
4.2.4	Reometrie Prova E	96
4.2.5	Reometrie Prova F	98
4.3	Analisi Prova D	100
4.3.1	Reometrie Prova D	100
4.3.1	Analisi sui provini stampati della Prova D	101
4.4	Analisi Prova G	105
4.4.1	Analisi reometriche prima Prova G	105
4.4.2	Analisi reometriche seconda Prova G	107
4.4.3	Analisi sui provini stampati della seconda Prova G	108
4.5	Controlli di ripetibilità e riproducibilità	112
4.5.1	Ripetibilità delle analisi reometriche	112
4.5.2	Riproducibilità preparazione delle mescole e stampaggio provini	114
4.6	Analisi reometriche di mescole incognite	116
4.6.1	Previsione dell'espansione di mescole incognite usando il $\Delta S'$	118
4.6.2	Previsione dell'espansione di mescole incognite usando il ΔP	122
4.6.3	Analisi reometriche e previsione di mescole incognite aggiuntive con il $\Delta S'$	126
4.6.4	Previsione dell'espansione delle mescole incognite aggiuntive con il ΔP	131
5.	CONCLUSIONI	135
6.	BIBLIOGRAFIA	137
	RINGRAZIAMENTI	140

1. INTRODUZIONE

In un'azienda il fattore tempo è fondamentale per avere una buona produttività e prezzi competitivi, inoltre, ogni manufatto o prodotto in uscita deve essere controllato per rispettare le specifiche richieste dal cliente. Di conseguenza, il controllo qualità dei manufatti essendo una fase importante rischia di far lievitare i tempi di uscita di un prodotto.

Nell'esperienza formativa svolta presso l'azienda Finproject S.p.A., ho potuto studiare i compounds a matrice poliolefinica espandibile e reticolabile, che sono materiali termoidurenti, a base poliolefinica, prodotti mediante stampaggio ad iniezione. Questi composti contengono agenti espandenti ed agenti reticolanti usati per produrre manufatti leggeri con una struttura a celle chiuse. La peculiarità di questi compounds risiede nello stampaggio ad iniezione, perchè una volta trasformati da granuli a provini stampati, sono caratterizzati da un coefficiente di espansione. Il controllo qualità di questi prodotti è effettuato principalmente sui manufatti stampati, ed è proprio lo stampaggio di questi provini che causa una lievitazione dei tempi.

Lo scopo dello studio è finalizzato alla ricerca di una possibile correlazione tra l'analisi reometrica ed il coefficiente di espansione del manufatto finale, con lo scopo di prevedere l'espansione del materiale prima che venga stampato.

1.1 L'azienda e i suoi prodotti

1.1.1 Presentazione dell'azienda

L'azienda presso la quale è stato svolto il periodo di tirocinio è *Finproject S.p.A. – Divisione Compounds*, in provincia di Ascoli Piceno.

Il gruppo industriale Finproject, con sede e quartier generale da più di 50 anni a Morrovalle (MC) è leader internazionale nella produzione di granuli PVC e commercializzazione di PVC compounds, compatti ed espansi, e nella produzione, commercializzazione e stampaggio di soles per scarpe e manufatti in materiali ultraleggeri per il mercato calzaturiero e altri settori industriali, tra cui spa, settore automobilistico, arredamento e sicurezza.

FINPROJECT®



La società principale Finproject S.p.A. concentra la sua attività nel settore della lavorazione e dello stampaggio di materie plastiche, in 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®**, innovativo compound a base di poliolefine espandibili e reticolabili mediante tecnologia di stampaggio ad iniezione.



Dalla collaborazione delle tre divisioni nasce **XL EXTRALIGHT®**, compound a base di poliolefine ultraleggero, espanso e reticolato a celle chiuse, risultato di un esclusivo processo produttivo brevettato in Italia e nel mondo che comprende il processo dalla formulazione del materiale allo stampaggio del manufatto.



La caratteristica distintiva di XL EXTRALIGHT è la sua combinazione di bassa densità e ottime proprietà fisico-meccaniche con una sensazione di elevata morbidezza al tatto “*soft touch*”. Questo innovativo materiale si distingue per la sua leggerezza, comfort, assorbimento degli urti, resistenza ai batteri, per il colore e per la sua elevata flessibilità e resistenza.



1.2 La matrice polimerica con i suoi additivi

Di seguito è descritto in maniera dettagliata il polimero usato in questa tesi di studio, l'etilenevinil acetato. Sono riportate le sue caratteristiche principali, la variazione delle proprietà fisico-meccaniche, l'andamento delle proprietà reologiche e le sue principali applicazioni. Successivamente sono presentati tutti gli additivi principali contenuti all'interno delle mescole usate, tra i quali in modo più dettagliato gli agenti espandenti e l'agente reticolante, la loro interazione e sinergia, e il resto degli additivi contenuti nella mescola.

1.2.1 Etilene Vinil acetato

I polimeri olefinici occupano da sempre una posizione di notevole rilievo nella produzione di manufatti leggeri espandibili e reticolabili. Questo è determinato dal fatto che, oltre al basso costo e alla buona lavorabilità, le poliolefine presentano notevoli proprietà meccaniche ed elevata leggerezza. Queste poliolefine specifiche sono particolarmente usate per la produzione di manufatti caratterizzati da un certo grado di espansione e reticolazione. La matrice poliolefinica su cui sono stati eseguiti gli studi è il copolimero **etilene-vinil acetato**, anche conosciuto come **EVA**, rappresentato in Figura 1.1:

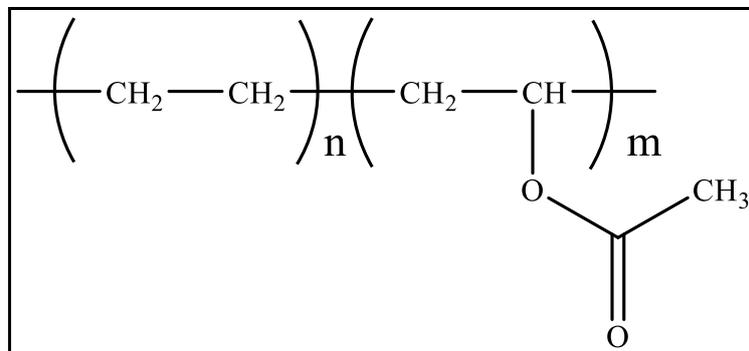


Figura 1.1: Struttura del copolimero EVA

Viene ottenuto dalla copolimerizzazione di etilene e vinil acetato in un reattore ad alta pressione (1000-3000 bar) con iniziatori radicalici [1].

In generale l'etilene vinil acetato presenta la Tg (*glass transition temperature*) compresa tra -25 e 0 °C, e la Tm (*melting temperature*) compresa tra 60 e 100 °C.

Sono presenti sul mercato molti tipi di EVA che differiscono per il contenuto in VA e per le applicazioni, ma è possibile distinguere tre categorie principali [2]:

1. L'EVA che contiene un basso contenuto percentuale di VA (fino al 4%), può essere considerato un polietilene modificato con un VA, è trattato come un copolimero termoplastico e presenta alcune proprietà del LDPE, ma ha una maggiore *lucentezza, morbidezza e flessibilità*.
2. L'EVA che contiene un contenuto medio di VA (dal 4% al 30%) è considerato come un elastomero termoplastico, non è vulcanizzato ma ha molte proprietà delle gomme, soprattutto all'estremità superiore del range di VA. Presentano inoltre, delle buone proprietà meccaniche a bassa temperatura. Per la produzione di articoli espansi e reticolati, solitamente si impiega un EVA che presenta un contenuto in VA del 25%, inoltre, si possono fare delle miscele (*blends*) del copolimero potendo modulare le caratteristiche per applicazioni specifiche.
3. L'EVA che contiene un contenuto elevato di VA (maggiore del 40%) è chiamato gomma etilene-vinil acetato, è un materiale quasi completamente amorfo, può essere compoundato e vulcanizzato come una gomma tradizionale [2,3].

È possibile quindi modulare le proprietà del polimero variando il contenuto di vinil acetato, solitamente con una percentuale in peso che varia da 4% a 40% [2,4]. Inoltre, questo materiale è contraddistinto da un leggero odore simile all'aceto.

Il contenuto di VA (vinil acetato) provoca due effetti principali nel polimero risultante [1].

Il primo effetto è l'interruzione della struttura cristallina, (rispetto al polietilene), cioè all'aumentare del VA diminuisce la cristallinità del copolimero, passando così da semicristallino ad amorfo, l'andamento è rappresentato in Figura 1.2.

L'abilità nel controllare il grado di cristallinità del polimero permette di regolare a sua volta alcune proprietà, descritte in Tabella 1.1:

Tabella 1.1: Cambiamenti nelle proprietà fisiche dell' EVA in funzione dell'aumento del VA [1,5].

Aumentano <i>growth of</i>	Diminuiscono <i>decrease of</i>
Resistenza al freddo <i>toughness at low temperature</i>	Durezza <i>hardness</i>
Resistenza all'urto (o Resilienza) <i>impact strength</i>	Rigidità <i>rigidity</i>
Flessibilità <i>flexibility</i>	Punto di fusione/ Punto di rammollimento <i>melting point/ softening point</i>
Resistenza alla rottura da stress ambientale <i>environmental stress crack resistance</i>	Resistenza chimica <i>chemical resistance</i>
Chiarezza ottica (o trasparenza) ¹ <i>optical clarity</i>	Resistenza alla trazione <i>Tensile yield strength</i>
Coefficiente di attrito ² <i>coefficient of friction</i>	Peso molecolare medio ³ <i>average molecular weight</i>
Permeabilità ai gas <i>gas permeability</i>	
Saldabilità <i>sealability and weldability</i>	
Resistenza alla flessione <i>flexural strength</i>	
Reticolabilità alle radiazioni <i>ability to crosslink</i>	

Il secondo effetto deriva dalla natura polare della catena laterale del VA (gruppo acetossi), all'aumentare del contenuto di VA aumenta la natura polare del copolimero [1]. Questo permette una migliore incorporazione di filler inorganici o riempitivi come carbon black con

¹ Il colore naturale del materiale con basso contenuto in VA è bianco sporco, ma aumentando il contenuto di VA il materiale è incolore (trasparente), infatti, è possibile ottenere prodotti in una vasta gamma di colori [1,4].

² Per questo motivo l'EVA è impiegato per applicazioni in cui è necessario superare una certa resistenza allo scivolamento.

³ Essendo il vinil acetato un agente di trasferimento di catena che permette di regolare l'esotermicità della reazione di polimerizzazione, all'aumento del contenuto di VA, si riduce il peso molecolare medio delle catene.

superfici attive, conferisce una maggiore adesione alla maggior parte dei substrati, riducendo però la resistenza chimica. Inoltre, a causa di questa natura più polare i copolimeri in EVA sono più permeabili ai gas ed al vapore acqueo rispetto al LDPE [1].

I grafici seguenti (da Fig. 1.2 a Fig. 1.9) illustrano gli andamenti delle principali proprietà dell'EVA in funzione del contenuto di VA [5]:

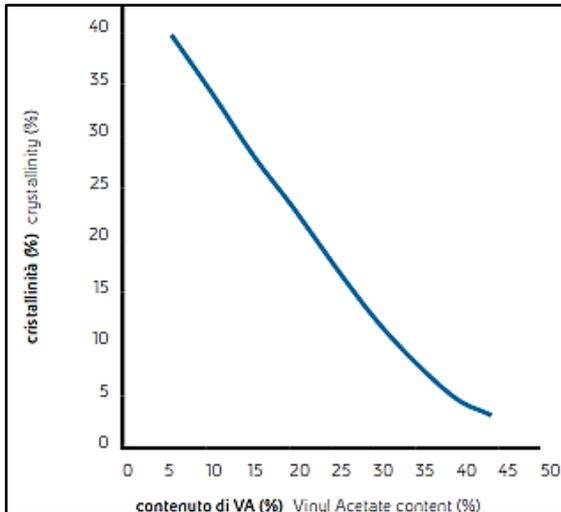


Figura 1.2: Cristallinità rispetto al contenuto % di VA

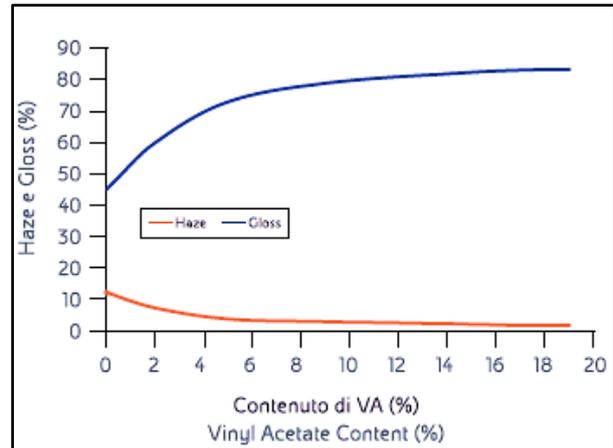


Figura 1.3: Andamento delle proprietà ottiche (Haze & Gloss) in funzione del VA

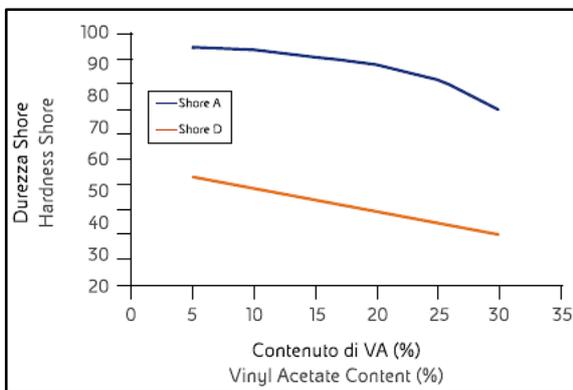


Figura 1.4: Durezza Shore A e Shore D rispetto alla % di VA

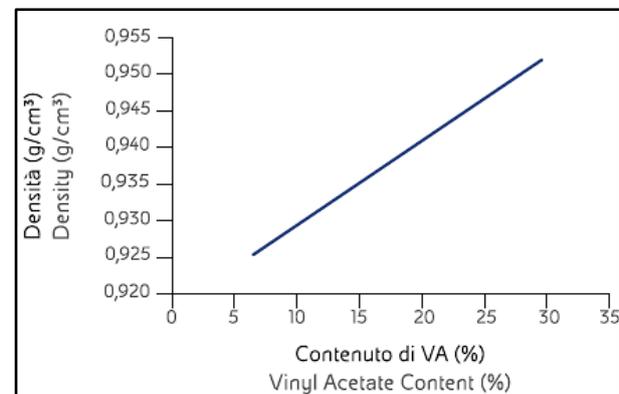


Figura 1.5: Densità⁴ del copolimero in funzione della % di VA

⁴ La densità del VA è più elevata rispetto a quella del LDPE e all'aumentare del contenuto di VA la densità del copolimero aumenta, ma, contrariamente a LDPE e HDPE, la durezza e la rigidità diminuiscono.

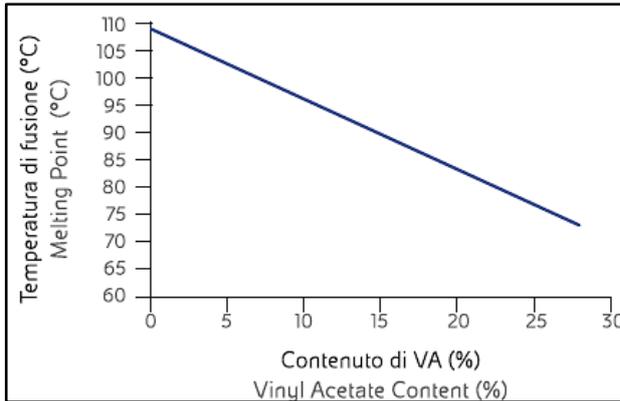


Figura 1.6: Temperatura di fusione rispetto alla % di VA

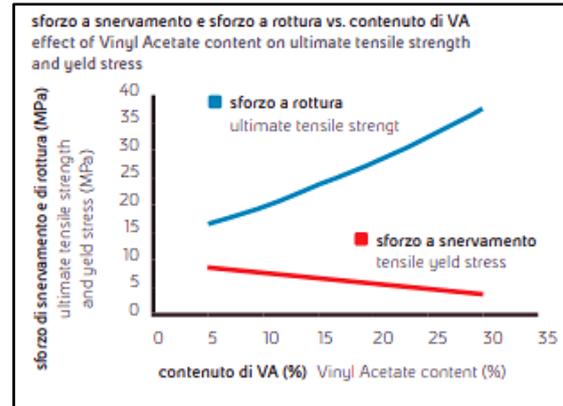


Figura 1.7: Carico a snervamento e carico a rottura rispetto alla % di VA

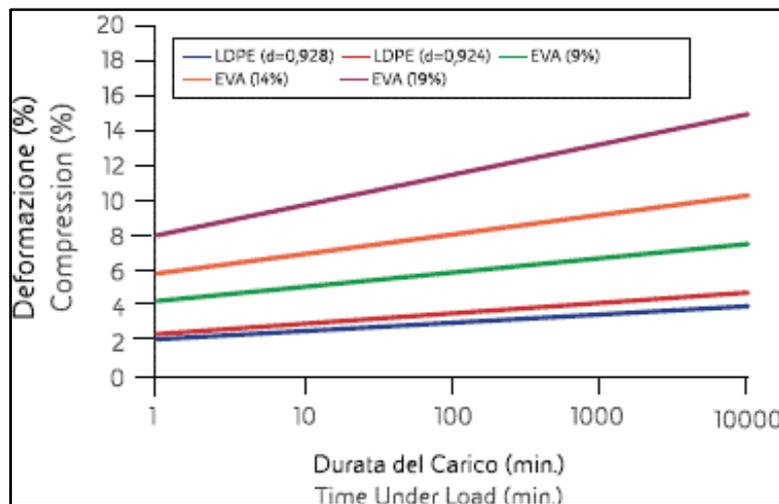


Figura 1.8: Deformazione sotto sforzo⁵ (a 23°C e 3N/mm²) rispetto al tempo (per vedere gli effetti sul contenuto di VA) a confronto con LDPE

⁵ È una proprietà viscoelastica dei polimeri chiamata scorrimento viscoso, applicando uno sforzo costante nel tempo, la deformazione % del materiale aumenta, questo è ulteriormente evidenziato dall'aumento del contenuto in VA, cioè come se i polimeri di EVA risentissero di uno sforzo maggiore.

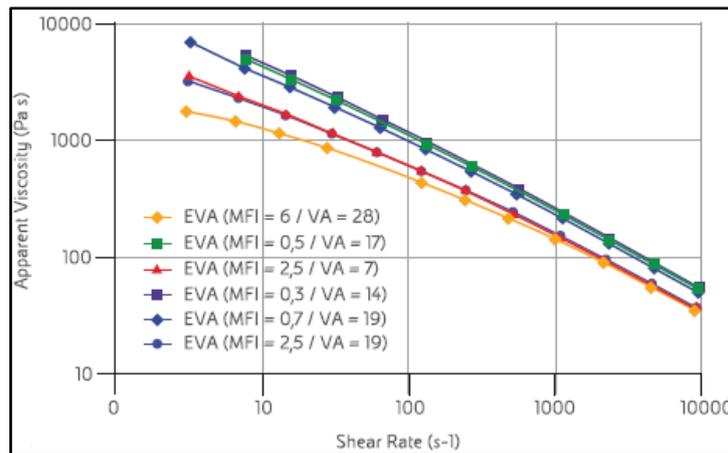


Figura 1.9: Curve reologiche di diversi tipi di EVA alla temperatura di 190 °C

Essendo i fusi polimerici fluidi non newtoniani (pseudo plastici), all’aumentare del gradiente di scorrimento si ha una riduzione della viscosità apparente. Queste curve sono ottenute utilizzando un viscosimetro capillare a 190°C, per anticipare il comportamento del polimero in un estrusore. Un elevato valore di MFI⁶ (*melt flow index*) corrisponde ad un PM minore, quindi ad una viscosità minore, viceversa MFI basso corrisponde ad un elevata viscosità ed alto PM [1,5]. Da questi dati si evince che gli EVA che presentano un contenuto in VA maggiore hanno una viscosità apparente maggiore.

Dalla Tabella 1.2 si può vedere come variano alcune proprietà meccaniche e reologiche che al crescere del MFI:

Tabella 1.2: Andamento delle proprietà dell'EVA in funzione del MFI [5]

Aumentano <i>growth of</i>	Diminuiscono <i>decrease of</i>
Fluidità del fuso <i>flowability of the melt</i>	Peso molecolare <i>molecular weight</i>
	Viscosità del fuso <i>melt viscosity</i>
	Tenacità <i>toughness</i>
	Carico a rottura <i>ultimate tensile strength</i>

⁶ Il melt flow index o indice di fluidità è indice della capacità di fluire di un polimero fuso, la sua misura viene svolta seguendo delle procedure standardizzate. Maggiore è la quantità di polimero che fuoriesce, maggiore è MFI e minore è la viscosità (PM basso), mentre MFI basso corrisponde ad elevata viscosità ed alto PM.

I copolimeri EVA possono essere lavorati seguendo i classici metodi di lavorazione per materiali termoplastici, con condizioni simili a quelle del LDPE, ma con temperatura di lavorazione più bassa. Infatti, le condizioni di lavorazione sono influenzate dal grado di fluidità e dal contenuto di VA (ad es. un indice alto di fluidità ed un alto contenuto in VA richiedono una bassa temperatura). Per evitare la degradazione del polimero e la formazione di acido acetico, il tempo di permanenza della massa fusa nelle macchine di trasformazione deve essere limitato e la temperatura di lavorazione non deve superare i valori critici di degradazione del polimero, come si può vedere dalle Figure 1.10 e 1.11 [5].

La degradazione si verifica principalmente con due meccanismi: ossidazione ed eliminazione dell'acido acetico. L'ossidazione può essere ridotta al minimo mediante l'uso di antiossidanti, ma l'eliminazione di acido acetico non può essere prevenuta. Fortunatamente questo problema è minimo a temperature di lavorazione fino a 210 °C, che è un valore molto superiore rispetto a quanto richiesto dalla maggior parte dei processi di lavorazione. Oltre i 230 °C, l'eliminazione dell'acido acetico aumenta rapidamente. La luce UV provoca la foto-ossidazione dei copolimeri EVA. Ciò può essere ridotto al minimo incorporando il 2-3% di carbon black o stabilizzatori UV di altro tipo [1,4].

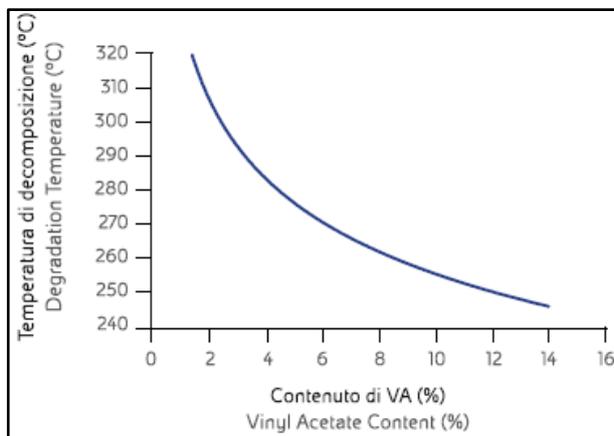


Figura 1.10: Temperatura di decomposizione in funzione della % di VA

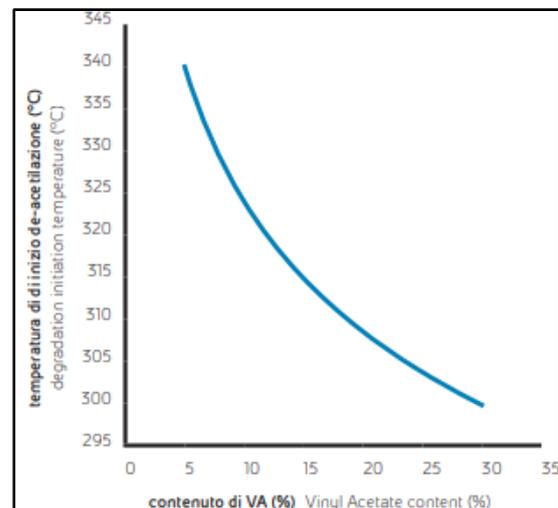


Figura 1.11: Stabilità termica (temperatura di de-acetilazione) contro la % di VA

Le principali applicazioni dei copolimeri EVA comprendono: l'isolamento di fili e cavi, dispositivi per il rilascio di farmaci, film per imballaggi, adesivi/rivestimenti, supporto per moquette, sandali, soles di scarpe per lo sport e per il tempo libero, lastre antirumore [1,6].

Gli espansi ottenuti dall'EVA sono definiti (*soft polyolefin foam*) hanno un'ampia applicazione come materiali di imballaggio imbottiti, materiali di galleggiamento, imbottiture per equipaggiamento sportivo, ammortizzatori, soles di scarpe sportive, sandali e pantofole [6].

Per migliorare alcune proprietà i manufatti espansi di EVA, vengono sottoposti a reticolazione, ottenendo prodotti con una struttura a celle chiuse. Questi manufatti espansi e reticolati presentano migliori proprietà meccaniche come: capacità antiscivolo, resistenza agli agenti atmosferici e assorbimento degli urti. [6]. Inoltre, la densità dell'EVA espanso e reticolato (compresa tra 0,20 e 0.4 g/cm³) è molto più bassa di quella senza reticolazione, questo comporta prodotti più leggeri, più performanti e il risparmio del polimero. Con la reticolazione è proprio il gruppo del vinil acetato che impartisce al materiale le proprietà tattili e antiscivolo che lo rendono molto stimato per le sue applicazioni da espanso. Questi manufatti espansi e reticolati sono una buona alternativa ai prodotti in PVC, alle gomme naturali e artificiali, perchè oltre ad avere una struttura microcellulare, possiedono una flessibilità intrinseca, delle buone caratteristiche di lavorazione, un basso impatto olfattivo e la totale assenza di migrazione del plastificante [4].

Le mescole di etilene vinil acetato usate per questo studio contengono vari tipi di additivi descritti di seguito:

- ✚ Agenti chimici espandenti;
- ✚ Agenti reticolanti;
- ✚ Assorbitori UV, antiossidanti;
- ✚ Lubrificanti e distaccanti;
- ✚ Cariche e riempitivi.

1.2.2 Agenti chimici espandenti

Gli agenti chimici espandenti sono additivi che permettono la formazione e lo sviluppo di gas attraverso delle reazioni chimiche, producendo strutture espanse in matrici polimeriche. Solitamente il gas è formato ad alte temperature, da una decomposizione termica di composti organici e inorganici. Il processo di decomposizione è una reazione esotermica e irreversibile, e avviene in uno specifico range di temperatura. Esistono anche agenti espandenti che rilasciano il gas mediante una reazione endotermica di due componenti, ma sono meno frequenti [7]. Considerando la struttura cellulare generata in seguito al processo di espansione, si possono distinguere due tipi: se le celle sono costituite da pareti integre e, quindi, sono separate l'una dall'altra si parla di espansi a celle chiuse; se invece le pareti sono parzialmente rotte e le celle sono interconnesse tra loro si parla di espansi a celle aperte. Il processo di espansione di un polimero prevede generalmente quattro passaggi di base [6] (Figura 1.12):

- Miscelazione del polimero e dell'agente espandente;
- Formazione soluzione polimero/agente espandente;
- Nucleazione delle bolle;
- Crescita e stabilizzazione delle celle.

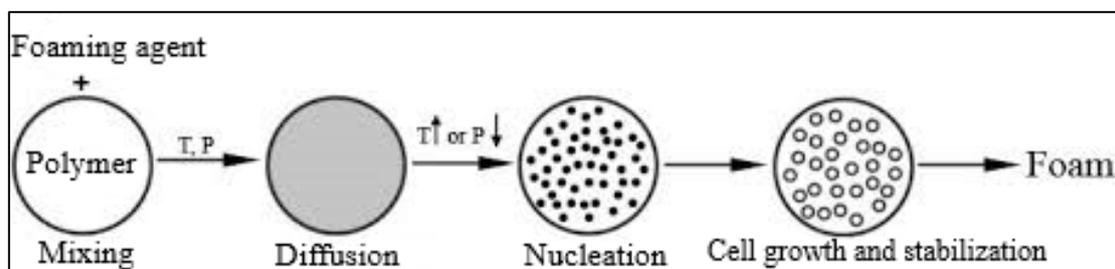


Figura 1.12: Fasi nel processo di espansione

Proprietà richieste

Di seguito sono descritte le proprietà che un agente espandente deve possedere [8]:

- ❖ Temperatura di decomposizione che deve essere inclusa nelle temperature di lavorazione del polimero;
- ❖ Alta stabilità contro la decomposizione durante lo stoccaggio;
- ❖ Buona compatibilità e bassa granulometria con il polimero per ottenere una dispersione efficiente;

- ❖ Massima produzione di gas nel minore tempo alla temperatura di formazione dell'espanso;
- ❖ Tasso di evoluzione del gas che può essere controllato indipendentemente dalle pressioni utilizzate per la lavorazione dei polimeri (ad es. stampaggio);
- ❖ Reazione di decomposizione non troppo esotermica⁷;
- ❖ Costo il più basso possibile.

La decomposizione dell'espandente genera la formazione di uno o più gas e uno più residui solidi che rimangono nel polimero espanso. È di fondamentale importanza che i residui di decomposizione siano compatibili con la matrice e che non migrino all'esterno. Inoltre, l'agente espandente e i suoi prodotti di decomposizione non devono presentare:

- Rischi per la salute (come la tossicità);
- Effetti negativi sulla stabilità termica del polimero;
- Effetti negativi sulla resistenza meccanica del polimero;
- Effetti sul colore e su proprietà fisico-chimiche dell'espanso;
- Effetti di corrosione.

La Tabella 1.3, elenca i più comuni agenti chimici espandenti con le loro specifiche, e come si può vedere i gas principalmente sviluppati sono inerti come N₂ e CO₂ [9]. La maggior parte degli agenti chimici espandenti sono costituiti da particelle solide di piccola dimensione, ma possono essere anche liquidi, potendo così essere miscelati con il polimero prima della lavorazione o introdotte direttamente nella tramoggia. Questi additivi sono utilizzati principalmente per produrre manufatti espansi di PVC, di poliolefine e gomme.

Le schiume poliolefiniche sono normalmente a celle chiuse, sebbene i prodotti a celle aperte possano essere realizzati mediante un'operazione di post-produzione. Le schiume possono essere reticolate o non reticolate, a seconda del tipo di schiuma sono usati vari processi. Le schiume reticolate mantengono la loro struttura di base a temperature superiori al punto di fusione del polimero e quindi si prestano a metodi di stampaggio a caldo per la fabbricazione di prodotti sagomati espansi [9]. Inoltre, il processo di reticolazione è una parte molto importante nella formazione di espansi, perché è accreditato che fornisce un miglioramento delle proprietà fisico-meccaniche degli espansi [10].

⁷ L'agente espandente non deve decomporre troppo spontaneamente per evitare accumuli di calore derivanti dall'esotermicità della reazione [7,8].

Tabella 1.3: Proprietà di agenti chimici espandenti

Descrizione	Tipo	Temperatura di Decomposizione in aria (°C)	Resa in gas (ml/g)	Gas Sviluppato
Azodicarbonammide (ADC)	Eso	200-230	220-245	N ₂ , CO, NH ₃
Azodicarbonammide modificata (ADCM)	Eso	155-200	150-220	N ₂ , NH ₃ , CO ₂
4,4-Oxybis(benzenesulfonylhydrazide) (OBSH)	Eso	150-160	120-125	N ₂ , H ₂ O
p-Toluenesulfonylhydrazide (TSH)	Eso	110-120	110-115	N ₂ , H ₂ O
p-Toluenesulfonylsemicarbazide (TSS)	Eso	215-235	120-140	N ₂ , NH ₃ , CO ₂
Bicarbonato di sodio	Endo	120-150	130-170	H ₂ O, CO ₂
Derivati Acido Citrico	Endo	200-220	110-150	H ₂ O, CO ₂

Proprietà degli espansi

I polimeri a celle possiedono molte proprietà che li rendono superiori ai materiali non espansi come:

- Bassa densità e risparmio del materiale polimerico;
- Maggiore rigidità specifica;
- Maggiori proprietà dielettriche, per l'isolamento di cavi;
- Maggiore isolamento acustico e termico;
- Maggiore assorbimento di energia all'impatto;
- Maggiore acustica per impianti audio.

Di seguito sono descritti gli agenti espandenti usati nella formulazione della poliolefina da studiare l'azodicarbonammide e il 4,4-Ossibis(benzensulfonil-idrazide).

1.2.2.1 Azodicarbonammide (ADC)

L'azodicarbonammide (rappresentato in Figura 1.13) è attualmente l'agente espandente più usato nell'industria dei polimeri, generalmente si trova sottoforma di un solido cristallino giallo-arancio. Questo composto si forma in due stadi, il primo è una reazione tra urea e idrazina per formare l'intermedio, idrazodicarbonammide, il secondo prevede l'ossidazione ad azodicarbonammide.

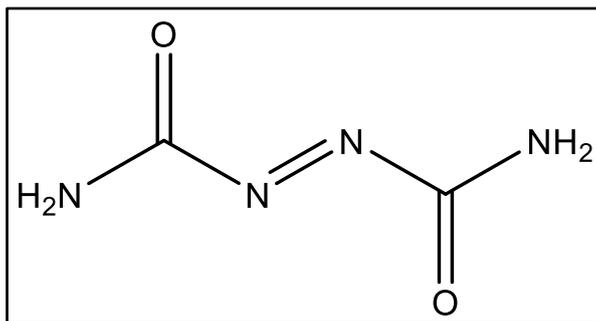


Figura 1.13: Struttura dell'Azodicarbonammide

L'azodicarbonammide presenta una reazione di decomposizione esotermica ad una temperatura compresa tra 200-230°C, tuttavia in una miscela soggetta a reticolazione, e con l'uso di additivi acceleranti (detti "kickers"⁸) è possibile ridurre la temperatura fino a 155 °C.

Presenta un'elevata resa in gas compresa tra 220 e 245 ml/g, inoltre, presenta una buona stabilità durante lo stoccaggio, ed è un composto autoestinguente se messo a contatto con la fiamma nuda.

I due principali meccanismi di decomposizione sono descritti in Figura 1.14:

⁸ I kickers, chiamati anche acceleranti, sono sostanze attive che fungono da catalizzatori per la reazione di decomposizione dell'agente espandente, includono composti come polioli, urea, ammine, acidi organici e basici, e un largo numero di composti metallici basici di Zn, Cd, Pb. I più usati per matrici poliolefiniche sono ZnO e Zn(Stearato)₂.

formazione di questi composti acidi è critica per le parti metalliche dei macchinari di lavorazione, è necessario quindi evitare la formazione di questi composti come l'acido cianurico e l'acido isocianurico. In questo frangente sono molto importanti i kickers sia perché abbassano la temperatura di decomposizione dell'espandente (favorendo la lavorazione a temperature minori), ma anche perché evitano la formazione di questi composti modificando il meccanismo di decomposizione descritto in Figura 1.16. I migliori risultati si ottengono dalla coppia ossido di zinco (ZnO) e acido stearico a basso contenuto di acqua [7].

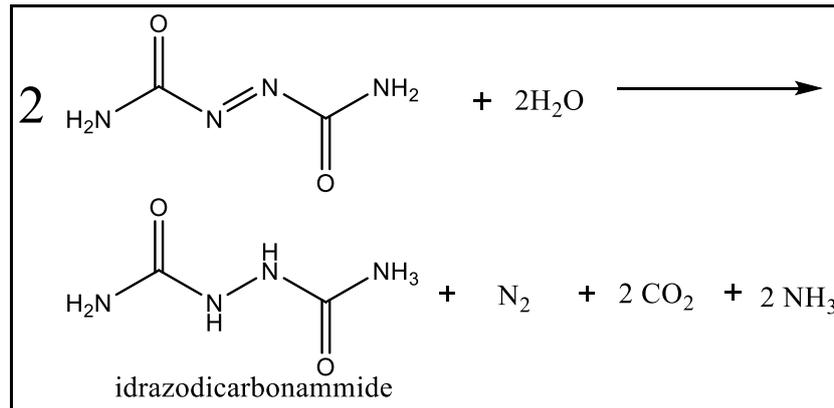


Figura 1.16: Meccanismo di decomposizione in presenza di acqua, idrolisi dell'azodicarbonammide

Inoltre, un parametro molto importante che influenza la velocità di decomposizione è la dimensione delle particelle di espandente, la superficie specifica gioca un ruolo fondamentale, più la particella di espandente è piccola, maggiore è l'effetto accelerante del kicker. In contrasto agli acceleranti ci sono composti come acidi carbossilici, tricarbossilici e anidridi che hanno un effetto contrario, inibiscono la decomposizione dell'espandente.

1.2.2.2 4,4'- Ossibis(benzensulfonil idrazide) (OBSH)

L'OBSH (rappresentato in Figura 1.17) generalmente si trova sottoforma di un solido cristallino bianco. È caratterizzato da una reazione di decomposizione di natura esotermica, ad una temperatura compresa tra 150-160°C, che avviene con meccanismo redox intramolecolare. Presenta una resa in gas compresa tra 120-125 ml/g [7].

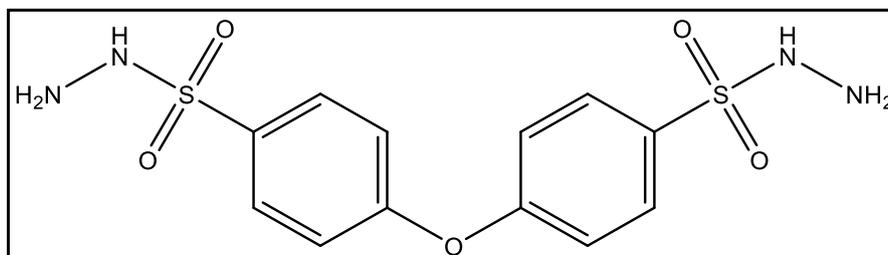


Figura 1.17: Struttura dell'agente espandente OBSH

In Figura 1.18 è descritto il meccanismo di decomposizione:

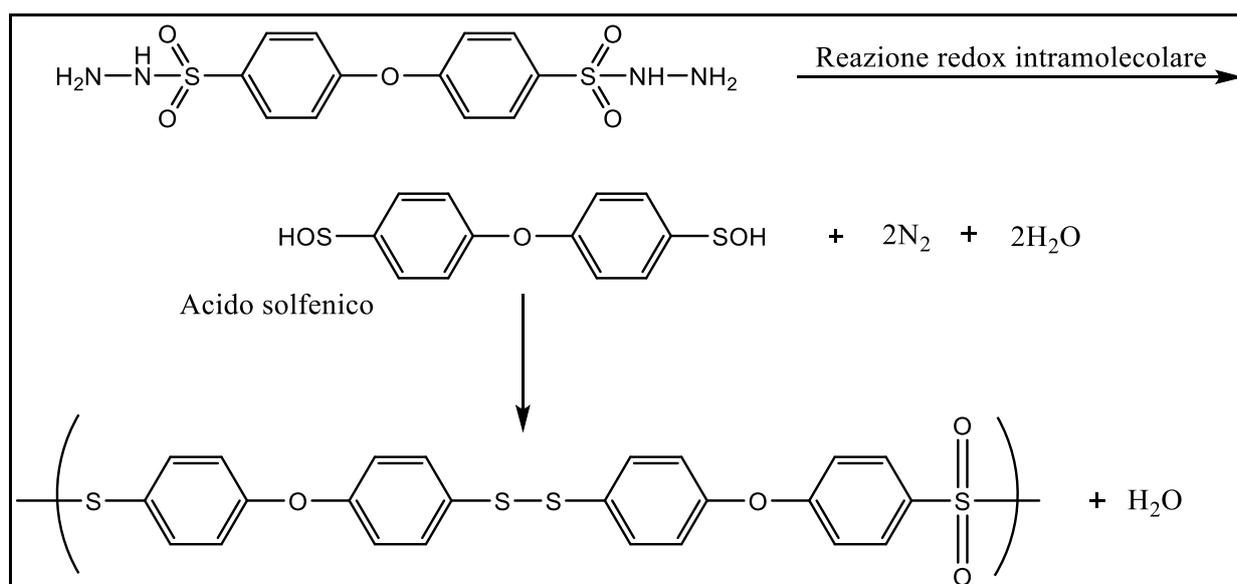


Figura 1.18: Meccanismo di decomposizione dell'agente espandente OBSH

La prima reazione di decomposizione prevede la formazione di un oligomero a base di zolfo instabile (acido solfenico) e come prodotti gassosi N_2 e H_2O , la seconda reazione porta alla formazione del politiosulfonato ed acqua. Inoltre, questo agente espandente possiede la capacità di comportarsi come un agente reticolante una volta formato il secondo oligomero.

1.2.2.3 Miscele di agenti espandenti

Un effetto simile ai kickers può essere ottenuto utilizzando una miscela di agenti espandenti, con diverse temperature di degradazione, anche per questo nella nostra miscela solitamente è anche presente l'OBSH. A favore di questa affermazione sono stati presi alcuni degli studi dalla rivista bibliografica [11], per valutare l'effetto sulla decomposizione e sul flusso di calore risultante dell'azodicarbonammide usando una miscela di agenti espandenti. Come si può vedere dalla Figura 1.19, l'accelerante ZnO aggiunto in grande quantità, può attivare la reazione di decomposizione ad una temperatura di 160°C, mantenendo più o meno la stessa resa in gas.

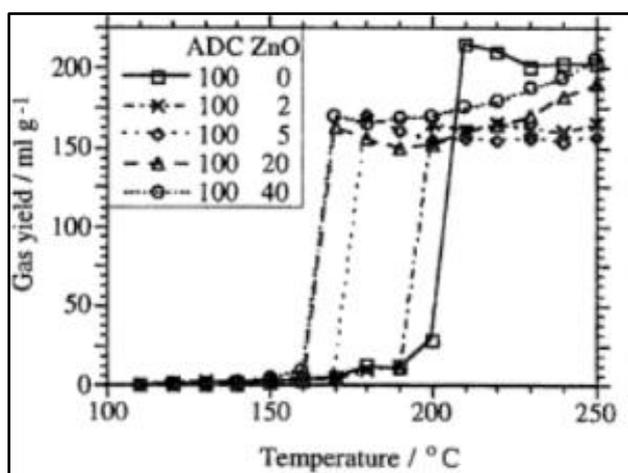


Figura 1.19: Attivazione da parte dell'ossido di zinco

Se si va ad analizzare la Figura 1.20, si possono vedere gli effetti dell'OBSH sull'ADC. Ragionando sulla curva relativa al rapporto 50:50, si può vedere come la temperatura di decomposizione è spostata verso sinistra e quindi che l'OBSH attiva la reazione ad una temperatura minore rispetto all'ossido di zinco. Inoltre, la decomposizione dell'OBSH è abbastanza esotermica da permettere l'attivazione dell'azodicarbonammide, questo è confermato dalla presenza di un unico picco esotermico nella curva 50:50. Analizzando altri rapporti tra i due agenti, si notano altrettante variazioni della decomposizione. Con rapporti 80:20 e 70:30 di ADC/OBSH, si nota una decomposizione per ogni componente separata una dall'altra, provocando uno sviluppo di gas più graduale e una riduzione nella resa del gas marginale (rispetto al solo utilizzo di ADC), sono presenti infatti due picchi esotermici. Altri studi confermano che una decomposizione in due fasi permette di avere una migliore regolarità strutturale delle celle [11].

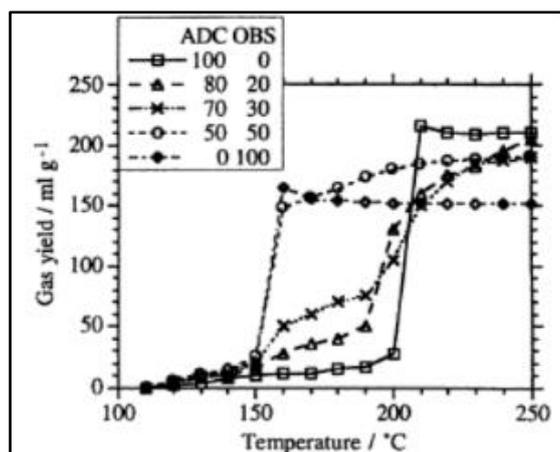


Figura 1.20: Evoluzione di gas dalla miscela ADC/OBSH

Quindi l'ADC può essere attivata ad una temperatura più bassa da ZnO e/o da OBSH, inoltre, l'OBSH può essere usato per modificare la resa in gas e la struttura delle celle.

1.2.3 Agenti reticolanti

Gli agenti reticolanti sono delle molecole che hanno due o più gruppi capaci di reagire con i gruppi funzionali delle catene polimeriche, in modo tale da formare dei legami (nodi) intercatena. In questo modo vengono introdotte delle reticolazioni che forniscono il miglioramento delle proprietà meccaniche, maggiore stabilità dimensionale, maggiore resistenza termica e memoria elastica. Gli esempi più comuni di reticolazione sono la vulcanizzazione delle gomme (agente reticolante zolfo) e l'indurimento delle resine termoindurenti.

Gli agenti reticolanti più usati sono i perossidi organici che sono dei derivati degli idroperossidi, particolarmente importanti per la loro velocità di decomposizione controllata, per l'economicità dell'incorporazione e perché possono essere usati su matrici completamente sature. Possono essere decomposti per via termica o per irradiazione UV, generando dei radicali liberi estremamente attivi. I perossidi possono essere usati per indurire resine insature, per reticolare polimeri termoplastici (come nel caso di compounds a matrice poliolefinica espandibile) ed elastomeri [12].

I perossidi sono classificati e scelti in funzione:

- Del tipo di polimero che si vuole reticolare;
- Delle condizioni di processo (come tempo di residenza);
- Del grado di reticolazione che corrisponde alla densità delle reticolazioni e dipende dalla quantità di perossido;
- Della loro temperatura di decomposizione (compresa in un range tra 0 e 200 °C);
- Della matrice polimerica.

Solo i perossidi che presentano una stabilità termica sufficiente possono essere incorporati nel polimero durante la sua lavorazione, per evitare una prematura reticolazione [7]. Di seguito sono elencate alcune delle principali proprietà di un perossido:

- ❖ Devono essere sicuri da trasportare e maneggiare;
- ❖ Non devono essere troppo volatili, per evitare perdite durante la miscelazione;
- ❖ Devono essere compatibili con il polimero;
- ❖ I prodotti di reticolazione devono avere una rapida reticolazione alla temperatura desiderata;
- ❖ Devono essere attivi anche in presenza di filler o agenti rinforzanti.

La reticolazione di blend polimerici con perossidi organici piuttosto che mediante la vulcanizzazione con lo zolfo, permette di mantenere le stesse velocità di reticolazione per due polimeri diversi. Questo offre la possibilità di fare leghe reticolate con copolimeri saturi e insaturi, ottimizzando le proprietà chimico-fisiche del prodotto.

La reazione di reticolazione è esotermica con meccanismo radicalico. La caratteristica fondamentale del perossido organico è il gruppo perossidico ($-O-O-$), che attraverso una scissione omolitica della coppia elettronica può decomporre formando due radicali. La loro funzione è quella di produrre macro-radicali al carbonio sulla catena polimerica attraverso l'estrazione dell'idrogeno [7,13]. Successivamente questi macro-radicali possono portare a diversi tipi di reazioni come la ricombinazione (che si traduce nella reticolazione chimica), scissione del legame (ottenendo molecole più corte) e disproporzione (terminazione del radicale), perciò non tutti i radicali formati portano a reazioni che contribuiscono alla reticolazione [12].

