di Dario Nichetti*

Controllo integrato delle caratteristiche delle mescole e del processo produttivo

L'articolo presenta un differente approccio al controllo qualità dei batch di un lotto di produzione, puntando sempre più sulla capacità di identificare una variazione delle prove finali a fronte di una variazione dei risultati del controllo qualità.

Lo sviluppo di una mescola in gomma parte dalla richiesta di un compound che risponda alle caratteristiche indicate nel capitolato, le quali possono includere requisiti chimici, fisici, tribologici, o tecnologici, oltre alla necessità di rispettare specifiche normative, come quelle per l'idoneità al contatto con alimenti o per l'uso in sistemi di acqua potabile.

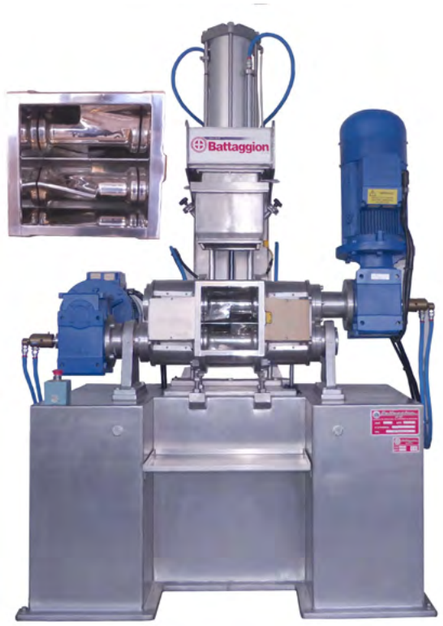
Il processo, strutturato rigorosamente, inizia con la formulazione di varianti sperimentali in laboratorio, utilizzando il Design of Experiments (DOE) per ottimizzare le combinazioni di ingredienti e le condizioni di processo, con l'obiettivo di rispondere al meglio ai requisiti richiesti.

Le mescole sono preparate con un miscelatore interno di laboratorio, dove comunemente viene usato il Banbury mixer, che permette di ottenere una dispersione omogenea dei componenti. È importante approfondire il tema dei mescolatori interni, che includono, oltre ai tradizionali tangenziali e compenetranti, anche i cosiddetti masticatori, che stanno prendendo in questi ultimi anni sempre più piede come standard in laboratorio.

Nella Foto 1 è mostrata una IPMR10 della Battaggion, dove la camera di mescolazione è chiusa da un pressatore flottante. Lo scarico della mescola avviene dopo che la camera di mescolazione è stata ruotata, permettendo la completa pulizia della camera stessa prima della produzione di un nuovo batch di mescola.

Il ciclo di miscelazione è rigorosamente definito e si completa con un affinamento su mescolatore aperto a due cilindri (open mill), per garantire l'uniformità del composto finale.

La mescola così ottenuta viene poi caratterizzata per le sue proprietà reologiche: si esegue la curva di vulcanizzazione mediante un Moving Die Rheometer (MDR), che permette di monitorare il processo di reticolazione in funzione del tempo e della temperatura, offrendo dati cruciali sulla cinetica di vulcanizzazione. Successivamente, la viscosità viene misurata con un reometro Mooney, fornendo un'indicazione della processabilità e delle caratteristiche di flusso del materiale.



IPMR10 della Battaggion: la camera di mescolazione è chiusa da un pressatore flottante.

Per la caratterizzazione meccanica, la mescola viene stampata a compressione in una pressa, ottenendo una placchetta di spessore pari a 2 mm, idonea per prove meccaniche standardizzate che valutano resistenza, elasticità e altre proprietà fondamentali. Inoltre, si preparano provini specifici per le prove di durezza e di densità, permettendo una valutazione esaustiva delle proprietà fisiche della mescola.

A completamento, vengono preparati campioni per studi di invecchiamento, indispensabili per confermare la durabilità e la stabilità del materiale nel tempo. Tra questi, provini per il compression set, che misura la capacità del materiale di mantenere l'elasticità sotto compressione prolungata, e per il test di rigonfiamento, utile per quantificare le resistenze ai solventi e quindi la stabilità chimica del vulcanizzato in ambienti aggressivi.

Questo approccio metodico consente di ottimizzare ogni aspetto della formulazione, garantendo che la mescola finale sia pienamente conforme ai requisiti di qualità, durabilità e affidabilità stabiliti nel capitolato.

Una volta individuata la ricetta che soddisfa tutte le caratteristiche richieste dal capitolato, si passa alla fase di pre-industrializzazione del compound. Questa fase è cruciale per adattare la formulazione sviluppata in laboratorio ai parametri di produzione su larga scala, assicurando consistenza, efficienza e qualità nel processo industriale.

Per semplicità, consideriamo una ricetta da realizzare in un'unica fase di miscelazione. Una volta identificata una formulazione in grado di soddisfare tutte le caratteristiche richieste dal capitolato, si avvia la fase di pre-industrializzazione del compound, che mira a tradurre la ricetta di laboratorio in una produzione su scala industriale.