In Figura 1.21 sono illustrate le classi principali dei perossidi organici:

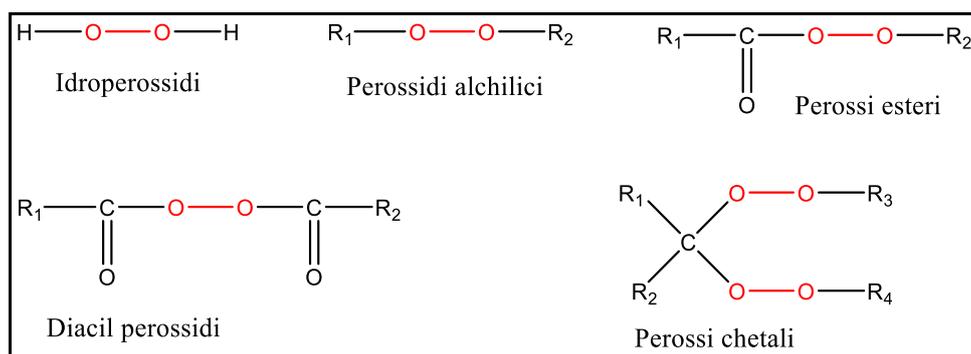


Figura 1.21: Varie classi di perossidi

I perossidi alchilici principalmente usati nell'industria sono rappresentati in figura 1.22:

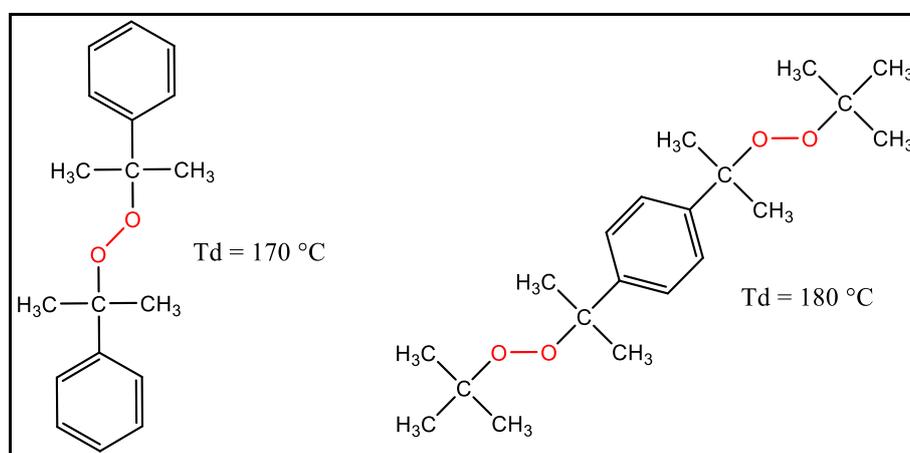


Figura 1.22: A sinistra il dicumil perossido,
a destra il bis-(terz-butilperossiisopropil)benzene.

La quantità di perossido richiesta dipende dalla struttura del perossido, dal polimero da reticolare e dalla presenza e quantità di altri additivi. Infatti, se sono presenti sostanze in grado di sequestrare i radicali come gli antiossidanti, che interferiscono con la reticolazione, è necessario tenere in considerazione che una quantità del perossido verrà bloccata e aggiungere una quantità superiore al minimo richiesto. Per produrre quindi compounds a matrici poliolefinica espandibile e reticolabile è fondamentale avere un giusto grado di reticolazione⁹, in modo da ottenere un materiale più prestante dal punto di vista delle proprietà meccaniche

⁹ Se è aggiunta una quantità troppo elevata di perossido, infatti, si corre il rischio di produrre un materiale iper-reticolato che comporta un peggioramento delle proprietà e quindi una formulazione incorretta.

[7]. Solitamente si seguono dei range di riferimento sulle quantità da aggiungere in base al tipo di matrice, come descritto in Tabella 1.4:

Tabella 1.4: Quantità di perossido per ottenere una giusta reticolazione in base alla matrice

Tipo di polimero	Dosaggio di perossido per 100 parti di polimero
EVA	3,5-7,0
PE	2,0-10,0
EPM-EPDM	9,0-15,0

Il grado di reticolazione rappresenta il numero di “nodi” chimici nel materiale per unità di volume, quantificato come densità di reticolazione, all’aumentare del grado di reticolazione si assiste ad un aumento della Tg, della Tm e della Tc, causato dalla diminuzione dei gradi di libertà conformazionali delle catene [14].

Di seguito è descritto l’agente reticolante usato nella formulazione della poliolefina da studiare, il Bis-(terz-butilperossiisopropil) benzene.

1.2.3.1 Bis-(terz-butilperossiisopropil)benzene (BIPB)

Il BIPB è un solido bianco granulare ed è un perossido organico bifunzionale, molto usato per reticolare poliolefine termoplastiche, la sua struttura è rappresentata in Figura 1.22. La sua temperatura di decomposizione è compresa tra 180-182°C. In Figura 1.23 è rappresentato il meccanismo della scissione omolitica con la formazione dei radicali:

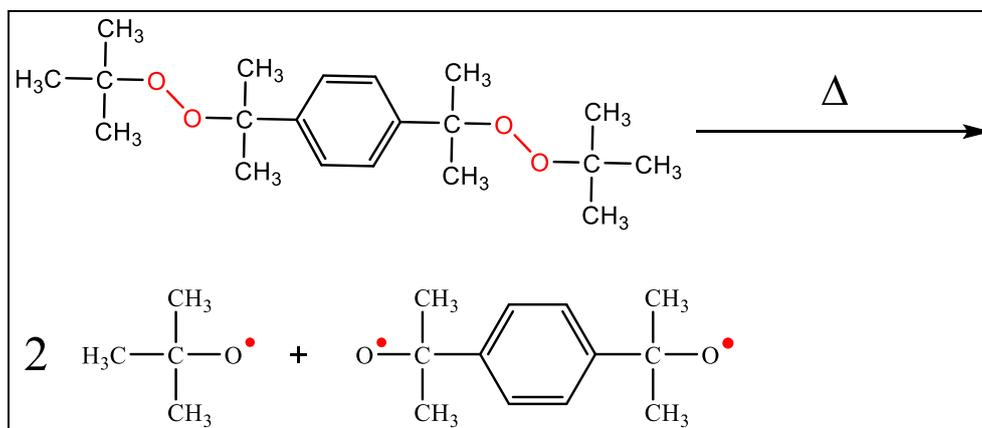


Figura 1.23: Scissione omolitica del BIPB, con formazione di 4 radicali

In Figura 1.24 sono rappresentate le possibili reazioni dei radicali formati, che portano alla formazione di composti tipici come: acetone, t-butanolo, metano, para-bis(2-idrossiisopril)benzene, 1,4 diacetilbenzene.

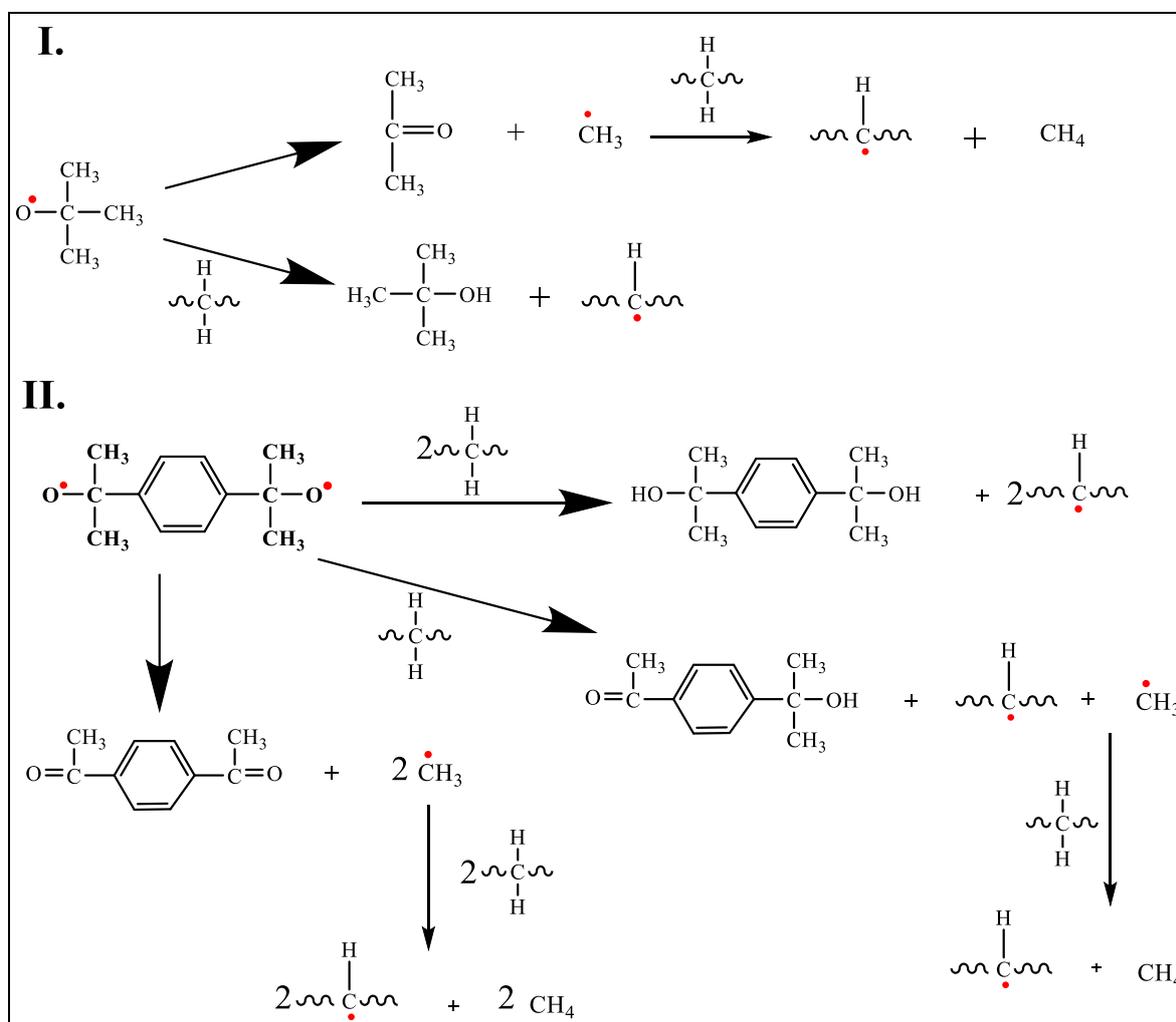


Figura 1.24: Possibili reazioni dei radicali formati dal BIPB

1.2.4 Interazione tra reticolante ed espandente

Per ottenere compounds a matrice poliolefinica espansi e reticolati di buona fattura è fondamentale, durante il processo di formatura, far avvenire le reazioni di decomposizione dell'agente espandente e del perossido in un range di temperatura molto ravvicinato e con velocità simile. I kickers permettono oltre ad abbassare la temperatura di decomposizione dell'espandente, di adattare le velocità delle due reazioni di decomposizione. Infatti, è grazie ad una sinergia tra questi due composti che si riesce ad ottenere articoli con una struttura a celle chiuse, omogenea e uniforme, garantendo la qualità del prodotto finale [7]. Solitamente come accelerante è usata la coppia ZnO/acido stearico, questa combinazione infatti, non ha un'influenza negativa sulla stabilità del perossido o sull'efficienza della reticolazione.

La reticolazione causa l'aumento della viscosità del polimero ed estende il plateau del fuso, allargando l'intervallo di temperatura in cui si possono produrre schiume stabili (Figura 1.25):

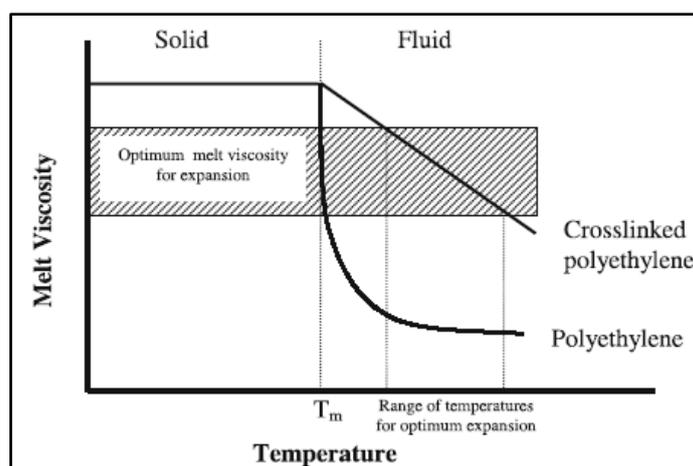


Figura 1.25: Viscosità del fuso polimerico dopo la reticolazione di una poliolefina [14]

Quando la quantità di reticolante è bassa, la resistenza del fuso non è abbastanza alta da contenere le strutture a bolle causando il collasso delle celle, per questo motivo si ottengono espansi con bassi rapporti di espansione e basse densità cellulari. Quando la quantità di agente reticolante è maggiore, la densità cellulare e il rapporto di espansione aumentano. Con quantità eccessive di reticolante, il rapporto di espansione diminuisce, perché la troppa reticolazione comporta un'elevata resistenza del fuso limitando la crescita della bolla nella formazione dell'espanso [9]. Questo significa che se si utilizza una quantità maggiore di agente espandente, è necessario aumentare la quantità di agente reticolante per avere un manufatto con caratteristiche ottimali, come il massimo grado di espansione.

1.2.5 Additivi essenziali e opzionali

È di fondamentale importanza che gli additivi all'interno di una miscela siano compatibili tra di loro, in modo da poter svolgere le loro funzioni al meglio. Gli additivi essenziali¹⁰ più importanti contenuti in compounds a matrice poliolefinica sono gli **stabilizzanti**, che hanno la funzione di inibire le reazioni di degradazione, migliorando la qualità e il prolungamento della durata del prodotto (non devono migrare). Le poliolefine, infatti, sono soggette a reazioni di degradazione fotochimica, cioè la rottura delle catene da parte della luce e dei raggi UV e degradazione ossidativa, cioè la formazione di radicali perossidici per effetto dell'ossigeno, per questo motivo è necessario caricarli con stabilizzanti di vario tipo. Gli **assorbitori UV** più usati in matrici poliolefiniche sono i derivati dei benzofenoni [13], del benzotriazolo e della feniltriazina, i composti più comuni sono mostrati in figura 1.26:

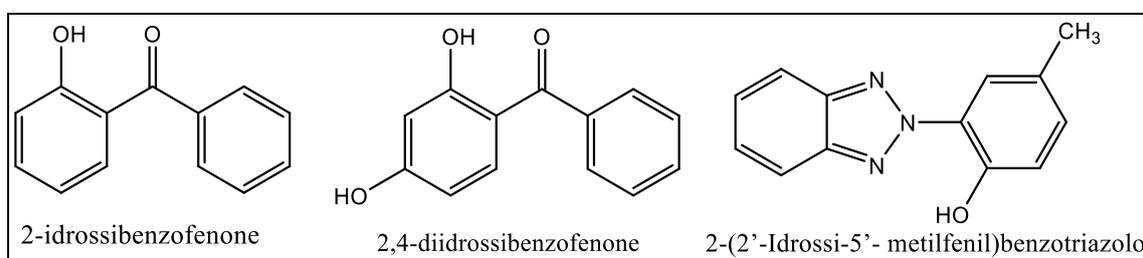


Figura 1.26: Struttura dei principali assorbitori UV

Mentre gli **antiossidanti** vengono aggiunti per migliorare la stabilità verso gli agenti atmosferici contrastando la degradazione provocata dall'ossigeno e favorita dalla luce e dal calore. I più usati sono fenoli stericamente ingombrati e le ammine stericamente impedito (HALS) (anche usate come stabilizzanti alla luce), sono rappresentate le strutture principali in Figura 1.27:

¹⁰ Gli additivi essenziali sono tutti quei composti chimici che devono essere obbligatoriamente addizionati ai polimeri (anche nel processo di polimerizzazione), per evitare fenomeni degradativi della struttura molecolare a breve o lungo termine. Mentre gli additivi opzionali sono quelle sostanze la cui aggiunta mira all'acquisizione di proprietà specifiche, solitamente per applicazioni altrettanto specifiche.

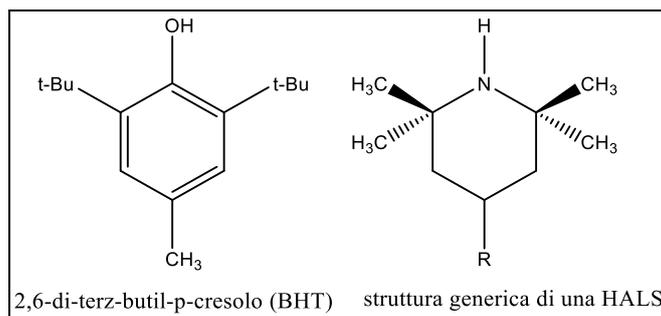


Figura 1.27: Strutture antiossidanti più comuni

Altri additivi comunemente aggiunti alle matrici poliolefiniche per migliorare la lavorabilità del materiale sono i **lubrificanti e distaccanti**. Quando il fuso polimerico che scorre viene a contatto con le pareti metalliche di un macchinario o dello stampo, si crea un attrito che causa il surriscaldamento del materiale innescando così una possibile degradazione. Infatti, si aggiungono lubrificanti interni al polimero che facilitano lo scorrimento come stearati di Ca, Mg, Zn, Al (principalmente zinco stearati). I distaccanti sono di fondamentale importanza nel processo di stampaggio ad iniezione di manufatti espansi e reticolati di EVA, perché se lo stampo non si apre con la giusta velocità e il materiale non si stacca dallo stampo, si rischia di avere un pezzo deforme con un grado di espansione sbagliato. Il distaccante solitamente è una soluzione di olio siliconico, che viene spruzzata sulle pareti dello stampo tra un ciclo e l'altro.

Sono aggiunte anche **cariche e riempitivi**, principalmente permettono di ridurre i costi del polimero diluendolo, ma sono anche usati per migliorare la resistenza meccanica (rigidità, tenacità, stabilità dimensionale), la resistenza chimica, la resistenza termica e la resistenza all'abrasione. L'EVA è caricato principalmente con carbonato di calcio, talco e mica.

Essendo l'EVA usato per moltissime applicazioni della moda e delle calzature, è molto importante per il cliente il fattore estetico, che è ottenuto dall'uso di **pigmenti**. I pigmenti sono sostanze di natura principalmente inorganica come ossidi di metalli (TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, BaSO₄, MnO₂, Fe₃O₄). La superficie lucida e la buona incorporazione di pigmenti e cariche dell'EVA rendono possibile il raggiungimento di un'elevata quantità di gradazione di colore. Il pigmento deve essere stabile alla luce e al calore e non deve sbiadire con il processo di espansione.

Infine, ci possono essere additivi che conferiscono al prodotto finale caratteristiche particolari legate all'applicazione finale del manufatto come: agenti anti-abrasione, compatibilizzanti, agenti antistatici, modificanti di odori, plastificanti, ritardanti di fiamma (sono agenti fondamentali per tutti i polimeri infiammabili come le poliolefine), soppressori di fumo e molti altri.

1.3 Il compounding

La sede di Ascoli Piceno, Divisione Compounds, è specializzata nel settore del compounding. Il compounding consiste nell'aggiunta di vari tipi di additivi al polimero fuso ottenendo così il polimero additivato (compound). Il compounding è un processo molto importante perché la maggior parte dei polimeri vergini non possiedono le proprietà richieste per applicazioni specifiche, infatti, un polimero sottoposto a questo processo subisce il miglioramento delle proprietà, nella lavorazione e nella vita d'uso.

Lo scopo generale del compounding è quello di fornire al prodotto finale le proprietà fisiche richieste e trasformare il polimero fuso in polvere o granuli.

Le principali attività del compounding sono:

- Trasformazione del fuso in polvere o in pellet;
- Filtrazione del fuso, dopo essere stato miscelato, per eliminare le possibili particelle non disperse;
- Incorporare additivi;
- Colorare con pigmenti o masterbatch;
- Rimuovere le sostanze volatili mediante le sezioni di degassificazione;
- Incorporare agenti di rinforzo e riempitivi, ritardanti di fiamma, plastificanti, modificatori di impatto;
- Formare leghe di varie materie plastiche;
- Produrre masterbatch.

I materiali, durante la lavorazione, sono esposti ad alti livelli di taglio e di calore che possono provocare la degradazione del materiale a causa di stress termo-meccanici per l'azione dell'estrusore, causando un'ulteriore variazione del PM [15].

Vengono solitamente usate apparecchiature come impastatrici, miscelatori batch e miscelatori continui come estrusori a vite singola o doppia, ed altre apparecchiature a valle, come sistemi di raffreddamento, che forniscono una migliore processabilità e una velocità maggiore della linea. Le quantità e i tipi di additivi usati variano in base al polimero [15,16]. La compoundazione permette di disperdere perfettamente additivi o combinazioni di additivi a diversi livelli di concentrazione rispettando la formulazione, le proprietà desiderate e il prodotto finale. Questo è importante per mantenere elevata l'azione dell'additivo nella matrice.

1.3.1 Miscelazione e Fusione

Il compounding prevede la contemporanea azione di due processi strettamente correlati la miscelazione di additivi e matrice e la fusione del polimero per far avvenire la miscelazione. La miscelazione deve avvenire a due livelli fondamentali: miscelazione dispersiva e miscelazione distributiva, descritti in Figura 1.28.

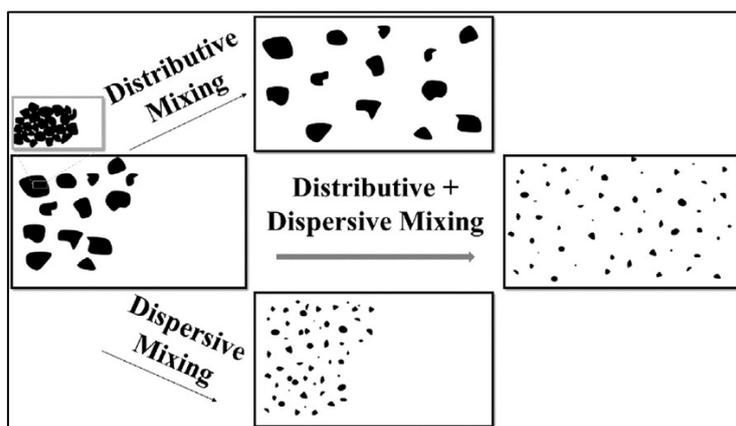


Figura 1.28: Miscelazione distributiva e dispersiva

La miscelazione dispersiva (o intensiva) è l'operazione che riduce la dimensione degli agglomerati formati durante la compoundazione, si basa sull'applicazione di uno sforzo di taglio localizzato in modo da "fondere" gli additivi nel polimero. Il livello di dispersione dell'additivo nella matrice dipende da:

- ❖ Natura chimica dell'additivo e del polimero;
- ❖ Stato fisico dell'additivo (liquido; solido in polvere o in grani; materiale viscoso, viscoelastico o plastico);
- ❖ Processo di miscelazione usato e sua efficienza.

La dispersione dell'additivo nel polimero è fondamentale, perché altrimenti il polimero potrebbe contenere domini in cui gli ingredienti non sono miscelati bene.

La miscelazione distributiva è l'operazione che aumenta la casualità della distribuzione dell'additivo nella matrice, affronta cioè l'omogeneità complessiva di un lotto [17].

Una delle difficoltà nella miscelazione di fluidi a bassa viscosità in matrici polimeriche è che il fluido tende ad accumularsi nelle zone del miscelatore con velocità di taglio più alta, come le pareti del canale. Questi due tipi di miscelazione non sono separati fisicamente, infatti, durante la miscelazione dispersiva ci sarà sempre la miscelazione distributiva, questo avviene quando lo sforzo che risente il composto polimerico aumenta [15,16].

Il processo del compounding risulta uno step critico nella compoundazione di matrici con agenti espandenti e agenti reticolanti, perché anche piccole variazioni nell'omogeneità dell'additivo possono causare deformazioni irregolari nel manufatto finale.

1.3.2 Miscelatori continui o discontinui

I composti polimerici termoplastici sono in genere preparati mediante l'uso di un miscelatore mono-vite o bi-vite. L'estrusore è costituito da una o due viti rotanti, parallele e filettate racchiuse all'interno di una canna riscaldata, in Figura 1.29 sono illustrate varie tipologie di viti, inoltre, gli estrusori bi-vite possono essere co-rotanti e contro-rotanti, a seconda dell'efficienza di miscelazione richiesta. A monte della vite il polimero e gli additivi sono caricati mediante la tramoggia nella gola del miscelatore, che convoglia i materiali nei canali della vite tramite la sua rotazione facendo avanzare e fondere il materiale. Il volume occupato dal polimero in granuli è maggiore del polimero fuso, proprio per questo motivo i canali della vite si restringono, mantenendo il materiale in pressione. I polimeri hanno una bassa conducibilità termica, perciò è molto importante fondere tutto il materiale, questo perché la miscelazione avviene durante la fusione. Una volta raggiunta la testa del miscelatore e quindi, aver effettuato la corretta miscelazione del polimero, si procede con la filtrazione del fuso e l'estrusione del composto, solitamente usando un granulatore per formare pellet [17].

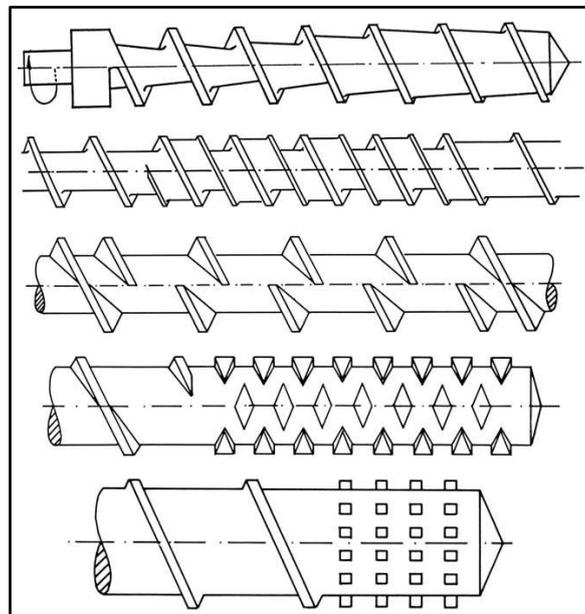


Figura 1.29: Diversi tipi di viti per il compounding di materiale termoplastico [17]

Sono molto importanti anche i miscelatori batch, che permettono un miglior controllo delle condizioni operative. Questo tipo di miscelazione avviene per fasi, a partire dal polimero

vergine, il quale sottoforma di granuli viene alimentato a pressione nel mixer usando un pistone idraulico o pneumatico, si riscalda in modo da abbassare la viscosità e fonderlo, successivamente vengono aggiunti gli additivi. Essendo la viscosità dei polimeri molto elevata, la miscelazione degli ingredienti richiede un elevato sforzo di taglio. I miscelatori chiusi contengono due rotori controrotanti (Figura 1.30), ognuno dei quali ha un profilo complementare a lobo o contorto. I rotori sono racchiusi in un involucro pesante perché la pressione interna e lo sforzo di taglio sono molto alti. I miscelatori sono impermeabilizzati in modo tale che il calore sviluppato dall'attrito della miscelazione possa essere rimosso con uno scambiatore di calore [17].

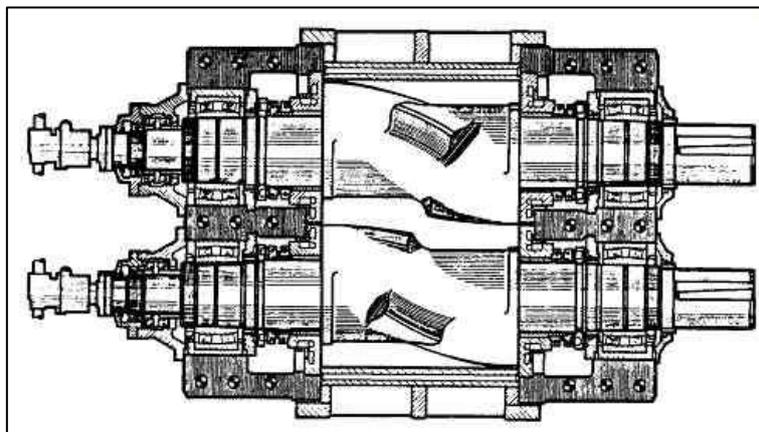


Figura 1.30: Profilo dei rotori di un mescolatore chiuso

Per avere una buona miscelazione distributiva si può utilizzare un mulino a due rulli (*calandra*) Figura 1.31. Un mulino a due rulli è costituito da due cilindri controrotanti di grande diametro, con uno spazio variabile tra loro. I rulli sono mantenuti a una temperatura fissa attraverso il riscaldamento del fluido interno e uno scambiatore di calore esterno. Il materiale polimerico forma un foglio sulla superficie del rotolo, viene continuamente tagliato, ripiegato e riposizionato sui rulli. Questo processo viene ripetuto più volte per assicurare che il composto sia completamente omogeneizzato [17].



Figura 1.31: Miscelatore a due cilindri

È di fondamentale importanza che durante l'operazione di compounding gli additivi rimangano all'interno della matrice, garantendo il mantenimento delle funzionalità aggiunte. La degradazione termo-meccanica e un eccessivo sforzo di taglio possono causare l'ulteriore degradazione dell'additivo, che può causare un peggioramento delle proprietà del compound. Nel compounding la quantità relativa di additivi nella formulazione di un polimero è molto bassa, in modo da avere una buona distribuzione dell'additivo nella matrice. Quando si aggiungono quantità elevate di additivi, le proprietà del polimero finale dipenderanno dall'interazione tra matrice e additivo [18].

1.4 Principali tecnologie di formatura

Una volta prodotto il compound è necessaria un'ulteriore lavorazione prima di poter arrivare alla commercializzazione del manufatto, la formatura.

I processi di lavorazione e formatura comprendono una serie di operazioni che consentono di trasformare il materiale polimerico nel manufatto finito. La scelta del tipo di processo di lavorazione dipende:

- Dal polimero da utilizzare nella lavorazione;
- Dalla forma e dalle dimensioni finali del prodotto;
- Dai volumi di produzione;
- Dalla qualità e accuratezza del manufatto;
- Dal tempo e dal costo.

Nella lavorazione dei polimeri è necessario, un approccio proattivo alla misurazione, l'analisi, la previsione e la prevenzione dei problemi. È necessario quindi, avere una maggiore attenzione nella prevenzione di difetti ed errori. La qualità del prodotto finale, infatti, è basata sulla scelta del processo produttivo piuttosto che sull'ispezione finale del manufatto. Per mantenere una produttività sempre elevata è importante nelle tecniche di lavorazione:

- Minimizzare i difetti;
- Ottimizzare i processi produttivi;
- Indagare sui problemi;
- Migliorare il processo;
- Migliorare la qualità.

La lavorazione di materiali termoindurenti espansi è attualmente eseguita tramite diversi processi di formatura. Le principali tecnologie usate industrialmente sono: stampaggio ad estrusione per la produzione di compound in pellet e stampaggio ad iniezione per la produzione di manufatti. Di seguito sono trattati questi due processi di formatura in modo generale.

1.4.1 Stampaggio ad estrusione

L'estrusione è la tecnica di lavorazione in continuo più usata per le materie plastiche, perché permette di effettuare la compoundazione e la formatura del polimero in sezioni simmetriche e asimmetriche (tubi, barre, film, fogli, pellet). Nella Divisione Compounds di Ascoli Piceno, questo processo è principalmente usato per la produzione di granuli di compound, che possono

essere venduti come tali o usati internamente per la produzione di manufatti stampati tramite stampaggio ad iniezione.

L'estrusore può essere monovite (rappresento in Figura 1.32) o bivate: nel secondo caso le due viti parallele possono ruotare nello stesso senso (estrusore bivate co-rotante, se è necessario realizzare pressioni particolarmente elevate) o in senso opposto (estrusore bivate contro-rotante, quando occorre ottimizzare il mescolamento di diversi componenti).

L'estrusore in genere è composto da una tramoggia grazie alla quale si carica il polimero nella barra di estrusione, il corpo cilindrico dell'estrusore è riscaldato, da una vite rotante senza fine che fonde il polimero che può essere di dimensione variabile, infine, in testa alla vite è presente un piatto di rottura che permette l'aumento del flusso polimerico nella direzione assiale e la filtrazione del fuso polimerico [19,20,21].

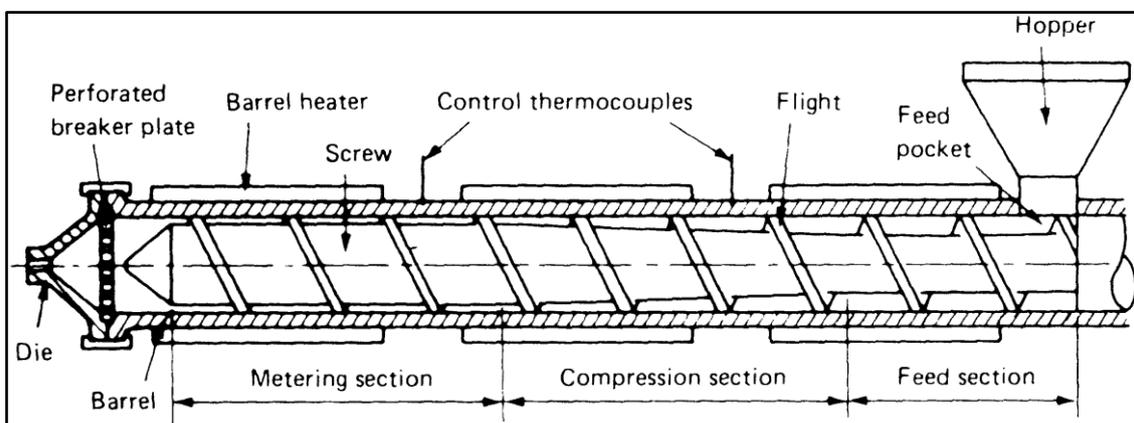


Figura 1.32: Schema di una Vite da estrusione

Caratteristiche delle viti da estrusione:

1. Diametro interno 2.5 - 15 cm;
2. Rapporto lunghezza / raggio 5 - 34;
3. Cilindri corti $L / D < 20$ lavorazione elastomeri e termoindurenti;
4. Cilindri lunghi $L / D > 20$ lavorazione termoplastici.

Zone operative dell'estrusore

Si possono individuare nell'estrusore tre diverse zone [22]:

- Zona di alimentazione (feed section), il polimero dalla tramoggia viene alimentato nei canali e viene spinto avanti dalla vite;
- Zona di compressione e fusione del polimero (compression section), il polimero è caricato sulla tramoggia sottoforma di granuli, che presentano un volume molto maggiore della massa di liquido, perciò, l'area del canale della vite deve diminuire lungo

l'asse in modo da mantenere una portata costante, questo si traduce in un rapporto di compressione del canale che va da 2 a 4. In base al tipo di polimero questo rapporto può diminuire o persino aumentare lungo la vite.;

- Zona di dosaggio (metering section) il polimero è omogeneizzato attraverso l'utilizzo di effetti barriera lungo la vite che costringono il polimero a passare in dei canali stretti, imprimendo uno sforzo di taglio maggiore sul fuso, si sfrutta così la proprietà chiamata Pseudoplasticità o (SHEAR THINNING), cioè si ha la riduzione della viscosità da uno sforzo di taglio migliorando così la miscelazione.

È necessaria la presenza di uno spazio morto tra il cilindro e la vite in modo da evitare il contatto tra gli stessi, ma deve essere sufficientemente piccolo in modo da evitare che il polimero vi fuoriesca. I parametri controllabili ad un estrusore sono:

- velocità di alimentazione del polimero;
- velocità di rotazione della vite;
- temperatura del cilindro di estrusione.

La più importante manifestazione della viscoelasticità nei fusi polimerici è il *die swell* o *post-extrusion swelling* (Figura 1.33), cioè il rigonfiamento del fuso una volta estruso. Il polimero fuso fluisce per scorrimento attraverso la vite, subendo uno sforzo tangenziale, appena raggiunge il capillare (testa d'estrusione) il fuso subisce uno sforzo di compressione, che non riesce a rilassare durante il passaggio nel capillare, ed avendo una componente elastica, appena si elimina lo sforzo, il polimero avrà una forza normale che spinge verso l'esterno causando un aumento di diametro.

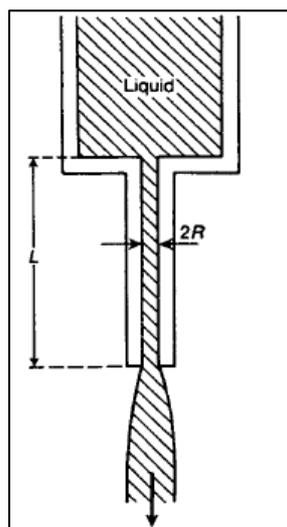


Figura 1.33: *Post-extrusion Swelling*

Il parametro critico è il tempo in cui il liquido polimerico è vincolato all'interno del capillare: se questo viene diminuito (diminuendo la lunghezza del capillare o aumentando la velocità del flusso) allora il rapporto di rigonfiamento sarà maggiore (SWELL RATIO, SR):

$$SR = \frac{\text{diametro estruso}}{\text{diametro capillare}}$$

Solitamente dopo che il polimero viene tagliato in granuli, si fa passare su un nastro trasportatore per il raffreddamento che può essere ad aria o ad acqua e successivamente si convogliano i granuli verso un turbo miscelatore per omogeneizzare ulteriormente il lotto.

1.4.2 Stampaggio ad iniezione

La produzione di soles di scarpe e ciabatte, essendo le maggiori applicazioni dell'EVA, avviene principalmente mediante il processo di stampaggio ad iniezione. Lo stampaggio ad iniezione è una tecnologia molto versatile, perché permette di lavorare materiali termoindurenti e termoplastici, permette di produrre pezzi in grandi volumi e in diverse forme e nonostante sia un processo discontinuo è possibile automatizzarlo, aumentandone la produttività [21].

Il macchinario usato per la produzione di questi manufatti è detto pressa ad iniezione rappresentata in Figura 1.35.

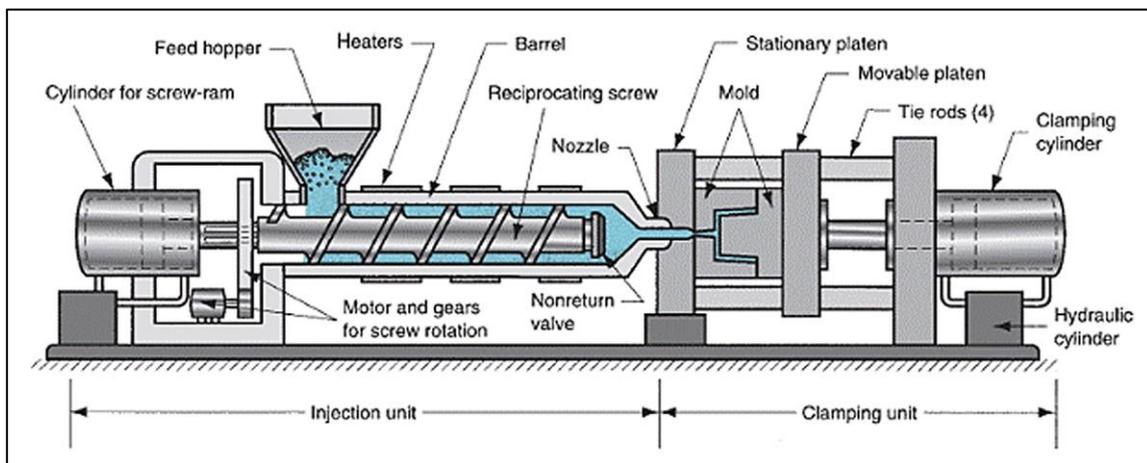


Figura 1.34: Schema di una pressa ad iniezione

La macchina è costituita essenzialmente dall'unità di plastificazione e iniezione e dall'unità di bloccaggio o apertura dello stampo.

Sono presenti tre sistemi idraulici per il funzionamento:

- motore idraulico che permette la rotazione della vite e termocoppie per la fusione del polimero;
- pistone di iniezione del polimero ad elevata pressione nello stampo;

- sistema di bloccaggio che regola apertura e chiusura dello stampo.

In testa alla vite sono presenti la valvola di non ritorno e l'ugello. La valvola è un componente indispensabile per consentire lo spostamento alla vite in direzioni opposte (vite avanti, vite indietro) ed evita il reflusso del polimero durante l'iniezione.

Mentre l'ugello è il componente che collega il gruppo di plastificazione al semi-stampo fisso. L'utilizzo dell'ugello consente di plastificare il materiale all'interno del cilindro anche quando lo stampo è aperto (situazione con ginocchiera piegata). Se non ci fosse l'otturatore, il fuso uscirebbe dalla zona di dosaggio senza lo stampo in posizione corretta [21,22].

L'unità di bloccaggio comprende la parte fondamentale dello stampaggio ad iniezione, cioè lo stampo. Lo stampo è costituito da due semi parti, una mobile e una stazionaria, comprende anche i canali di alimentazione. Il semi-stampo mobile (maschio) trasla insieme alla ginocchiera posta nel gruppo di chiusura; la parte stazionaria (femmina) rimane ancorata nella zona di plastificazione. Lo stampo è comandato da un giunto a ginocchiera che svolge il suo lavoro in due fasi, la prima fase di chiusura dello stampo lavora con alta velocità e basso vantaggio meccanico, mentre alla fine della chiusura il giunto lavora a bassa velocità ma ad elevato vantaggio meccanico, perché deve contrastare l'elevata pressione interna allo stampo. In genere l'unità di bloccaggio ha una configurazione orizzontale come in Figura 1.35, ma per la lavorazione particolari possono essere usate configurazioni verticali, che sfruttano la forza di gravità per il compattamento (è la configurazione più usata per lo stampaggio di matrici poliolefiniche espandibili e reticolabili) [21,22].

Lo stampaggio ad iniezione avviene secondo diverse fasi.

- a. La prima fase consiste nel caricamento del polimero sulla tramoggia dalla quale poi accederà al cilindro e alla vite. La vite mediante la rotazione e il riscaldamento permette di plastificare il polimero rendendo il fuso ancora più omogeneo. La temperatura del cilindro e la rotazione della vite sono parametri strettamente controllati, in particolare quando il materiale da lavorare è termindurente, per evitare la pre-reticolazione, la temperatura della vite deve solo permettere il rammollimento del materiale. Tramite la rotazione della vite il polimero plasticizzato viene trasportato in avanti e si accumula nella camera di iniezione[21,22].
- b. La seconda fase prevede che al raggiungimento di un volume calibrato del fuso, si ha il blocco della rotazione e si ha l'inizio dell'iniezione. Tramite il pistone di iniezione la vite funge da iniettore e spinge il polimero attraverso l'ugello collegato al canale dello

stampo, il quale è chiuso. Il polimero fuso passa attraverso i canali di alimentazione, che sono canale di colata, guide e canale di iniezione, raggiungendo la cavità dello stampo. Il materiale solidifica nei canali ad ogni iniezione e va estratto alla fine di ogni ciclo, poi viene riciclato e riutilizzato per altre lavorazioni, per questo motivo è necessario che il canale di colata e le guide siano più piccole possibile per diminuire la quantità di polimero da rilavorare. Durante l'iniezione, nello stampo è presente aria, per questo motivo si applica un vuoto che aspira l'aria (evitando la presenza di bolle nel manufatto) e facilita il riempimento omogeneo dell'impronta dal fuso. Dopo il riempimento totale dell'impronta l'unità di iniezione è ancora collegata allo stampo in modo da avere il mantenimento della pressione[21,22].

- c. La terza fase dipende dal tipo di materiale che si lavora. La lavorazione dei termoplastici prevede che lo stampo durante l'iniezione sia freddo, in modo da permettere la solidificazione del materiale nello stampo. La lavorazione dei termoindurenti prevede che lo stampo sia caldo, per far avvenire la reazione di reticolazione al suo interno. Solitamente la temperatura dello stampo deve essere 100 °C maggiore di quella della vite. Per la produzione di manufatti in EVA, all'interno dello stampo non avviene solo la reticolazione, ma anche l'espansione dovuta alla decomposizione dell'agente espandente che causa lo sviluppo di gas all'interno del materiale contenuto nello stampo. La particolarità di questo processo risiede nella contemporanea reazione di reticolazione ed espansione, che porta alla produzione di un manufatto espanso e reticolato con una struttura cellulare. La struttura cellulare è data dalla decomposizione dell'espandente che sviluppa bolle di gas, le quali vengono intrappolate nel materiale dalle reticolazioni formate. I parametri per controllare la buona riuscita di questa fase sono temperatura e tempo di chiusura dello stampo[21,22].
- d. La quarta fase consiste nell'apertura dello stampo, che nuovamente si differenzia in base al processo di stampaggio. I processi di stampaggio per termoplastici prevedono l'apertura dello stampo freddo e l'estrazione del pezzo grazie a sistemi di estrazione. Per materiali espansi e reticolati, questa è la fase più importante del processo di stampaggio, perché determina la qualità del manufatto finale. Essendo presente oltre al reticolante, l'agente espandente, si ha una pressione all'interno dello stampo molto elevata, che provoca durante l'apertura dello stampo una vera e propria esplosione del manufatto che si stacca dall'impronta. L'esplosione è dovuta all'istantaneo abbassamento dalla pressione a stampo chiuso alla pressione atmosferica una volta

aperto lo stampo, producendo un manufatto che si espanderà nelle tre dimensioni. Il grado di espansione è proporzionale alla quantità di espandente contenuto nel polimero, maggiore è la quantità di espandente maggiore sarà la pressione sviluppata nello stampo e a sua volta si avrà una maggiore espansione. La qualità del pezzo ottenuto è strettamente correlata alla velocità di apertura dello stampo e all'efficienza delle reazioni di reticolazione ed espansione. Il manufatto mantiene la forma dell'impronta dopo l'espansione se la reticolazione avviene con una buona efficienza, cioè dipende dalla omogeneità delle reticolazioni nel manufatto. A questo punto il manufatto viene recuperato da un tecnico, che lo dispone su una giostra per permettere al materiale di subire un lento raffreddamento fino a temperatura ambiente [21,22].

Industrialmente per abbassare i costi e i tempi di produzione, è comune usare presse ad iniezione multistazione che presentano una singola unità di iniezione montata su un carrello mobile (Figura 1.35).



Figura 1.35: Pressa ad iniezione industriale multistazione

L'estrazione del pezzo per tutti i tipi di stampaggi ad iniezione è facilitata dalla presenza di un agente distaccante sullo stampo. Il tecnico, perciò, oltre a regolare i parametri per lo stampaggio e a prelevare il manufatto, spruzza una soluzione di olio silconico e acqua distillata sullo stampo, mediante l'utilizzo di una pistola a spruzzo che permette la distribuzione omogenea del distaccante. Anche questo è un processo molto importante perché al manufatto di staccarsi dallo stampo autonomamente, riducendo il più possibile le trattenute meccaniche durante l'espansione.

1.5 Reologia e viscoelasticità dei polimeri

In questo capitolo sono spiegate le proprietà più importanti per i polimeri: la reologia e la viscoelasticità. Lo studio descritto in questa tesi consiste nel correlare le analisi reologiche dei campioni di EVA, con il coefficiente di espansione del manufatto finale stampato. In pratica essendo visibile con un reometro l'andamento della contemporanea reazione di reticolazione ed espansione, si va a correlare questa analisi con il grado di espansione del prodotto stampato. Essendo perciò le analisi reologiche il fulcro di questo lavoro è di notevole importanza la descrizione di questo argomento.

1.5.1 Reologia

La reologia è la scienza che studia le caratteristiche di deformazione e di scorrimento di corpi viscosi e plastici, sotto l'azione di forze esterne. Il campo della reologia ricopre la combinazione di due comportamenti fondamentali: il comportamento di un solido elastico lineare descritto dalla legge di Hooke e il comportamento di un liquido viscoso lineare descritto dalla legge di Newton. I materiali polimerici, quindi, non sono né liquidi viscosi perfetti, né solidi elastici perfetti, ma sono viscoelastici, questo modello di comportamento di un corpo che ha sia una componente viscosa che una elastica verrà spiegata nel capitolo successivo[23,24].

La reologia può essere applicata a due settori principali. La prima applicazione è di tipo ingegneristico e tecnologico e ruota intorno al concetto di processabilità, si intende perciò l'insieme delle caratteristiche di un materiale polimerico che lo rendono adatto ad un particolare processo di lavorazione. Uno degli obiettivi fondamentali della reologia dei polimeri è quello di misurare, modellare e prevedere la processabilità del materiale.

La seconda applicazione più recente della reologia è legata alla possibilità di utilizzarla, spesso in sinergia con altre metodologie sperimentali, per lo studio e la determinazione della microstruttura del materiale polimerico. Questo basandosi sul concetto, che la microstruttura del materiale è strettamente legata al suo comportamento meccanico, e alla risposta del polimero a particolari condizioni di flusso o di deformazione. Può essere utilizzata come strumento di indagine per l'evoluzione strutturale dei materiali. Si vanno quindi, a misurare le proprietà viscoelastiche lineari di un materiale polimerico[24,25].

1.5.2 Flusso, deformazione e forze

Il moto di un fluido e la deformazione di un materiale, richiedono l'applicazione di forze. Si consideri di avere un polimero fuso steso su una parete verticale (Figura 1.36), in questo esperimento la forza agente sul polimero è dovuta alla sua forza peso, che provoca una deformazione per scorrimento (o *shear*) lungo la parete, seguendo una velocità chiamata *gradiente di scorrimento*. Un altro tipo di deformazione descritta in Figura 1.37 è detta estensionale (o *stretching*). In questo caso il moto è provocato dal peso del materiale e dalla trazione per filare il materiale, causando un allungamento del materiale, avviene con una velocità detta *gradiente estensionale* [24].

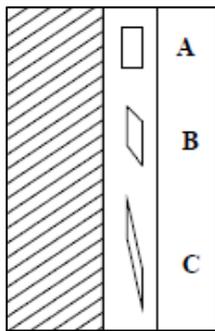


Figura 1.36: Flusso per scorrimento

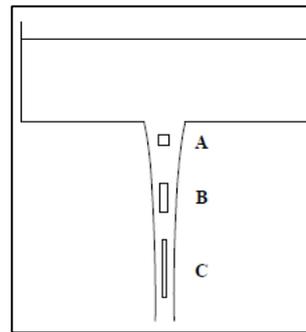


Figura 1.37: Flusso estensionale

Considerando un caso più complesso relativo al passaggio del polimero fuso dal gate di iniezione, si ha una sezione con un brusco restringimento, il moto è dato dalla pressione di iniezione, che in questo caso genera una deformazione sia per scorrimento che per allungamento (Figura 1.38).

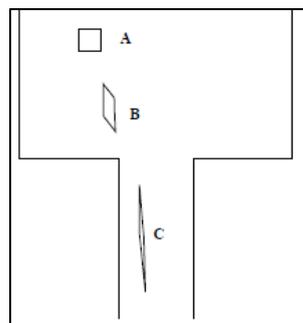


Figura 1.38: Flusso complesso

Questi esempi permettono di capire l'importanza che giocano la cinematica del moto (relazione tra posizione e velocità del fluido nel tempo) e la dinamica del moto (studio delle forze che agiscono sul fluido) nella reologia. I polimeri molto spesso presentano proprietà reologiche

complesse, infatti, si fa riferimento alle due condizioni di flusso cinematiche elementari, lo scorrimento e l'allungamento.

Grandezze cinematiche

La *deformazione per scorrimento* avviene quando due superfici di un materiale si muovono scorrendo una, rispetto all'altra, come in Figura 1.39, dove si ha un fluido confinato tra due piatti paralleli messi ad una distanza h , uno fermo e l'altro in movimento. Si può vedere che tutto il materiale è sottoposto alla deformazione, ma non tutti gli strati si deformano allo stesso modo.

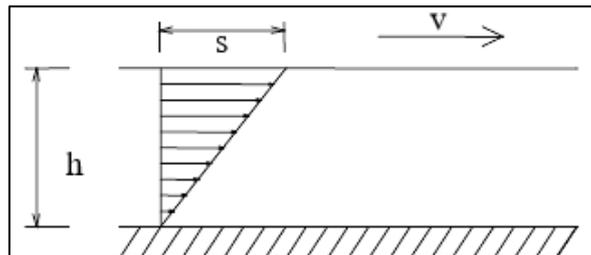


Figura 1.39: Deformazione per scorrimento

Rapportando la distanza complessiva s tra piatto superiore ed inferiore, sull'altezza h , si ottiene la deformazione per scorrimento γ :

$$\gamma = \frac{s}{h}$$

Mentre la *velocità di scorrimento* (*shear rate*), in funzione del tempo, essendo la velocità dello spostamento del piatto v , è data da:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{h} \frac{ds}{dt} = \frac{v}{h}$$

La derivata dello spostamento corrisponde alla velocità. Se si considera il caso in cui il flusso è imposto da una velocità di deformazione costante per un tempo t , la deformazione sarà:

$$\gamma = \dot{\gamma}t$$

Queste equazioni descrivono la cinematica del moto di scorrimento tra due piatti paralleli che traslano.

La *deformazione per allungamento* avviene quando un fluido viene sottoposto ad allungamento o compressione, infatti, la Figura 1.40 mostra questi due tipi di moti, un materiale a forma di cilindro viene fissato ad un'estremità mentre l'altra estremità viene allungata o compressa, provocando una estensione o contrazione del materiale.

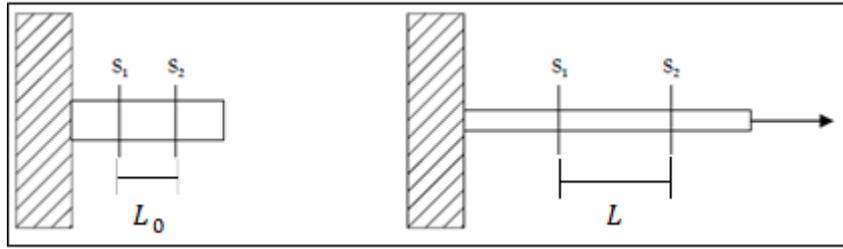


Figura 1.40: Deformazione per allungamento

Si può definire così la deformazione a trazione ε , data da:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \lambda - 1$$

Dove L è lunghezza finale del cilindro e L_0 è la lunghezza iniziale, in questa equazione compare anche il *rapporto di stiro*, λ , che corrisponde al rapporto tra la lunghezza prima e dopo lo stiro. Mentre la velocità di deformazione per allungamento (*tension rate*) dato che un estremo dell'elemento di fluido si muove con velocità $v_L = dL/dt$ mentre l'altro estremo è fermo ($v_0=0$), il gradiente di allungamento assume la forma:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v_L - v_0}{L} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{d}{dt} \ln(\lambda) = \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Le velocità di deformazione solitamente sono misurate in $[s^{-1}]$.

Grandezze dinamiche

Nella reologia la deformazione e il flusso di un materiale è provocato dall'applicazione di forze, che solitamente sono convertite in pressione e definite come sforzi, carichi o stress (sono misurati in Pa). Quando lo stress è applicato perpendicolarmente la superficie del materiale si ha uno *sforzo normale* (*normal stress*) che provoca la deformazione per allungamento o compressione, quando si applica lo stress parallelamente alla superficie del materiale si ha uno *sforzo tangenziale* (*shear stress*) che provoca la deformazione per scorrimento (Figura 1.41) [24].

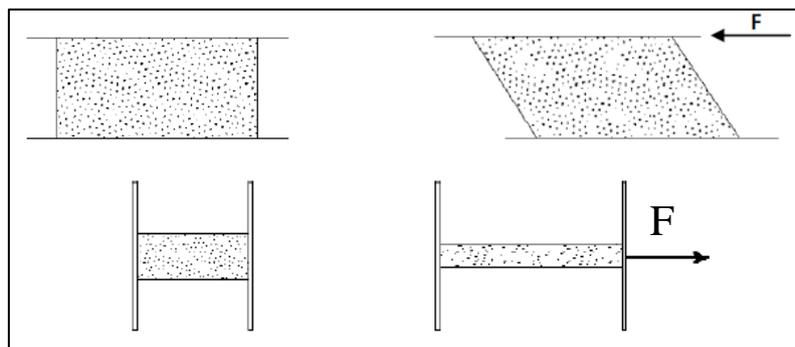


Figura 1.41: Forza tangenziale (sopra) e Forza normale (sotto)

Lo sforzo sia tangenziale che normale è calcolato come:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = Pa$$

Si può notare che lo sforzo tangenziale agisce su una superficie di area costante. Nel caso dello sforzo normale, l'allungamento del materiale provoca la riduzione della sezione trasversale, questo significa che mantenendo costante la forza F , lo sforzo aumenta nel tempo. Un'altra differenza tra i due tipi di sforzi sta nel fatto che, per avere il moto di scorrimento basta applicare una forza tangenziale sulla superficie del materiale, per avere un moto di estensione, oltre ad applicare uno sforzo di trazione dall'estremo, si può applicare una forza normale di compressione laterale. Perciò per i moti estensionali è importante conoscere la differenza tra i due sforzi (normale e laterale):

$$\sigma = \sigma_N - \sigma_L$$

è presente il segno meno perché gli sforzi di compressione sono generalmente indicati come negativi. In termini pratici considerando la Figura 1.41, dove il polimero si muove per scorrimento grazie ad una forza tangenziale che fa muovere il piatto, è necessario applicare una forza di compressione per mantenere i piatti alla stessa distanza. In questa considerazione, sapendo che i polimeri sono materiali viscoelastici e presentano una componente elastica che permette il recupero da una deformazione, costringendo il polimero a stare compresso tra i piatti si genererà una forza normale che spinge il polimero all'esterno, provocando in casi come l'estrusione il fenomeno del rigonfiamento del fuso, conosciuto come *Die Swell*.

1.5.3 La viscosità

La viscosità è la proprietà che rappresenta la resistenza allo scorrimento di un fluido, misura quindi la capacità di scorrimento di un fluido per azione di sforzi di taglio. Maggiore è la viscosità, a parità dello sforzo, minore è la velocità di scorrimento del fluido [25]. A seconda del tipo di moto del fluido ci possono essere due tipi di viscosità:

- Viscosità di scorrimento;
- Viscosità elongazionale.

Di seguito verrà descritta in modo generale solo la viscosità di scorrimento.

1.5.3.1 Viscosità di scorrimento

La **viscosità di scorrimento** di un fluido è il rapporto tra lo sforzo tangenziale e la velocità di scorrimento del fluido:

$$\eta_{shear} = \frac{\sigma_{shear}}{\dot{\gamma}}$$

dove σ è lo sforzo tangenziale (*shear stress*) [Pa] e $\dot{\gamma}$ è il gradiente di scorrimento (*shear rate*) [s^{-1}]. L'unità di misura della viscosità nel SI corrisponde a:

$$[\eta] = \left[\frac{Pa}{s^{-1}} \right] = [Pa \cdot s]$$

La viscosità dell'acqua ha il valore di $0,001 Pa \cdot s$. Considerando il sistema cgs, si utilizza come unità di misura il *poise* cioè 1 poise corrisponde a $0,1 Pa \cdot s$, perciò 0,01 Poise (1 centipoise) corrisponde alla viscosità dell'acqua.

In Tabella 1.5 sono riportati i tipici valori di viscosità di alcuni fluidi:

Tabella 1.5: Viscosità di fluidi comuni a temperatura ambiente

Fluido	Viscosità [$Pa \cdot s$]
Vetro	10^{40}
Vetro fuso ($500^{\circ}C$)	10^{12}
Asfalto	10^8
Polimeri fusi	10^3
Sciroppo pesante	10^2
Miele	10^1
Glicerina	10^0
Olio d'oliva	10^{-1}
Olio leggero	10^{-2}
Acqua	10^{-3}
Aria	10^{-5}

La viscosità è strettamente correlata alla temperatura, e al peso molecolare del polimero. All'aumentare della temperatura la viscosità diminuisce, mentre un polimero con un elevato PM presenta un'elevata viscosità, tanto più sono lunghe le catene tanto maggiore è la resistenza allo scorrimento. L'applicazione di uno sforzo di taglio crescente e la contemporanea misura del gradiente di scorrimento (*shear rate*) prende il nome di *curva di flusso*, questa rappresentazione grafica permette di identificare tutti i vari comportamenti reologici, che si differenziano in:

- Comportamento Newtoniano
- Comportamento non-Newtoniano

I fluidi che presentano un **comportamento Newtoniano** obbediscono alla legge di Stokes, che definisce la viscosità lineare, dove la viscosità di un fluido è indipendente dallo sforzo di taglio e dal gradiente di scorrimento. Presentano una curva di flusso formata da una retta, cioè la viscosità è costante (Figura 1.42).

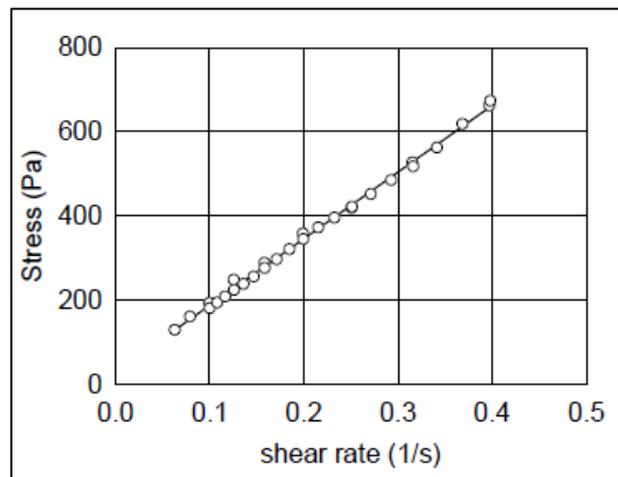


Figura 1.42: Curva di flusso fluido Newtoniano

I fluidi newtoniani come acqua, gas e molti solventi organici, presentano il comportamento reologico più semplice, costituendo questo modello un punto di riferimento per modelli più complessi, come nel caso di fluidi non-Newtoniani.

I fluidi che presentano **comportamenti non-Newtoniani**, costituiscono i modelli che deviano dalla di Stokes, cioè la loro viscosità varia non linearmente con lo sforzo di taglio. Questo causa un'interazione tra σ e $\dot{\gamma}$ non più lineare:

$$\sigma = f(\dot{\gamma})$$

ma viene formalmente scritta come:

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$$

dove la viscosità non varia più linearmente, ma è funzione della velocità di scorrimento. I fluidi non-Newtoniani più comuni sono:

- ❖ Fluido pseudo-plastico;
- ❖ Fluido dilatante;
- ❖ Fluidi di Bingham, o viscoplastici.

Si può spiegare il loro comportamento utilizzando un grafico di curve di flusso, che ha come riferimento la retta del fluido Newtoniano (Figura 1.43):

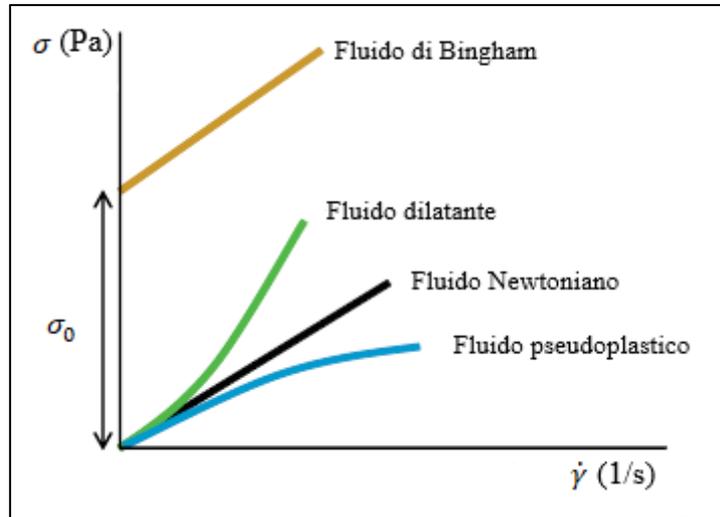


Figura 1.43: Curve di flusso di vari fluidi non-Newtoniani

I **fluidi pseudo-plastici** (o *shear thinning*) fissato il gradiente di scorrimento presentano una diminuzione della viscosità all'aumentare dello sforzo di taglio. È il comportamento tipico di quasi tutti i fusi polimerici [24]. Dalla Figura 1.44 è possibile vedere che inizialmente a bassi tassi di deformazione le molecole hanno difficoltà a scorrere tra di loro causando l'elevata viscosità, questa prima parte dove la viscosità è alta e costante si chiama primo plateau Newtoniano, all'aumentare del gradiente di scorrimento il corrispondente stress è abbastanza alto da sciogliere il groviglio delle catene, causando un abbassamento nella viscosità del fuso, il materiale subisce il fenomeno del rammollimento, mentre oltre un certo valore di shear rate, è possibile vedere un valore di soglia del gradiente di scorrimento oltre il quale non si verifica più la riduzione della viscosità, questo punto è definito come il secondo plateau Newtoniano, dove si registra la più bassa viscosità del fuso. [23,26].

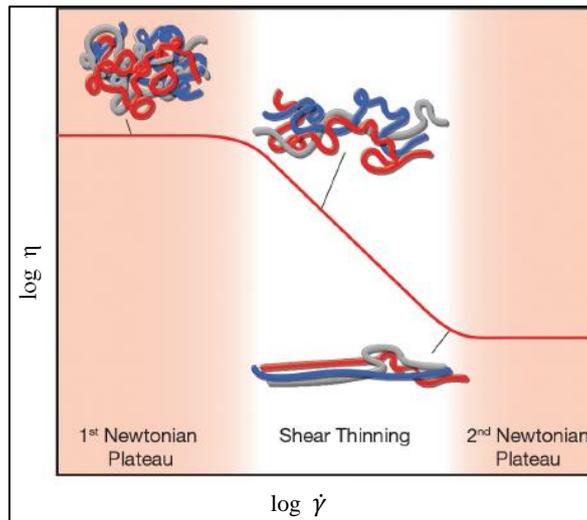


Figura 1.44: Comportamento dei fluidi pseudo-plastici

I **fluidi dilatanti** (o *shear thickening*) fissato il gradiente di scorrimento, presentano un aumento della viscosità all'aumentare dello sforzo di taglio.

I **fluidi di Bingham, o viscoplastici**, sono materiali che si deformano, solo quando viene superato un valore di soglia dello sforzo (σ_0), se poi la risposta è di tipo viscoso, vengono detti viscoplastici, è un comportamento caratteristico in polimeri contenenti un'elevata quantità di riempitivi.

In Figura 1.45 è possibile riassumere l'andamento della viscosità in funzione del gradiente di scorrimento per fluidi Newtoniani, pseudoplastici e dilatanti:

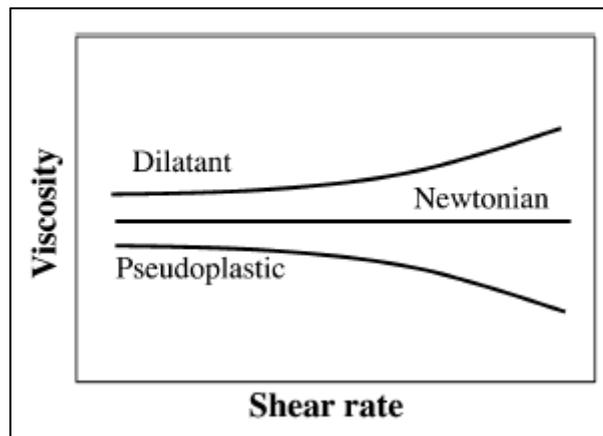


Figura 1.45: Viscosità in funzione della velocità di taglio [27]

In sostanza per un *liquido Newtoniano*, la viscosità è indipendente dallo shear rate, un *fluido pseudoplastico* esibisce una diminuzione della viscosità all'aumentare del gradiente di scorrimento, mentre un *fluido dilatante* mostra un aumento della viscosità con lo shear rate [27].

1.5.4 Reometria

Con il termine reometria si indicano tutte le tecniche messe in atto per misurare le proprietà reologiche. Gli strumenti usati per le analisi reologiche, come la misurazione della viscosità e delle proprietà reologiche, sono reometri e viscosimetri. I viscosimetri permettono di misurare la viscosità dei fluidi in specifiche condizioni di flusso. I reometri permettono la misurazione di due grandezze contemporaneamente: una grandezza dinamica (forza, coppia, pressione) e una grandezza cinematica (velocità, spostamento, tempo). L'equazione del reometro è una relazione che lega queste due grandezze. Per esempio, se un reometro misura la forza tangenziale applicata ad un piatto F , e v è la velocità del piatto superiore, si avrà una relazione del tipo:

$$\eta = \frac{F h}{A v}$$

dove F/A è lo sforzo tangenziale e v/h è il gradiente di scorrimento.

La scelta del reometro dipende dal fenomeno di interesse o dalla tecnologia di lavorazione per la quale sono necessari i dati.

Sono presenti sul mercato vari tipi di reometri: rotazionali, capillari, plastometri ed estensionali. Di seguito si parlerà della classe dei reometri rotazionali di cui fa parte il reometro usato per questo studio.

1.5.4.1 Reometri Rotazionali

Il reometro rotazionale è costituito da due piatti, uno fisso e l'altro in movimento, tra i quali è interposto il fluido. Il reometro rotazionale è stato inventato per eliminare un problema correlato all'utilizzo del reometro a piatti paralleli ideale. Il reometro a piatti ideale permette il moto di scorrimento del fluido grazie ai piatti che traslano, ma dopo un certo tempo si separano completamente, rendendo impossibile la misura, inoltre, la superficie su cui è applicata la forza diminuisce causando una variazione dello sforzo applicato. Per eliminare questi effetti indesiderati, si sfrutta il modo di far muovere il fluido in traiettorie chiuse, cioè usando reometri rotazionali, che sono basati sul moto di rotazione di due superfici.

Il reometro rotazionale presenta, un motore che permette di imporre una velocità di rotazione assegnata al piatto, generando così un flusso di scorrimento all'interno del fluido, inoltre è presente un secondo dispositivo (trasduttore) che provvede alla misurazione della coppia necessaria a mantenere in movimento il piatto. Dalla misura della coppia (grandezza dinamica) è possibile risalire allo sforzo applicato al fluido, mentre da quella della velocità di rotazione

(grandezza cinematica) al gradiente di scorrimento. I reometri rotazionali possono appartenere a due categorie costruttive diverse, in quelli a *sforzo controllato* il motore che impone la rotazione del piatto funziona anche da trasduttore di coppia, mentre in quelli a *deformazione controllata* il moto è imposto da un motore indipendente, in modo da imporre il gradiente di velocità mentre la coppia viene misurata da un trasduttore posto in corrispondenza del piatto fisso del reometro. Di seguito verranno illustrate le principali geometrie dei reometri rotazionali per polimeri e gomme [23,24].

1.5.4.1.1 Reometro Cono-Piatto

La prima classe di reometro rotazionale descritta è il reometro cono-piatto, ed è l'unico reometro che permette di fare molti test reologici, come stress, creep, rilassamento, oscillazione e test di rampa. La geometria del reometro è rappresentata in Figura 1.49:

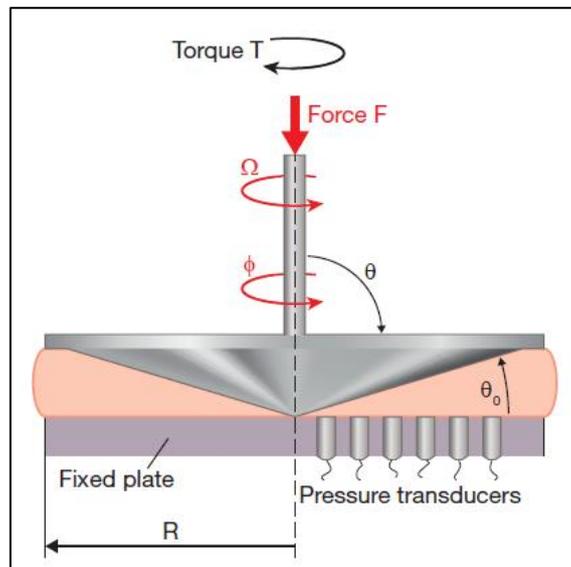


Figura 1.46: Schema di un reometro cono-piatto

Il materiale viene posto tra un piatto piano fisso e un cono messo in rotazione. La geometria è determinata dal raggio R e dall'angolo del cono θ_0 . Le quantità misurate sperimentalmente sono la velocità angolare del cono, Ω , la coppia risultante, T , necessaria per girare il cono, lo sforzo normale di compressione alla piastra fissa, F e in alcuni casi la distribuzione della pressione sulla piastra fissa come funzione di R . Solitamente l'angolo θ_0 viene scelto molto piccolo, compreso tra $1^\circ \leq \theta_0 < 4^\circ$, in questo modo il gradiente di scorrimento $\dot{\gamma}$, può essere considerato costante e viene definito come [23]:

$$\dot{\gamma}_{\theta\phi} = \frac{\Omega}{\theta_0}$$

Anche lo sforzo di taglio può essere considerato costante e può essere correlato alla misura della coppia (*torque*), supponendo che la coppia che agisce sul cono sia uguale a quella che agisce sul piatto [23]:

$$\sigma_{\theta\phi} = \frac{3T}{2\pi R^3}$$

Per cui l'equazione del reometro diventa:

$$\eta = \frac{3T\theta_0}{2\pi R^3\Omega}$$

Il reometro cono-piatto gode della importantissima proprietà di generare un gradiente di scorrimento uniforme. Il fluido viene deformato tutto allo stesso gradiente, portando ad un valore di sforzo di taglio uguale in tutti i punti del reometro [24].

1.5.4.1.2 Reometro Piatto-Piatto

Il reometro piatto-piatto è composto da due piatti paralleli dove tipicamente il piatto inferiore è stazionario mentre quello superiore ruota, la sua geometria è mostrata in Figura 1.50. La distanza tra i piatti, H , dovrebbe essere molto più piccolo del raggio R , per assicurare un flusso omogeneo di scorrimento in tutto lo spazio. Lo svantaggio rispetto al sistema conico è che la velocità di taglio aumenta con la distanza dall'asse di rotazione ($0 \leq r \leq R$). Nel centro ($r=0$), lo shear rate è $\dot{\gamma} = 0$ e sul bordo ($r = R$) raggiunge il massimo valore [23].

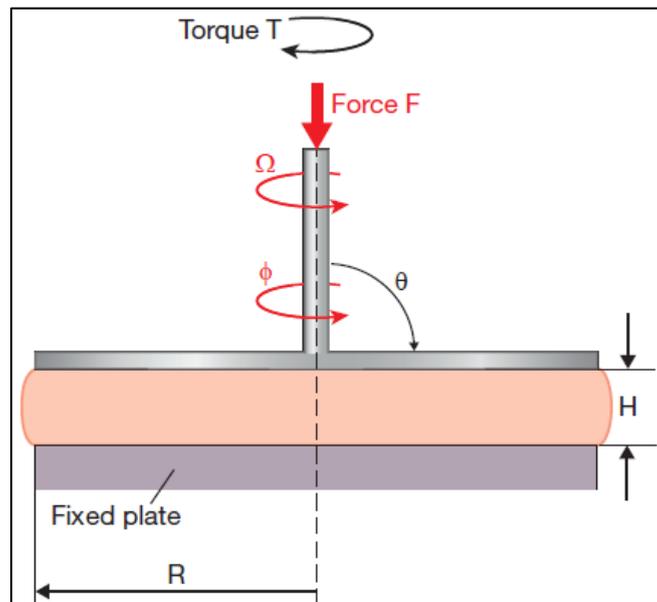


Figura 1.47: Schema di un reometro a piatti paralleli

Come per il reometro a cono, il gradiente di scorrimento è:

$$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\Omega R}{H}$$

In questo caso lo shear rate dipende anche dalla distanza tra i piatti H, perciò si può regolare il gradiente di taglio in base a questa distanza. La viscosità viene definita come:

$$\eta = \frac{2TH}{\pi R^4 \Omega}$$

Può essere usato per analizzare materiali con particelle grandi, solidi morbidi (fusione dei polimeri), reticolazione dei materiali, materiali riempiti fusi, elastomeri, polveri e gel.

La geometria piatto-piatto viene utilizzata raramente per misure di viscosità. I suoi vantaggi rispetto a quella cono-piatto sono una maggiore facilità nel caricamento e la possibilità di variare lo spessore di fluido. La geometria piatto-piatto è ideale per misure di viscoelasticità, e può quindi costituire la scelta di prima dotazione per un reometro rotazionale quando i costi non permettano l'acquisto anche di un cono-piatto [24].

1.5.4.1.3 Reometro a disco biconico

Il tipo di reometro usato in questo studio è un reometro specifico per misurare le proprietà di compound polimerici e di gomme prima, durante e dopo la cura, infatti, è anche definito RPA (Rubber Process Analyzer). L'RPA è progettato per misurare le proprietà elastiche e viscosive di elastomeri e composti polimerici. I piatti hanno una configurazione biconica con scanalature radiali rappresentata in Figura 1.41, perciò il campione contenuto all'interno presenta una porzione circolare sottile e piatta nel mezzo, mentre la porzione esterna che aumenta di spessore radialmente verso l'esterno. Questa configurazione a piastra biconica viene principalmente usata per materiali gommosi. Il piatto superiore è collegato a un trasduttore di coppia per eliminare il rumore dal sistema di oscillazione del piatto inferiore e per misurare la coppia trasmessa attraverso il campione [28,29].

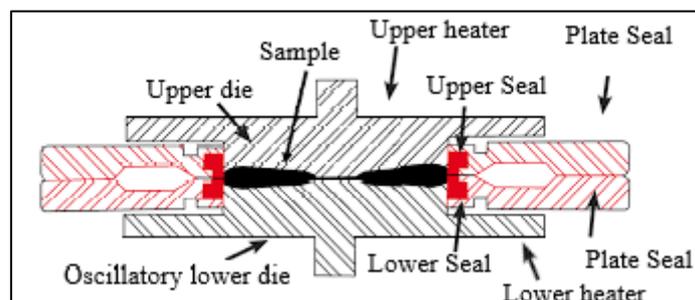


Figura 1.48: Schema reometro RPA a piatti biconici

Questo reometro appartiene alla categoria detta SMT (Separated Motor and Transducer) o *deformazione controllata*, cioè è caratterizzato da un motore collegato al piatto inferiore che permette di applicare il momento torcente, o *Torque*, che genera uno sforzo di torsione ad una assegnata ampiezza e frequenza di oscillazione. Inoltre, è presente un sensore (trasduttore di coppia) collegato al piatto superiore che misura la forza trasmessa attraverso il materiale, cioè la coppia che serve al motore per mantenere costanti la frequenza e l'angolo di oscillazione.

La grandezza dinamica misurata da questo reometro è il momento torcente (S). Questa coppia allo stesso modo del modulo (G) presenta una componente elastica (S'), viscosa (S'') e il momento torcente complesso (S^*). Come si può vedere in Figura 1.49 il momento torcente complesso, S^* non è in fase con la deformazione sinusoidale applicata a causa della natura viscoelastica dei polimeri. La differenza di tempo o di angolo tra la S^* e la deformazione applicata è rilevata dallo sfasamento dell'angolo di fase δ . Questa variazione di angolo è dovuta alla natura viscoelastica dei polimeri reticolati e non reticolati. Applicando una trasformata di Fourier al segnale S^* , il software dello strumento separa la coppia complessa in coppia elastica (S') (in fase con la deformazione) e coppia viscosa (S'') (sfasata di 90° con la deformazione) [29,30].

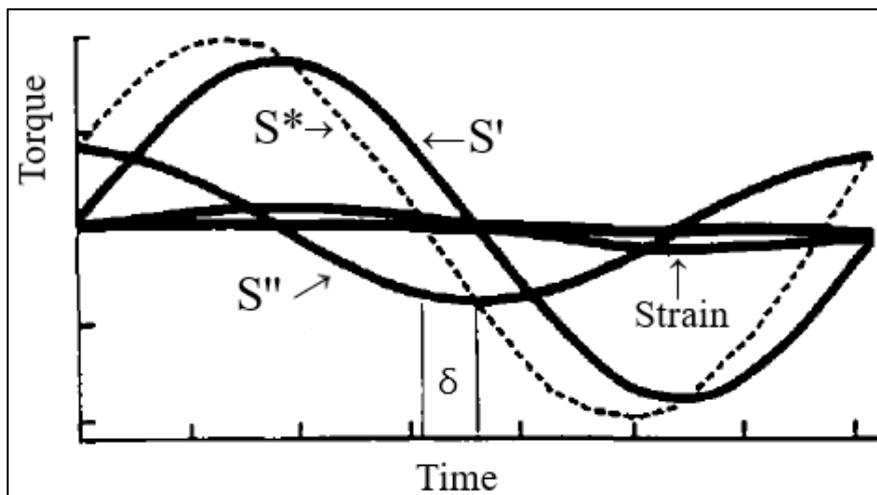


Figura 1.49: Risposta della coppia di RPA per un singolo ciclo di oscillazione del piatto [30]

1.5.5 Viscoelasticità

La viscoelasticità è una proprietà generale di tutti i solidi polimerici di presentare, quando vengono sollecitati, deformazioni sia di tipo elastico che di tipo viscoso. Le materie plastiche sono costituite da molecole a catena lunga attorcigliate tra di loro casualmente e distinte da una struttura amorfa. A causa di questa particolare struttura, le caratteristiche di deformazione dipendono dalla temperatura e dalla velocità di deformazione [31].

Infatti, per temperature inferiori alla T_g (*glass temperature*) ed alte velocità di deformazione si ha un comportamento simile a un *solido elastico*, cioè applicando una tensione si ha una deformazione elastica istantanea che rimane costante, appena si rimuove lo sforzo c'è il recupero totale della deformazione. Il comportamento vetroso può essere assimilato a una molla con rigidità equivalente al modulo di elasticità del polimero. Quando il materiale polimerico si trova a temperature vicine o superiori alla T_m (*melting temperature*) e basse velocità di deformazione si ha un comportamento assimilabile ad un *liquido viscoso*, in questo caso la deformazione cresce gradualmente nel tempo con una pendenza del tratto rettilineo inclinato che dipende dal coefficiente di viscosità η , si ha un modello assimilabile ad uno smorzatore. Quando il materiale si trova in un range di temperature compreso tra T_g e T_m , il materiale assume un comportamento intermedio e viene definito con il termine di materiale *viscoelastico*. Il modello reologico di un materiale viscoelastico è una somma di una molla e di uno smorzatore, se sono disposti in serie si ha il *modello di Maxwell*, se sono disposti in parallelo si ha il *modello di Kelvin* [31]. In Figura 1.50 sono descritti questi comportamenti:

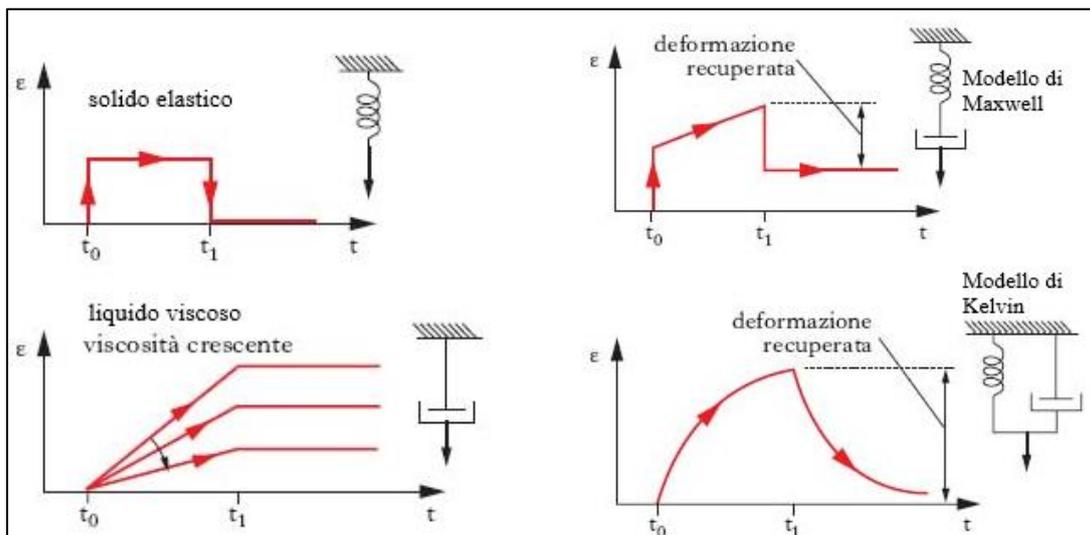


Figura 1.50: Diagramma qualitativo della deformazione in funzione del tempo e modelli reologici [31]

La viscoelasticità si manifesta attraverso tre fenomeni che sono spiegati di seguito. I polimeri sono viscoelastici a tutte le temperature e non possono essere considerati solo solidi elastici o solo liquidi viscosi, perciò, per valutare la deformazione provocata è sempre necessario tenere in considerazione non solo lo sforzo applicato ma anche il tempo di applicazione, e la temperatura alla quale si trova il materiale [32].

La natura viscoelastica di un polimero può essere spiegata con tre fenomeni:

- ❖ Scorrimento viscoso;
- ❖ Rilassamento degli sforzi;
- ❖ Proprietà dinamiche.

Quando le deformazioni e gli sforzi applicati al materiale sono di bassa intensità si parla di viscoelasticità lineare, se sono di alta intensità si parla di viscoelasticità non lineare.

1.5.5.1 Scorrimento viscoso (creep)

Si immagini di avere un polimero fuso confinato tra due piatti paralleli (Figura 1.51), si applichi una forza tangenziale costante σ (sforzo di taglio) ad uno dei due piatti, mettendolo in movimento. Il polimero tra i piatti viene così sottoposto ad uno scorrimento e subisce una deformazione, γ . Ad un certo istante la forza viene eliminata provocando una situazione di sforzo nullo sul piatto, osservando un recupero parziale della deformazione. Questo parziale recupero elastico è assente in un materiale completamente viscoso, determinando un esempio del comportamento intermedio dei polimeri [24].

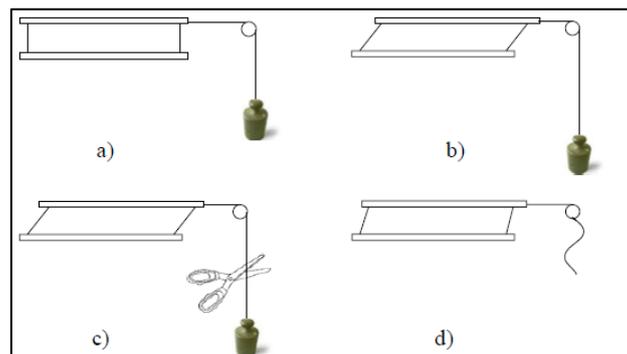


Figura 1.51: *Esperimento di Scorrimento e recupero*

Effettuando dei test di scorrimento viscoso, si applica uno sforzo di taglio σ_1 costante e si misura la deformazione $\gamma_1(t)$ nel tempo, si lascia recuperare il materiale, si va ad applicare poi uno sforzo di taglio maggiore e costante σ_2 e si misura una deformazione maggiore $\gamma_2(t)$. Dalla Figura 1.52, si può vedere che nel tempo mantenendo gli sforzi costanti (σ_1, σ_2) la deformazione aumenta nel tempo, e questo aumento è proporzionale all'intensità dello sforzo [32,33].

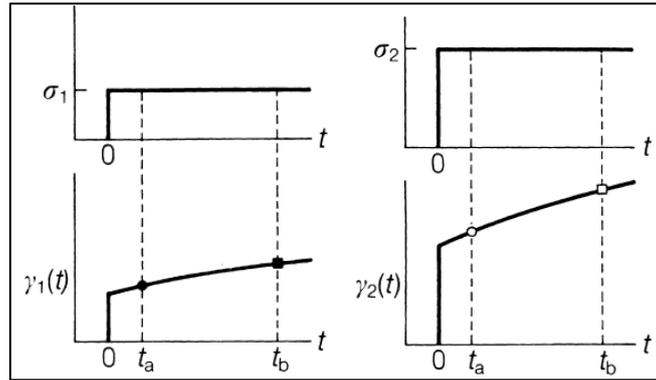


Figura 1.52: *Esperimenti di scorrimento viscoso*

Le deformazioni nei due esperimenti allo stesso tempo sono proporzionali agli sforzi imposti, potendo così definire una grandezza chiamata **Cedevolezza a sforzo di taglio $J(t)$** :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma}$$

Diagrammando la variazione della deformazione γ nel tempo in funzione dello sforzo σ , si può ottenere un grafico con curve isocrone cioè costanti nel tempo, è possibile vedere dalla Figura 1.53 come le deformazioni al tempo t_a , $\gamma(t_a)$, e al tempo t_b , $\gamma(t_b)$, variano linearmente con gli sforzi, ed aumentano in modo proporzionale all'intensità dello sforzo.

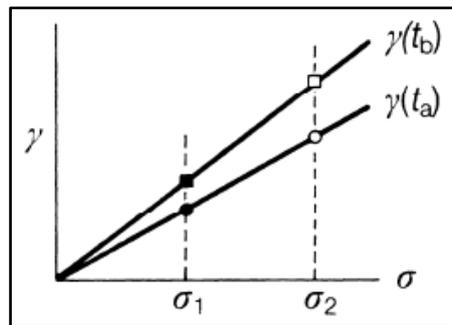


Figura 1.53: *Curve isocrone dei due esperimenti di creep*

È possibile misurare $J(t)$ per un tempo molto lungo (decenni) e tracciarlo in funzione del $\log t$ (Figura 1.54), a tempi brevi si ha una dipendenza dal tempo quasi nulla (bassa, $J_{\text{Unrelaxed}}$) a tempi intermedi la curva ha una forma di sigmoide, a tempi lunghi si ha la cedevolezza massima (J_{Relaxed}). Come si può vedere anche dalla Figura 1.55 a tempi brevi si ha un modulo di scorrimento che è 1 GPa^{-1} cioè quello di un solido vetroso, mentre a tempi lunghi si ha un modulo $J(t)$ che è 10 MPa^{-1} corrispondente ad un solido gommoso, nella zona di valori intermedi, si ha un comportamento dipendente dal tempo, cioè un comportamento viscoelastico [33].

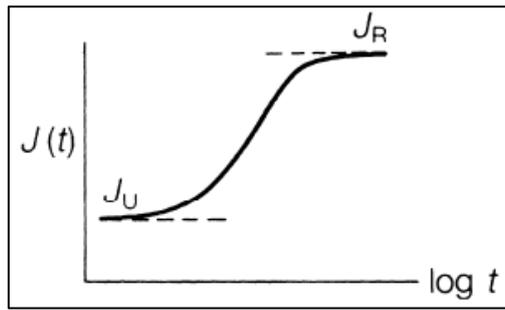


Figura 1.54: Sigmoide di $J(t)$

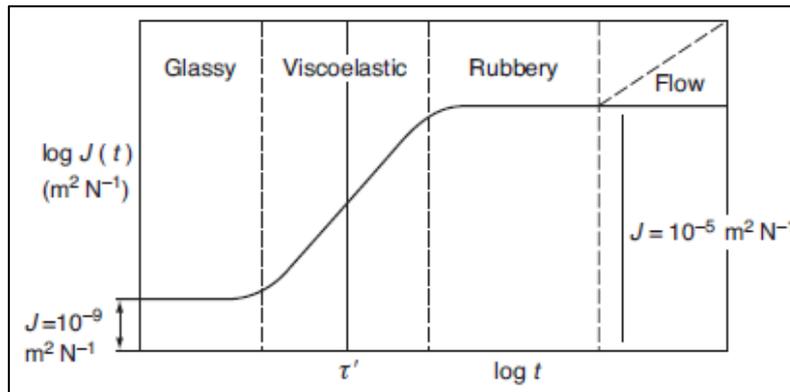


Figura 1.55: Andamento $J(t)$ in funzione del tempo

I polimeri esibiscono questo scorrimento lineare a sforzi di bassa intensità, come si può vedere dagli andamenti rettilinei delle curve isocrone, ma ci sono condizioni che deviano dalla linearità, entrando così nel campo non lineare, cioè aumentando l'intensità degli sforzi le deformazioni non aumentano più con un andamento lineare, a causa della dipendenza di $J(t)$ dagli sforzi, Figura 1.56.

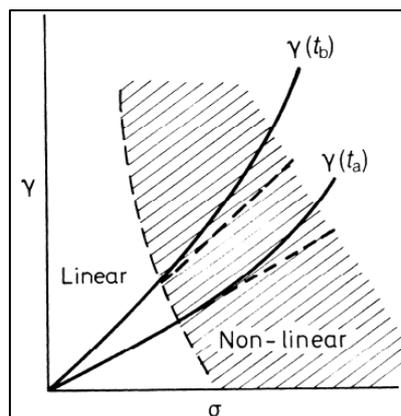


Figura 1.56: Andamenti delle curve isocrone nel campo lineare e non-lineare

Come è stato accennato prima c'è anche una dipendenza dalla temperatura, è possibile infatti, misurare l'andamento di $J(t)$ in funzione del $\log t$ a varie temperature Figura 1.57.

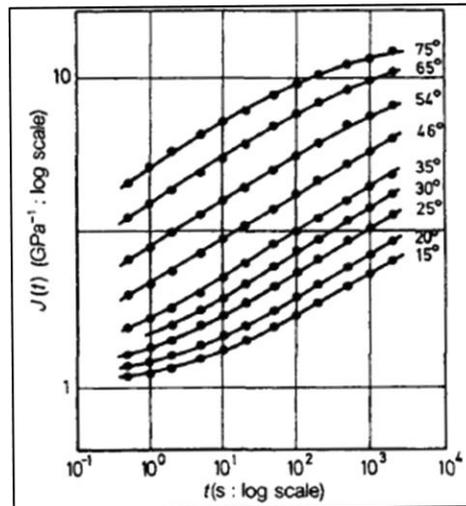


Figura 1.57: Dipendenza di $J(t)$ dalla Temperatura di un HDPE

Quando si applica uno sforzo a trazione σ , si ha una deformazione a trazione $\varepsilon(t)$, si può definire così la **Cedevolezza a trazione $D(t)$** :

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma}$$

1.5.5.2 Rilassamento degli sforzi (stress relaxation)

Un altro esperimento che permette di confermare la natura viscoelastica di un polimero è il rilassamento degli sforzi. Questo esperimento può essere definito come il simmetrico dello scorrimento¹¹, cioè si applica al materiale una deformazione di taglio γ costante nel tempo e si misura la variazione dello sforzo, necessario per mantenere la deformazione, nel tempo $\sigma(t)$.

In Figura 1.58 sono descritti due esperimenti, dove nel primo si imprime una deformazione costante γ_1 e si misura $\sigma_1(t)$ nel tempo, si fa recuperare la lunghezza originale al materiale, e si imprime una deformazione costante e maggiore γ_2 misurando $\sigma_2(t)$ nel tempo [32,33].

¹¹ Infatti, si può dire che $G_{Unrelaxed}^{-1} = J_U$ e $G_{Relaxed}^{-1} = J_R$

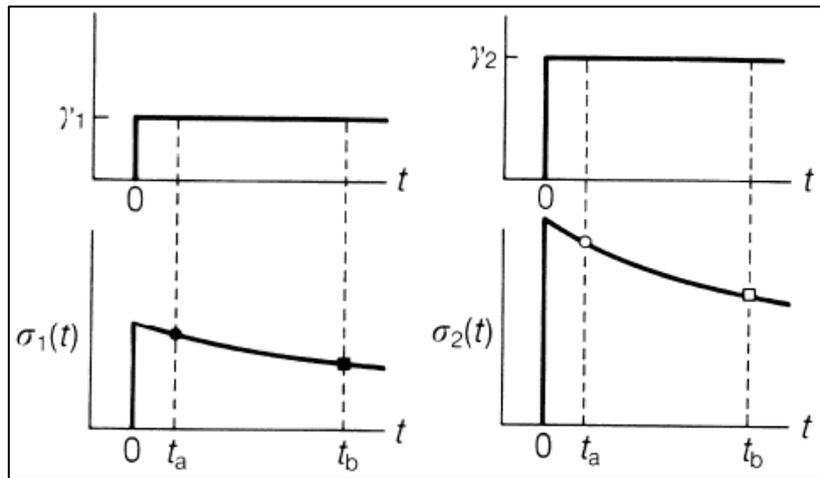


Figura 1.58: *Esperimenti di stress relaxation*

È possibile vedere come nel tempo gli sforzi necessari a mantenere deformato il materiale diminuiscono, questo diventa più evidente a deformazioni maggiori. Si può definire la grandezza chiamata **Modulo di rilassamento degli sforzi** $G(t)$:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma}$$

Anche in questo esperimento diagrammando la variazione dello sforzo σ nel tempo in funzione della deformazione γ , si può ottenere il grafico in Figura 1.59 con curve isocrone, dal quale è possibile vedere come gli sforzi al tempo t_a , $\sigma(t_a)$, e al tempo t_b , $\sigma(t_b)$, variano linearmente con le deformazioni, ed all'aumentare della deformazione, lo sforzo al tempo t_b diminuisce maggiormente.

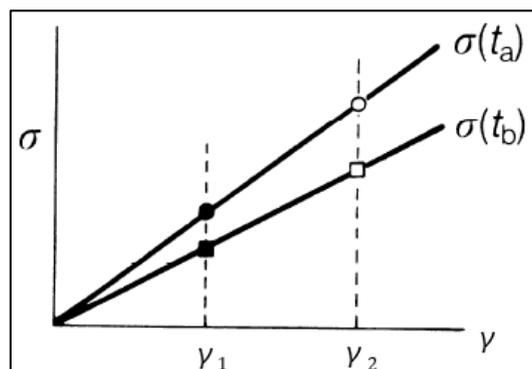


Figura 1.59: *Curve isocrone di due esperimenti di rilassamento*

Andando a misurare la variazione di $G(t)$ e diagrammandola in funzione del $\log t$ su una scala di tempi lunghi, è possibile distinguere un andamento simile allo scorrimento, in questo caso a tempi brevi si ha un elevato modulo di rilassamento $G_{\text{Unrelaxed}}$ che corrisponde al modulo elastico cioè alla componente elastica del fluido, a tempi intermedi si osserva l'andamento a sigmoide,

a tempi elevati si ha un comportamento viscoso osservando il massimo rilassamento del modulo G_{Relaxed} (Figura 1.60 e 1.61) [24,33].

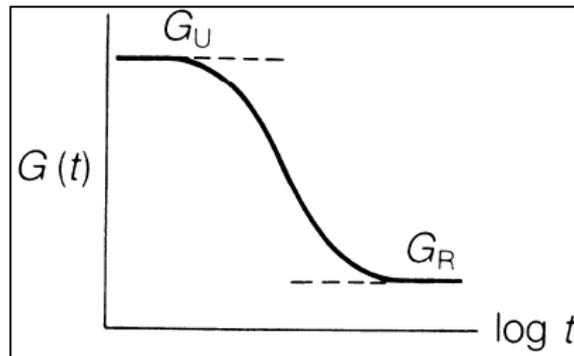


Figura 1.60: Sigmoide di $G(t)$

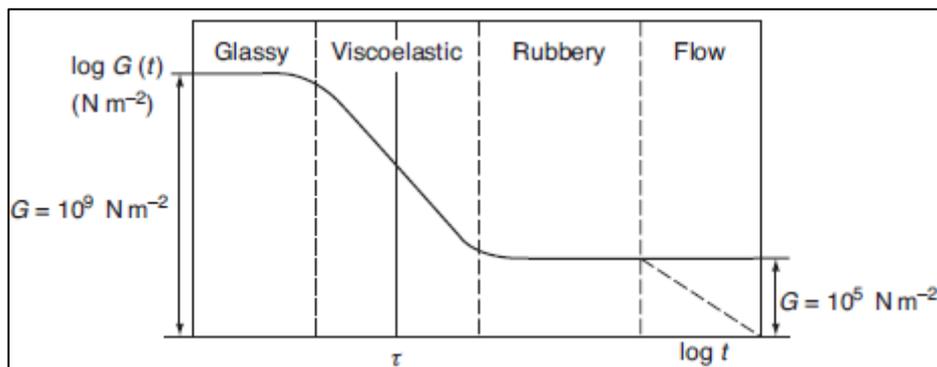


Figura 1.61: Andamento $G(t)$ in funzione del tempo

Questo fenomeno osservato a deformazioni con intensità molto basse è un'altra manifestazione della viscoelasticità lineare. A deformazioni maggiori, si passa nel campo non-lineare dove gli sforzi rilasseranno più lentamente, questo è possibile vederlo in Figura 1.62, dove sono raffigurate le curve isocrone del modulo di rilassamento.

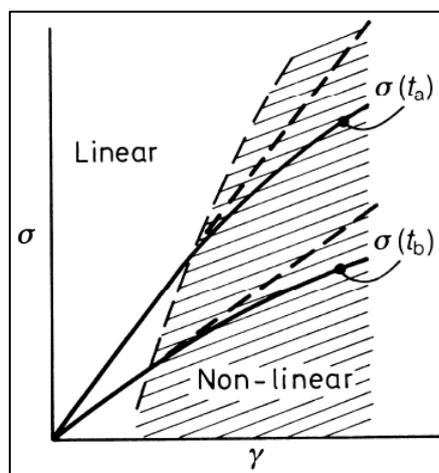


Figura 1.62: Curve isocrone in campo lineare e non lineare

Come per la cedevolezza si può definire il **Modulo di rilassamento degli sforzi a trazione** $E(t)$, definito come:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon}$$

Dove ε è la deformazione a trazione costante applicata al campione e $\sigma(t)$ è lo sforzo a trazione. Si può inoltre vedere l'andamento del modulo di rilassamento degli sforzi a trazione in funzione della temperatura, Figura 1.63:

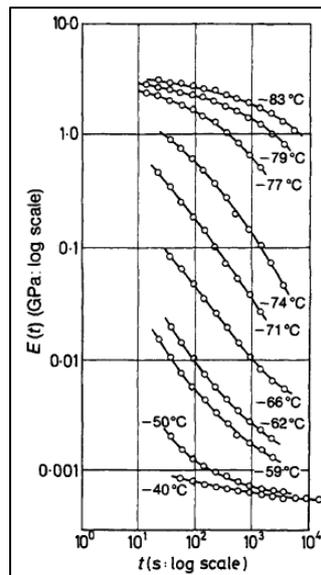


Figura 1.63: Andamento del modulo di rilassamento degli sforzi a trazione $E(t)$ del poliisobutilene a diverse temperature in funzione di $\log t$

Quest'ultimo grafico permette di capire il comportamento del modulo in funzione della temperatura, infatti, il poliisobutilene presenta una T_g a -80°C , significa che quando il polimero passa dallo stato vetroso al gommoso (intorno ai -40°C) si ha un decadimento del modulo di tre ordini di grandezza.

1.5.5.3 Proprietà dinamiche

Gli esperimenti di scorrimento viscoso e di rilassamento degli sforzi, sono dei test importanti per la determinazione del comportamento viscoelastico, ma più frequentemente la viscoelasticità di un fluido viene misurata attraverso test dinamico-meccanici, che si basano sulla proprietà di smorzamento meccanico dei polimeri, e hanno come variabile le frequenze di vibrazione. Si supponga di sottoporre il fluido ad un moto di scorrimento oscillatorio con una frequenza angolare ω , applicando uno spostamento di tipo sinusoidale ad uno dei piatti di un reometro a piatti paralleli. Si avrà quindi una deformazione del tipo:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

dove γ_0 è la deformazione massima. Sotto l'azione della continua deformazione, il materiale sarà soggetto ad uno sforzo tangenziale fuori fase rispetto alla deformazione di un angolo δ , che in condizioni di linearità (deformazioni di bassa intensità) sarà:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

È possibile vedere le risposte dei vari materiali a questo flusso oscillatorio in Figura 1.64, dove le curve nere rappresentano la deformazione imposta, quelle rosse lo sforzo registrato per un solido elastico, un liquido viscoso e un fluido viscoelastico. Nel caso di un materiale puramente viscoso lo sforzo è legato alla velocità di deformazione, ma è fuori fase di un angolo $\delta=\pi/2$. Nel caso di un materiale puramente elastico, sforzo e deformazione sono perfettamente in fase quindi l'angolo $\delta=0$. Nel caso di un fluido viscoelastico la sfasatura dell'angolo tra deformazione e sforzo sarà compresa nell'intervallo $[0, \pi/2]$ [24,32,33].

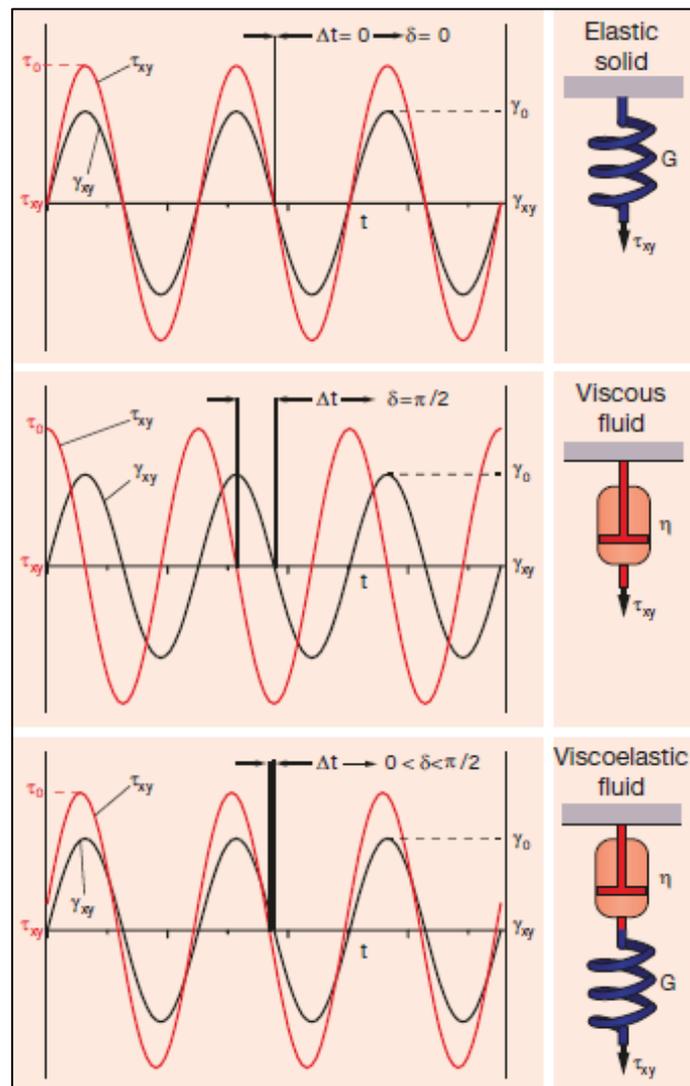


Figura 1.64: Esperimenti di flusso oscillatori

Sarebbe meglio rappresentare lo sforzo tangenziale come la somma di due componenti una viscosa e una elastica:

$$\sigma = \underbrace{\sigma_0 \cos\delta \sin \omega t}_{\text{Componente in fase}} + \underbrace{\sigma_0 \sin\delta \cos \omega t}_{\text{Componente fuori fase}}$$

Sono introdotte perciò due definizioni:

- Modulo conservativo (*o modulo elastico*) (G' o E'), misura l'energia immagazzinata legata alla componente elastica;
- Modulo dissipativo (*o modulo viscoso*) (G'' o E''), misura l'energia dissipata sotto forma di calore legata alla componente viscosa.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \qquad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

Si può riscrivere lo sforzo con:

$$\sigma = \gamma_0 [G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t]$$

Questa formulazione è analoga alla relazione corrente-voltaggio, suggerendo l'uso di numeri complessi, per cui i moduli viscoelastici possono essere espressi attraverso un unico *modulo complesso*, G^* , definito:

$$G^* = G' + iG''$$

dove G' è la parte reale del modulo, mentre G'' è la parte immaginaria. In modo analogo anche la cedevolezza J può essere espressa:

$$J^* = J' + iJ''$$

Il rapporto tra *modulo dissipativo* e *modulo conservativo* è:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

che corrisponde alla tangente dell'angolo di sfasamento, è una misura alternativa della dissipazione dell'energia. Per i solidi puramente elastici $\tan \delta = 0$, i polimeri invece hanno valori di $\tan \delta$ dell'ordine di diversi gradi: in determinati intervalli di temperatura (ad esempio la transizione da vetro a gomma) può avvicinarsi a 30° . Per i polimeri essendo materiali viscoelastici, il lavoro di deformazione viene in parte immagazzinato come energia potenziale il resto è dissipato come calore e viene visualizzato come smorzamento meccanico. Questo è indipendente dalla modalità di deformazione, che potrebbe essere trazione, taglio, flessione o torsione. Se un polimero è vetroso, agirà essenzialmente come un solido elastico e gli

esperimenti dinamici ci consentiranno di misurare il modulo o la rigidità, potendo vedere i cambiamenti di fase tipici della struttura molecolare del polimero. Per misurare le proprietà dinamiche, si effettuano analisi DMA che consistono nell'imporre una piccola deformazione ciclica su un campione e misurarne la risultante risposta di stress, o in modo equivalentemente, imporre uno stress ciclico sul campione e misurare la risposta di deformazione. La DMA viene utilizzata sia per lo studio dei processi di rilassamento nei polimeri che per determinare le proprietà meccaniche (modulo e smorzamento) e di flusso, in funzione del tempo e della temperatura [21].

2. SCOPO

Il lavoro sperimentale per la preparazione della tesi di laurea Magistrale è stato svolto presso il laboratorio R&D della divisione Compounds di Finproject S.p.A. Questo studio ha avuto come scopo principale quello di cercare una correlazione tra le analisi reometriche e il coefficiente di espansione di compounds a matrice poliolefinica espansi e reticolati, ottenuti mediante stampaggio ad iniezione. Infatti, poter correlare le proprietà reometriche dei granuli del compound con il coefficiente di espansione finale, potrebbe essere utile per prevedere le dimensioni dei manufatti finali. È possibile correlare l'analisi reometrica con il coefficiente di espansione? Per dare una risposta a questa domanda è necessario descrivere la strategia usata per eseguire l'analisi reometrica e le meccaniche industriali attuali che portano alla produzione di questi manufatti espansi e reticolati.

2.1 Strategia di utilizzo dell'analisi reometrica

Per trovare una possibile correlazione tra analisi reometrica e coefficiente di espansione, si è cercato di simulare il processo di stampaggio, che normalmente avviene nello stampo, tra i piatti del reometro. La novità di questo studio risiede nell'utilizzare il reometro non solo come strumento per analizzare la reazione di reticolazione ma bensì analizzare il materiale che subisce contemporaneamente le reazioni di reticolazione ed espansione.

Il reometro permette di misurare due grandezze, una grandezza dinamica (coppia o pressione) e una grandezza cinematica (tempo). Il metodo di analisi usato, *Cure & Pressure* permette di misurare contemporaneamente l'andamento della coppia e della pressione in funzione del tempo, mantenendo costanti angolo e frequenza di oscillazione ad una temperatura costante (Temperatura di chiusura dello stampo). Il grafico ottenuto presenta in ordinata il momento torcente espresso come $dN \cdot m$ e in ascissa il tempo in minuti.

Dato che il processo di stampaggio comprende le reazioni di reticolazione ed espansione, si vogliono simulare entrambi i processi. È stato quindi deciso di prendere come valori reometrici di riferimento per la previsione, la differenza della coppia $\Delta S'$, cioè la differenza tra la coppia S' misurata a 8 minuti (durata media di chiusura dello stampo) e S' minimo.

$$\Delta S' = S' a 8 \text{ minuti} - S' \text{ minimo}$$

La coppia registrata mostra un andamento crescente, perché man mano che procede la reazione di reticolazione è necessario un maggiore sforzo da parte del motore per mantenere la frequenza e l'angolo di oscillazione costanti, come mostrato in Figura 2.3.

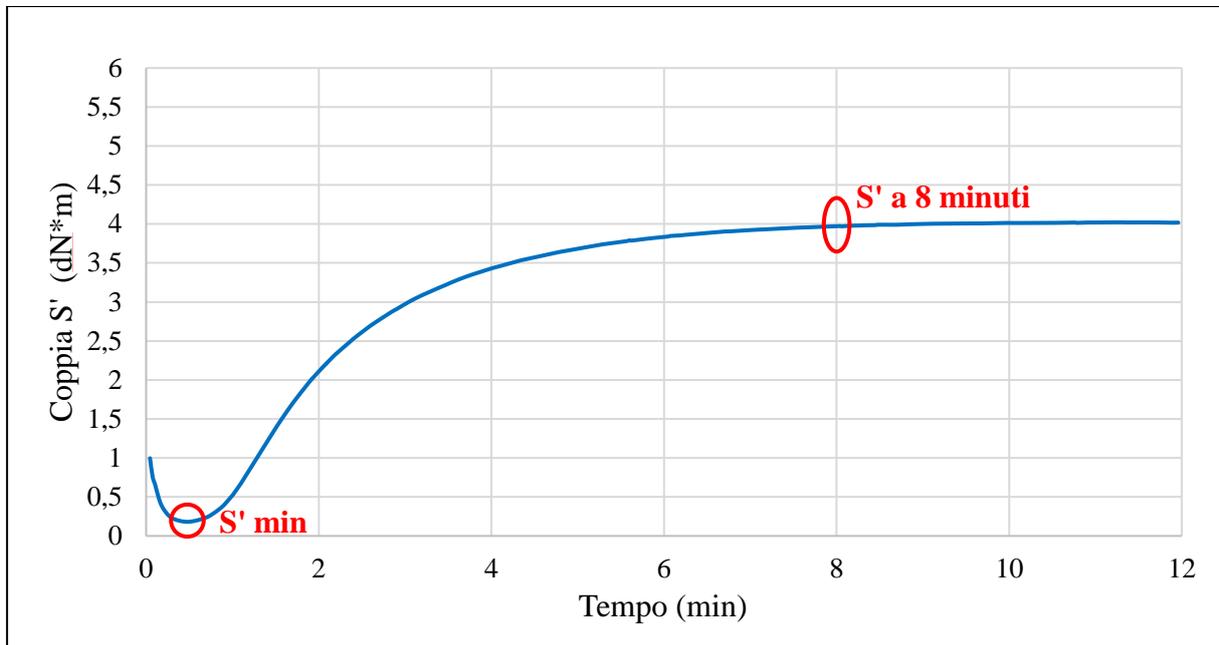


Figura 2.1: Reometria tipica di un campione che contiene agente reticolante ed agente espandente

Essendo la curva reometrica e il coefficiente di espansione dipendenti dalle quantità di agente espandente contenute nella miscela, si potrebbe pensare che sia possibile correlare questi valori.

Eseguendo analisi di screening su miscele che presentano quantità crescenti di un additivo mantenendo costante l'altro, è possibile creare una banca dati relativa a questi comportamenti. Uno studio approfondito sulla correlazione tra coefficiente di espansione e analisi reometrica potrebbe essere utilizzato come metodo di previsione e controllo direttamente sulle mescole, riducendo il numero di provini da stampare e a loro volta diminuendo il tempo necessario al loro stampaggio.

2.2 Meccaniche industriali e controllo qualità dei provini

La divisione Compound, si occupa principalmente della formulazione e produzione di mescole che vengono poi vendute al cliente che ha commissionato il lotto. Solitamente queste mescole presentano una formulazione di base uguale, ma si differenziano per colore e quantità di agente espandente. Il lotto di produzione, solitamente venduto sotto forma di granulato, prima di uscire deve essere sottoposto a prove di controllo qualità, mediante lo stampaggio di due tipi di provini standard, rappresentati in Figura 2.1 e 2.2. La forma dei provini, P1 e Levirex rappresentati, simulano due diverse condizioni di stampaggio. Il provino Levirex ha una forma troncopiramidale a base rettangolare con uno spessore regolare, rappresenta la condizione di stampaggio ideale grazie anche ad un angolo di sforno che facilita l'estrazione del pezzo durante l'apertura dello stampo. Il provino P1 ha la forma caratteristica di una suola di scarpa, presenta infatti due zone a diverso spessore, la pianta più sottile e il tacco più spesso che presenta degli alleggerimenti. Il provino P1 permette di simulare la condizione di stampaggio reale di una suola.

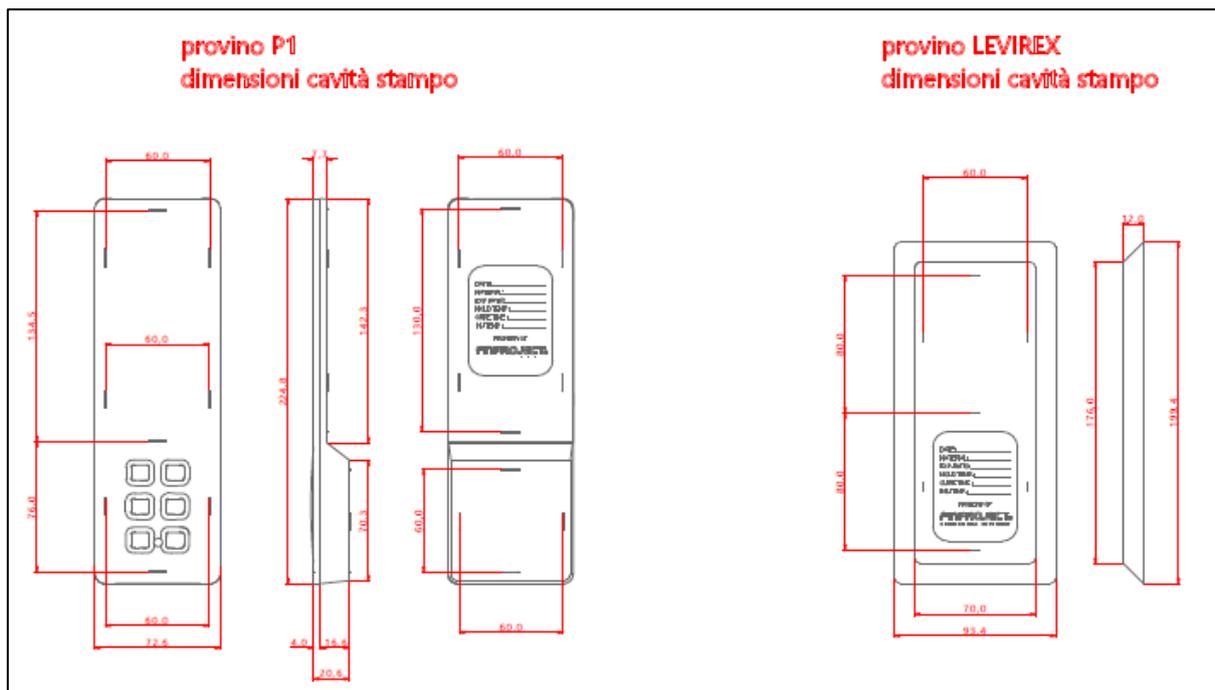


Figura 2.2: Proiezioni ortogonali dei provini P1 (a sinistra) e Levirex (a destra)

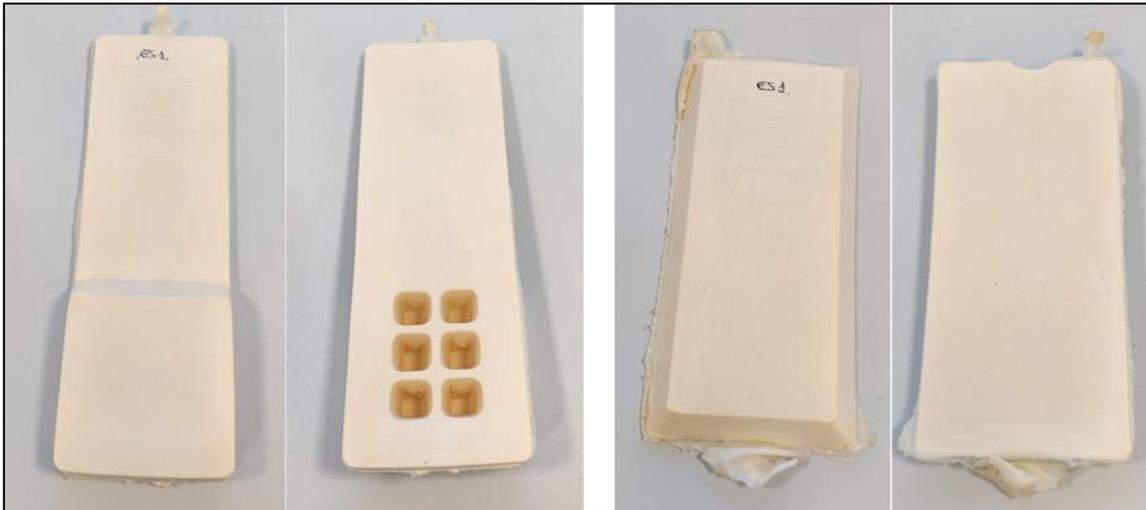


Figura 2.3: Immagine del provino P1 (a sinistra) e del provino Levirex (a destra)

Lo stampaggio ad iniezione impiegato per la produzione di questi manufatti espansi e reticolati, è abbastanza diverso rispetto al processo classico, infatti:

- ✚ Lo stampo è riscaldato in modo da attivare le reazioni di reticolazione ed espansione;
- ✚ A causa dell'elevata pressione sviluppata dalla degradazione dell'espandente all'interno dello stampo, si ha l'esplosione del manufatto, una volta aperto lo stampo;
- ✚ L'impronta nello stampo è progettata applicando un fattore di *scale-down*, tenendo conto che il manufatto finale ha una dimensione sempre maggiore dell'impronta.

Da questa caratteristica specifica del materiale nasce il coefficiente di espansione, che è definito come il rapporto tra la lunghezza del manufatto stampato e la lunghezza dello stampo:

$$\text{Coefficiente di espansione} = \frac{\text{dimensione manufatto stampato}}{\text{dimensione impronta stampo}}$$

I provini in matrice poliolefinica espansa e reticolata sono quindi caratterizzati da un **coefficiente di espansione** dipendente dalla formulazione della miscela (contenuto in agente reticolante e in agente espandente). Il coefficiente di espansione determina le proprietà finali del manufatto come densità, durezza, abrasione, lunghezza e colore¹². Il provino Levirex è considerato come il manufatto con l'espansione più ideale possibile a causa della forma facilitata, mentre il provino P1 permette di simulare lo stampaggio di un manufatto complesso. Infatti, il coefficiente di espansione del Levirex è sempre maggiore del P1 a parità di materiale.

¹² Se l'espansione non è uniforme, il manufatto presenta una colorazione non omogenea.

Riuscire a prevedere il coefficiente di espansione del manufatto stampato permetterebbe di ridurre la produzione di provini per il controllo qualità, diminuire le prove di analisi da effettuare e soprattutto potrebbe essere utile per considerare già i possibili fattori che influenzano l'esplosione del manufatto.

2.3 Obbiettivi

Il primo obiettivo dello studio consiste nell'analisi reometrica di mescole che contengono singolarmente agente espandente e reticolante, per studiare gli effetti dei singoli additivi sulle mescole.

Successivamente si andranno ad analizzare dal punto di vista reometrico, mescole reali che contengono sia agente reticolante che agente espandente, studiando gli effetti di entrambi gli additivi sulle mescole e gli effetti tra di loro.

Dopo aver compreso il loro comportamento, stampando i provini delle mescole reali, si cercherà di determinare una correlazione che colleghi gli andamenti delle analisi reometriche delle mescole reali con i coefficienti di espansione dei provini stampati.

Se verrà trovata una correlazione tra questi fattori, si cercherà di verificarla per sviluppare un metodo di previsione lineare del coefficiente di espansione a partire dalle analisi reometriche.

L'obiettivo finale sarà rivolto all'applicazione del metodo di previsione lineare, cercando di prevedere il coefficiente di espansione di mescole incognite, tramite le loro analisi reometriche.

Successivamente si andrà a valutare la qualità dei valori previsti, stampando i provini delle mescole incognite effettuando il confronto dei valori previsti e reali.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Preparazione delle mescole

Le mescole usate per l'intero studio sono mescole neutre (non colorate) che presentano la stessa composizione di base, alle quali verranno aggiunte quantità variabili di agente reticolante ed espandente.

La produzione delle miscele base avviene, in due stadi, mediante l'utilizzo di mescolatori: nella prima fase si ha la fluidificazione dell'EVA grezzo e l'incorporazione degli additivi (espandenti, reticolanti, cariche, lubrificanti). Questa fase di mescolamento è caratterizzata dall'applicazione di intensi sforzi di taglio, necessario ad assicurare una dispersione, di tipo colloidale, degli ingredienti: cioè disperdere delle polveri in un fluido viscosissimo. Quando la miscela preparata è completa di tutti gli ingredienti è detta *mescola*. Nella seconda fase le mescole sono granulate. Successivamente i granuli usando un mescolatore aperto a due cilindri sono poi trasformati in lastre. Inoltre, in questa fase alcune lastre, in base al tipo di prova (A, B, C, E, F), sono state additivate con agenti espandenti e/o reticolanti in diverse quantità, ottenendo vari campioni in concentrazione diverse di reticolante o espandente. Si va perciò ad eseguire un compounding in scala di laboratorio.

Di seguito sono rappresentate le composizioni delle miscele base usate per la preparazione (Tabella 3.1):

Tabella 3.1: Composizione Miscela Base 1, 2 e 3

Miscela Base 1 (NO Ret, NO Esp)	
	<i>g (per provino)</i>
<i>Polimero</i>	91,8
<i>Carica</i>	2,42
<i>Lubrificanti</i>	5,78
<i>Miscela Totale</i>	100
Miscela Base 2 (NO Ret, SI Esp)	
	<i>g (per provino)</i>
<i>Polimero</i>	90,5
<i>Carica</i>	2,35
<i>Lubrificanti</i>	5,68
<i>Espandenti</i>	1,38
<i>Miscela Totale</i>	100
Miscela Base 3 (SI Ret, SI Esp)	
	<i>g (per provino)</i>
<i>Polimero</i>	89,1
<i>Carica</i>	2,32
<i>Lubrificanti</i>	5,58
<i>Espandenti</i>	1,29
<i>Reticolanti</i>	1,74
<i>Miscela Totale</i>	100

Per ogni lastra, si pesano 100g di polimero in granuli, i quali sono inseriti tra i due cilindri del miscelatore e fatti passare più volte fino ad ottenere delle lastre, come si può vedere in Figura 3.1.



Figura 3.1: Preparazione campioni “lastre”

Le mescole base sono state usate per la preparazione di diverse prove:

- La miscela base 1 è stata usata per la preparazione di mescole ideali che contengono solo reticolante e solo espandente:
 - Prova A, campioni additivati con agente reticolante in quantità crescente;
 - Prova B, campioni additivati con la miscela di agenti espandenti (OBSH in quantità fissa e ADCM in quantità crescente);
- La miscela base 2 è stata usata per la preparazione di mescole reali, contenenti sia reticolante che espandente:
 - Prova C, campioni additivati con agente reticolante in quantità crescente;
 - Prova D, mescole additivate con quantità crescenti di agente reticolante direttamente sulla linea di laboratorio;
- La miscela base 3 è stata usata per la preparazione di mescole realmente prodotte in azienda, contenente sia agente reticolante che agente espandente:
 - Prova E, campioni additivati con agente espandente ADC in quantità crescente;
 - Prova F, campioni additivati con agente espandente OBSH in quantità crescente;
 - Prova G, mescole additivate con quantità crescenti di agente espandente direttamente sulla linea di laboratorio;

PROVA A (additivazione dell'agente reticolante)

La Prova A prevede la preparazione di 11 campioni addizionati con quantità crescenti di reticolante BIPB, si va ad analizzare il comportamento relativo dell'agente reticolante sul polimero. In Tabella 3.2 sono rappresentate le quantità di agente reticolante aggiunte:

Tabella 3.2: Dati dei campioni della Prova A

PROVA A: aggiunte di BIPB		
Campione (100g)	g pesati BIPB	PHR BIPB
1A	0,0	0,0
2A	0,5	0,5
3A	1,0	1,0
4A	1,5	1,5
5A	2,0	2,0
6A	2,5	2,5
7A	3,0	3,0
8A	3,5	3,5
9A	4,0	4,0
10A	4,5	4,5
11A	5,0	5,0

PROVA B (additivazione dell'agente espandente)

I campioni della prova B sono stati preparati in modo analogo a quelli della prova precedente, ma sono stati addizionati con quantità crescenti dell'espandente ADC, mentre è stata aggiunta una quantità fissa dell'espandente OBSH, andando a visualizzare gli effetti dovuti unicamente agli agenti espandenti. In Tabella 3.3 sono rappresentate le quantità di agenti espandenti aggiunte:

Tabella 3.3: Dati dei campioni della Prova B

PROVA B: aggiunte di ADC, mantenendo costante la quantità di OBSH			
Campione (100g)	g aggiunti di OBSH	PHR ADC	g aggiunti di ADC
1B	0,4	0,0	0,0
2B	0,4	0,5	0,5
3B	0,4	1,0	1,0
4B	0,4	1,5	1,5
5B	0,4	2,0	2,0
6B	0,4	2,5	2,5
7B	0,4	3,0	3,0
8B	0,4	3,5	3,5
9B	0,4	4,0	4,0
10B	0,4	4,5	4,5
11B	0,4	5,0	5,0

PROVA C (additivazione dell'agente reticolante)

I provini usati per questa prova derivano dalla miscela base 2 (che contiene già gli agenti espandenti), vengono additivati con quantità crescenti di agente reticolante BIPB, cercando in questo modo di riprodurre la composizione di una possibile miscela da stampare. In Tabella 3.4 sono rappresentate le quantità di agente reticolante aggiunte:

Tabella 3.4: Dati dei campioni della prova C

PROVA C: aggiunte di BIPB		
Campione (100g)	g pesati BIPB	PHR BIPB
1C	0,0	0,0
2C	0,5	0,5
3C	1,0	1,0
4C	1,5	1,5
5C	2,0	2,0
6C	2,5	2,5
7C	3,0	3,0
8C	3,5	3,5
9C	4,0	4,0
10C	4,5	4,5
11C	5,0	5,0

Considerando la Prova A e la Prova B, come situazioni ideali e non complesse usate per discriminare in modo individuale l'azione dell'agente reticolante (Prova A) e dell'agente espandente (Prova B), la Prova C permette di studiare delle situazioni più vicine alla realtà e più complesse, dovute alla copresenza dei due agenti studiati.

PROVA D

La Prova D consiste nella preparazione di quattro mescole su linea di laboratorio derivanti della prova C. Le quattro mescole, che differiscono per contenuto di agente reticolante, sono state usate in piccola parte per preparare una lastra per mescola da usare per le reometrie, mentre i granuli restanti sono usati per la preparazione dei provini (P1 e Levirex) mediante stampaggio ad iniezione. Iniziando così il confronto tra analisi reometriche e proprietà dei provini stampati. Questa prova è stata eseguita per analizzare l'andamento del coefficiente di espansione dei provini stampati con l'aumento della quantità di agente reticolante.

In Tabella 3.5 sono rappresentate le quantità aggiunte di reticolante per ogni mescola.

Tabella 3.5: Composizione mescole Prova D

PROVA D Dosaggi Variabili di BIPB	
Mescola	% Totale reticolante (BIPB)
D4	1,49
D5	1,95
D6	2,44
D7	2,91

PROVA E (additivazione dell'agente espandente ADC)

I campioni della Prova E sono stati preparati dalla miscela base 3, che contiene sia agente reticolante e agente espandente (**1,29%** di espandenti per placca), sono stati addizionati con quantità crescenti dell'espandente ADC. In questa prova si cerca di individuare l'andamento dovuto all'azodicarbonammide. In Tabella 3.6 sono descritte le quantità di ADC aggiunte:

Tabella 3.6: Dati dei campioni della prova E

PROVA E: aggiunte di ADC		
Campione (100g)	PHR aggiunti ADC	% Tot espandenti
1E	0,00	1,29
2E	0,21	1,50
3E	0,71	2,00
4E	1,21	2,50
5E	1,71	3,00

PROVA F (additivazione dell'agente espandente OBSH)

I campioni della Prova F, preparati a partire dalla miscela base 3, sono stati addizionati con quantità crescenti dell'espandente OBSH. La prova F è stata eseguita per ricercare l'andamento dovuto in maniera prevalente all'OBSH. In Tabella 3.7 sono rappresentate le quantità di OBSH aggiunte:

Tabella 3.7: Dati dei campioni della prova F

PROVA F: aggiunte di OBSH		
Campione (100g)	PHR aggiunti OBSH	% Tot espandenti
1F	0,00	1,29
2F	0,21	1,50
3F	0,71	2,00
4F	1,21	2,50
5F	1,71	3,00

I campioni preparati sono stati analizzati con il reometro, in modo da studiare l'effetto degli additivi singolarmente e insieme.

PROVA G

La Prova G consiste nella preparazione di due serie da 4 mescole ciascuna sulla linea di laboratorio. Questa prova simula le condizioni applicate realmente in azienda, cioè mescole che presentano una ricetta di base uguale (quantità di reticolante fissa) ma con quantità variabili di ADCM. Da ogni mescola sono prelevati 100 g per la preparazione delle lastre usate per le analisi reometriche, mentre i granuli restanti sono usati per la preparazione dei provini (P1 e Levirex) mediante stampaggio ad iniezione. In Tabella 3.8 sono rappresentate le ricette delle quattro mescole:

Tabella 3.8: Composizione mescole Prova G

PROVA G Dosaggi Variabili di ADCM	
Mescole	% Totale di espandenti
ES1 e G1	0,96
ES2 e G2	1,13
ES3 e G3	1,33
ES4 e G4	1,53

Queste mescole sono state preparate due volte perché le prime quattro mescole non erano state preparate dallo stesso operatore e con lo stesso lotto di espandenti e reticolanti, perciò si hanno 8 campioni per questa prova.

Le prime quattro mescole sono state nominate ES1, ES2, ES3 ed ES4, presentano rispettivamente la stessa formulazione di G1, G2, G3 e G4.

3.2 Preparazione provini ottenuti mediante stampaggio ad iniezione

I provini stampati sono quelli appartenenti alle Prove D (quantità variabili di reticolante) e G (quantità variabili di espandente). La macchina utilizzata per lo stampaggio dei provini è una MainGroup. In Figura 3.2 e 3.3 sono mostrati gli stampi con l'impronta del provino P1 e quella del provino Levirex.



Figura 3.2: Parte superiore stampi, con impronte dei provini P1 a sinistra e Levirex a destra



Figura 3.3: Parte inferiore stampi, con impronte dei provini P1 a sinistra e Levirex a destra

I parametri utilizzati sono:

- ❖ Profilo di temperatura della vite: 90-90-90-95°C
- ❖ Velocità di rotazione della vite: 150rpm
- ❖ Quantità di materiale iniettato: 336g P1 – 363g Levirex

- ❖ Durata iniezione (secondi): 16,1s P1 – 18,8s Levirex
- ❖ Pressione iniezione: 100bar
- ❖ Velocità di iniezione (g/s): 20,87g/s P1 – 19,31g/s Levirex
- ❖ Durata applicazione vuoto: 10s
- ❖ Temperatura stampo: 183°C
- ❖ Tempo ciclo (chiusura stampo): 450s

Tra una mescola e l'altra, l'unità di iniezione è stata condizionata e pulita aggiungendo granuli di EVA puro. Dopo aver pulito la vite da residui di materiali precedenti, è stata aggiunta la mescola dalla tramoggia, e si è fatto uscire il materiale fino alla completa rimozione dell'EVA puro. Prima di ogni iniezione gli stampi (fisso e mobile) vengono puliti con una pistola ad aria compressa e tramite una pistola a spruzzo vengono ricoperti con una soluzione di olio siliconico in acqua, usata come distaccante. Essendo ogni stampo formato da due impronte, ad ogni iniezione si formano due stampe del provino P1 e due stampe del provino Levirex. Solitamente si fanno tre iniezioni per mescola, ma per ottenere provini più riproducibili e di migliore qualità la prima "stampata" viene scartata. In sostanza per ogni mescola si ottengono 4 provini P1 e 4 provini Levirex. Una volta rimosse con cura le stampe vengono posizionate su una giostra di raffreddamento che permette la stabilizzazione del materiale a 25°C per 4 ore, successivamente i provini vengono posizionati in una camera termostatica a 23°C per 24 ore per rispettare le normative di analisi su queste tipologie di campioni.

3.3 Strumentazioni e Metodi di analisi usate

3.3.1 Analisi sulle lastre ottenute dai granuli

3.3.1.1 Analisi reometrica

Il reometro usato per questo studio è un reometro rotazionale Alpha Technologies-RPA FOCUS 2000 (Figura 3.4) e presenta una configurazione dei piatti, biconici, mostrata in Figura 3.5.



Figura 3.4: Reometro: RPA FOCUS 2000- Alpha Technologies

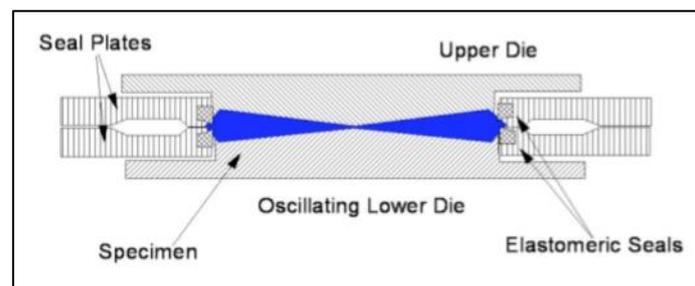


Figura 3.5: Configurazione dei piatti biconici

Per le analisi reometriche è stato usato il metodo *Cure and Pressure*, che prevede un programma di cura ad una temperatura di 183°C per 12 minuti con un'ampiezza di oscillazione costante di ± 1 Deg e una frequenza di oscillazione costante di 1 Hz. È stato scelto questo metodo perché si vuole simulare il comportamento del polimero nello stampo, facendo avvenire la reticolazione e l'espansione del materiale tra i piatti del reometro. Si vuole perciò, analizzare il materiale che subisce contemporaneamente le reazioni di reticolazione ed espansione.

Il granulato è stato inizialmente lavorato nel miscelatore aperto, formando un campione di materiale che è stata tagliata, pesata e posizionata sul porta-campioni del reometro. Lo strumento permette di misurare contemporaneamente sia il momento torcente trasmesso dal materiale che la pressione sviluppata durante l'espansione. In figura 3.6 è mostrata la tipica curva di cura di un campione che contiene solo agente reticolante e una retta data da un campione che non contiene reticolante od espandente:

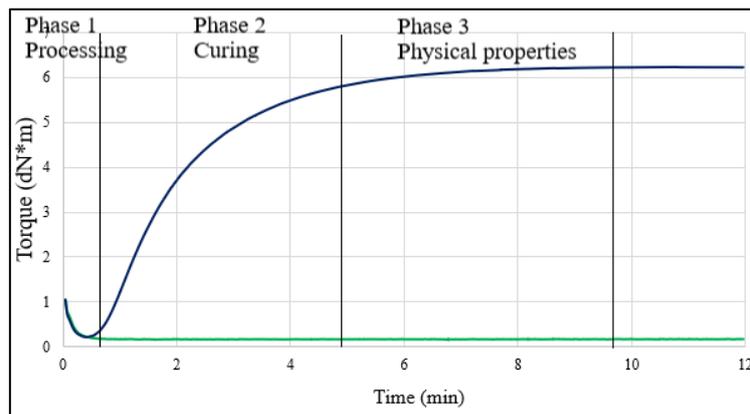


Figura 3.6: *Curva blu*, campione con reticolante, *Curva verde*, campione senza reticolante

Si ottiene così un grafico dove in ascissa è espresso il tempo in minuti, mentre in ordinata sono espressi il momento torcente o coppia (S') in $dN \cdot m$ o la pressione in kPa.

Lo strumento, quindi, ha la capacità di leggere contemporaneamente gli andamenti di entrambi i parametri, ma riempiendo completamente la camera tra i piatti il sensore di pressione si accende andando in overflow. Per evitare errori nella lettura della pressione sono state eseguite due analisi per ogni campione, una con la camera piena (5 g di campione) per visualizzare l'andamento del momento torcente, correlabile con la reticolazione nel materiale, e una con la camera semi-piena (2,7 g di campione) per visualizzare la pressione sviluppata durante l'espansione.

3.3.1.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termo-gravimetriche relative a questo lavoro sono state acquisite usando una TGA , Netzsch – TG 209 F1 Iris® (Figura 3.7).



Figura 3.7: Netzsch – TG 209 F1 Iris®

Lo strumento è composto da una termo-microbilancia sulla quale si trova un crogiolo di ceramica. Il campione da analizzare deve avere un peso compreso tra 5 e 10 mg, il quale viene poi messo nel crogiolo. Una volta chiusa la camera della fornace, si registra il peso del campione e si effettua la tara del peso. Prima di far partire l'analisi lo strumento condiziona la camera della fornace facendo passare N₂ rendendo l'atmosfera inerte. Una volta condizionato lo strumento può partire l'analisi con il programma di temperatura preimpostato descritto nella Tabella 3.9:

Tabella 3.9: Programma di temperatura dell'analisi

Nr. Steps	°C	K/min	Time	pts/min	pts/K	O ₂ (Purge) ml/min	N ₂ (Purge) ml/min	N ₂ (Protective) ml/min
1	25,0					0	20	20
2	100,0	20,000	00:03:45	300,00	15,00	0	20	20
3	250,0	5,000	00:30:00	150,00	30,00	0	20	20
4	880,0	20,000	00:31:30	300,00	15,00	0	20	20
5	980,0	20,000	00:05:00	300,00	15,00	20	0	20
6	990,0					0	0	0

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite per individuare i picchi caratteristici di decomposizione degli additivi aggiunti (espandenti e reticolanti) ed inoltre, per avere un'idea del loro comportamento sulla miscela una volta attivati. Dato che le reazioni di reticolazione ed espansione avvengono ad una temperatura compresa tra 160 e 190°C, è stato usato un programma di temperatura specifico con un gradiente di temperatura, tra 100°C e 250°C, minore in modo da poter visualizzare con maggiore dettaglio le decomposizioni interessate.

3.3.1.3 Analisi Calorimetrica a scansione differenziale (DSC)

Le analisi calorimetriche sono state effettuate con un calorimetro a scansione differenziale a flusso termico DSC821^e – METTLER TOLEDO, rappresentato in Figura 3.8.



Figura 3.8: METTLER TOLEDO – DSC821^e

Il campione viene pesato in un crogiolo di platino che in seguito viene chiuso con un coperchio. Una volta preparato il crogiolo si pone nell'alloggiamento dello strumento accanto ad un crogiolo lasciato vuoto che corrisponde al riferimento. Il programma di temperature usato è costituito da due riscaldamenti e un raffreddamento:

1. Riscaldamento da -130,0°C a 140,0°C (10,00°C/min);
2. Raffreddamento da 140,0°C a -130,0°C (-20,00°C/min);
3. Riscaldamento da -130,0°C a 220,0°C (10,00 °C/min).

I primi due stadi permettono di eliminare la storia termica del materiale, simulando il processo di fusione ed effettuando un raffreddamento controllato. Il terzo stadio è stato impostato in modo da far avvenire la reazione di reticolazione ed espansione. L'analisi DSC è stata eseguita

per osservare le reazioni di reticolazione ed espansione e per analizzare le entità di reticolazione ed espansione in funzione dell'aumento di reticolante ed espandente.

3.3.2 Analisi effettuate sui provini stampati

3.3.2.1 Analisi dimensionale

L'analisi dimensionale è stata eseguita usando una riga Vogel (Rostfrei) da 500mm con tolleranza $\pm 0,5$. La misurazione è stata eseguita avendo come riferimento delle linee standard presenti sui provini, come si può vedere dalla Figura 3.9. Il provino Levirex viene misurato dalle linee presenti superiormente, mentre il provino P1 si misura inferiormente.

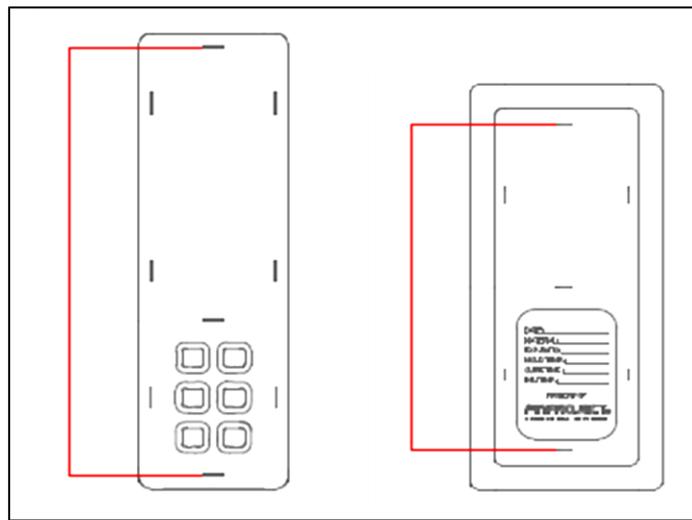


Figura 3.9: Proiezioni provini a sinistra P1, a destra Levirex

La misura della lunghezza dei provini è stata utilizzata per il calcolo del coefficiente di espansione per ogni provino.

3.3.2.2 Prove di densità ed abrasione

Le prove di densità sono state eseguite mediante l'utilizzo di una bilancia analitica (METTLER TOLEDO AG245) dotata di un'attrezzatura specifica per misure di densità ad una temperatura di 20°C, seguendo la normativa standard ASTM D792.

Le prove di abrasione vengono eseguite con un abrasimetro ATS, seguendo la normativa standard ISO 4649. Sui provini prelevando 3 campioni nei punti rossi indicati in Figura 3.10.

Di solito vengono prelevati due campioni per provino per la densità, mentre per l'abrasione vengono prelevati tre campioni. I punti di campionamento sono indicati in Figura 3.10, dai punti rossi indicati, in modo da avere valori più rappresentativi possibile:

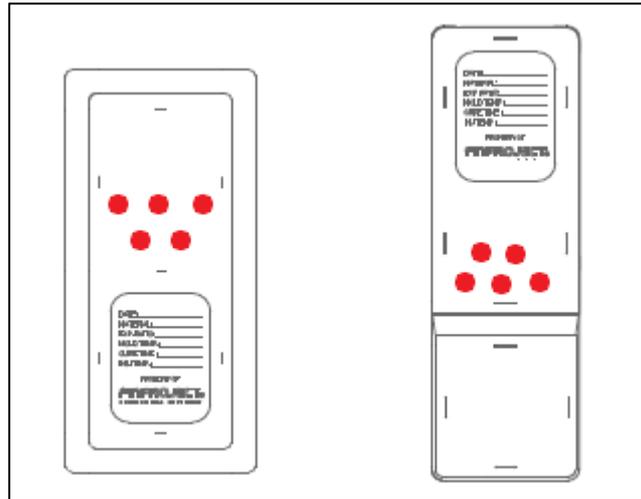


Figura 3.10: Possibili punti di prelievo per le prove di densità, Levirex a destra e P1 a sinistra

3.3.2.3 Prove di durezza

Le prove di durezza eseguite sono: Durezza SHORE A seguendo la normativa standard ASTM D2240 con durometro OMAG, DIN 53505 e Durezza Asker C seguendo la normativa ASTM D2240 con durometro Zwick Roell. Ogni misurazione è stata eseguita sul fronte dei provini evitando gli spessori delle linee, mantenendo lo strumento per 15s e leggendo il valore.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Analisi preliminari delle lastre ottenute dai granuli

Inizialmente una volta preparati i campioni per le prove A, B e C, che contengono rispettivamente, solo reticolante, solo espandente, sia reticolante che espandente, sono state eseguite analisi preliminari per analizzare il comportamento generale di questi additivi con la matrice poliolefinica. In Figura 4.1 sono mostrati i termogrammi DSC dei campioni della prova A, additivati con quantità crescenti di reticolante. Dal grafico si possono individuare la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di fusione (cerchiate in verde) e le reazioni contemporanee di reticolazione ed espansione (cerchiate in rosso). Nello specifico è possibile vedere che all'aumentare dell'agente reticolante aumenta l'entità del picco della reazione di reticolazione che avviene intorno ai 180°C.

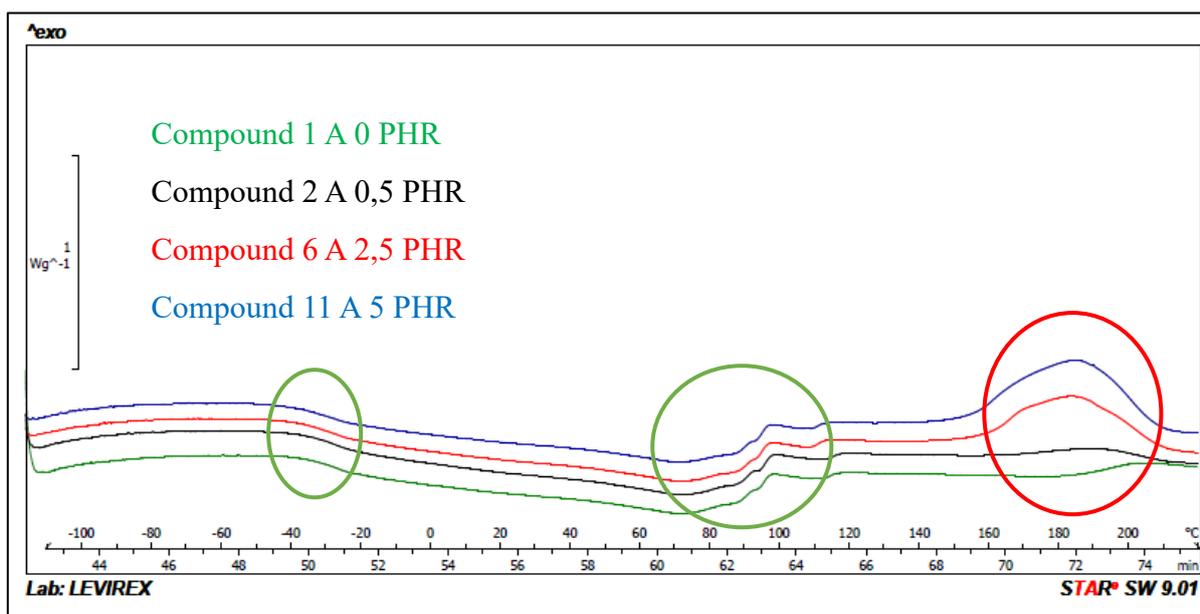


Figura 4.1: Termogrammi DSC dei campioni Prova A (contengono solo reticolante)

In Figura 4.2 sono mostrati i termogrammi DSC dei campioni della Prova B, additivati con quantità crescenti di agente espandente ADCM. Anche in questo caso le reazioni di reticolazione ed espansione sono evidenziate da un cerchio rosso. In particolare, si può notare che l'aumento della concentrazione dell'espandente è proporzionale all'entità del picco a 180°C che è dovuto principalmente al ADCM, mentre è possibile distinguere un picco a 160°C che presenta un'intensità molto minore dovuto alla degradazione dell'OBSH.

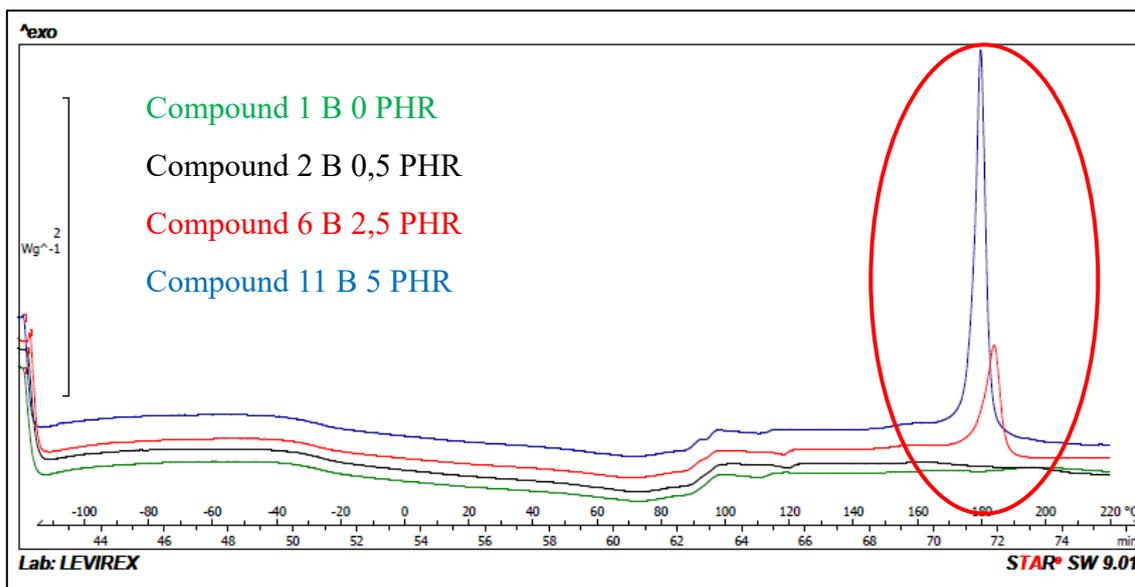


Figura 4.2: Termogrammi DSC dei campioni Prova B (contengono solo espandente)

In Figura 4.3 sono mostrati i termogrammi DSC dei campioni della Prova C, additivati con quantità fissa di espandente e crescenti di reticolante, in modo analogo alle analisi precedenti le reazioni di reticolazione ed espansione sono evidenziate da un cerchio rosso. In questa analisi è possibile notare che il campione 1C, il quale contiene solo espandente, presenta un picco di espansione paragonabile alle analisi delle prove B, mentre per gli altri campioni aumentando il reticolante si nota un allargamento del picco dovuto alla presenza predominante del reticolante generando un andamento più paragonabile alle analisi delle prove A.

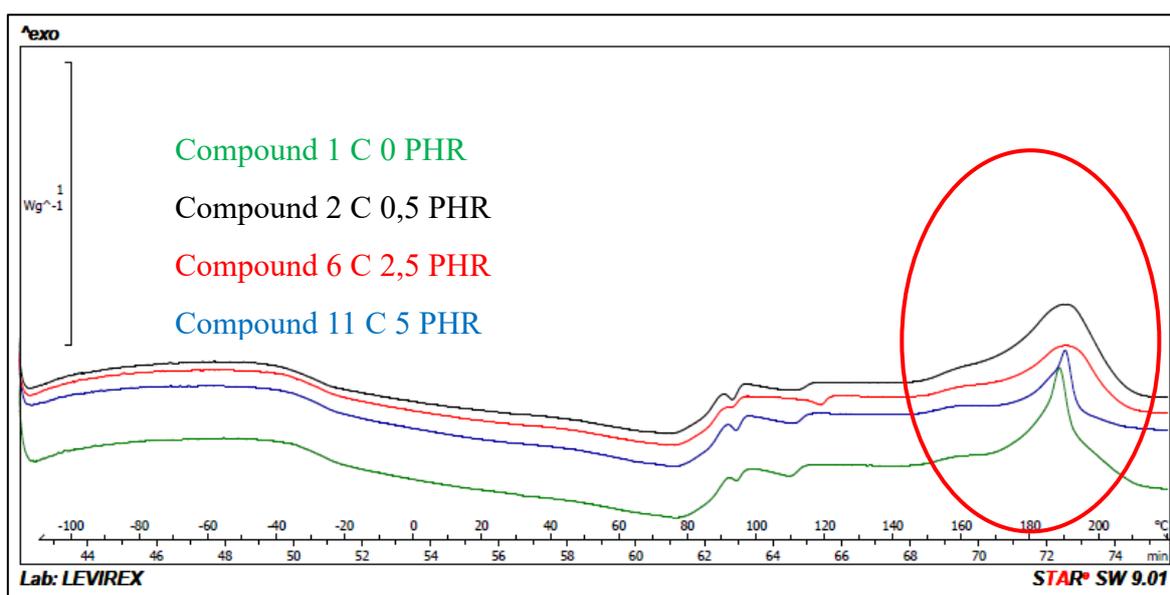


Figura 4.3: Termogrammi DSC dei campioni Prova C (contengono agente reticolante ed agente espandente) i campioni sono additivati con quantità crescenti di reticolante

Inoltre, sono state eseguite analisi termogravimetriche (TGA) su alcuni campioni, per cercare di individuare i picchi caratteristici della decomposizione degli additivi aggiunti (espandenti e reticolanti) e per individuare la loro influenza sulla mescola una volta attivati. Dal primo termogramma mostrato in Figura 4.4, sono stati messi a confronto il campione 1A che non contiene reticolanti o espandenti e il campione 1B che contiene una piccola quantità di OBSH. È possibile notare che l'andamento di base è pressoché identico, con due perdite di peso più importanti, la prima intorno 350°C è dovuta alla decomposizione dei blocchi di vinilacetato, mentre la seconda a 460°C è dovuta alla parte etilenica. Mentre le perdite di peso a 670°C e a 760°C sono dovute alla decomposizione delle cariche e dei filler come la calcinazione del CaCO_3 che forma $\text{CaO} + \text{CO}_2$. La massa carboniosa residua viene poi degradata con il passaggio al flusso di ossigeno.

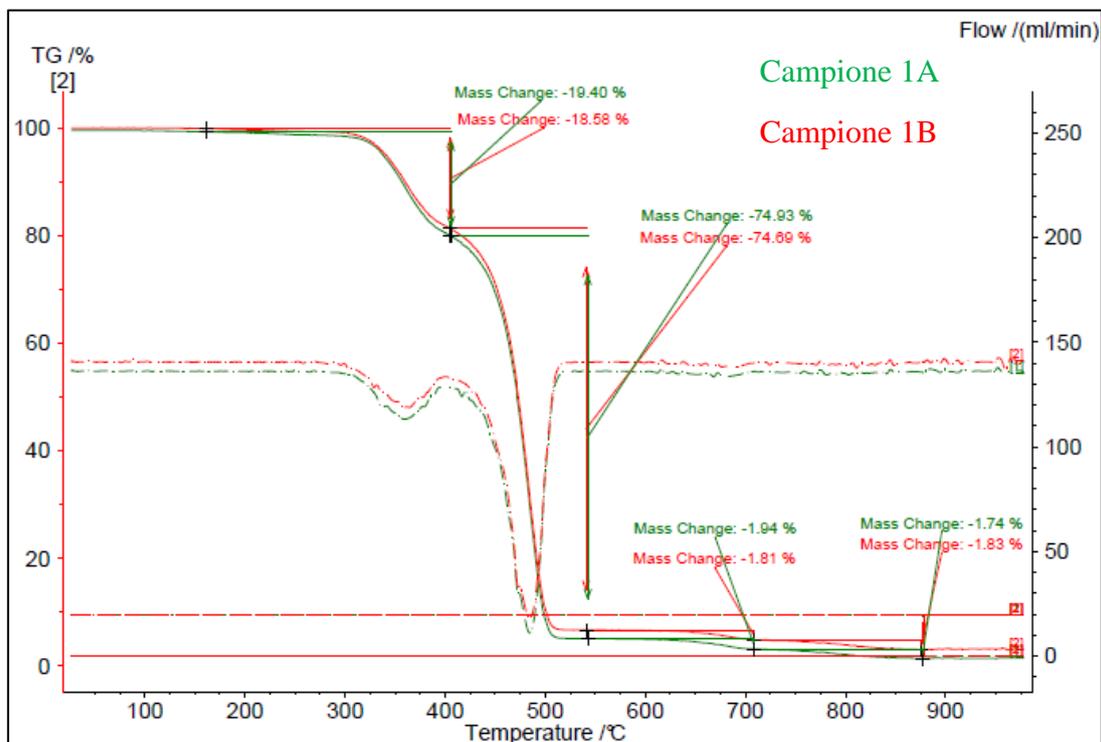


Figura 4.4: Termogramma TGA dei campioni 1A e 1B (contiene l'espandente OBSH)

Successivamente sono stati analizzati i campioni 11A, 11B e 11C e messi a confronto in Figura 4.5, tenendo come riferimento il campione 1A. A differenza dei termogrammi precedenti, dove alla temperatura intorno 190°C non è visibile nessuna perdita di peso, essendo maggiore la concentrazione di reticolante ed espandente in questi campioni è possibile individuare una perdita di peso a quella temperatura. I campioni 11B e 11C che contengono una maggiore quantità di agente espandente presentano una perdita di peso più importante (4,96% e 3,41%) rispetto al campione 11A (1,92%) che contiene solo il reticolante. È chiaro come la presenza

del reticolante nei campioni 11A e 11C influenzi la struttura molecolare, a causa della formazione di radicali che si legano alla struttura generando un aumento della massa residua.

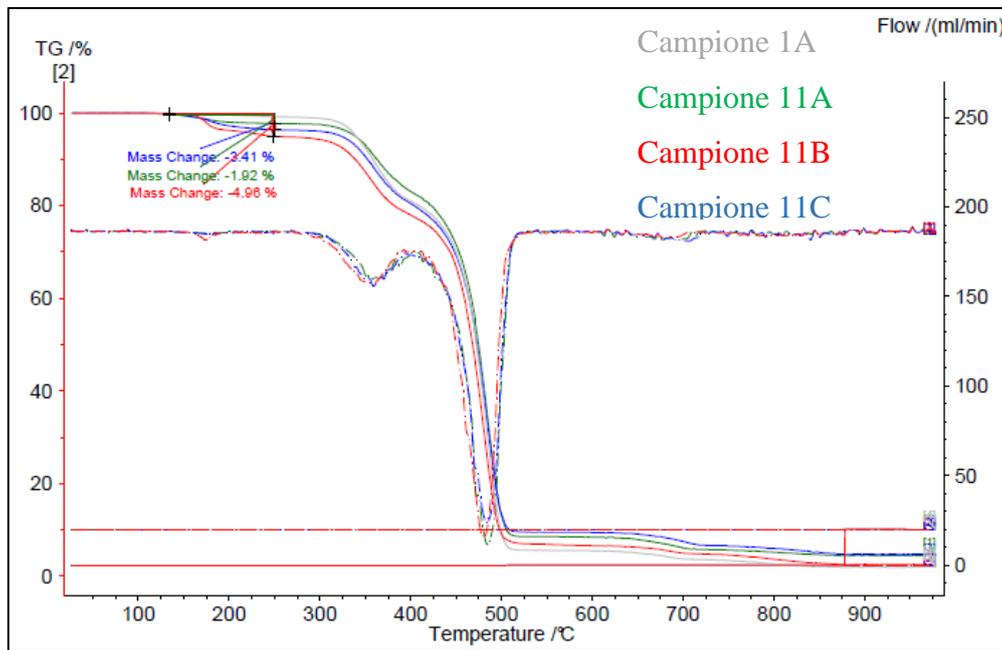


Figura 4.5: Termogrammi TGA dei campioni 11A, 11B e 11C

In seguito, sono stati analizzati i campioni della prova E (additivati con ADCM) e della prova F (additivati con OBSH), per individuare le perdite di peso dovute all'OBSH e all'ADCM. Dal termogramma mostrato in Figura 4.6 non si riesce a distinguere pienamente le perdite dovute ai due espandenti.

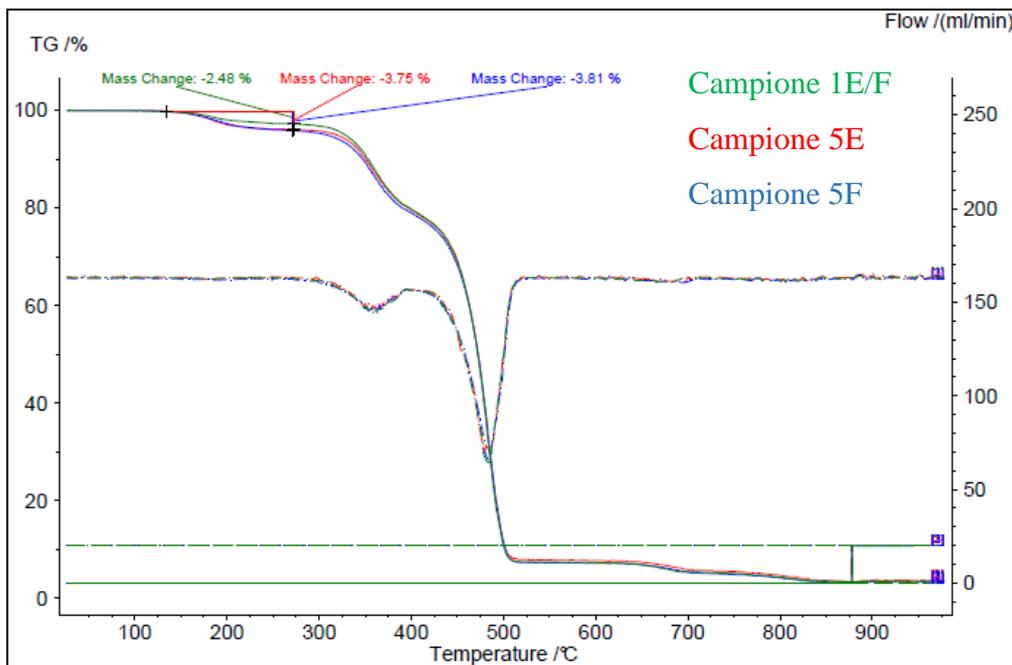


Figura 4.6: Termogrammi TGA dei campioni 1E/F, 5E e 5F

4.2 Analisi reometriche

Le analisi reometriche sono state effettuate sulle lastre di polimero, ottenute mediante la lavorazione dei granuli delle mescole con la calandra a due cilindri. È utile ricordare che le mescole base usate per la preparazione delle lastre sono state additivate con l'agente reticolante e/o agente espandente al due cilindri. Inoltre, le reometrie eseguite con la camera piena (5,0g di campione) sono impiegate per studiare la variazione della coppia, mentre le reometrie eseguite con la camera semi-piena (2,7g di campione) sono impiegate per studiare la variazione della pressione sviluppata dai campioni.

4.2.1 Reometrie Prova A

I campioni della Prova A, preparati a partire dalla miscela base 1, sono stati additivati con quantità crescenti di reticolante. In Figura 4.7 sono mostrate le reometrie dei campioni usati per la prova A, partendo dalla miscela base 1. Si può notare che il campione 1 A, il quale non contiene reticolante, presenta un andamento lineare dovuto chiaramente all'assenza della reazione di reticolazione, mentre gli altri campioni mostrano un aumento della coppia registrata in funzione all'aumento della quantità di reticolante. Aumentando la quantità di reticolante aumenta la densità di reticolazione, perciò, lo strumento necessita di una coppia maggiore per mantenere costante l'oscillazione.

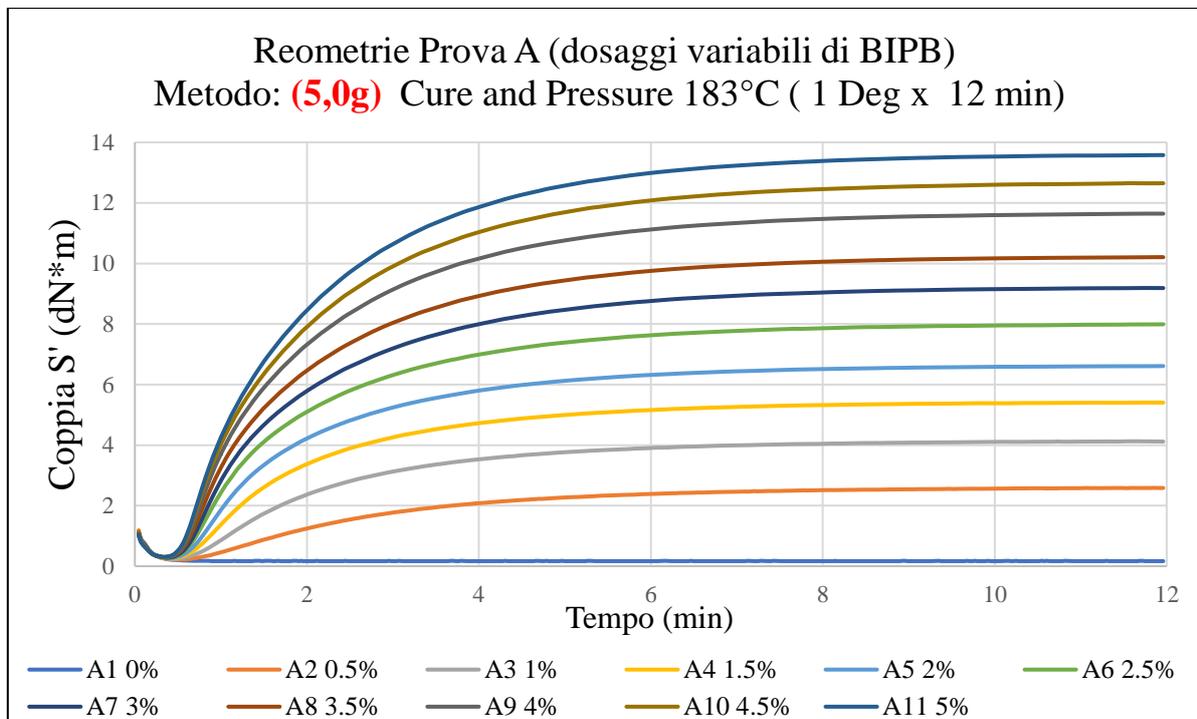


Figura 4.7: Reometrie campioni della Prova A, Coppia contro tempo

In Figura 4.8 si può vedere che i campioni della prova A, additivati con solo reticolante, mostrano una pressione sviluppata durante la reazione di reticolazione. Questo significa che anche durante la reazione di reticolazione si formano specie volatili che fuoriescono dal materiale.

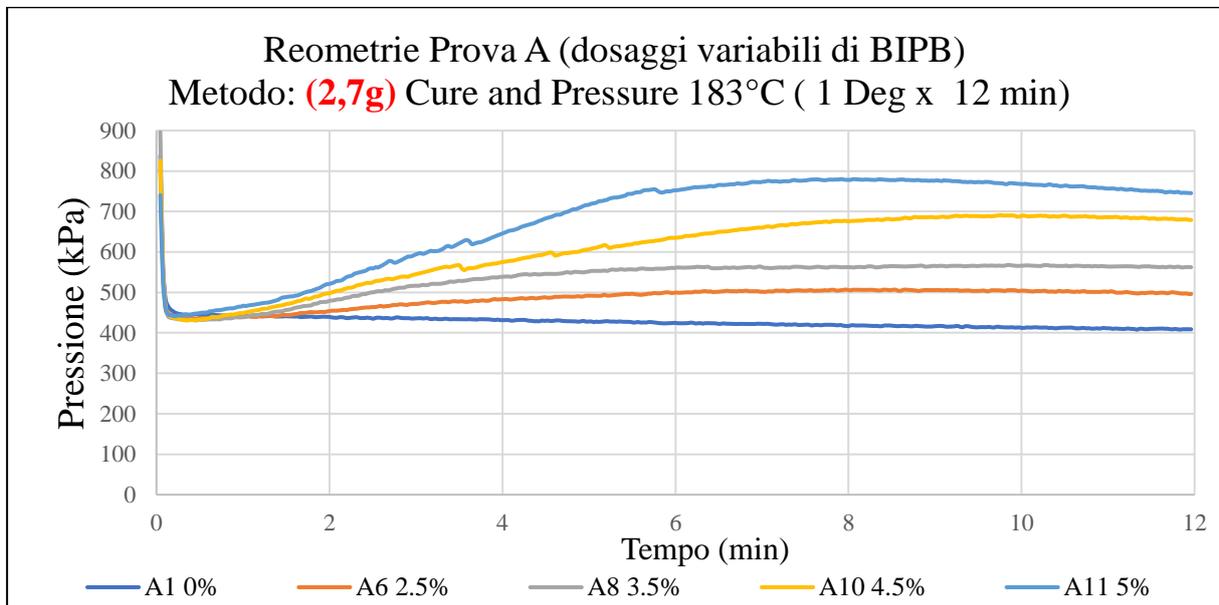


Figura 4.8: Reometrie campioni Prova A, Pressione contro tempo

4.2.2 Reometrie Prova B

I campioni della Prova B, preparati a partire dalla miscela base 1, sono stati additivati con quantità crescenti di ADCM e una quantità fissa di OBSH. In Figura 4.9 sono mostrate le reometrie dei campioni della Prova B, è possibile vedere come l'andamento della coppia sia completamente diverso dai campioni della Prova A, ma si può notare che all'aumentare della quantità di agente espandente la coppia diminuisce. Questo può essere dovuto al fatto che espandendo il materiale è come se diventasse più morbido, perciò lo strumento fa meno fatica a mantenere costante frequenza e ampiezza di oscillazione.

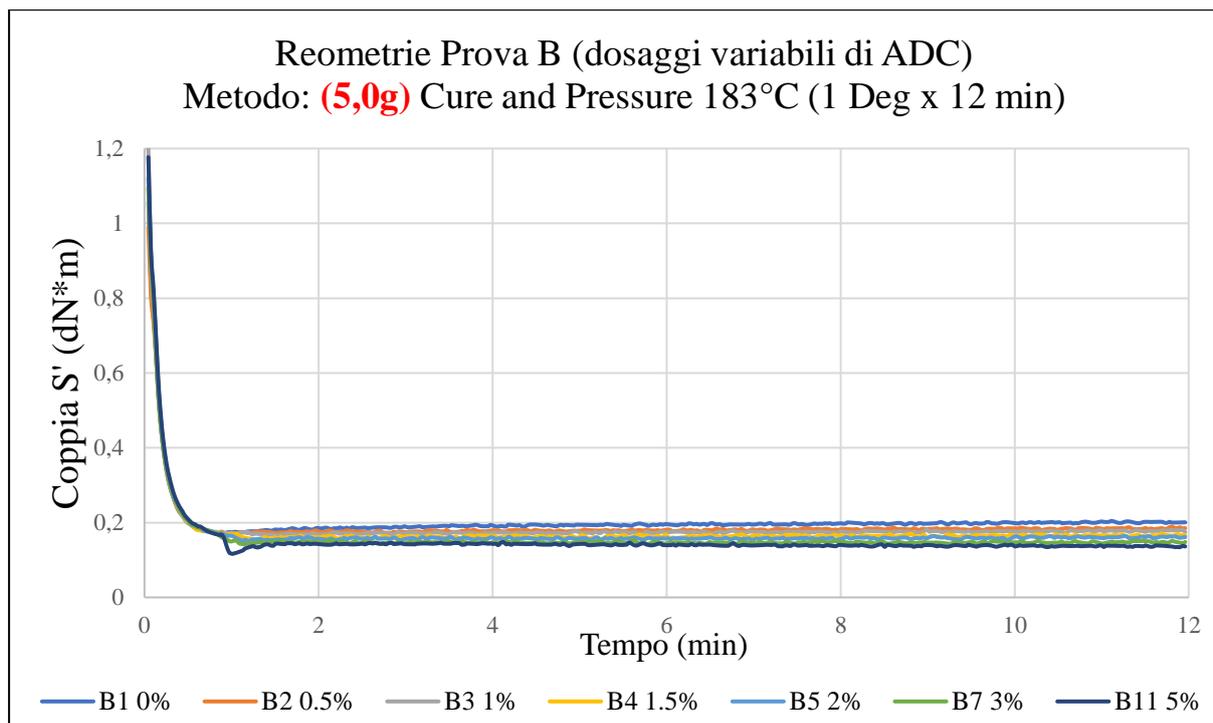


Figura 4.9: Reometrie campioni Prova B, Coppia contro tempo

In Figura 4.10 è mostrata l'analisi reometrica della pressione sviluppata dei campioni della prova B, chiaramente si può notare che l'aumento della pressione sviluppata è proporzionale all'aumento della quantità di espandenti, cioè si sviluppano più specie gassose. È possibile, inoltre, identificare il picco dovuto alla decomposizione dell'OBSH presente sulla curva del campione B1, visibile anche nei campioni B2, B3, B4. Con l'aumento della quantità dell'ADCM, il picco dell'OBSH è inglobato dal picco dell'azodicarbonammide.

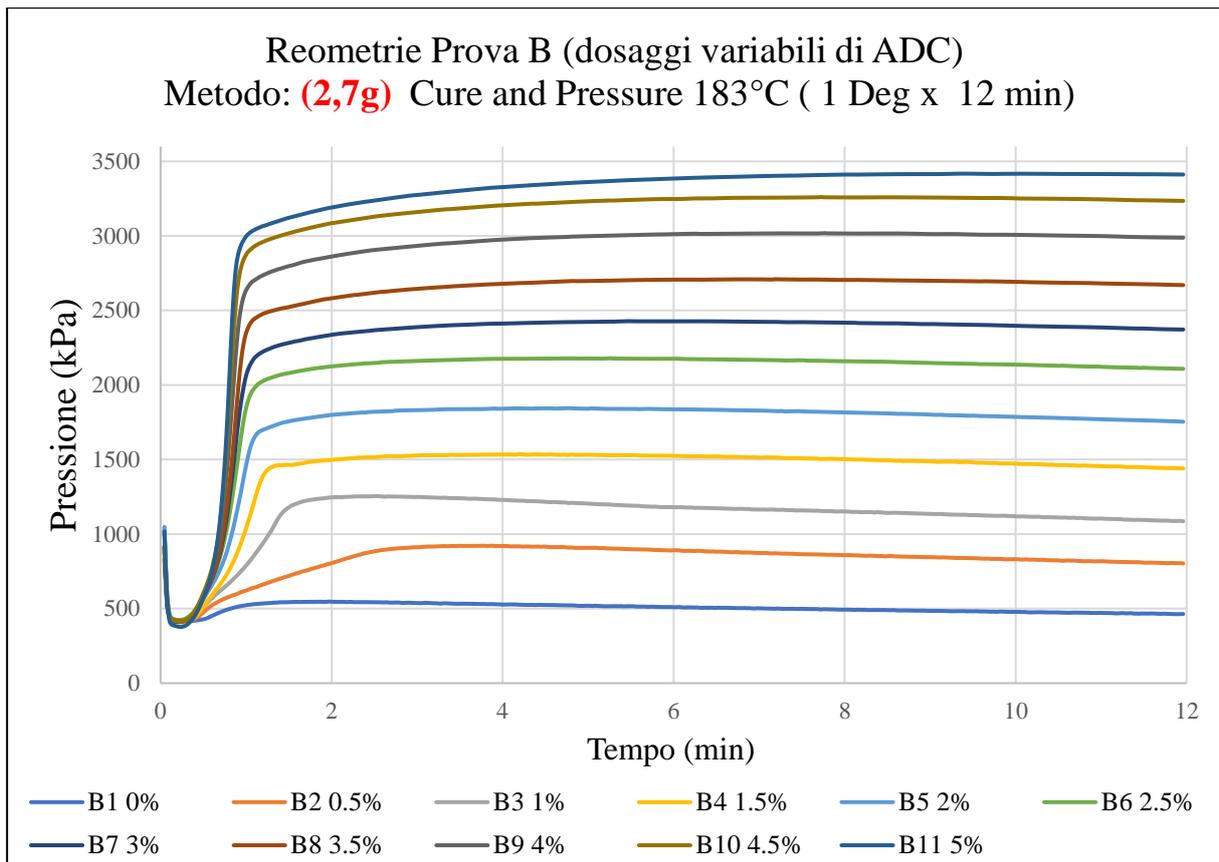


Figura 4.10: Reometria campioni Prova B, Pressione contro tempo

4.2.3 Reometrie Prova C

I campioni della Prova C, preparati a partire dalla miscela base 2 che contiene una quantità fissa di espandenti, sono stati additivati con quantità crescenti di agente reticolante. Come si può vedere dalle reometrie mostrate in Figura 4.11, l'andamento della coppia per questi campioni è paragonabile alle reometrie della Prova A, ma è possibile notare una diminuzione della coppia registrata per campioni che contengono la stessa quantità di reticolante. Infatti, prendendo come esempio limite il campione A11, che contiene il 5% di reticolante, presenta una coppia a 8 minuti di 13,4 dN·m, mentre il campione C11 presenta una coppia a 8 minuti di 9,89 dN·m. Si potrebbe ipotizzare che l'agente espandente rende il campione più morbido, il che significa che lo strumento richiede una coppia minore per mantenere costante l'oscillazione dei campioni C.

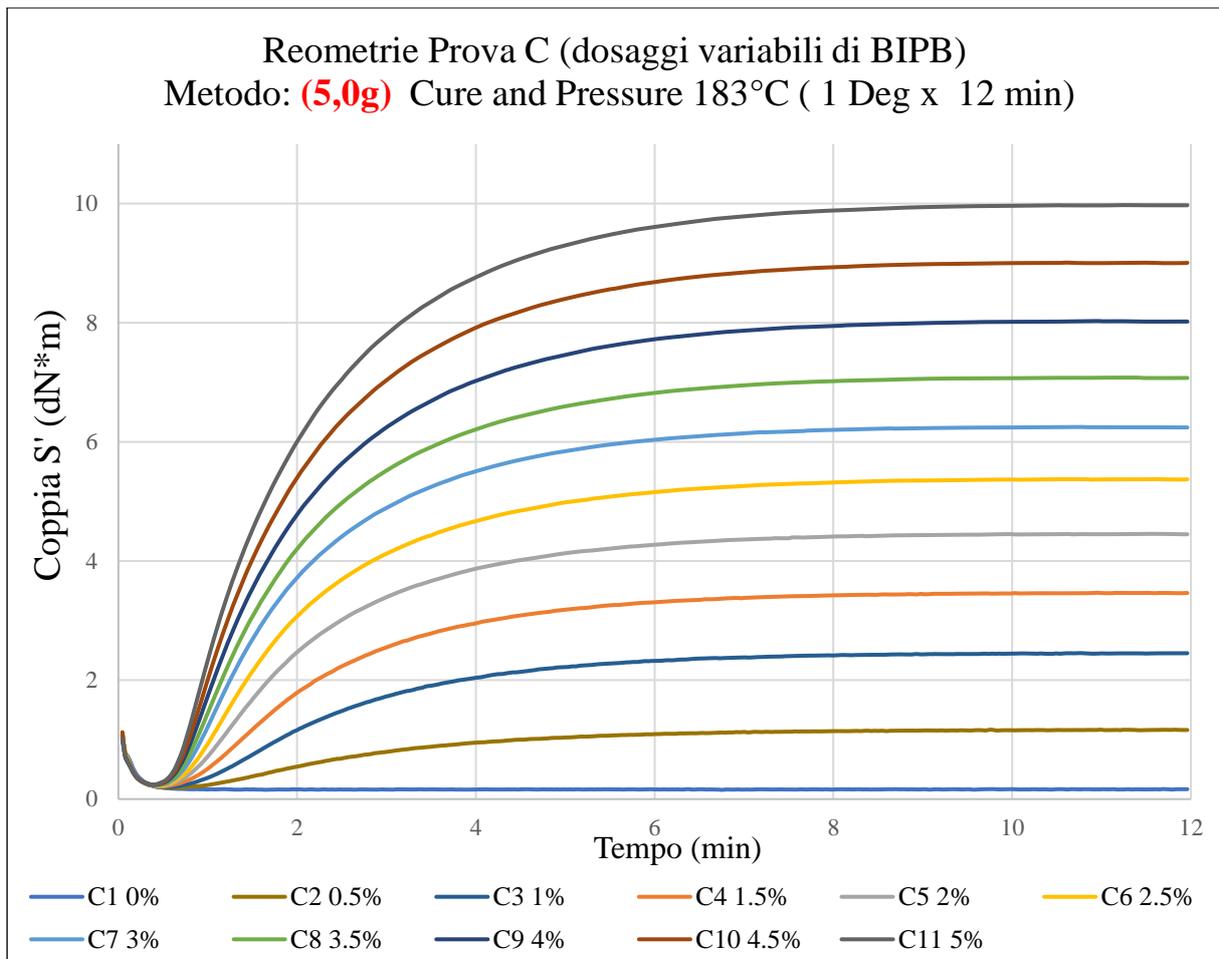


Figura 4.11: Reometrie campioni Prova C, Coppia contro tempo

La pressione sviluppata dai campioni della prova C, graficata in Figura 4.12, mostra un leggero aumento nella pressione, ma essendo costante la quantità di agente espandente, l'aumento è dovuto all'agente reticolante. Questo è confermato dalla Figura 4.8, dove sono mostrate le reometrie della pressione sviluppata dai campioni della prova A. Inoltre, è possibile notare che il campione C11 sviluppa meno pressione rispetto al C9 e C10, questa diminuzione si ipotizza possa essere dovuta ad una sovra-reticolazione del campione C11, causando un minor sviluppo della pressione.

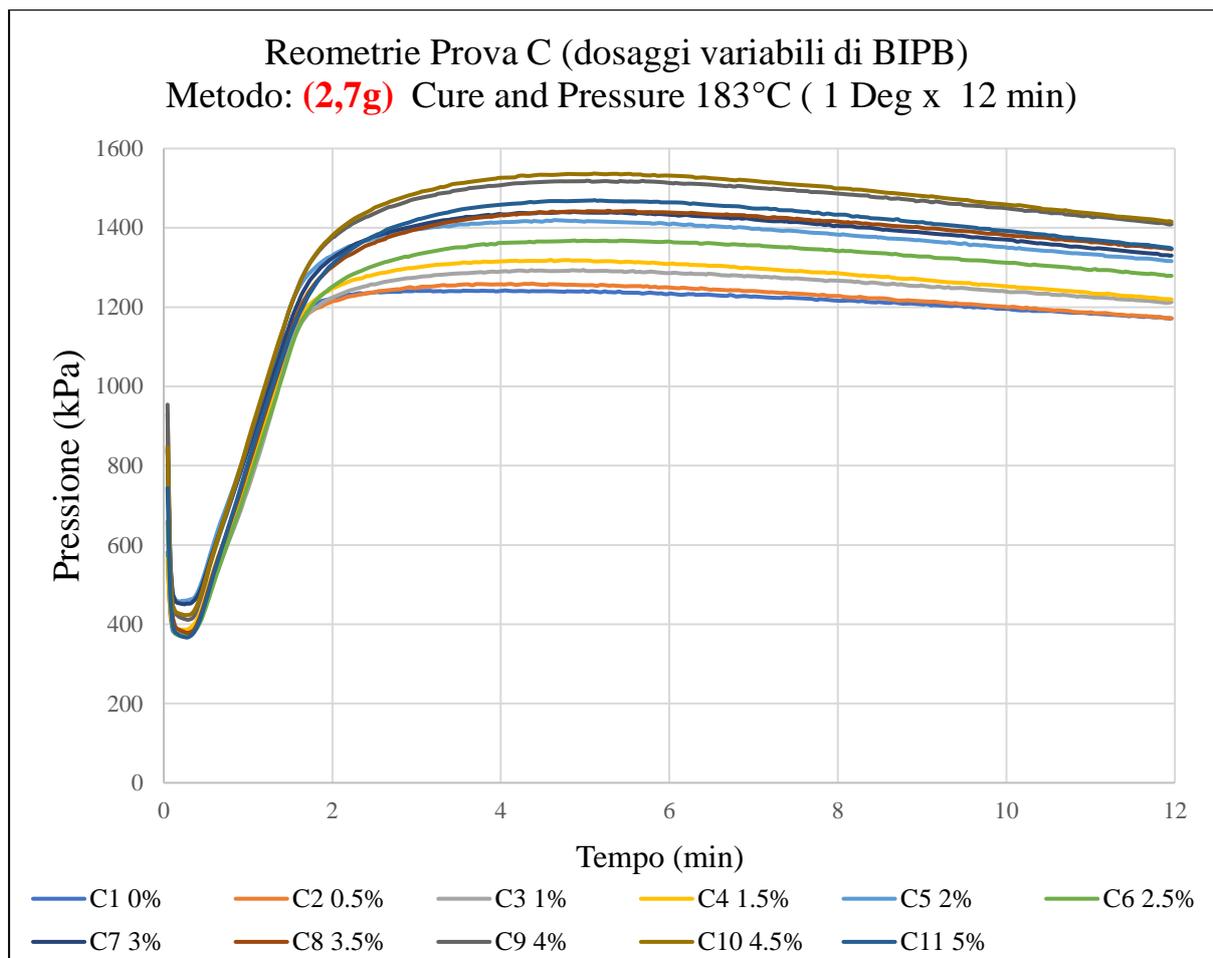


Figura 4.12: Reometrie campioni Prova C, Pressione contro tempo

4.2.4 Reometrie Prova E

I campioni della Prova E, preparati a partire dalla miscela base 3 che contiene una quantità fissa di agente reticolante, sono stati additivati con quantità crescenti di ADCM. I campioni della prova E sono i più rappresentativi delle mescole effettivamente prodotte in azienda, infatti, le mescole prodotte in azienda che presentano la stessa formulazione, hanno in comune una quantità fissa di agente reticolante, mentre si varia la quantità di espandente. Come si può vedere in Figura 4.13, è evidente che avviene la reazione di reticolazione, ma all'aumentare della quantità di agente espandente la coppia diminuisce. Si può ipotizzare che aumentando l'espandente, il campione sia più espanso e più morbido, perciò, lo strumento fa meno "fatica" a mantenere costanti l'angolo e la frequenza di oscillazione.

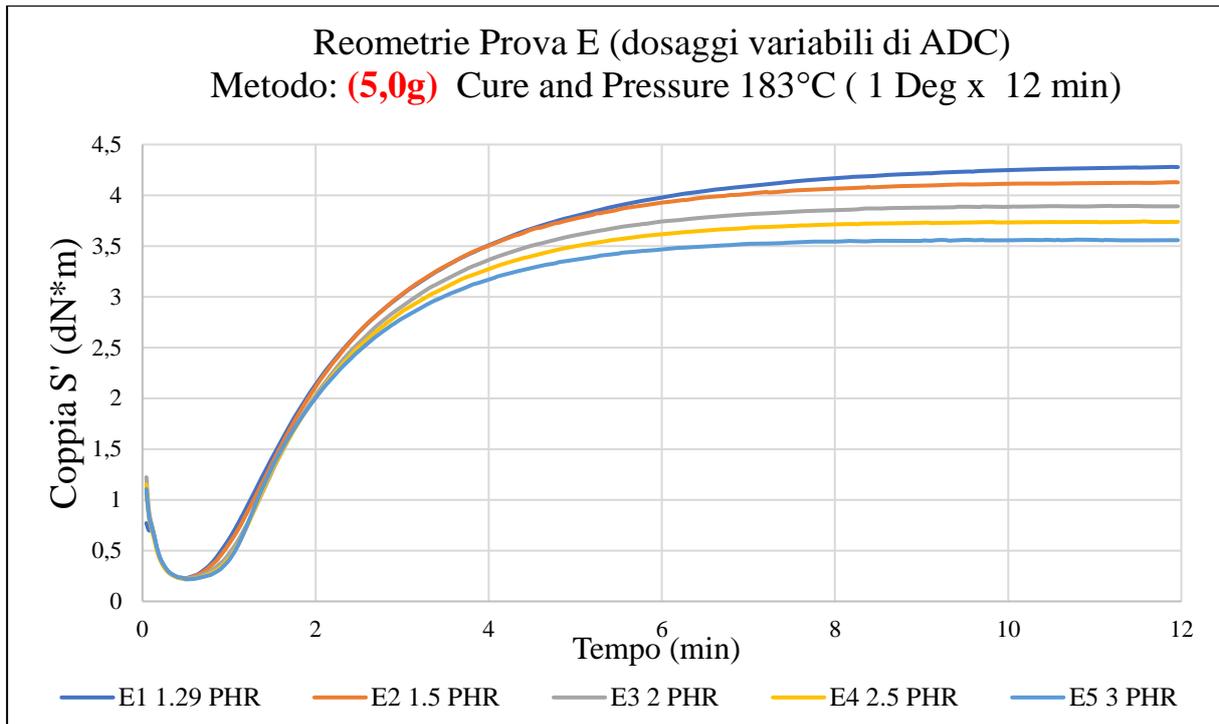


Figura 4.13: Reometrie campioni Prova E, Coppia contro tempo

In Figura 4.14, sono mostrati gli andamenti della pressione sviluppata dai campioni E che risultano proporzionali all'aumento della quantità di ADCM nei campioni.

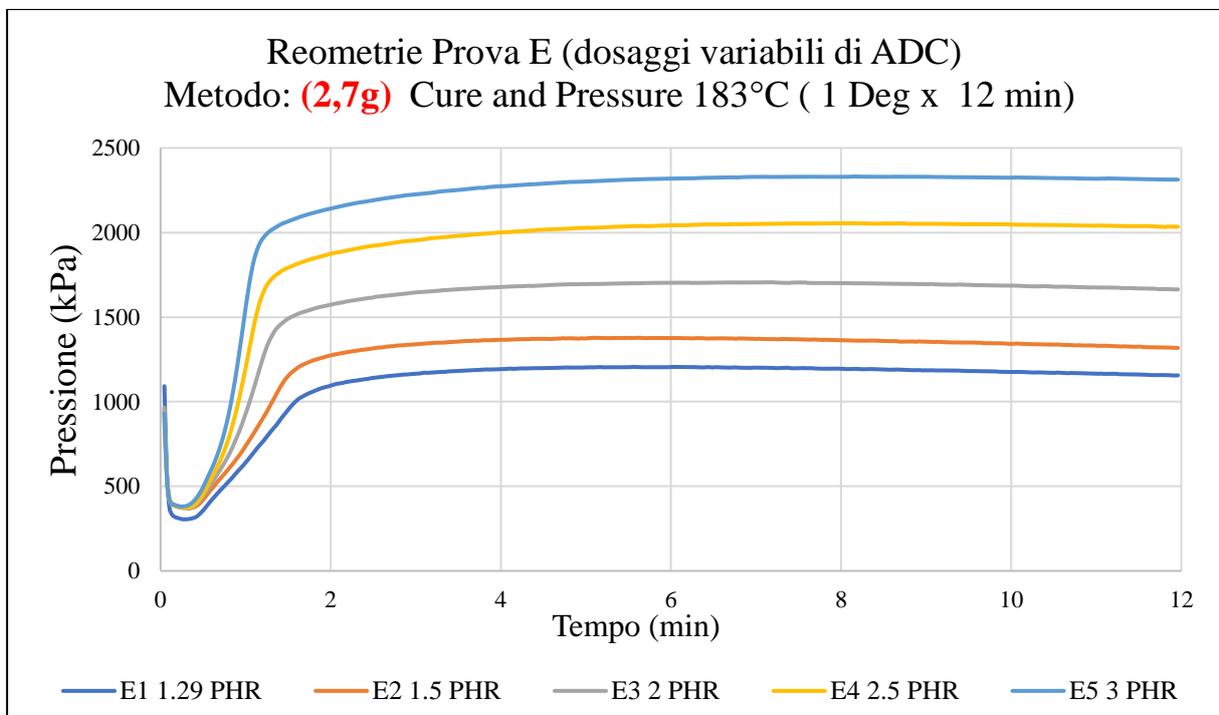


Figura 4.14: Reometrie campioni Prova E, Pressione contro tempo

4.2.5 Reometrie Prova F

Allo stesso modo sono stati sviluppati i campioni della Prova F, preparati a partire dalla miscela base 3, additivati con una quantità crescenti di OBSH. In Figura 4.15 è possibile notare un andamento paragonabile al grafico in Figura 4.13 dei campioni E, con l'aumentare dell'OBSH diminuisce la coppia registrata dal reometro.

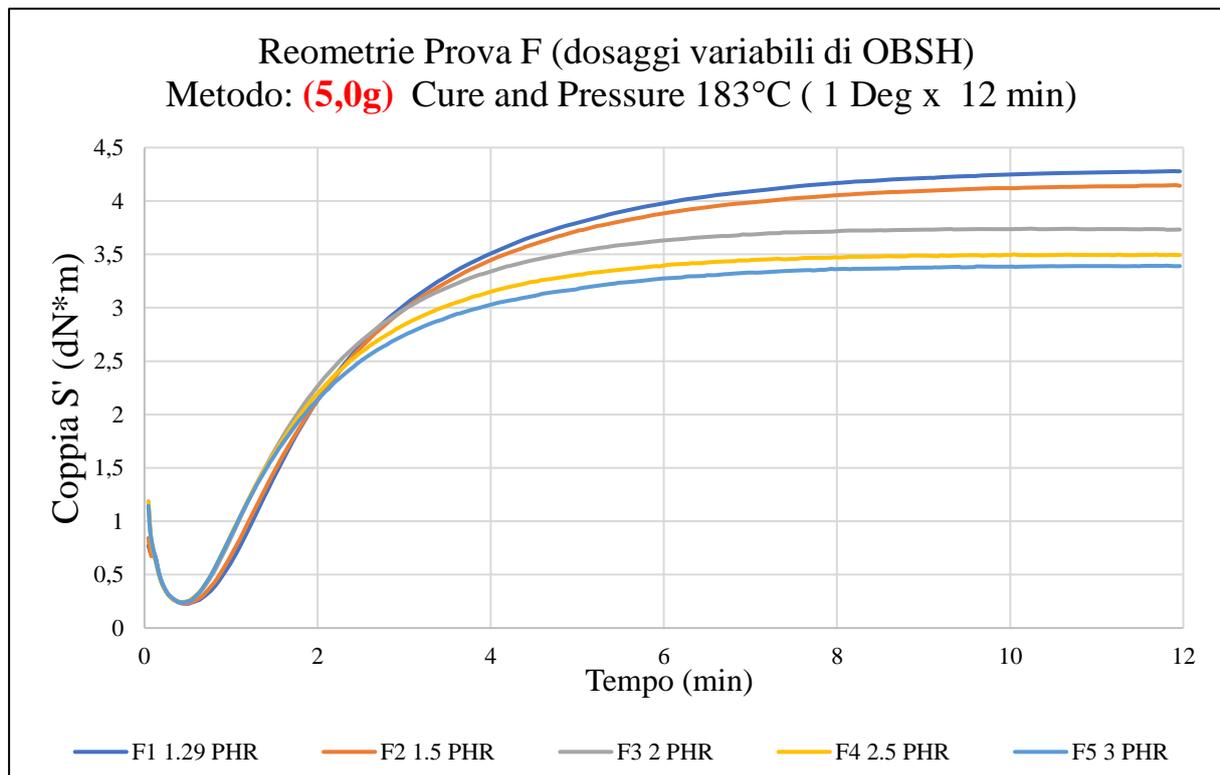


Figura 4.15: Reometrie campioni Prova F, Coppia contro tempo

In Figura 4.16 sono graficati gli andamenti della pressione sviluppata, che risultano proporzionali all'aumento dell'agente espandente. Ma a differenza dei campioni della Prova E additivati con ADCM, quelli della Prova F presentano una pressione sviluppata minore, questo perché l'azodicarbonammide ha una resa in gas di 220 mL/g che risulta maggiore dell'OBSH che ha 125 mL/g. L'OBSH ha una temperatura di decomposizione minore dell'ADCM, infatti, i campioni della Prova F sono caratterizzati dallo sviluppo della pressione ad un tempo minore mostrando un aumento della pressione più lento rispetto ai campioni della Prova E. Questo è confermato dalla Figura 4.17 nella quale sono messi a confronto i campioni E ed F.

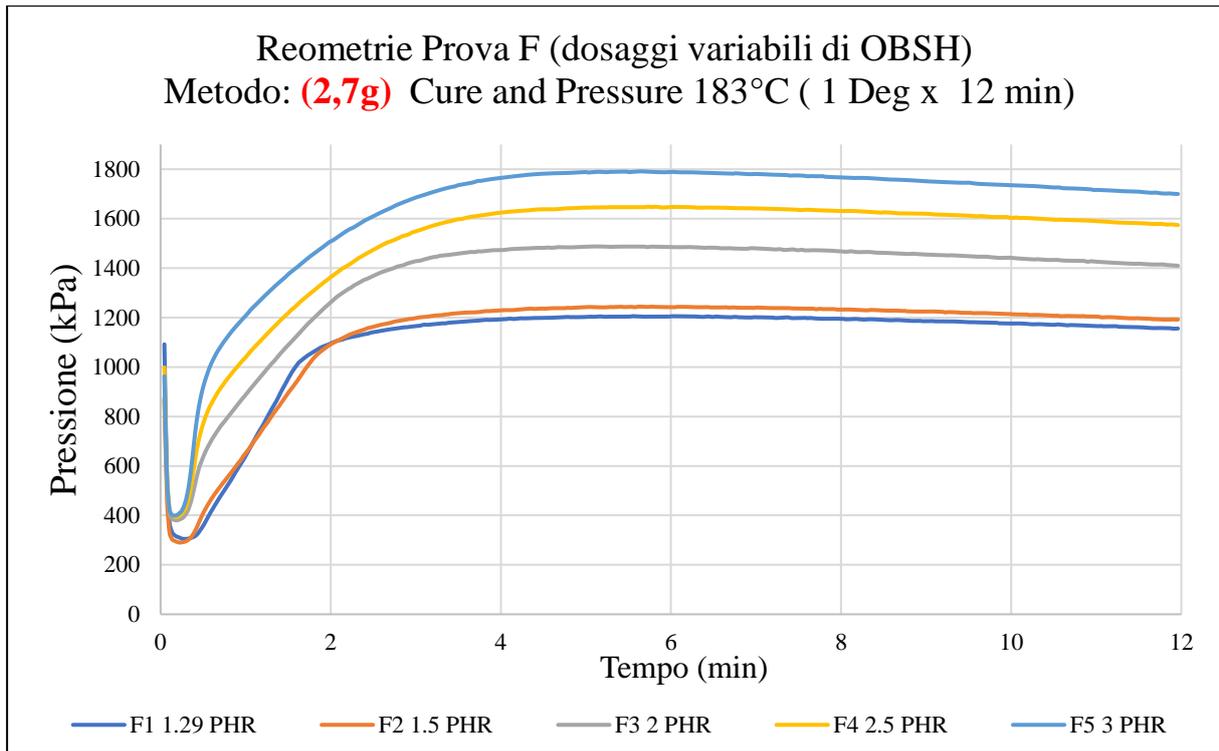


Figura 4.16: Reometrie campioni Prova F, Pressione contro tempo

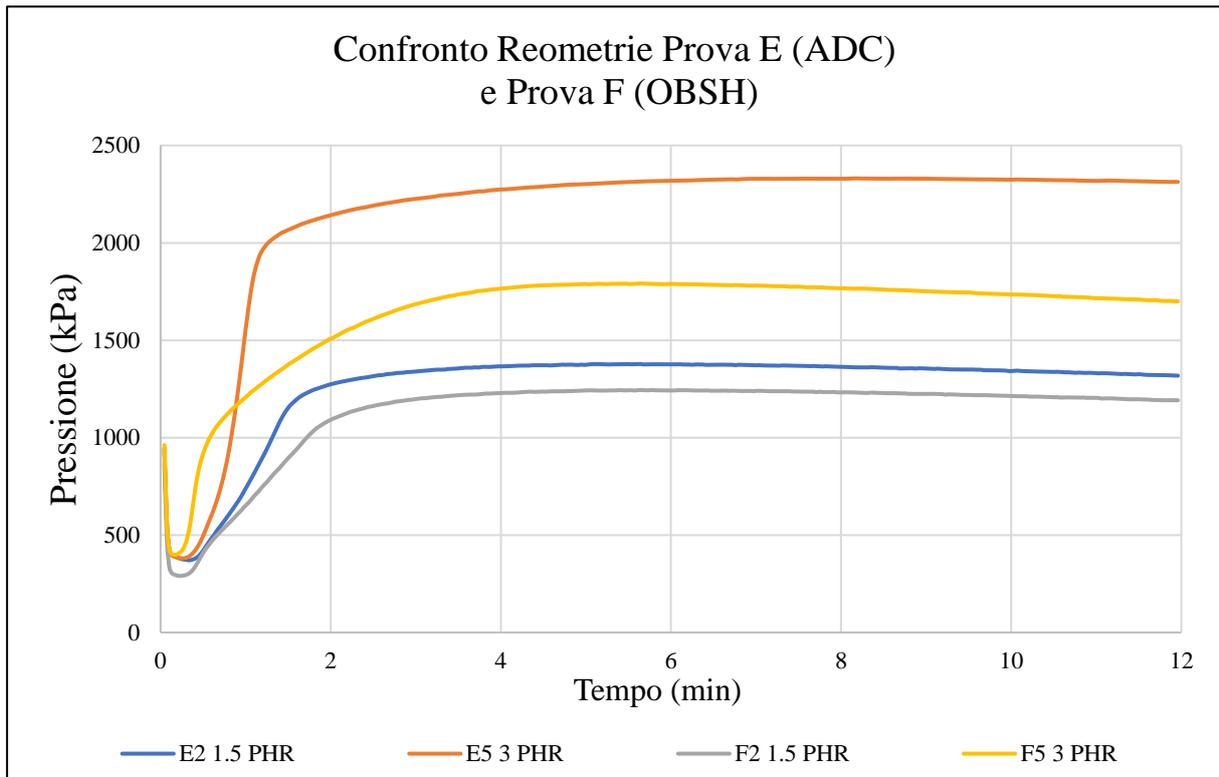


Figura 4.17: Confronto reometrie Prova E e Prova F, Pressione contro tempo

4.3 Analisi Prova D

4.3.1 Reometrie Prova D

I campioni della Prova D sono stati preparati sulla linea di laboratorio e presentano un contenuto crescente di agente reticolante. In Figura 4.19 sono graficate le reometrie di queste mescole che presentano un aumento della coppia correlato con l'aumento della quantità di reticolante, questi andamenti, inoltre, presentano una certa regolarità.

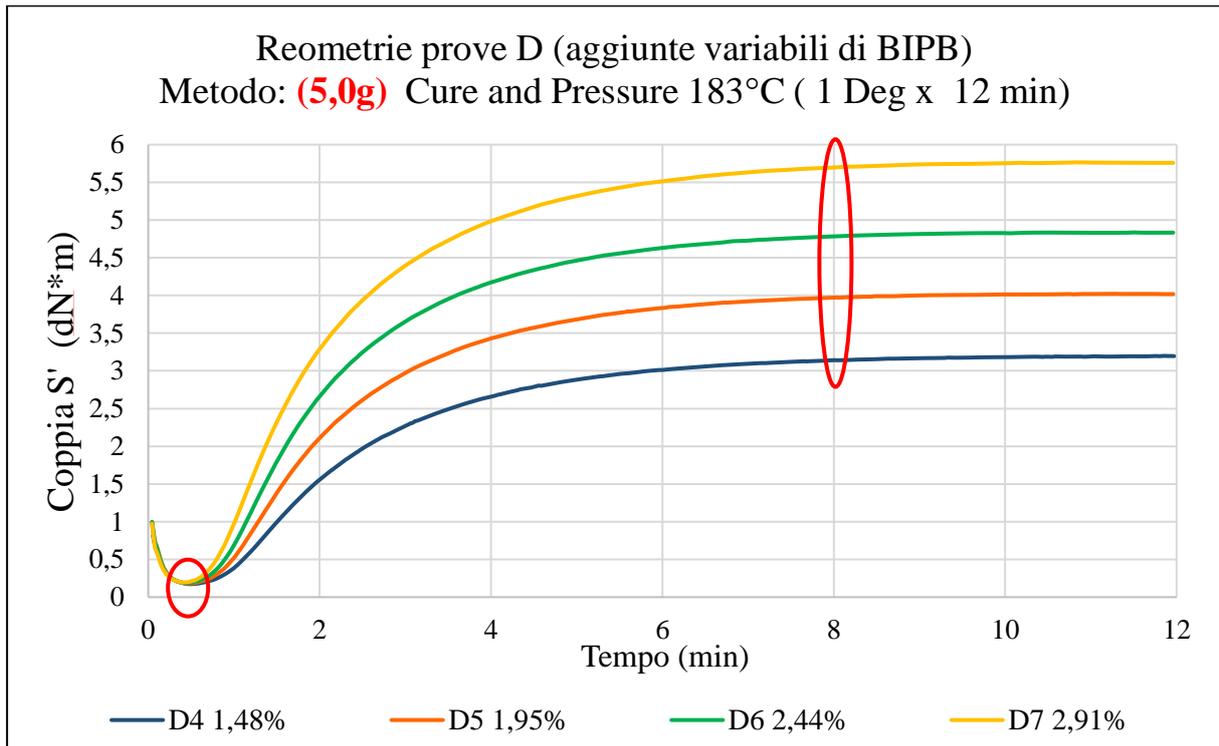


Figura 4.18: Reometrie campioni Prova D, Coppia contro tempo

Essendo le mescole della Prova D stampate è necessario raccogliere i dati importanti (raccolti in Tabella 4.1) che saranno poi correlati con le dimensioni dei provini stampati.

Tabella 4.1: Valori del $\Delta S'$ dei campioni della Prova D

Mescola	D4	D5	D6	D7
S' registrato a 8 minuti	3,15	3,97	4,78	5,70
S' minimo	0,17	0,18	0,18	0,19
$\Delta S'$	2,96	3,79	4,60	5,51

4.3.1 Analisi sui provini stampati della Prova D

Di seguito sono descritti i risultati ottenuti dalle analisi eseguite sui provini stampati. È utile ricordare che per ogni mescola sono state eseguite tre stampate, ma la prima viene sempre scartata, perciò per ogni mescola si hanno quattro provini P1 e quattro provini Levirex. Sono state eseguite le analisi sui provini delle mescole D, per cercare una correlazione del coefficiente di espansione con le analisi reometriche. Tutti i valori delle prove effettuate sui provini e riportate nei grafici seguenti, sono in funzione della differenza della coppia $\Delta S'$ calcolata tra 8 minuti e il valore minimo.

I valori riportati in Tabella 4.2 sono una media delle analisi eseguite sui quattro provini P1 e Levirex per ogni mescola.

Tabella 4.2: Tabella riassuntiva con valori di tutte le analisi eseguite sulle mescole D, la prima parte riporta i risultati dei provini P1, mentre la seconda parte della tabella riporta i risultati dei provini Levirex

Mescola	D4	D5	D6	D7
$\Delta S'$ (dN·m)	2,96	3,79	4,60	5,51
Lunghezza P1 (cm)	30,1	28,9	27,8	26,5
Coefficiente esp P1	1,43	1,38	1,32	1,26
Densità (g/cm ³) P1	0,291	0,351	0,403	0,464
Durezza SHA (SHA) P1	39,5	45,5	50,5	56,5
Ascker C (scala C) P1	55,5	62,0	66,5	70,5
Abrasione (mg) P1	134	110	98,9	94,4
$\Delta S'$ (dN·m)	2,96	3,79	4,60	5,51
Lunghezza Levirex (cm)	24	22,9	21,9	20,6
Coefficiente esp Lev	1,50	1,43	1,37	1,29
Densità (g/cm ³) Lev	0,267	0,312	0,362	0,422
Durezza SHA (SHA) Lev	41,0	46,5	52,0	58,0
Ascker C (scala C) Lev	52,0	59,0	64,0	68,5
Abrasione (mg) Lev	133	111	98,8	94,4

In Figura 4.19 sono riportate le dimensioni dei provini P1 in blu, e Levirex in arancione, è possibile vedere che le dimensioni dei provini diminuiscono dal campione D4 fino a D7 con un

andamento lineare, perché all'aumentare dell'agente reticolante diminuisce l'espansione e la lunghezza del provino.

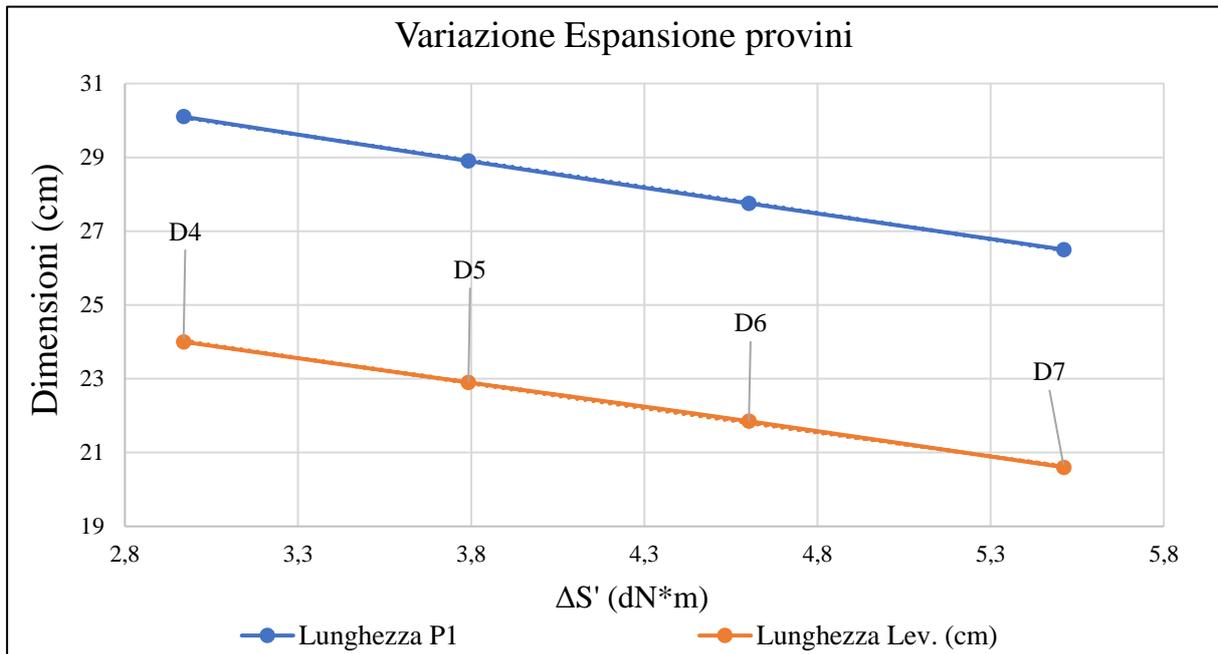


Figura 4.19: *Variazione dimensione provini Prova D*

In Figura 4.20 sono riportati i coefficienti di espansione dei provini in funzione del $\Delta S'$, i coefficienti di espansione come è possibile vedere, variano con un andamento tra di loro lineare. È utile ricordare che i provini Levirex essendo caratterizzati da una forma che facilita lo stampaggio e lo sforno del manufatto, presentano un coefficiente di espansione che sarà sempre maggiore dei provini P1. All'aumentare dell'agente reticolante diminuiscono i coefficienti di espansione dei campioni, ed essendo un valore ottenuto dal rapporto tra dimensione provini stampato su dimensione dell'impronta si ottiene questo andamento.

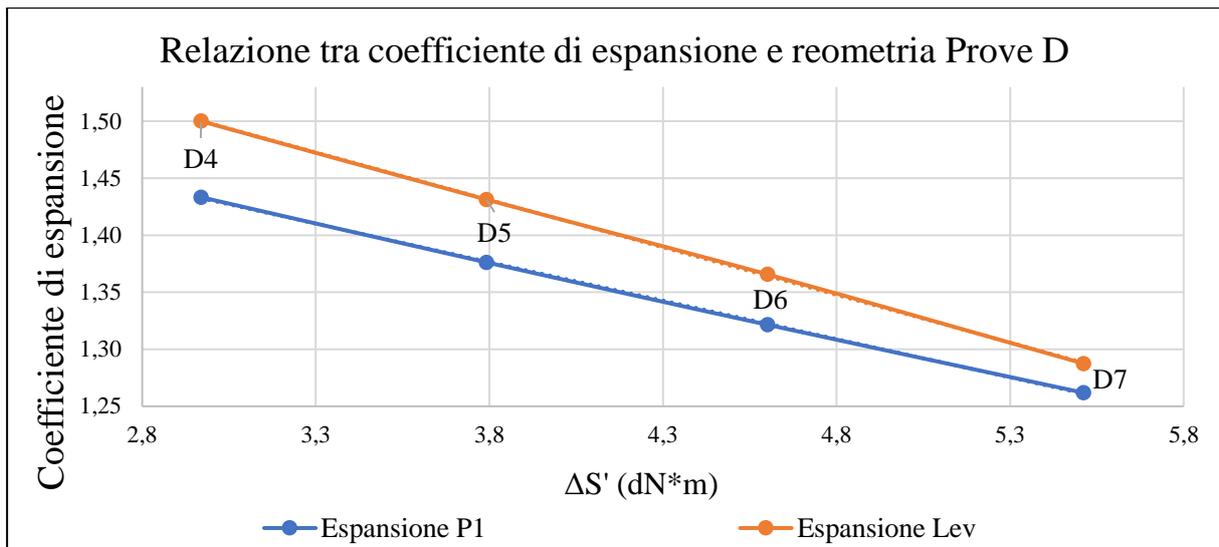


Figura 4.20: Relazione tra coefficiente di espansione e coppia registrata al reometro

In Figura 4.21 sono riportati i valori medi delle densità dei provini per ogni mescola, l'aumento del reticolante è tradotto in aumento della densità, infatti il campione D4 che è la stampa più espansa (contiene meno reticolante) presenta la densità più bassa.

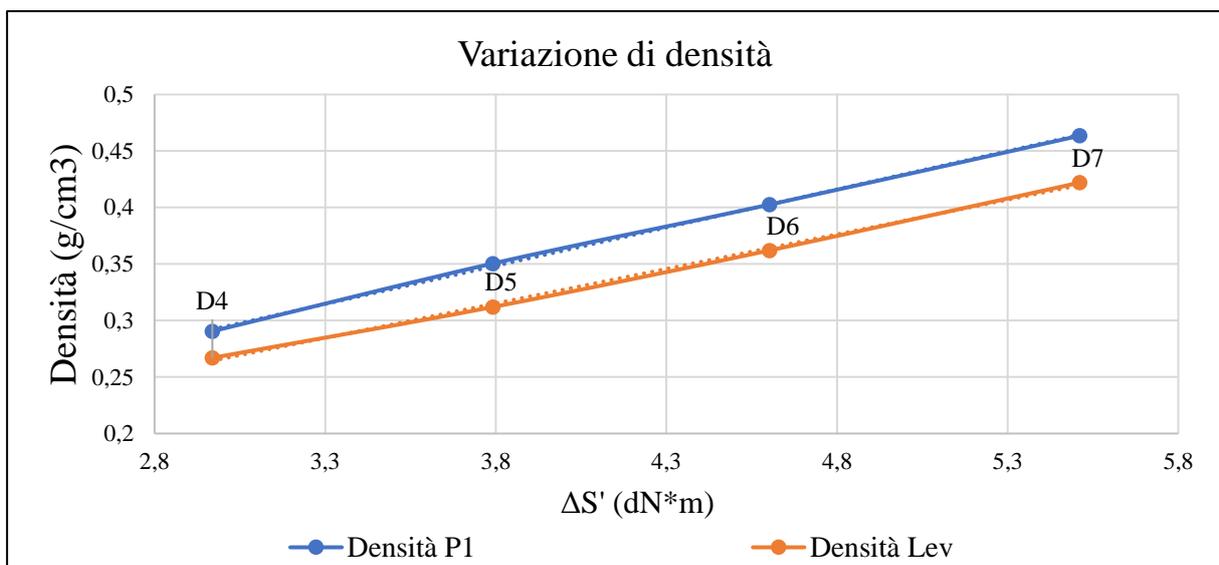


Figura 4.21: Variazione di densità

Nelle Figure 4.22 e 4.23, sono riportati i valori della durezza dei provini, si può notare che all'aumentare dell'agente reticolante ($\Delta S'$ maggiore) aumenta la durezza dei manufatti, questo è dovuto principalmente alla formazione di una maggiore densità di reticolazione.

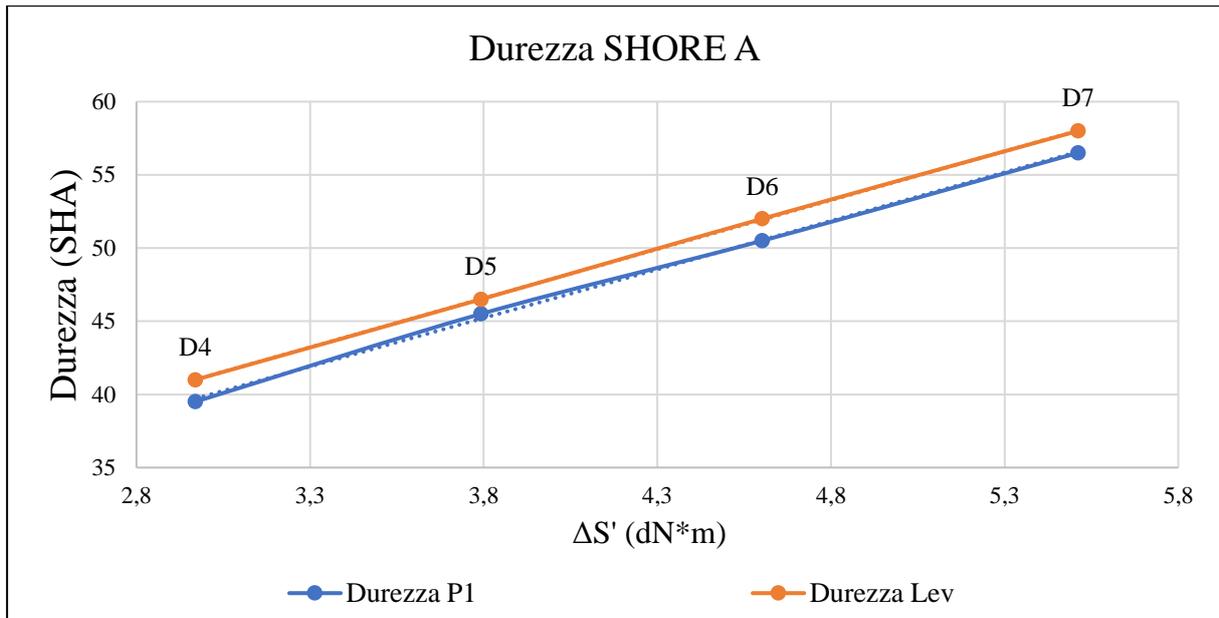


Figura 4.22: Durezza Shore A

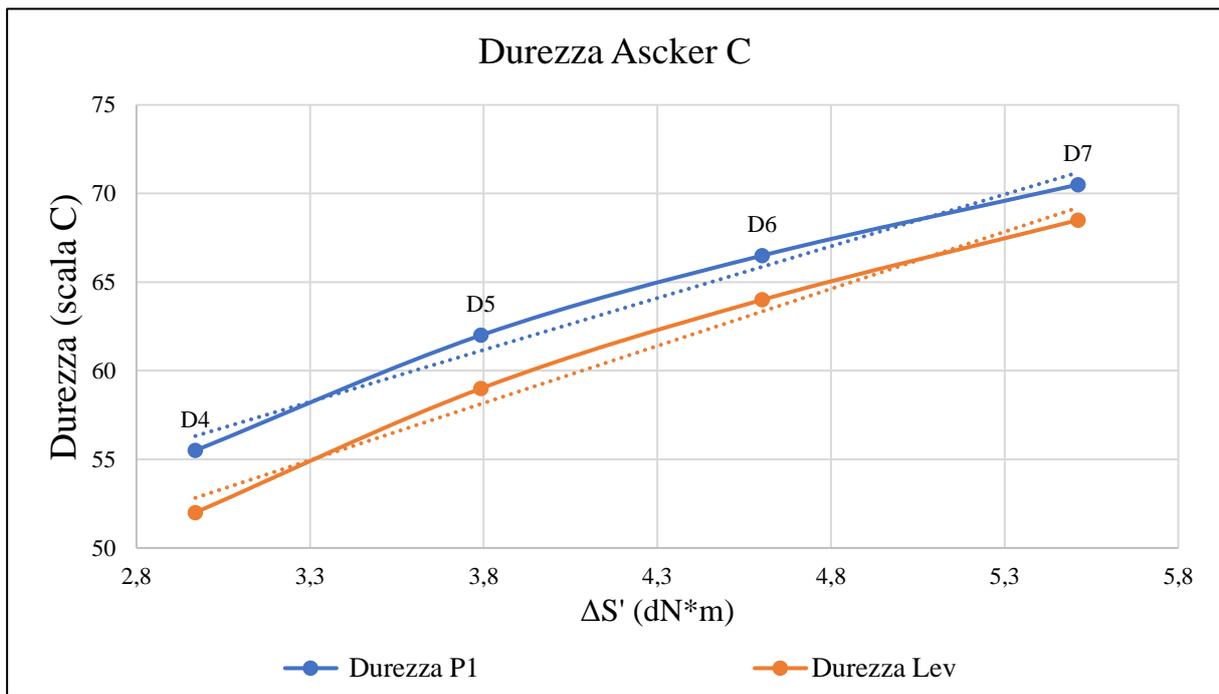


Figura 4.23: Durezza Asker C

In modo analogo la Figura 4.24 mostra la variazione del grado di abrasione delle mescole, infatti, la mescola D4 che contiene meno reticolante è meno rigida e abrade molto, mentre la mescola D7 che contiene molto reticolante è più rigida e subisce una minore abrasione.

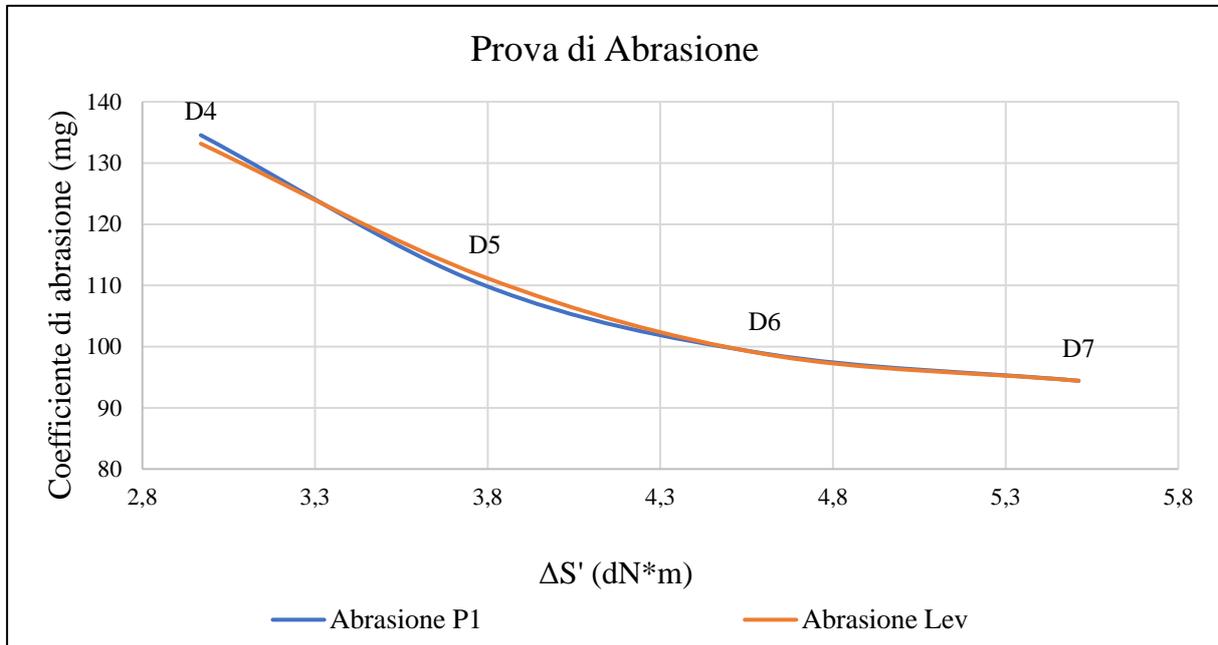


Figura 4.24: *Variazione dell'abrasione*

Da queste analisi si può ipotizzare la presenza di una correlazione tra $\Delta S'$ e coefficiente di espansione, infatti l'andamento dei valori ottenuti dalle prove di analisi è pressoché lineare.

4.4 Analisi Prova G

4.4.1 Analisi reometriche prima Prova G

I campioni della Prova G sono stati preparati sulla linea di laboratorio, presentano un contenuto crescente di agente espandente. Le analisi delle prime quattro mescole sono graficate in Figura 4.25, si nota l'andamento già spiegato in precedenza per il quale all'aumentare dell'espandente diminuisce la coppia registrata. È possibile vedere che l'andamento del campione ES4 sembrerebbe non in linea con gli altri, infatti, dovrebbe avere dei valori di coppia inferiori al campione ES3.

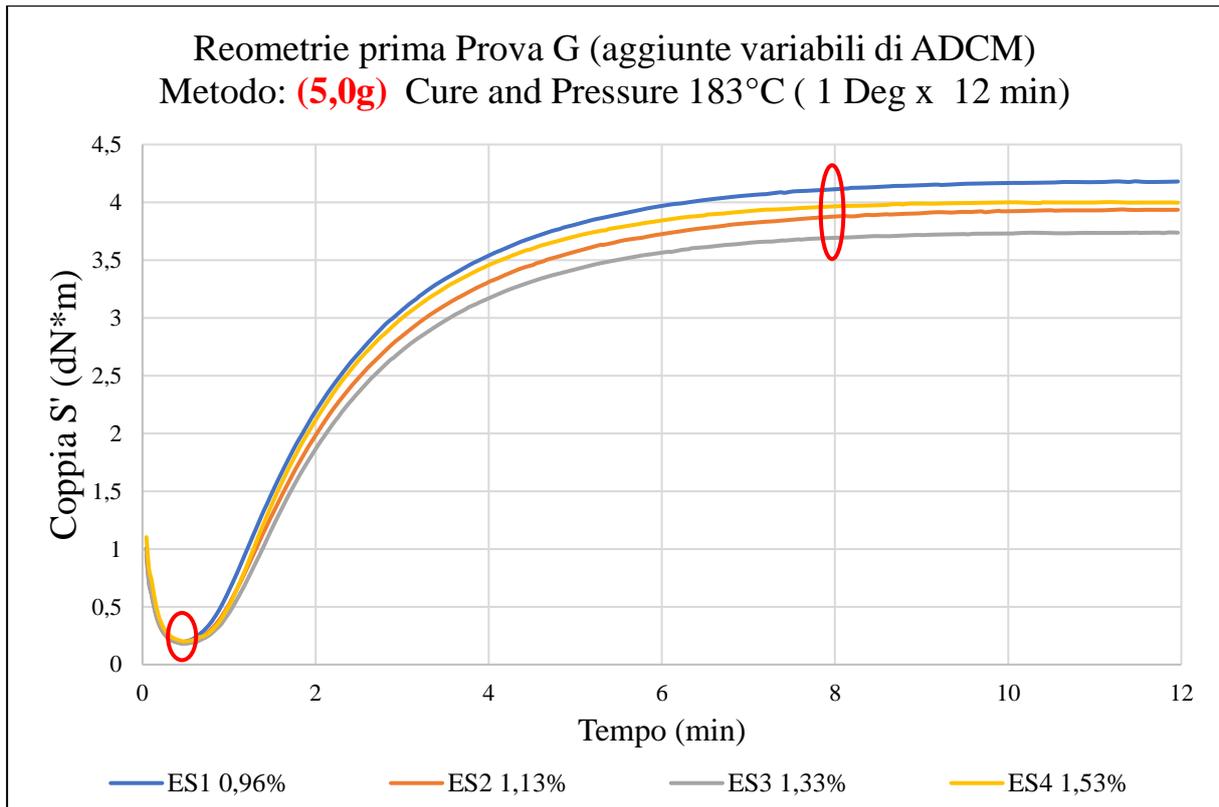


Figura 4.25: Reometrie campioni prima prova G, Coppia contro tempo

Dato che le mescole della prima Prova G sono stampate è necessario raccogliere i valori del $\Delta S'$ (raccolti in Tabella 4.3) che saranno poi correlati con le dimensioni dei provini stampati.

Tabella 4.3: Valori del $\Delta S'$ dei campioni della prima Prova G

Mescola	ES1	ES2	ES3	ES4
S' registrato a 8 minuti	4,12	3,88	3,69	3,96
S' minimo	0,20	0,18	0,18	0,20
$\Delta S'$	3,92	3,70	3,51	3,76

Dato che l'andamento della mescola ES4 sembrerebbe non in linea con gli altri, sono state riprodotte analizzate al reometro altre quattro mescole, in modo da analizzare l'andamento e raccogliere i dati utili per la correlazione con i coefficienti di espansione dei provini.

4.4.2 Analisi reometriche seconda Prova G

In Figura 4.26 sono graficate le reometrie delle quattro mescole della seconda Prova G, questa volta l'andamento della coppia è paragonabile con l'aumento dell'agente espandente.

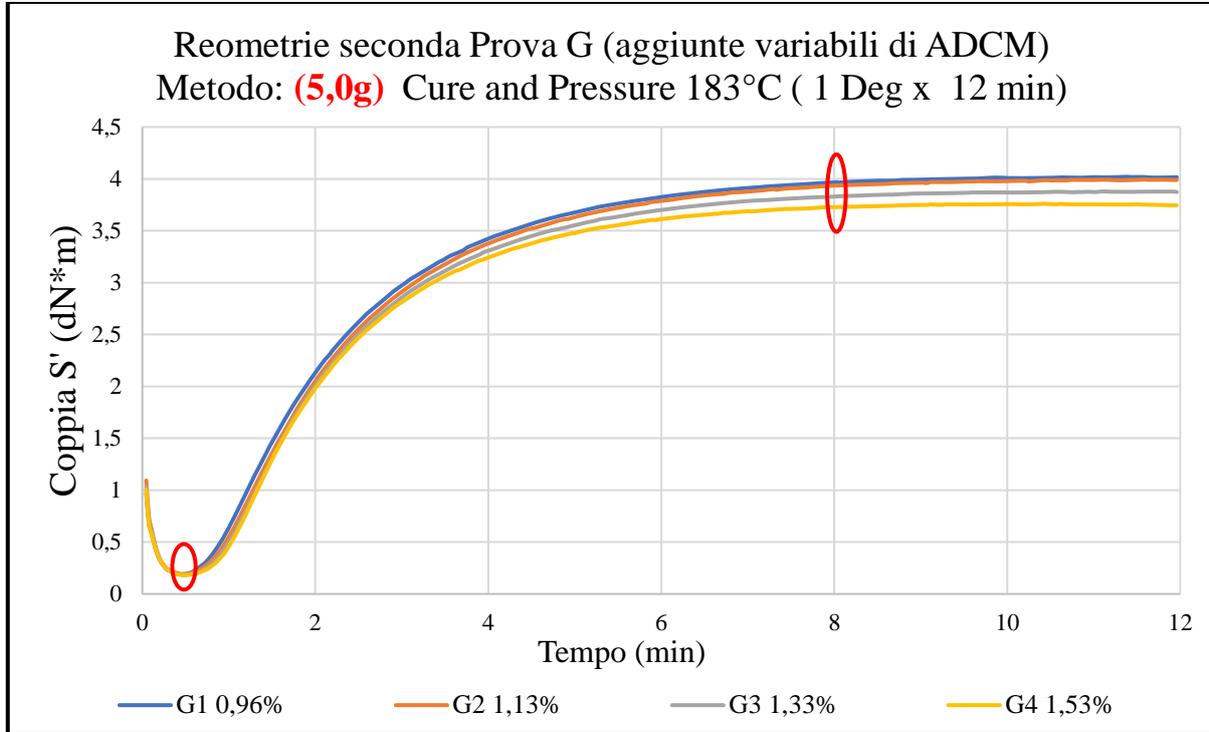


Figura 4.26: Reometrie campioni seconda Prova G, Coppia contro tempo

Dato che le mescole della seconda Prova G sono stampate è necessario raccogliere i valori del $\Delta S'$ (raccolti in Tabella 4.4) che saranno poi correlati con le dimensioni dei provini stampati.

Tabella 4.4: Valori del $\Delta S'$ dei campioni della seconda Prova G

Mescola	G1	G2	G3	G4
S' registrato a 8 minuti	3,97	3,94	3,84	3,73
S' minimo	0,19	0,19	0,18	0,18
$\Delta S'$	3,78	3,75	3,65	3,55

Mentre in Figura 4.27 sono graficati gli andamenti della pressione sviluppata dai campioni G, dove è possibile confermare l'aumento della pressione sviluppata con l'aumento del contenuto di agente espandente.

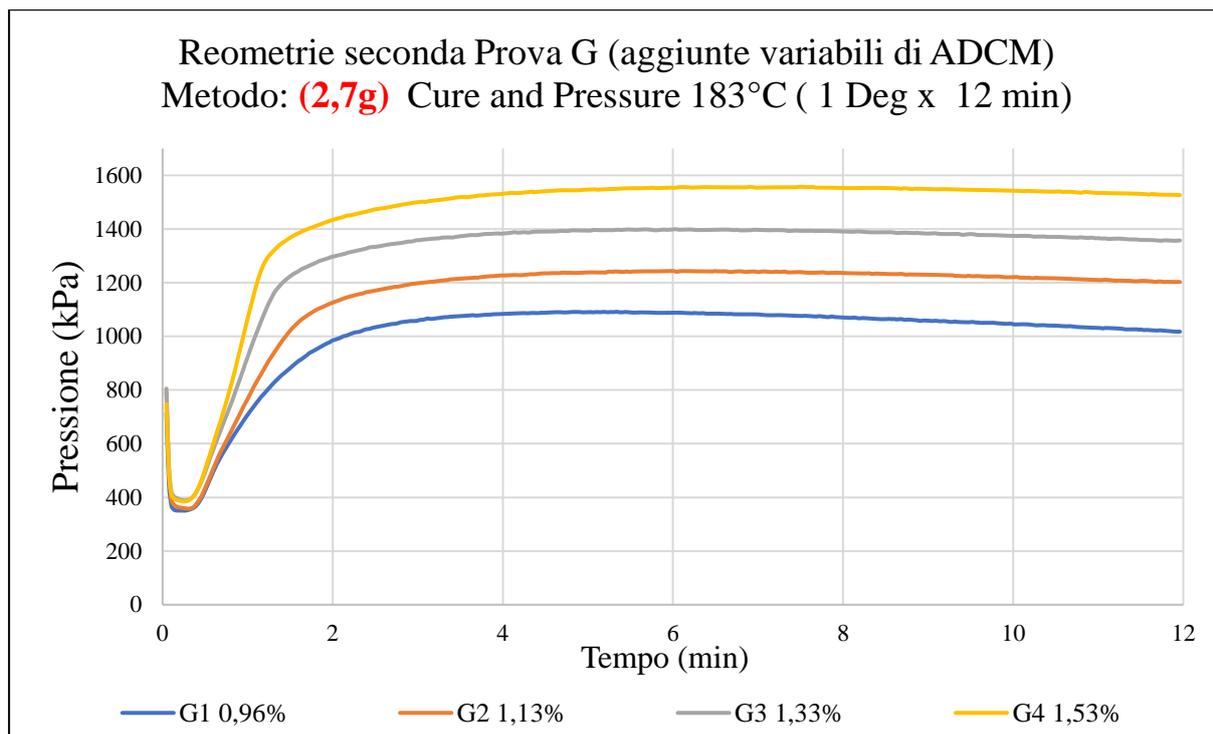


Figura 4.27: Reometrie campioni seconda Prova G, Pressione contro tempo

4.4.3 Analisi sui provini stampati della seconda Prova G

Di seguito sono descritti i risultati ottenuti dalle analisi eseguite sui provini stampati. È utile ricordare che per ogni miscela sono state eseguite tre stampe, ma la prima viene sempre scartata, perciò per ogni miscela si hanno quattro provini P1 e quattro provini Levirex. Sono state eseguite le analisi sui provini delle mescole G, per cercare una correlazione dei coefficienti di espansione con le analisi reometriche. Dove le Prove G permettono di correlare l'andamento dei risultati variando la quantità di agente espandente. Lo studio si è focalizzato principalmente sulle prove G con espandente variabile, perché è la situazione più reale applicata nell'azienda dove è stato svolto il tirocinio, nella quale le mescole prodotte presentano solitamente quantità di reticolante fisso e quantità variabili di espandente. Tutti i valori delle prove effettuate sui provini e riportate nei grafici seguenti, sono in funzione della differenza della coppia $\Delta S'$ calcolata tra 8 minuti e il valore minimo.

I valori riportati in Tabella 4.5 sono una media delle analisi eseguite sui quattro provini P1 e Levirex per ogni miscela.

Tabella 4.5: Tabella riassuntiva con valori di tutte le analisi eseguite sulle mescole della seconda prova G, la prima parte riporta i risultati dei provini P1, mentre la seconda parte della tabella riporta i risultati dei provini Levirex

Mescola	G1	G2	G3	G4
$\Delta S'$ (dN·m)	3,78	3,75	3,65	3,55
Lunghezza P1 (cm)	26,3	27,5	28,9	30,3
Coefficiente esp P1	1,25	1,31	1,38	1,44
Densità (g/cm ³) P1	0,468	0,412	0,351	0,302
Durezza SHA (SHA) P1	54,0	50,0	45,5	41,0
Ascker C (scala C) P1	70,0	65,5	60,0	56,0
Abrasione (mg) P1	75,5	95,6	111	128
$\Delta S'$ (dN·m)	3,78	3,75	3,65	3,55
Lunghezza Lev. (cm)	20,9	21,9	23,1	24,0
Coefficiente esp Lev	1,30	1,37	1,44	1,50
Densità (g/cm ³) Lev	0,42	0,363	0,314	0,275
Durezza SHA (SHA) Lev	55,0	50,5	45,5	41,0
Ascker C (scala C) Lev	70,0	65,0	60,0	55,5
Abrasione (mg) Lev	86,6	114	125	146

In Figura 4.28 sono riportati i coefficienti di espansione delle mescole della seconda prova G in funzione della coppia, è possibile vedere che all'aumentare dell'espandente (dove G4 è la mescola con più espandente) aumentano i coefficienti di espansione, le mescole G4, G3 e G2 presentano una linearità mentre il campione G1 sembrerebbe leggermente fuori rispetto alle altre prove.

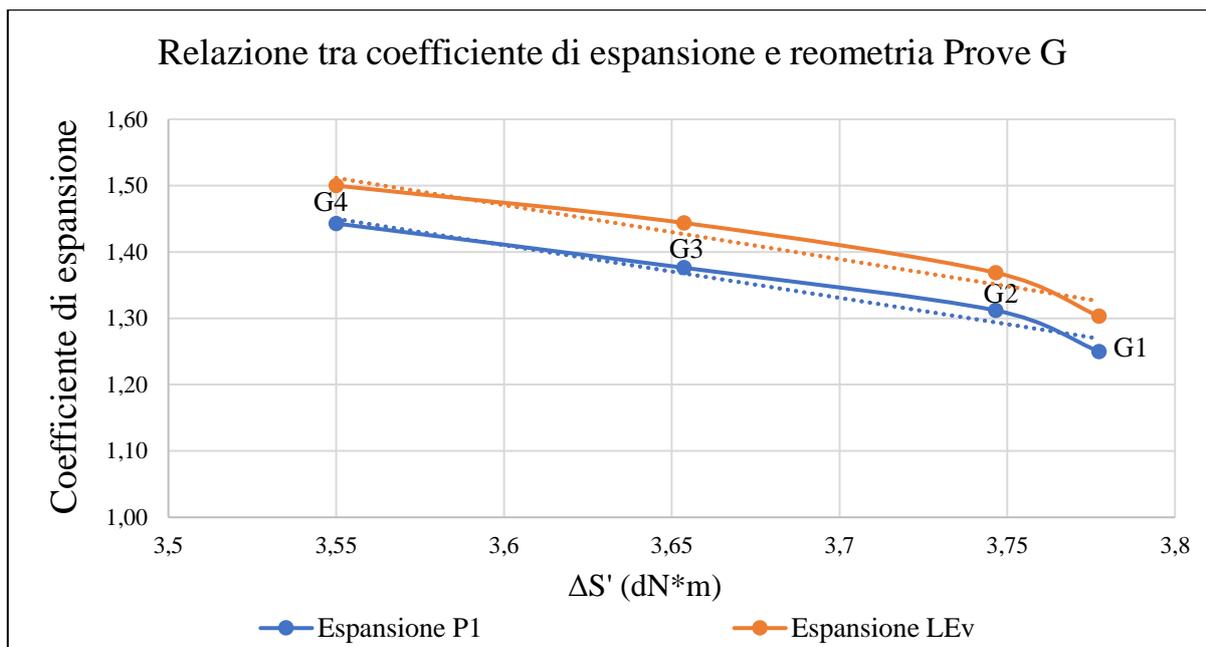


Figura 4.28: Relazione tra coefficiente di espansione e coppia registrata al reometro

In Figura 4.29 sono riportati i valori della densità media misurata dai provini stampati, l'andamento della densità, in funzione dell'aumento dell'espandente, diminuisce. Infatti, maggiore è l'espansione del manufatto, maggiore è la leggerezza del pezzo per cm^3 .

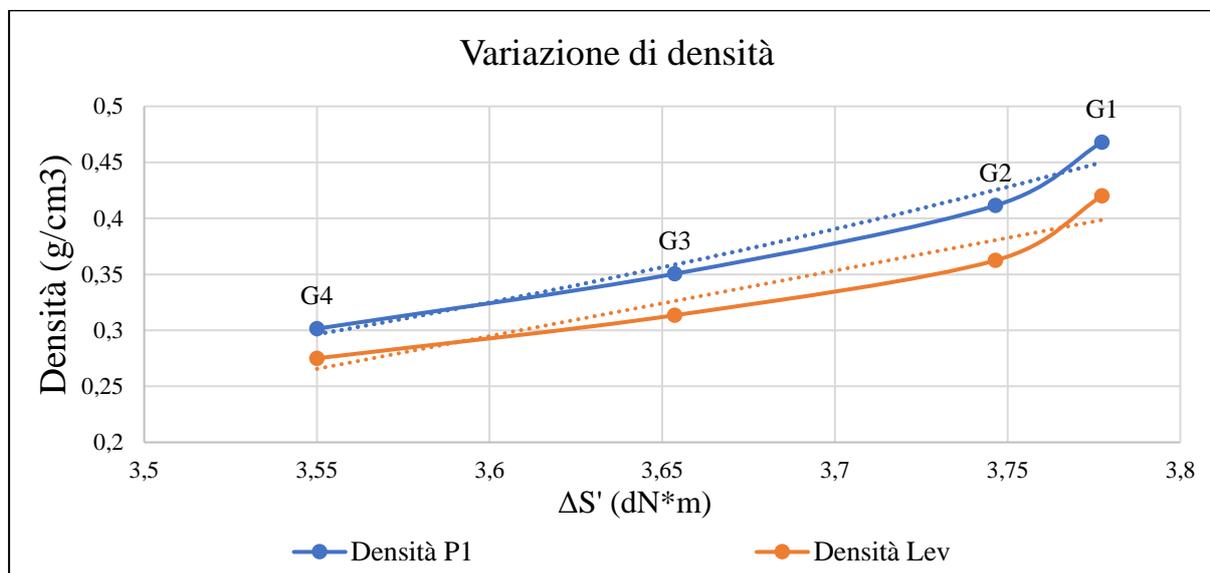


Figura 4.29: Variazione di densità

Nelle Figure 4.30 e 4.31, sono riportati i dati ricavati dalle prove di durezza, dove è possibile vedere che aumentando l'agente espandente diminuisce la durezza del manufatto, aumenta perciò è come se il manufatto diventasse più morbido.

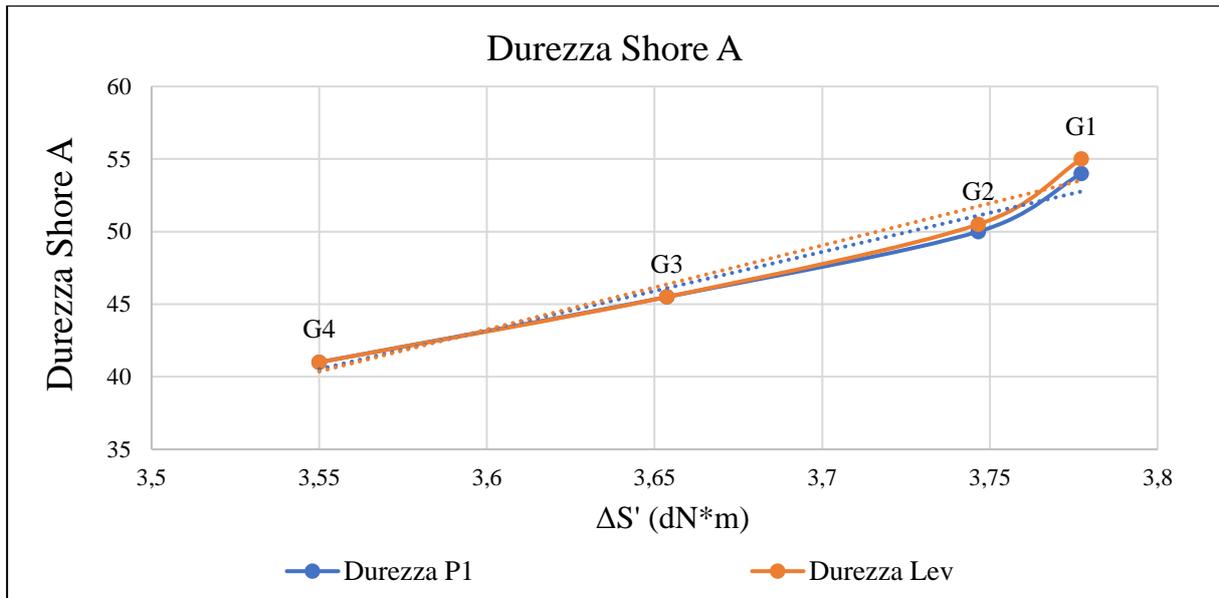


Figura 4.30: Prova di durezza SHORE A

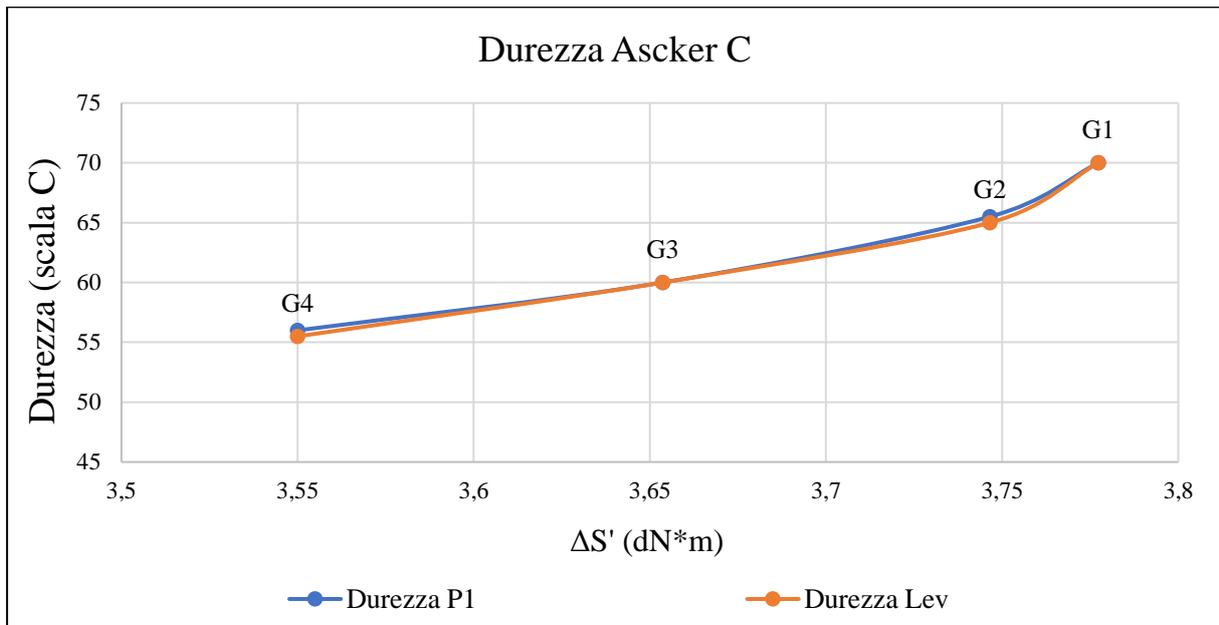


Figura 4.31: Prova di durezza Ascker C

La Figura 4.32 mostra la variazione del grado di abrasione delle mescole, dove la mescola G4 che contiene più espandente è più morbida e abrade molto, mentre la mescola G1 che contiene meno espandente è meno morbida e abrade meno.

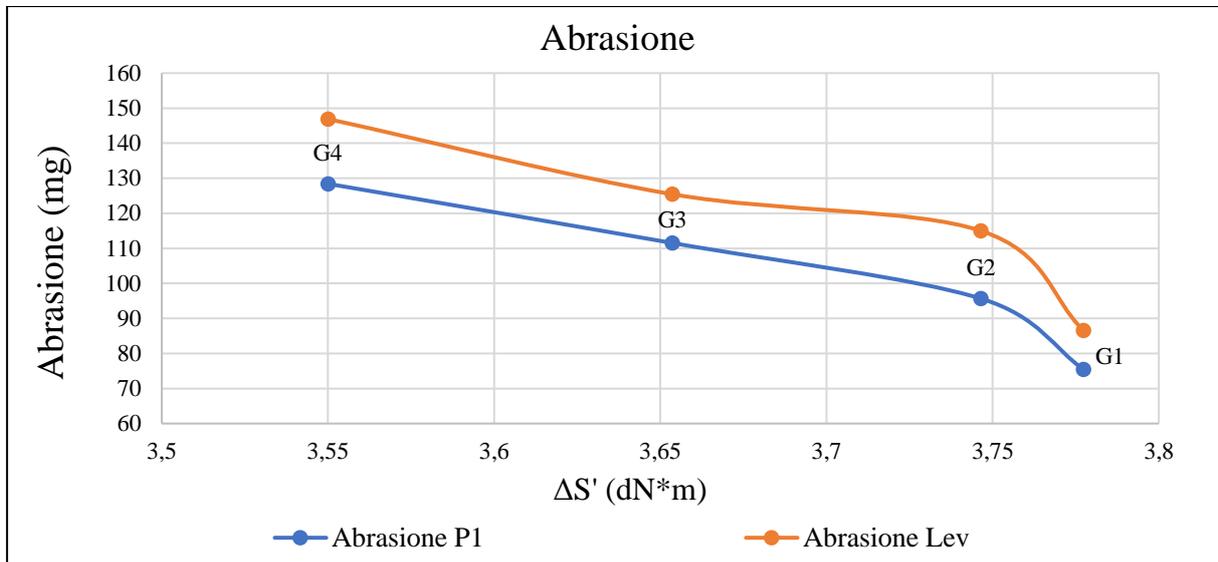


Figura 4.32: Prova di abrasione

Da queste analisi è possibile ipotizzare la presenza di una correlazione tra i coefficienti di espansione delle mescole con il $\Delta S'$.

4.5 Controlli di ripetibilità e riproducibilità

4.5.1 Ripetibilità delle analisi reometriche

Per verificare la robustezza e la stabilità del metodo usato per l'analisi reometrica, è stata effettuata una prova di ripetibilità delle analisi. Sono state preparate due mescole, una usata per eseguire la valutazione della ripetibilità nella misurazione della coppia, mentre un'altra mescola per misurare l'andamento della pressione sviluppata. In Figura 4.33 sono mostrate le analisi della mescola usata per la misurazione della coppia, mentre in Figura 4.34 sono riportate le analisi della mescola usata per la misurazione della pressione.

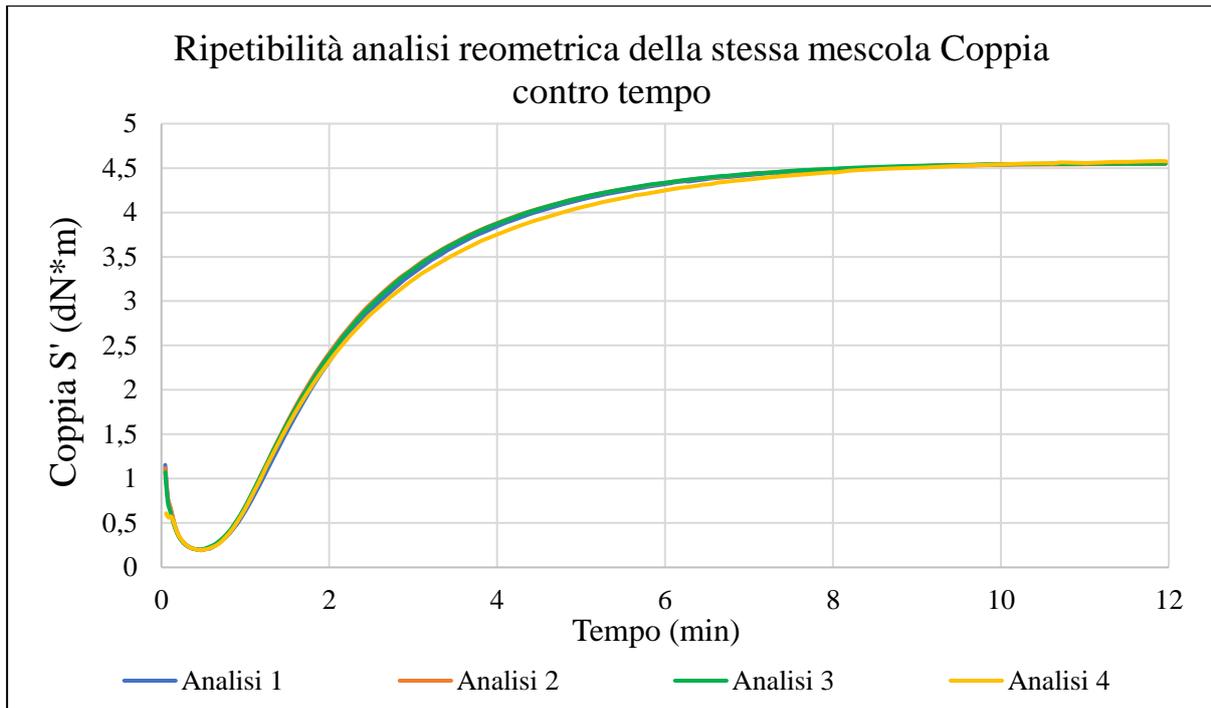


Figura 4.33: Analisi reometrica per controllo ripetibilità Coppia contro tempo

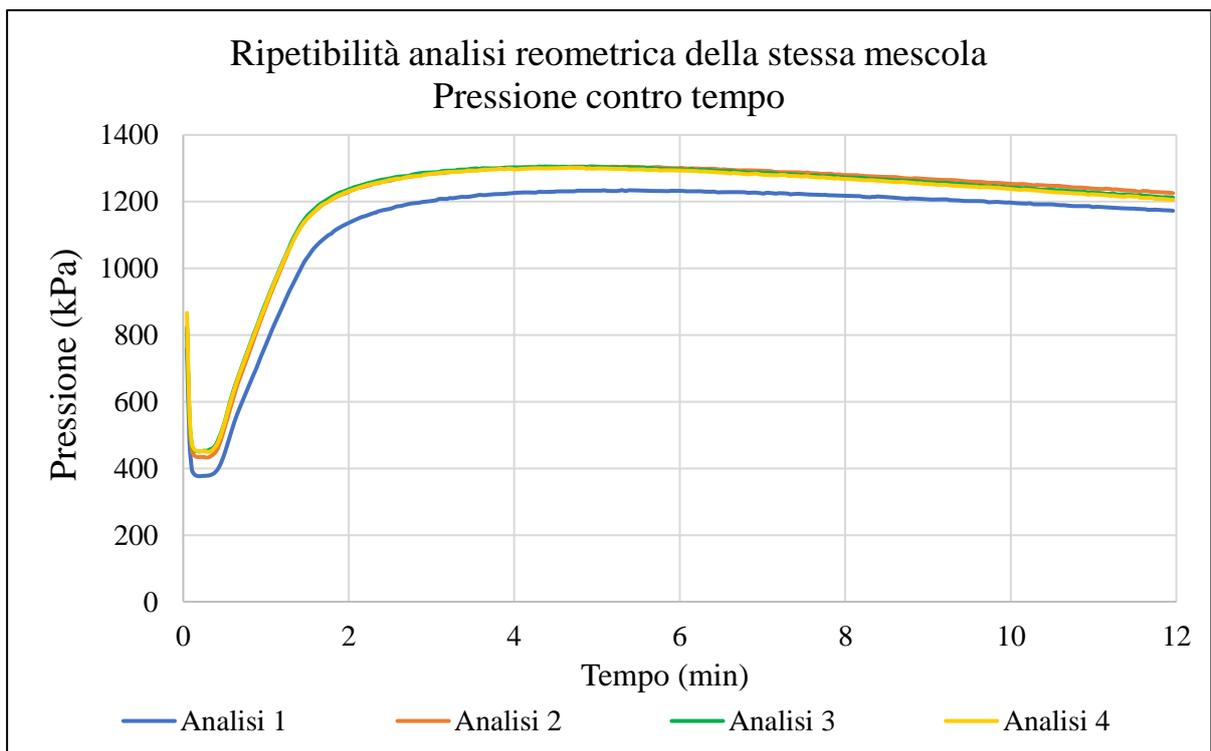


Figura 4.34: Analisi reometrica per controllo ripetibilità Pressione contro tempo

Questi grafici permettono di confermare la ripetibilità delle analisi reometriche e del metodo usato, perciò si può affermare che gli errori legati alle mescole, non dipendono dall'analisi reometrica.

4.5.2 Riproducibilità preparazione delle mescole e stampaggio provini

Oltre, alla ripetibilità delle analisi reometriche, è stato deciso di effettuare un controllo per analizzare la ripetibilità e la riproducibilità delle operazioni di preparazione delle mescole e di stampaggio dei provini. È stata preparata una mescola al giorno per 5 giorni lavorativi, mantenendo costante l'operatore, la composizione della mescola, la posizione nella linea di produzione e l'orario di produzione. In questo modo si vuole verificare la riproducibilità delle mescole. In Tabella 4.6 sono elencate le 5 prove con la data di produzione:

Tabella 4.6: Elenco prove ripetute

Ripetizione mescola	Data Preparazione
R1	26/08
R2	27/08
R3	28/08
R4	31/08
R5	01/09

Ogni mescola è stata analizzata al reometro e stampata dallo stesso operatore.

In Figura 4.35 e 4.36 sono mostrate le analisi reometriche delle mescole ripetute:

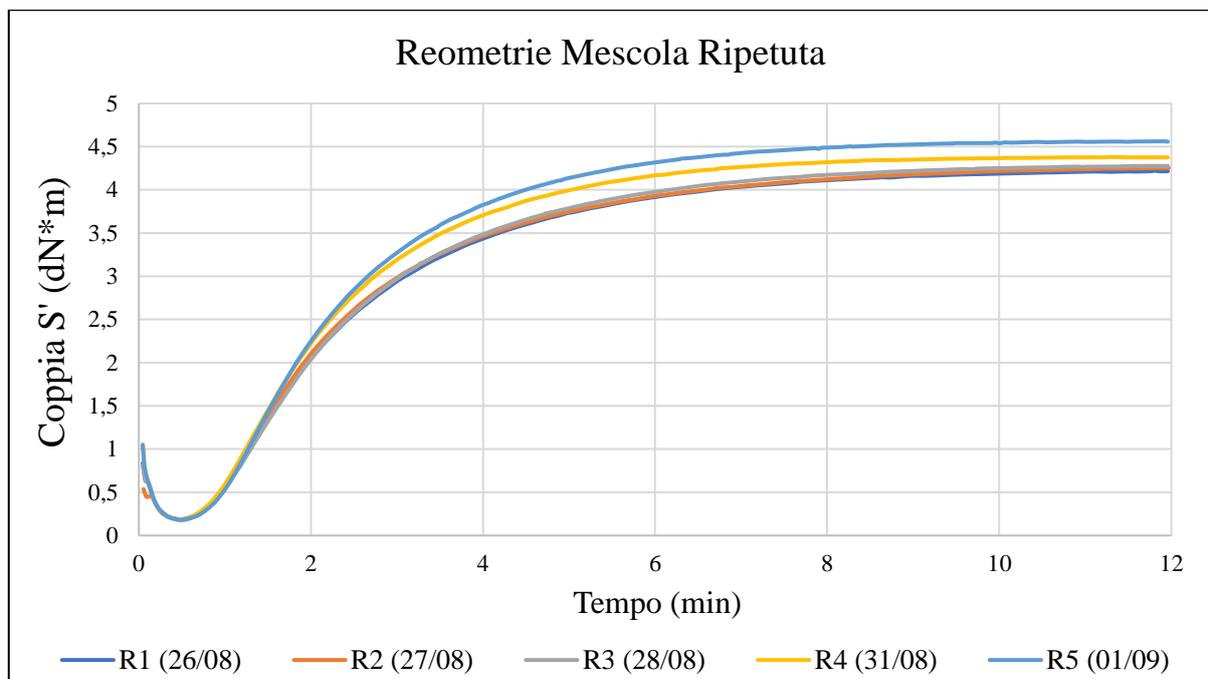


Figura 4.35: Reometria coppia contro tempo della mescola ripetuta

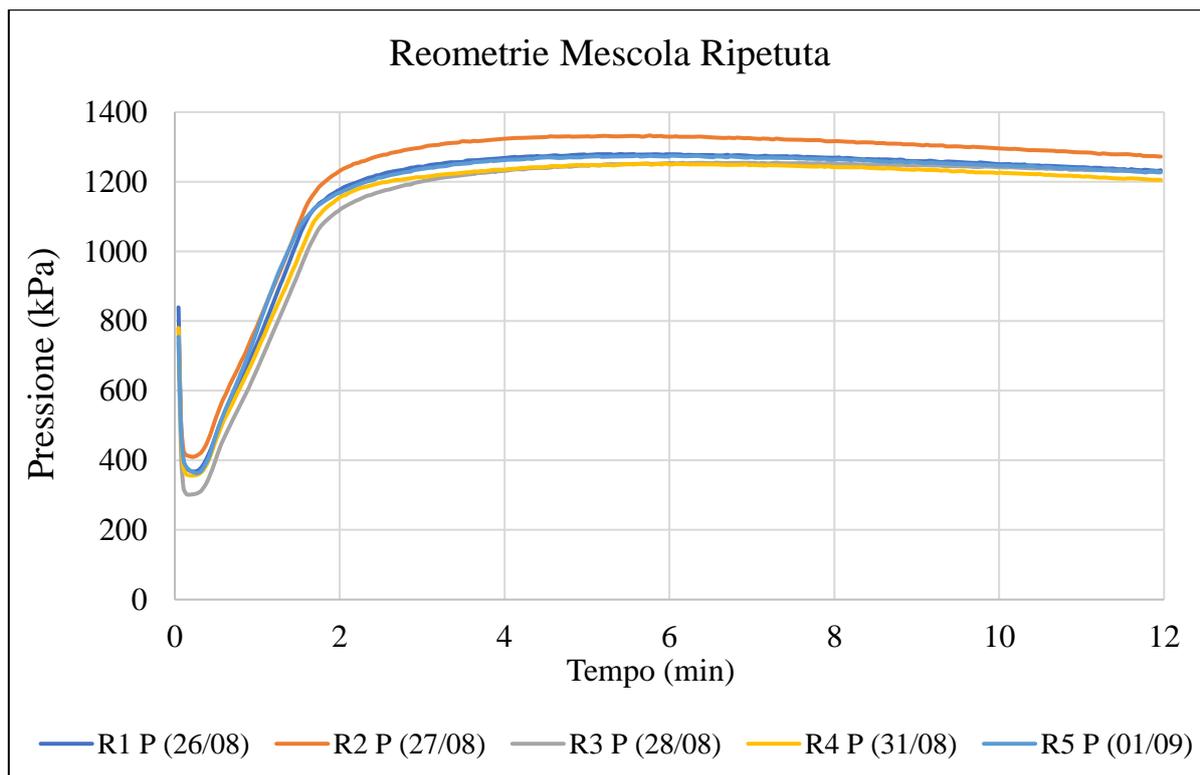


Figura 4.36: Reometria pressione contro tempo della mescola ripetuta

L'andamento della coppia mostra degli andamenti diversi nelle mescole R4 e R5, mentre le curve di pressione risultano praticamente simili tra di loro.

In Tabella 4.7 sono riportati i valori dimensionali reali ottenuti dai provini stampati:

Tabella 4.7: Confronto dimensioni previste e reali

	P1	Levirex
Mescola	Dimensioni (cm)	Dimensioni (cm)
R1	28,5	22,7
R2	28,6	22,7
R3	28,5	22,5
R4	28,1	22,3
R5	27,9	22,0

Dal confronto delle dimensioni si può dire che, la mescola R5 non è in linea con le altre ripetizioni, dato che non mostra il coefficiente di espansione atteso in base alle conoscenze dell'azienda.

I dati riportati in tabella provano la presenza di fattori che influenzano la produzione delle mescole, infatti, si può dire che le mescole, tra loro, non sono riproducibili, confermando la presenza di discrepanze nei coefficienti di espansione di alcune mescole della prova G.

La variabilità delle mescole si pensa sia dovuta a diversi fattori: operatività (errore umano) e lotti delle materie prime usate. La variabile errore umano può essere correlata ad un possibile errore nel peso delle materie prime usate per la preparazione della mescola. Per quanto riguarda i lotti di materie prime usate, si considerano due variabili, la granulometria dell'agente espandente usato e la fluidità dell'EVA.

Per la variabile dovuta alla granulometria dell'espandente, minore è la grandezza delle particelle dell'agente espandente usato maggiore è la sua efficienza nell'espansione. Il problema principale è che la ditta produttrice dell'espandente assicura una granulometria che va da 3 a 4,5 μm , può capitare che un lotto sia al limite dell'intervallo superiore, causando una minor efficienza durante il suo utilizzo.

Per la variabile legata alla fluidità dell'EVA, a parità di espandente, maggiore è la fluidità del polimero, cioè minore è la lunghezza delle catene macromolecolari, maggiore è la loro capacità di scorrere durante l'espansione. Anche in questo caso la ditta che vende l'EVA fornisce una tolleranza di qualche grado sul MFI e una tolleranza del 2% sul contenuto di vinil acetato.

4.6 Analisi reometriche di mescole incognite

Per verificare la presenza della correlazione tra il $\Delta S'$ e il coefficiente di espansione si vuole sviluppare un metodo di previsione lineare che usa come valori di riferimento i coefficienti di espansione di mescole note e i relativi valori del $\Delta S'$. Si procede analizzando le mescole al reometro e usando una funzione di *Previsione Lineare*, ricavare i valori teorici di espansione delle mescole incognite.

Inizialmente sono state preparate sulla linea di laboratorio 4 mescole incognite al giorno per tre giorni e due mescole ripetute IN13 e IN14, perciò in totale sono prodotte 14 mescole incognite. Le mescole presentano la stessa composizione di base ma contengono diverse quantità di agente espandente (ADCM).

In Figura 4.37 e 4.38 sono riportate le reometrie delle mescole incognite.

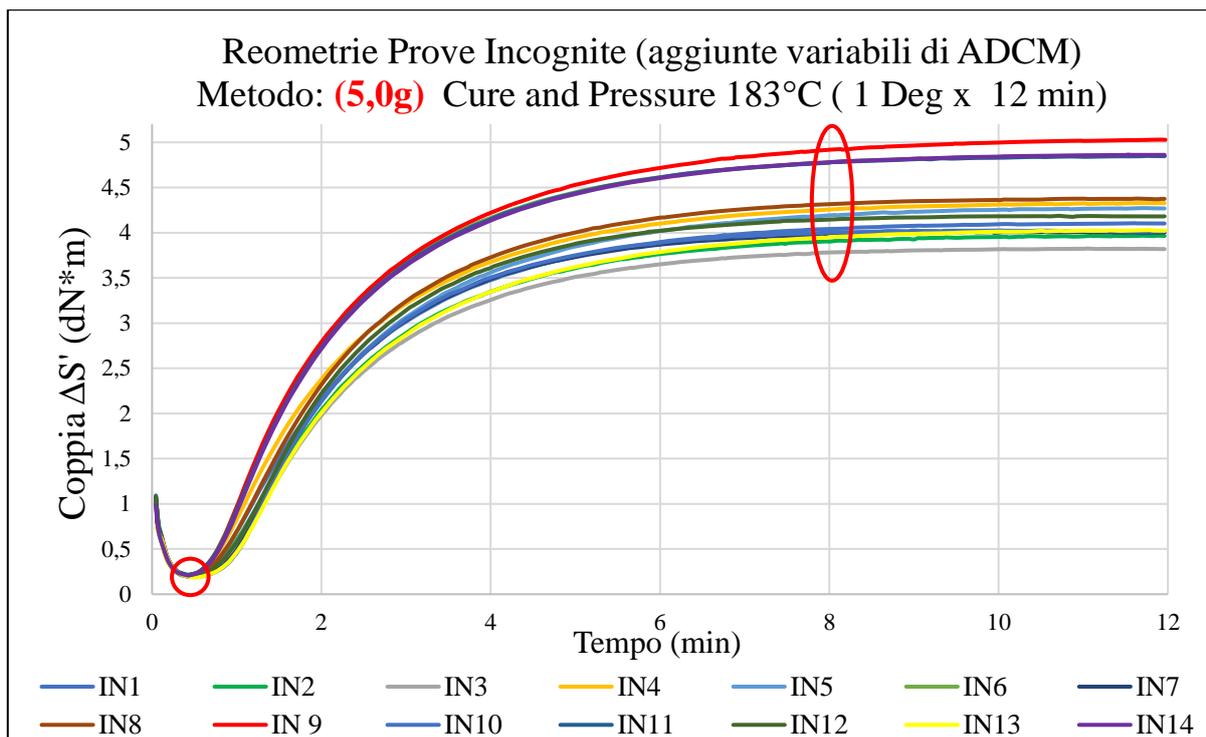


Figura 4.37: Reometria Coppia contro tempo, mescole incognite

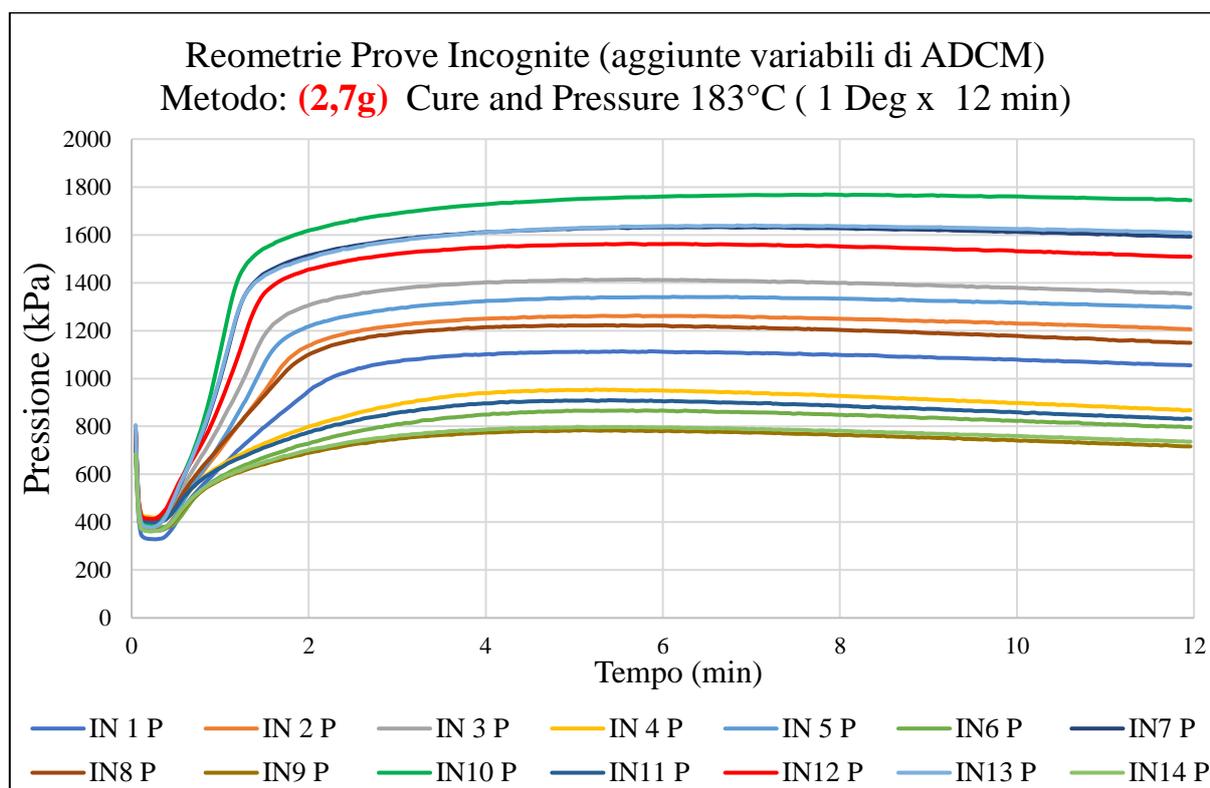


Figura 4.38: Reometria Pressione contro tempo

Dalla Figura 4.38 è possibile avere un'idea delle mescole che espandono di più, infatti maggiore è la pressione sviluppata dal campione maggiore sarà l'espansione finale. Dalla Figura 4.37 non

è possibile stabilire quale miscela espande maggiormente. Ricordando che la coppia diminuisce all'aumentare del contenuto di agente espandente, dalla Figura 4.37, si potrebbe dire che la miscela IN3 espande di più della miscela IN10, ma facendo riferimento alla pressione sviluppata in Figura 4.38 è chiaramente la miscela IN10 che espande maggiormente. Perciò l'andamento della coppia da questo confronto risulta poco attendibile all'identificazione della miscela più espansa.

4.6.1 Previsione dell'espansione di mescole incognite usando il $\Delta S'$

Il metodo di previsione è stato applicato per ottenere, tramite la misurazione del $\Delta S'$ delle mescole incognite, la previsione dei coefficienti di espansione teorici delle relative mescole. I valori impiegati per eseguire la previsione lineare riportati in Tabella 4.8, sono quelli della prima prova G (campioni ES1, ES2, ES3 e ES4) e della seconda prova G, per avere una previsione più reale possibile e per avere un numero di dati maggiore.

Tabella 4.8: Valori dimensionali di riferimento delle mescole note usati per la previsione lineare con il $\Delta S'$

Prove note	$\Delta S'$ (dN*m)	Coefficiente espansione P1	Dimensione P1 (cm)	Coefficiente espansione Lev	Dimensione Lev (cm)
G1	3,78	1,25	26,3	1,30	20,8
G2	3,75	1,31	27,5	1,37	21,9
G3	3,65	1,38	28,9	1,44	23,0
G4	3,55	1,44	30,2	1,50	24,0
ES1	3,92	1,26	26,5	1,31	21,0
ES2	3,70	1,33	27,9	1,39	22,2
ES3	3,51	1,39	29,2	1,45	23,2
ES4	3,76	1,48	31,0	1,49	23,9

In Tabella 4.9 sono riportati i valori usati per la previsione del coefficiente di espansione:

Tabella 4.9: Valori del $\Delta S'$ usati per la previsione lineare dei coefficienti di espansione delle mescole incognite

Mescola	IN1	IN2	IN3	IN4	IN5	IN6	IN7	IN8	IN9	IN10	IN11	IN12	IN13	IN14
S' a 8 minuti	4,04	3,91	3,78	4,26	4,19	4,78	3,98	4,32	4,92	4,00	4,78	4,15	3,95	4,79
S' minimo	0,20	0,19	0,19	0,20	0,2	0,21	0,19	0,20	0,20	0,19	0,22	0,20	0,19	0,21
$\Delta S'$ (dN*m)	3,85	3,72	3,59	4,06	3,99	4,57	3,79	4,12	4,72	3,81	4,56	3,95	3,77	4,58

Per ottenere la previsione dell'espansione di queste mescole incognite è stata utilizzata la funzione di Excel:

PREVISIONE.LINEARE($\Delta S'$ (mescola incognita); Coefficiente espansione nota; $\Delta S'$ nota)

Dove la x corrisponde al $\Delta S'$ mentre la y è il coefficiente di espansione, come si può vedere in Figura 4.39:

	A	B	C	D	E	F	G
7		Mescola	$\Delta S'$ (dN*m)	Coefficiente espansione P1	Dimensione P1	Coefficiente espansione Lev	Dimensione Lev
8		G1	3,78	1,25	26,3	1,30	20,8
9		G2	3,75	1,31	27,5	1,37	21,9
10		G3	3,65	1,38	29,0	1,44	23,0
11		G4	3,55	1,44	30,2	1,50	24,0
12		ES1	3,92	1,26	26,5	1,31	21,0
13		ES2	3,70	1,33	27,9	1,39	22,2
14		ES3	3,51	1,39	29,2	1,45	23,2
15		ES4	3,76	1,48	31,1	1,49	23,8
16		IN1	3,85	=PREVISIONE.LINEARE(C16;D\$8:D15;C\$8:C15)			

Figura 4.39: Metodo di applicazione della Previsione lineare

Con questo metodo di previsione si ottengono valori dimensionali correlati al $\Delta S'$ di ogni mescola, usando come valori di riferimento quelli delle mescole note della prova G. L'operazione di previsione lineare viene eseguita per entrambi i provini, P1 e Levirex.

I valori ottenuti sono riportati in Tabella 4.10:

Tabella 4.10: Valori dimensionali delle mescole incognite previsti con il $\Delta S'$

Mescola	$\Delta S'$ (dN*m)	Coefficiente espansione P1	Dimensione P1 (cm)	Coefficiente espansione Lev	Dimensione Lev (cm)
IN1	3,85	1,30	27,3	1,35	21,9
IN2	3,72	1,35	28,4	1,40	22,5
IN3	3,59	1,40	29,3	1,45	23,5
IN4	4,06	1,22	25,7	1,26	19,6
IN5	3,99	1,25	26,2	1,29	20,6
IN6	4,57	1,04	21,8	1,05	16,7
IN7	3,79	1,32	27,7	1,37	21,9
IN8	4,12	1,20	25,3	1,23	19,8
IN9	4,72	0,98	20,7	0,99	15,8
IN10	3,81	1,31	27,6	1,36	21,8
IN11	4,56	1,04	21,9	1,05	16,8
IN12	3,95	1,27	26,6	1,30	20,9
IN13	3,77	1,33	28,0	1,38	22,1
IN14	4,58	1,03	21,7	1,04	16,7

A questo punto per verificare l'efficienza della previsione, le mescole incognite sono state stampate secondo la procedura descritta in precedenza effettuando solamente l'analisi dimensionale dei provini. In questo modo si procede con il confronto dei valori dimensionali reali e teorici.

In Tabella 4.11 sono riportate le dimensioni teoriche e reali dei provini:

Tabella 4.11: Confronto dimensioni previste e reali dei provini stampati con il $\Delta S'$

$\Delta S'$	P1		Levirex	
Mescola	Dimensioni Previste (cm)	Dimensioni Reali (cm)	Dimensioni Previste (cm)	Dimensioni Reali (cm)
IN1	27,3	27,5	21,9	21,9
IN2	28,4	28,6	22,5	22,5
IN3	29,3	29,8	23,5	23,5
IN4	25,7	25,0	19,6	19,6
IN5	26,2	29,0	20,6	23,0
IN6	21,8	24,1	16,7	18,8
IN7	27,7	31,3	21,9	24,5
IN8	25,3	27,6	19,8	21,8
IN9	20,7	23,4	15,8	18,2
IN10	27,6	32,0	21,8	25,2
IN11	21,9	24,3	16,8	19,0
IN12	26,6	30,5	20,9	24,1
IN13	28,0	31,0	22,1	24,4
IN14	21,7	23,6	16,7	18,3

Come si può vedere le prime 4 mescole incognite presentano dei valori teorici molto vicini ai valori reali, ma appena si confrontano le mescole successive si ha una differenza molto maggiore. Eseguendo un confronto visivo dei valori del $\Delta S'$ con le dimensioni reali dei provini, si può notare subito una discrepanza: per esempio i valori del $\Delta S'$ per le mescole IN5 e IN12 sono molto simili, questo dovrebbe far pensare che i provini abbiano una dimensione simile, in realtà c'è una differenza di 15 mm. La stessa differenza si può notare confrontando le mescole IN7 e IN10. Confrontando invece, i valori delle mescole IN13 e IN7 si può notare una somiglianza. Questa differenza potrebbe essere data dai possibili fattori che influenzano la riproducibilità delle mescole. Chiaramente più punti si usano per la previsione dei valori più saranno precisi, però è difficile tenere sotto controllo le variazioni legate alle qualità dei lotti di additivi, alla pulizia delle macchine e alle condizioni esterne legate all'operatore.

In Figura 4.40 sono riportati gli andamenti delle dimensioni reali e teorici dei provini in funzione del $\Delta S'$, si può vedere che gli andamenti teorici (curva blu e curva grigia), presentano un andamento lineare, mentre gli andamenti delle dimensioni reali sono molto variabili.

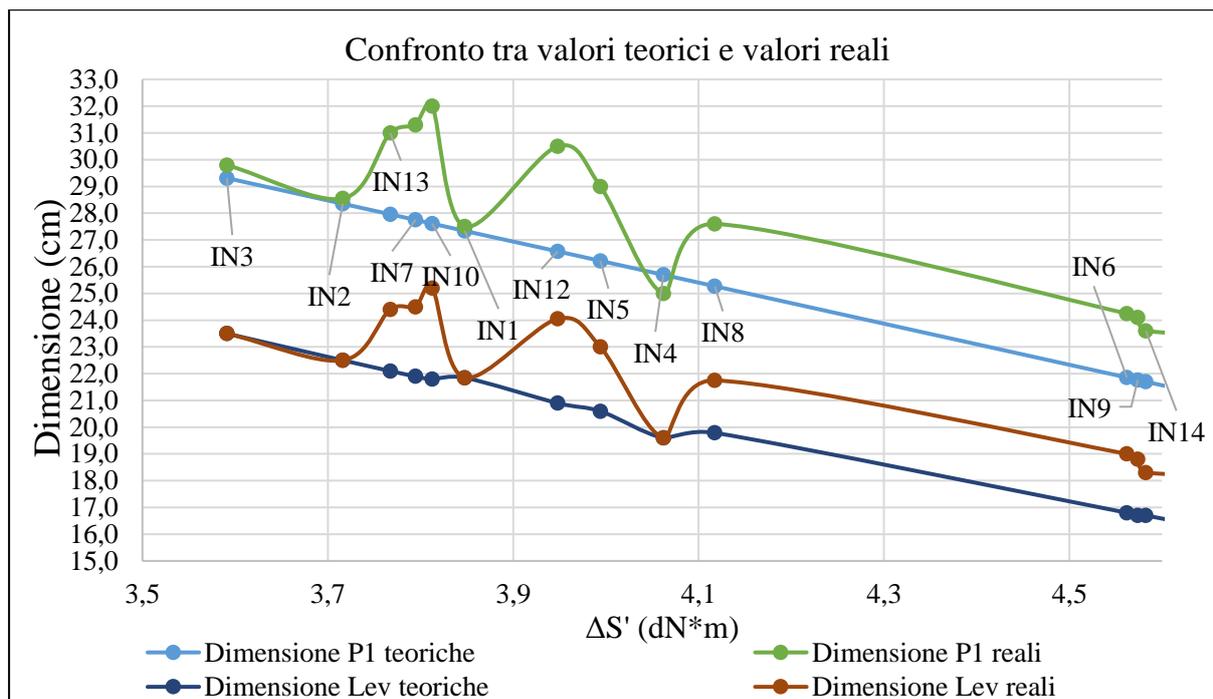


Figura 4.40: Rappresentazione andamenti delle lunghezze teoriche e reali dei provini in funzione del $\Delta S'$

Con questi dati si potrebbe ipotizzare che il metodo sviluppato potrebbe permettere di prevedere qualitativamente l'espansione di una mescola, discriminando le mescole per quantità di espandente. Ma non risulta possibile prevedere il grado di espansione dei provini stampati, perché con questo metodo di previsione si ottiene una differenza massima di **44 mm**, tra valori reali e quelli previsti, mentre l'azienda fornisce un range di espansione delle mescole intorno a ± 2 mm.

4.6.2 Previsione dell'espansione di mescole incognite usando il ΔP

Dato che i valori dimensionali previsti mediante l'utilizzo del $\Delta S'$ sono risultati molto variabili, è stato deciso di usare per il metodo di previsione lineare i valori del ΔP . Si vuole procedere in questo modo perché, nonostante ci si allontani dalle condizioni reali, gli andamenti della pressione sembrerebbero mostrare una migliore correlazione con il coefficiente di espansione, rispetto alla coppia.

Ricordando che l'ipotesi iniziale di correlare il coefficiente di espansione e l'analisi reometrica, si basa sulla simulazione del processo di stampaggio, comprese le reazioni di reticolazione ed espansione, tra i piatti del reometro. Se si considera la pressione sviluppata, ci si allontana da

questa condizione, infatti, le analisi di pressione sono effettuate riempiendo parzialmente la camera tra i piatti, mentre lo stampo è riempito completamente.

In Tabella 4.12 sono riportati i valori delle mescole note usati per la previsione dei valori dimensionali delle mescole incognite.

Tabella 4.12: Valori dimensionali di riferimento delle mescole note usati per la previsione lineare con il ΔP

Prove note	ΔP (kPa)	Coefficiente espansione P1	Dimensione P1 (cm)	Coefficiente espansione Lev	Dimensione Lev (cm)
G1	732	1,25	26,3	1,30	20,8
G2	879	1,31	27,5	1,37	21,9
G3	1019	1,38	28,9	1,44	23,0
G4	1058	1,44	30,2	1,50	24,0
ES1	718	1,26	26,5	1,31	21,0
ES2	878	1,33	27,9	1,39	22,2
ES3	1001	1,39	29,2	1,45	23,2
ES4	1168	1,48	31,0	1,49	23,9

Le analisi reometriche che mostrano l'andamento di pressione delle mescole incognite sono rappresentate in Figura 4.38, mentre i valori della pressione usati sono elencati in Tabella 4.13:

Tabella 4.13: Valori della pressione sviluppata delle mescole incognite

Mescola	IN1	IN2	IN3	IN4	IN5	IN6	IN7	IN8	IN9	IN10	IN11	IN12	IN13	IN14
P a 8 minuti	1098	1249	1400	927	1333	848	1626	1202	764	1767	885	1552	1636	781
P minimo	329	367	401	421	364	379	401	406	368	387	400	413	378	361
ΔP (kPa)	769	882	999	506	969	469	1225	796	396	1380	485	1139	1258	420

Il metodo usato per la previsione lineare è mostrato in Figura 4.41, nella quale si usano come valori di riferimento i valori delle mescole note:

QUOZIENTE							
=PREVISIONE.LINEARE(C20;\$D\$12:\$D\$19;\$C\$12:\$C\$19)							
	A	B	C	D	E	F	G
9							
10							
11		Mescola	ΔP (kPa)	Coefficiente espansione P1	Dimensione P1	Coefficiente espansione Lev	Dimensione Lev
12		G1	718	1,26	26,5	1,31	21,0
13		G2	878	1,33	27,9	1,39	22,2
14		G3	1001	1,39	29,2	1,45	23,2
15		G4	1168	1,48	31,1	1,49	23,8
16		ES1	732	1,25	26,3	1,30	20,8
17		ES2	879	1,31	27,5	1,37	21,9
18		ES3	1019	1,38	29,0	1,44	23,0
19		ES4	1058	1,44	30,2	1,50	24,0
20		IN1	769	=PREVISIONE.LINEARE(C20;\$D\$12:\$D\$19;\$C\$12:\$C\$19)			

Figura 4.41: Metodo previsione lineare

Dopo aver applicato il metodo di previsione lineare si ottengono i coefficienti di espansione previsti, riportati in Tabella 4.14:

Tabella 4.14: Valori dimensionali previsti delle mescole incognite usando il ΔP

Mescola	ΔP (kPa)	Coefficiente espansione P1	Dimensione P1 (cm)	Coefficiente espansione Lev	Dimensione Lev (cm)
IN1	769	1,27	26,7	1,33	21,3
IN2	882	1,33	27,9	1,38	22,1
IN3	999	1,39	29,2	1,44	23,0
IN4	506	1,14	23,9	1,21	19,3
IN5	969	1,37	28,9	1,42	22,8
IN6	469	1,12	23,5	1,19	19,0
IN7	1225	1,51	31,6	1,54	24,7
IN8	796	1,29	27,0	1,34	21,5
IN9	396	1,08	22,7	1,15	18,5
IN10	1380	1,59	33,3	1,62	25,9
IN11	485	1,13	23,6	1,20	19,1
IN12	1139	1,46	30,7	1,50	24,1
IN13	1258	1,52	32,0	1,56	24,9
IN14	420	1,09	22,9	1,17	18,7

Nella Tabella 4.15 sono confrontati le dimensioni previste contro quelle reali ottenute dalle mescole stampate:

Tabella 4.15: Confronto dimensioni previste e reali dei provini stampati usando il ΔP

ΔP	P1		Levirex	
Mescola	Dimensioni Previste (cm)	Dimensioni Reali (cm)	Dimensioni Previste (cm)	Dimensioni Reali (cm)
IN1	26,7	27,5	21,3	21,9
IN2	27,9	28,6	22,1	22,5
IN3	29,2	29,8	23,0	23,5
IN4	23,9	25,0	19,3	19,6
IN5	28,9	29,0	22,8	23,0
IN6	23,5	24,1	19,0	18,8
IN7	31,6	31,3	24,7	24,5
IN8	27,0	27,6	21,5	21,8
IN9	22,7	23,4	18,5	18,2
IN10	33,3	32,0	25,9	25,2
IN11	23,6	24,3	19,1	19,0
IN12	30,7	30,5	24,1	24,1
IN13	32,0	31,0	24,9	24,4
IN14	22,9	23,6	18,7	18,3

Questo confronto sembrerebbe indicare che i valori previsti mediante l'utilizzo del ΔP sono più simili ai valori reali, rispetto alla previsione con il $\Delta S'$. Infatti, se usando il $\Delta S'$ è stato ottenuto uno scarto massimo di 44 mm, con la differenza di pressione ΔP , lo scarto massimo tra i valori teorici e reali è stato ridotto a **13 mm**.

In Figura 4.42 è graficato il confronto tra i valori reali e quelli previsti:

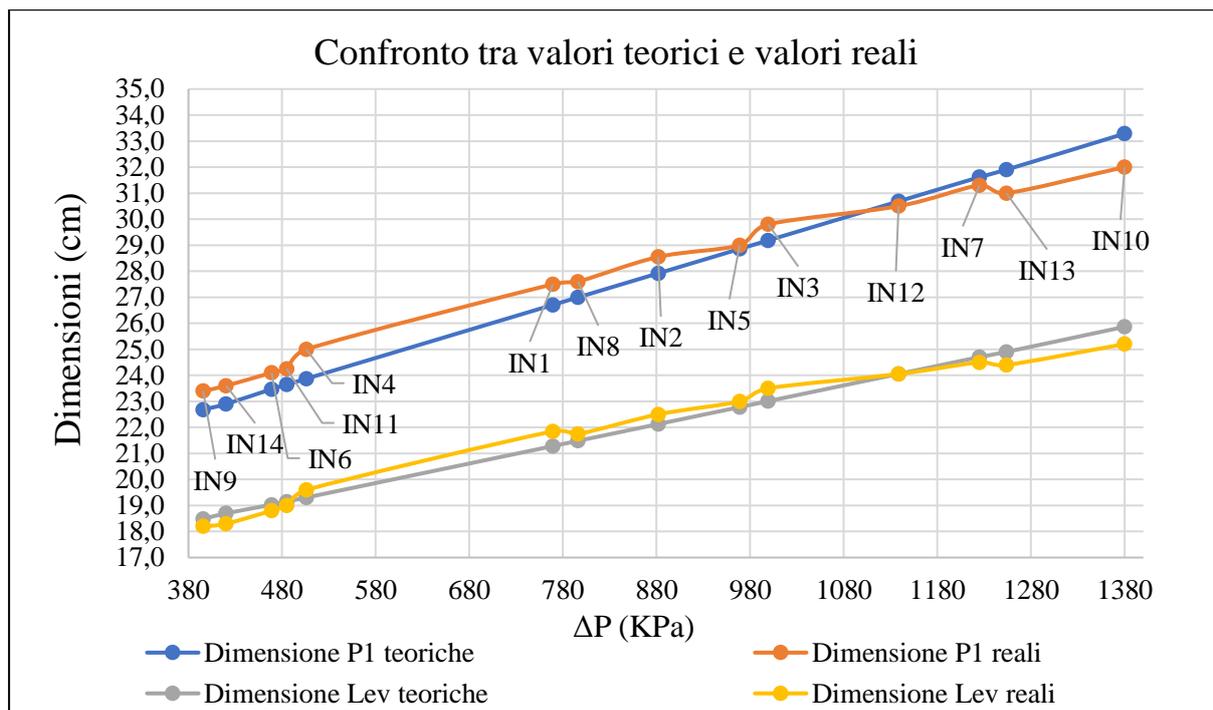


Figura 4.42: Confronto tra i valori teorici e reali delle mescole incognite

Anche con la differenza di pressione è possibile discriminare l'espansione delle mescole, ma non si può prevedere con buona precisione il grado di espansione dei provini. Perciò, nonostante si ottengano valori con un range di previsione minore di **13 mm**, i valori non rientrano nella tolleranza di espansione richiesta dall'azienda, che corrisponde a ± 2 mm. Si può comunque affermare che, utilizzando la differenza di pressione sono stati ottenuti dei valori dimensionali previsti migliori.

4.6.3 Analisi reometriche e previsione di mescole incognite aggiuntive con il $\Delta S'$

Successivamente sono state preparate altre 8 mescole incognite, per aumentare il numero di dati raccolti. Inoltre, ipotizzando che ogni mescola presenti un errore dovuto all'operabilità ed ai diversi lotti delle materie prime usate, per cercare di ridurre questo errore, la previsione dei valori viene eseguita usando i coefficienti di espansione reali delle precedenti 14 mescole incognite, provando ad annullare le variabilità delle mescole.

In Figura 4.43 e 4.44 sono raffigurate le analisi reometriche delle 8 mescole incognite aggiuntive:

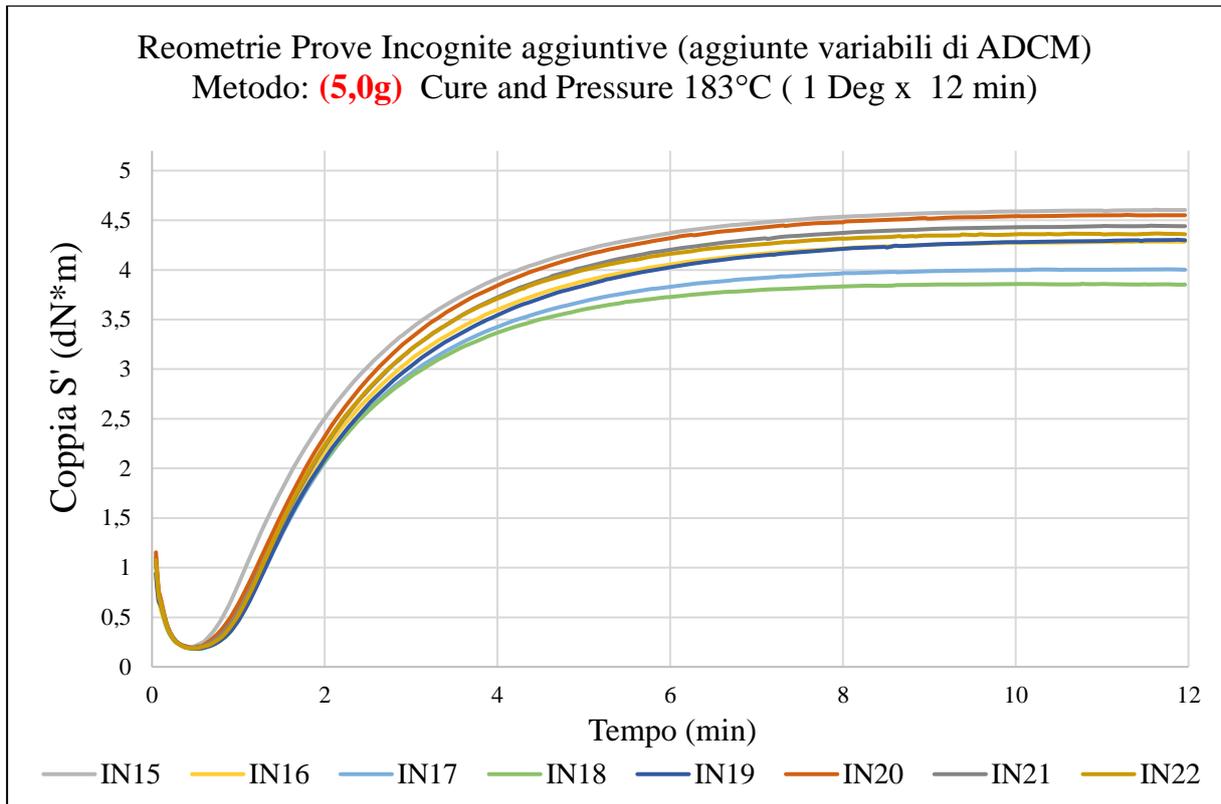


Figura 4.43: Reometria Coppia contro tempo, mescole incognite

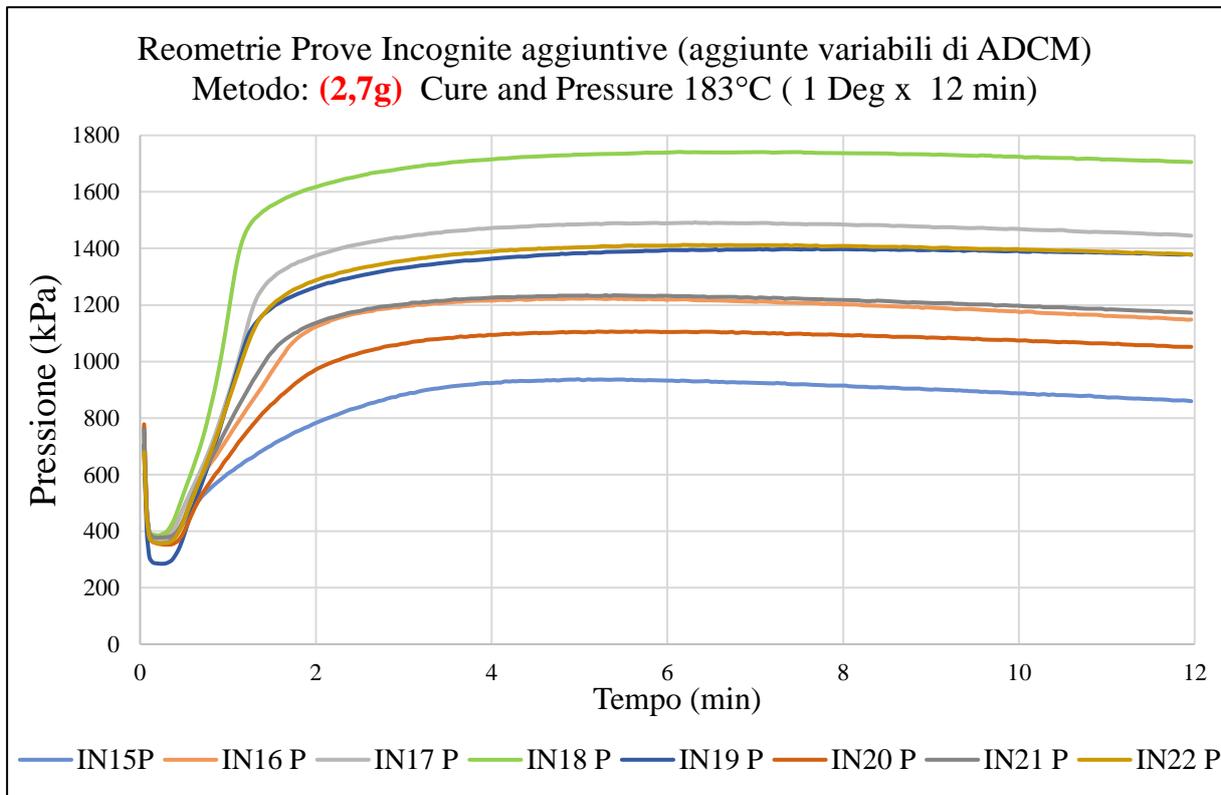


Figura 4.44: Reometria Pressione contro tempo

Da entrambe le analisi reometriche si può affermare che la mescola che espanderà maggiormente è la mescola IN18.

Inizialmente la previsione dei valori dimensionali è stata eseguita partendo dall'analisi reometrica della coppia ($\Delta S'$), andando ad usare per la previsione lineare i coefficienti di espansione reali delle precedenti 14 mescole. In Tabella 4.16 sono riportati i valori usati per la previsione lineare:

Tabella 4.16: Valori dimensionali di riferimento delle precedenti mescole incognite con $\Delta S'$

Mescole note	$\Delta S'$ (dN*m)	Dimensioni reali P1 (cm)	Coefficiente esp. reale P1	Dimensioni reali Lev (cm)	Coefficiente esp. reale Lev
IN1	3,85	27,5	1,31	21,9	1,37
IN2	3,72	28,6	1,36	22,5	1,41
IN3	3,59	29,8	1,42	23,5	1,47
IN4	4,06	25,0	1,19	19,6	1,23
IN5	3,99	29,0	1,38	23,0	1,44
IN6	4,57	24,1	1,15	18,8	1,18
IN7	3,79	31,3	1,49	24,5	1,53
IN8	4,12	27,6	1,31	21,8	1,36
IN9	4,72	23,4	1,11	18,2	1,14
IN10	3,81	32,0	1,52	25,2	1,58
IN11	4,56	24,3	1,15	19,0	1,19
IN12	3,95	30,5	1,45	24,1	1,50
IN13	3,77	31,0	1,48	24,4	1,53
IN14	4,58	23,6	1,12	18,3	1,14

In Tabella 4.17 sono riportati i valori utili relativi alle reometrie delle 8 mescole:

Tabella 4.17: Valori del $\Delta S'$ delle mescole incognite

Mescola	IN 15	IN 16	IN 17	IN 18	IN19	IN20	IN21	IN22
S' a 8 minuti	4,54	4,23	3,97	3,84	4,22	4,49	4,38	4,31
S' minimo	0,20	0,20	0,18	0,18	0,18	0,20	0,19	0,18
$\Delta S'$ (dN*m)	4,34	4,03	3,79	3,66	4,04	4,29	4,19	4,13

Il metodo usato per la previsione lineare è mostrato in Figura 4.45:

Mescole	$\Delta S'$ (dN*m)	Dimensione P1 reali	Coeff esp reale P1	Dimensione Lev reali	Coeff esp reale Lev
IN1	3,85	27,5	1,31	21,9	1,37
IN2	3,72	28,6	1,36	22,5	1,41
IN3	3,59	29,8	1,42	23,5	1,47
IN4	4,06	25,0	1,19	19,6	1,23
IN5	3,99	29,0	1,38	23,0	1,44
IN6	4,57	24,1	1,15	18,8	1,18
IN7	3,79	31,3	1,49	24,5	1,53
IN8	4,12	27,6	1,31	21,8	1,36
IN9	4,72	23,4	1,11	18,2	1,14
IN10	3,81	32,0	1,52	25,2	1,58
IN11	4,56	24,3	1,15	19,0	1,19
IN12	3,95	30,5	1,45	24,1	1,50
IN13	3,77	31,0	1,48	24,4	1,53
IN14	4,58	23,6	1,12	18,3	1,14
IN15	4,34	25,8	=PREVISIONE.LINEARE(C56;E\$42:E55;\$C\$42:\$C55)		

Figura 4.45: Metodo per la previsione lineare

In Tabella 4.18 sono riportati i valori dimensionali previsti per ogni mescola e per ogni tipo di provino:

Tabella 4.18: Valori dimensionali previsti delle mescole incognite aggiuntive usando il $\Delta S'$

Mescola	$\Delta S'$ (dN*m)	Coefficiente esp P1	Dimensione P1 (cm)	Coefficiente esp Lev	Dimensione Lev (cm)
IN15	4,34	1,23	25,8	1,26	20,2
IN 16	4,03	1,33	28,0	1,38	22,0
IN 17	3,79	1,42	29,8	1,47	23,5
IN 18	3,66	1,46	30,7	1,52	24,3
IN19	4,04	1,33	28,0	1,38	22,0
IN20	4,29	1,24	26,1	1,28	20,5
IN21	4,19	1,28	26,9	1,32	21,1
IN22	4,13	1,30	27,3	1,34	21,5

Una volta ottenuti i valori previsti dal $\Delta S'$, si effettua il confronto con le dimensioni misurate dai provini stampati, mostrato in Tabella 4.19:

Tabella 4.19: Confronto tra le dimensioni previste e reali, usando il $\Delta S'$

$\Delta S'$	P1		Levirex	
Mescola	Dimensioni Previste (cm)	Dimensioni Reali (cm)	Dimensioni Previste (cm)	Dimensioni Reali (cm)
IN15	25,8	25,0	20,2	19,6
IN16	28,0	27,9	22,0	22,0
IN17	29,8	30,4	23,5	23,9
IN18	30,7	32,1	24,3	25,2
IN19	28,0	29,6	22,0	23,4
IN20	26,1	26,7	20,5	21,1
IN21	26,9	27,7	21,1	21,9
IN22	27,3	29,2	21,5	23,0

Da questo confronto si può vedere che, usare per la previsione i coefficienti di espansione reali delle precedenti mescole incognite correlati con il $\Delta S'$, permette di migliorare la qualità delle dimensioni previste arrivando ad uno scarto massimo di **19 mm**, ma risultano sempre molto variabili.

In Figura 4.46 è riportato il confronto dei valori teorici e reali delle nuove mescole incognite:

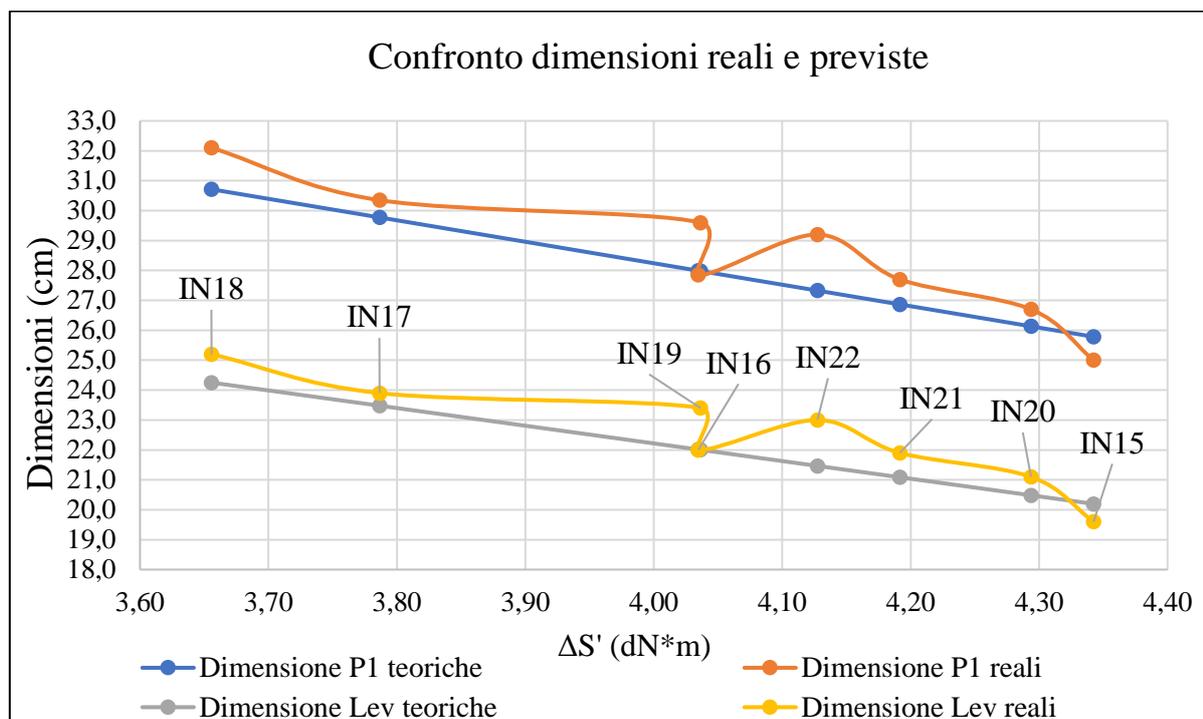


Figura 4.46: Confronto grafico dei valori dimensionali

Nonostante siano i valori previsti ancora molto lontani dal range di tolleranza fornito dall'azienda, è possibile affermare che, usare i valori reali delle 14 mescole incognite precedenti permetta di ridurre in qualche modo la variabilità del dato e di restringere il campo di previsione dei dati.

4.6.4 Previsione dell'espansione delle mescole incognite aggiuntive con il ΔP

Dato che i valori previsti usando la differenza di pressione ΔP sembrerebbero più precisi, è stato deciso di procedere anche in questo caso utilizzando il ΔP . In Tabella 4.20 sono riportati i valori usati per la previsione lineare tenendo in considerazione la differenza di pressione:

Tabella 4.20: Valori dimensionali di riferimento delle precedenti mescole incognite con il ΔP

Prove note	ΔP (kPa)	Dimensioni reali P1 (cm)	Coefficiente esp. reale P1	Dimensioni reali Lev (cm)	Coefficiente esp. reale Lev
IN1	769	27,5	1,31	21,9	1,37
IN2	882	28,6	1,36	22,5	1,41
IN3	999	29,8	1,42	23,5	1,47
IN4	506	25,0	1,19	19,6	1,23
IN5	969	29,0	1,38	23,0	1,44
IN6	469	24,1	1,15	18,8	1,18
IN7	1225	31,3	1,49	24,5	1,53
IN8	796	27,6	1,31	21,8	1,36
IN9	396	23,4	1,11	18,2	1,14
IN10	1380	32,0	1,52	25,2	1,58
IN11	485	24,3	1,15	19,0	1,19
IN12	1139	30,5	1,45	24,1	1,50
IN13	1254	31,0	1,48	24,4	1,53
IN14	420	23,6	1,12	18,3	1,14

In Tabella 4.21 sono riportati i valori utili relativi alle reometrie delle 4 mescole:

Tabella 4.21: Valori della pressione sviluppata dalle mescole incognite aggiuntive

Mescola	IN 15	IN 16	IN 17	IN 18	IN19	IN20	IN21	IN22
P registrato a 8 minuti	915	1202	1482	1736	1397	1092	1216	1408
P minimo	369	377	371	385	284	352	377	357
ΔP (kPa)	546	825	1111	1352	1112	740	840	1051

In Figura 4.47 è raffigurato il metodo della previsione lineare usato:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
37										
38										
39		Mescole	ΔP (KPa)	Coeff esp reale P1	Dimensione P1 reali	Coeff esp reale Lev	Dimensione Lev reali			
40		IN1	769	1,31	27,5	1,37	21,9			
41		IN2	882	1,36	28,6	1,41	22,5			
42		IN3	999	1,42	29,8	1,47	23,5			
43		IN4	506	1,19	25,0	1,23	19,6			
44		IN5	969	1,38	29,0	1,44	23,0			
45		IN6	469	1,15	24,1	1,18	18,8			
46		IN7	1225	1,49	31,3	1,53	24,5			
47		IN8	796	1,31	27,6	1,36	21,8			
48		IN9	396	1,11	23,3	1,14	18,2			
49		IN10	1380	1,52	31,9	1,58	25,2			
50		IN11	485	1,15	24,3	1,19	19,0			
51		IN12	1139	1,45	30,5	1,50	24,1			
52		IN13	1254	1,48	31,0	1,53	24,4			
53		IN14	420	1,12	23,6	1,14	18,3			
54		=PREVISIONE.LINEARE(C54; \$D\$40:\$D\$53; \$C\$40:\$C\$53)						6		

Figura 4.47: Metodo della previsione lineare

In Tabella 4.22 sono riportati i valori dimensionali previsti per ogni mescola e per ogni tipo di provino:

Tabella 4.22: Valori dimensionali previsti delle mescole incognite aggiuntive usando il ΔP

Mescola	ΔP (kPa)	Dimensione	Coefficiente	Dimensione	Coefficiente
		P1 (cm)	esp P1	Lev (cm)	esp Lev
IN15	546	25,1	1,19	19,6	1,23
IN 16	825	27,6	1,31	21,7	1,36
IN 17	1111	30,2	1,44	23,8	1,49
IN 18	1352	32,3	1,54	25,5	1,60
IN19	1112	30,2	1,44	23,8	1,49
IN20	740	26,8	1,28	21,1	1,32
IN21	840	27,7	1,32	21,8	1,36
IN22	1051	29,6	1,41	23,3	1,46

Dopo aver effettuato il metodo di previsione lineare dei valori in funzione del ΔP , si effettua il confronto di questi valori con le dimensioni misurate sui provini stampati, mostrato in Tabella 4.23:

Tabella 4.23: Confronto tra le dimensioni previste e reali, usando il ΔP

ΔP	P1		Levirex	
	Dimensioni Previste (cm)	Dimensioni Reali (cm)	Dimensioni Previste (cm)	Dimensioni Reali (cm)
IN15	25,1	25,0	19,6	19,6
IN16	27,6	27,9	21,7	22,0
IN17	30,2	30,4	23,8	23,9
IN18	32,3	32,1	25,5	25,2
IN19	30,2	29,6	23,8	23,4
IN20	26,8	26,7	21,1	21,1
IN21	27,7	27,7	21,8	21,9
IN22	29,6	29,2	23,3	23,0

Da questa tabella l'informazione principale che risalta all'occhio, è l'ottenimento di valori dimensionali previsti che presentano una differenza massima di ± 6 mm da quelli reali. Un dato

curioso è sicuramente quello relativo alla mescola IN19, che sembra presentare un valore dimensionale reale abbastanza diverso da quello previsto. Infatti, dal ΔP della mescola IN19 simile al ΔP della mescola IN17 (come si può vedere in Tabella 4.22) ci si aspetterebbe un valore simile alla mescola IN17.

In Figura 4.48 sono riportati graficamente i valori reali confrontati con i valori previsti:

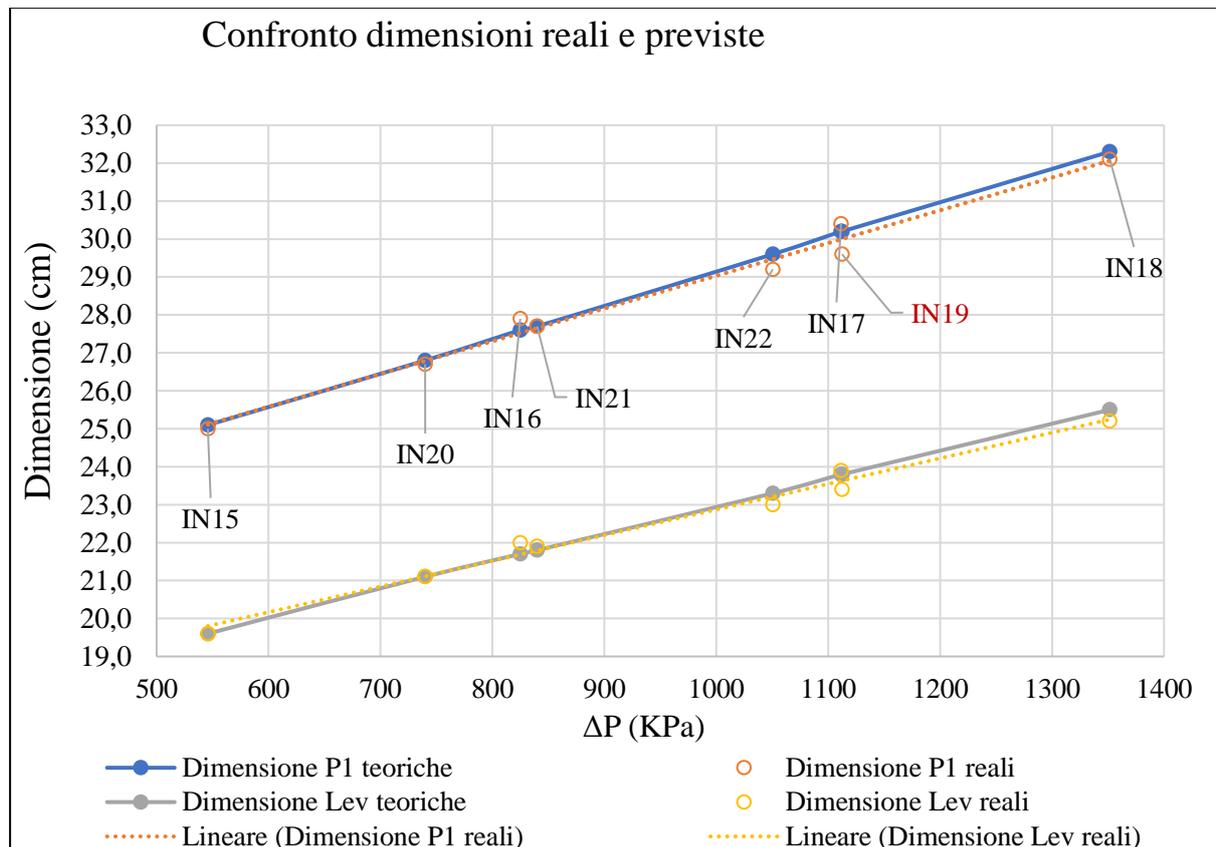


Figura 4.48: Confronto grafico dei valori dimensionali previsti e i valori reali

Alla luce di questi dati si può affermare che, usando per la previsione lineare i valori reali delle prime 14 mescole incognite permetta di ridurre molto la differenza tra i valori previsti e quelli reali. Inoltre, correlare i valori dimensionali con le differenze di pressione consente di ottenere valori previsti con uno scarto sempre minore rispetto all'utilizzo del $\Delta S'$. Nonostante aver ottenuto un range massimo di tolleranza di ± 6 mm, sono presenti dei fattori che provocano una variabilità sia nella previsione dei valori che nella produzione delle mescole.

Immaginando di tenere sotto controllo i fattori influenzanti, si potrebbe riuscire a raggiungere una previsione dei valori dimensionali adatta ad essere usata in azienda.

5. CONCLUSIONI

Al termine di questo studio sperimentale si può affermare di aver raggiunto alcuni degli obiettivi prefissati inizialmente.

Le analisi reometriche di mescole che contengono solo agente reticolante in quantità crescente, mostrano un aumento della coppia legato all'aumento della quantità di reticolante, mentre per la pressione, si ha un lieve aumento legato allo sviluppo di gas durante la reazione di reticolazione.

Le analisi reometriche di mescole che contengono solo agente espandente in quantità crescente, mostrano una diminuzione della coppia dovuta all'aumento della quantità di agente espandente, mentre la pressione sviluppata aumenta proporzionalmente con la quantità di espandente.

Le analisi reometriche di mescole reali che contengono entrambi gli additivi, mostrano che aumentando il reticolante a parità di espandente, la coppia aumenta, ma con un'intensità minore rispetto alle mescole senza espandente. Mentre aumentando l'espandente a parità di reticolante, la coppia registrata diminuisce, con la pressione invece, si notano andamenti crescenti legati all'aumento della quantità di espandente.

Gli studi effettuati hanno consentito di determinare una correlazione lineare che collega le analisi reometriche ed i coefficienti di espansione dei provini. In primo luogo, questa correlazione è stata studiata su mescole che contengono quantità crescenti di reticolante e fisse di espandente. Successivamente è stata estesa la ricerca su mescole realmente prodotte in azienda che contengono quantità crescenti di espandente e fisse di reticolante usando come valori di riferimento i coefficienti di espansione di mescole note e i relativi valori del $\Delta S'$.

Riproducendo la stessa miscela per diversi giorni, mantenendo lo stesso operatore e la stessa ora di produzione, è stato possibile confermare la presenza di fattori influenzanti che causano la produzione di mescole non riproducibili tra di loro.

Per verificare la presenza della correlazione, è stato sviluppato un metodo di previsione lineare usando come valori di riferimento i coefficienti di espansione di mescole note e i relativi valori del $\Delta S'$. Questo metodo è stato applicato per ottenere, tramite la misura del $\Delta S'$, i coefficienti di espansione teorici di mescole incognite. Effettuando il confronto dei coefficienti di espansione previsti e reali, ottenuti dai provini stampati, è stato possibile prevedere qualitativamente l'espansione reale delle mescole, permettendo la discriminazione di quelle con

più espandente. Con questo primo metodo di previsione non si riescono ad ottenere valori previsti con una tolleranza di ± 2 mm per i provini stampati ma, sono stati ottenuti valori con una differenza massima da quelli reali di 44 mm.

È stato possibile migliorare la qualità dei dati previsti, andando a correlare i coefficienti di espansione con le differenze di pressione ΔP delle mescole incognite. Infatti, i valori previsti con il ΔP , mostrano che lo scarto massimo tra i valori teorici e reali è stato ridotto a 13 mm.

Sono state preparate 8 mescole incognite aggiuntive, ed è stato possibile diminuire il range di tolleranza delle dimensioni previste con il $\Delta S'$ a 19 mm. Infatti, ipotizzando che la variabilità dei coefficienti di espansione, dipenda dalla presenza di fattori influenzanti, sono stati usati come valori di riferimento per la previsione, i coefficienti di espansione reali delle precedenti mescole incognite, andando così a ridurre la variabilità data da questi fattori.

Successivamente, sono stati usati come valori di riferimento per la previsione, i coefficienti di espansione delle prime mescole incognite con i rispettivi ΔP , ed è stato possibile ottenere una differenza massima tra i valori reali e previsti di ± 6 mm, permettendo un ulteriore miglioramento del metodo di previsione.

I possibili sviluppi futuri di questa ricerca potrebbero essere:

Cercare di controllare i fattori influenzanti aggiungendo dei controlli sulla granulometria dell'espandente e sulla fluidità dell'EVA, cercando di minimizzare gli errori e di ottenere valori previsti con una tolleranza di ± 2 mm, al fine di migliorare l'applicabilità del metodo.

Estendere lo studio a mescole con composizione diversa e con colore diverso. Creare una banca dati correlando le analisi reometriche con i coefficienti di espansione per ogni mescola, in modo da poter sfruttare il metodo di previsione su un campo di applicazione più ampio.

Capire per quale motivo i valori dimensionali previsti dalla correlazione con il ΔP sono più precisi rispetto ai valori correlati con il $\Delta S'$, nonostante siano ottenuti allontanandosi dalle condizioni reali.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] A.M. Henderson. *Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review*. IEEE, (1993), Journal: IEEE Electrical Insulation Magazine, Volume: 9, Issue: 1, pag 30-38.
- [2] Tony Whelan MSc. *Polymer Technology Dictionary*. Springer Netherlands, (1994), Ed. 1, 978-94-010-4564-3, pag 139.
- [3] M. Alger. *Polymer Science Dictionary*. Springer, (2017), Ed. 3, 9789402408911, 297-298
- [4] Tony Whelan MSc. *Polymer Technology Dictionary*. Springer Netherlands, (1994), Ed. 1, 978-94-010-4564-3, pag 441.
- [5] Versalis. *Product Description, Greenflex, EVA*. Eni.
- [6] N. Chen. *The Effects of Crosslinking on Foaming of EVA*. Materials Science, (2012), pag 2-14.
- [7] R. Gatcher, H. Muller. *Plastics Additives Handbook*. Hanser Publishers, (1993), Ed 4.
- [8] J. Štěpek, H. Daoust. *Additives for Plastics*. Springer New York, (1983), Series (Polymer 5), 978-1-4612-6417-0, pag 113.
- [9] D. Eaves. *Handbook of Polymer Foams*. Smithers Rapra Publishing, (2004), 9781859573884.
- [10] G. Wypych. *Handbook of foaming and blowing agents*. ChemTec Publishing, (2017), Ed. 1, 978-1-895198-99-7.
- [11] Rapra Technology Ltd. *Blowing Agent Systems: Formulations and Processing*. Smithers Rapra Publishing, (1998), 1-85957-135-2.
- [12] N. S. Muralisrinivasan. *Plastics Additives and Testing*. Scrivener Publishing LLC, (2013), 9781118118900.
- [13] J. Murphy. *Additives for plastics handbook*. Elsevier, (2001), Ed. 2, 9781856173704.
- [14] N. Chen. *The Effects of Crosslinking on Foaming of EVA*. Materials Science, (2012), pag 27-32.

- [15] N. S. Muralisrinivasan. *Introduction to Polymer Compounding: Machinery and Technology*. Smithers Rapra Technology, (2015), Volume 2, 978-1-90903-065-7.
- [16] Z. Tadmor, C.G. Gogos. *Principles of Polymer Processing*. John Wiley & Sons, (1979).
- [17] M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, S. Meronek. *Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives*. CRC Press, (2007), 9781420044874.
- [18] F. Touaiti, P. Alam, M. Toivakka, D.W. Bousfield. *Polymer chain pinning at interfaces in CaCO₃-SBR latex composites*. Elsevier, (2010), Journal: Materials Science and Engineering: A, Volume 527, Issue: 9, pag 2363-2369.
- [19] De Filippi A.M., *Fabbricazione di componenti in materiali polimerici*. Hoepli, (2008).
- [20] N. S. Muralisrinivasan. *Basics of Polymers. Fabrication and Processing Technology*. Momentum Press, (2015), Ed. 1. 9781606505823.
- [21] A. Kumar, R. K. Gupta. *Fundamentals of Polymer Engineering Revised and Expanded*. CRC Press, (2003), Ed. 2. 9780824708672.
- [22] N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. B. Bucknall. *Principles of polymer engineering*. Oxford University Press, (1997), Ed. 2, 9780198565277, pag 319-345.
- [23] T. Osswald, N. Rudolph. *Polymer rheology: fundamentals and applications*. Hanser Publications, (2015), 978-1-56990-517-3.
- [24] N. Grizzuti. *Reologia dei materiali polimerici. Scienza ed ingegneria*. Nuova Cultura, (2012), 9788861348165.
- [25] C. W. Macosko. *Rheology: principles, measurements, and applications*. Wiley-VCH, (1994), Ed. 1, 9780471185758.
- [26] R. S. Lenk. *Polymer Rheology*. Springer Netherlands, (1978), Ed. 1, 978-94-010-9668-3.
- [27] Ulf W. Gedde, M. S. Hedenqvist. *Fundamental Polymer Science*. Springer, (2019), Ed. 2. 978-3-030-29794-7.

- [28] M. S. McMaster, H. Pawlowski, M. R. Stoller. *Sealless rheometer die assembly*. Alpha Technologies Services LLC, (2015), US Patent 9,091,626 B2, pag 5-9.
- [29] J. S. Dick, C. Harmon, A. Vare. *Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyzer*. Elsevier Science, (1999), Journal: Polymer Testing, Volume: 18 Issues: 5 pag 327-362.
- [30] R. Brown. *Handbook of polymer testing: physical methods*. Marcel Dekker, (1999), 9780585239552, pag 208-211.
- [31] <http://www.treccani.it/enciclopedia/viscoelasticita/>.
- [32] N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. B. Bucknall. *Principles of polymer engineering*. Oxford University Press, (1997), Ed. 2, 9780198565277, pag 117-139.
- [33] I. M. Ward, J. Sweeney. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley & Sons, (2012), Ed. 3. 9781444319507.

RINGRAZIAMENTI

Al termine di questo lavoro vorrei lasciare un ringraziamento a tutti quelli che sono stati fondamentali per la riuscita di questo percorso di studi e per la mia vita.

Desidero ringraziare anzitutto il Prof. Loris Giorgini, per avermi trasmesso la passione per la sua materia e per avermi sostenuto e aiutato nei momenti più importanti di questo percorso accademico.

Ringrazio il Dott. Gabriele Maoloni, per avermi insegnato a saper stare nel mondo del lavoro, per tutti i consigli dati e per il tempo che mi ha dedicato.

Ringrazio tutto lo staff dell'azienda Finproject S.p.A., in cui ho svolto il tirocinio formativo per l'ospitalità e per l'opportunità che mi avete concesso. In particolare, ringrazio Andrea, Davide e Lorenzo, per i suggerimenti e l'aiuto che mi avete dato in questa esperienza di tirocinio.

Ai miei genitori, perché mi avete sempre sostenuto in questo percorso, nonostante le isterie, perché mi avete donato sempre tutto ciò di cui avevo bisogno, perché mi avete trasmesso la fede, l'amore e la generosità, vi voglio bene.

A mio fratello e mia sorella, Paolo e Francesca, perché siete per me un esempio in tutto, nonostante non lo faccia notare, vi guarderò sempre così, vi ringrazio perché mi avete sempre incoraggiato e consigliato, vi voglio bene.

Alla mia ragazza, Lucia, perché hai sempre creduto in me e mi hai sempre spinto a dare il massimo in tutto, grazie perché ad ogni mio cenno di caduta mi hai sempre ripreso e aiutato, ti amo.

A tutti i miei amici e parenti, grazie per l'affetto, il sostegno e l'amore che mi avete dimostrato continuamente. Siete stati fondamentali per la riuscita di questa impresa.