In questa fase, la ricetta viene adattata per allinearsi al volume del mescolatore industriale disponibile. È quindi definita una sequenza di aggiunta degli ingredienti, specificando il momento esatto, il tempo e la temperatura ottimali per ciascuna fase di miscelazione, fino alla condizione di scarico. Questo setup è cruciale per garantire una dispersione uniforme degli ingredienti e raggiungere le proprietà reologiche e meccaniche desiderate.

A questo punto, il compound prodotto viene sottoposto a una serie di test per verificare la coerenza con le prestazioni della mescola sviluppata in laboratorio. Tra questi test figurano la misura della durezza (Scala Shore A), della densità, della curva reometrica e della viscosità, oltre alla valutazione del carico e dell'allungamento alla rottura. In questa fase vengono anche definiti i valori di accettabilità minima e massima per ogni proprietà, per garantire che la mescola mantenga con precisione le prestazioni secondo le specifiche richieste dal capitolato.

La fase di pre-industrializzazione rappresenta un passaggio critico per assicurare che la mescola, una volta trasferita su scala produttiva, mantenga le caratteristiche tecniche, chimiche e fisiche richieste, fornendo così una base solida per la produzione industriale completa.

Nella produzione di mescole in gomma, i test di controllo qualità rivestono un ruolo essenziale per garantire che ogni batch prodotto sia conforme alle specifiche e agli standard definiti dal capitolato, mantenendo la coerenza con la ricetta originariamente sviluppata in laboratorio. I test di controllo qualità consistono in un insieme mirato di verifiche progettate per assicurare che ogni lotto soddisfi i requisiti chiave senza necessità di analisi estensive.

Le prove principali includono l'analisi della curva reometrica, la misurazione della durezza Shore A (ShA) e la determinazione della densità, parametri indispensabili per verificare le caratteristiche di performance del compound. Di contro, l'importanza della viscosità Mooney si è ridotta negli anni a causa della sua limitata affidabilità nelle analisi moderne. a causa della sua limitata affidabilità analitica, risultando quindi meno comune nelle verifiche di routine [Nichetti, L'Industria della Gomma n. 660 - Lug-Ago 2018, pagg. 22-26].

Un approfondimento dei vari test generalmente utilizzati per il controllo qualità è importante per meglio capire vantaggi e limiti del loro attuale utilizzo e, di conseguenza, per introdurre il concetto di un controllo qualità più discriminante.

Il reometro a deformazione controllata a camera chiusa RPA ultra di Bareiss.

CURVA DI VULCANIZZAZIONE

Nel controllo qualità delle mescole in gomma, l'utilizzo dell'MDR (Moving Die Rheometer) è una tecnica chiave per analizzare la curva di vulcanizzazione e quindi il comportamento della gomma durante il processo di reticolazione. Questa prova permette di monitorare, in tempo reale, le variazioni di rigidità della mescola sottoposta a una condizione di riscaldamento controllata (ISO 6502-3).

In pratica, si inserisce una piccola quantità di mescola di gomma tra due piatti oscillanti dell'MDR, che mantengono una temperatura costante e applicano una leggera torsione alla mescola. All'inizio della prova, la mescola è ancora morbida e facilmente deformabile, quindi il dispositivo rileva un basso valore di torque (coppia richiesta per imporre al provino una deformazione controllata), ossia una bassa resistenza alla

*Rheonic - Via Quadelle 2C, 26012 Castelleone, Italia - email: dario.nichetti@rheonicsrl.com.

Lo strumento RCR75 di Göttfert.

deformazione. Man mano che la temperatura fa progredire la reticolazione, le macromolecole iniziano a legarsi tra loro, creando una rete tridimensionale che conferisce al materiale una struttura più rigida e stabile. Il torque rilevato dall'MDR aumenta progressivamente con il crescere della vulcanizzazione.
Il risultato della prova si presenta sotto forma di una curva, che mostra l'andamento del torque nel tempo. All'inizio, il grafico resta piatto, una fase chiamata induzione, durante la quale non si osservano variazioni significative nella resistenza della mescola. Questo stadio è seguito da una rapida salita del torque, indicativo della fase attiva di vulcanizzazione, in cui la formazione dei legami trasversali è al suo massimo.
Alcuni punti significativi tra il valore minimo e il massimo vengono spesso utilizzati come elementi del controllo qualità (tipo il tS2, il t30 e il t90). Attualmente, per minimizzare il tempo di durata della prova la temperatura della camera del MDR, a cui si esegue la prova, è stata enormemente alzata fino anche attorno ai 200 °C e la prova è stata contenuta entro i 3 minuti. Questo rende la vulcanizzazione estremamente rapida e per un lotto di produzione porta il fascio di curve a restringersi molto, perdendo di fatto gran parte della significatività dell'informazione. Di fatto ciò che rimane con questa prova è l'evidenza che il pacchetto degli acceleranti è stato aggiunto durante il processo di mixing e di fatto solo quei batch di produzione, con una curva che si differenzia dal mazzo, sono indice di non conformità produttiva. Questo concetto così labile è stato il punto di partenza per implementare un controllo qualità che permettesse di migliorare il processo produttivo della mescola al fine di ottenere una mescola con caratteristiche del vulcanizzato più stabili e quindi mantenerne le performance richieste.

DUREZZA SHA

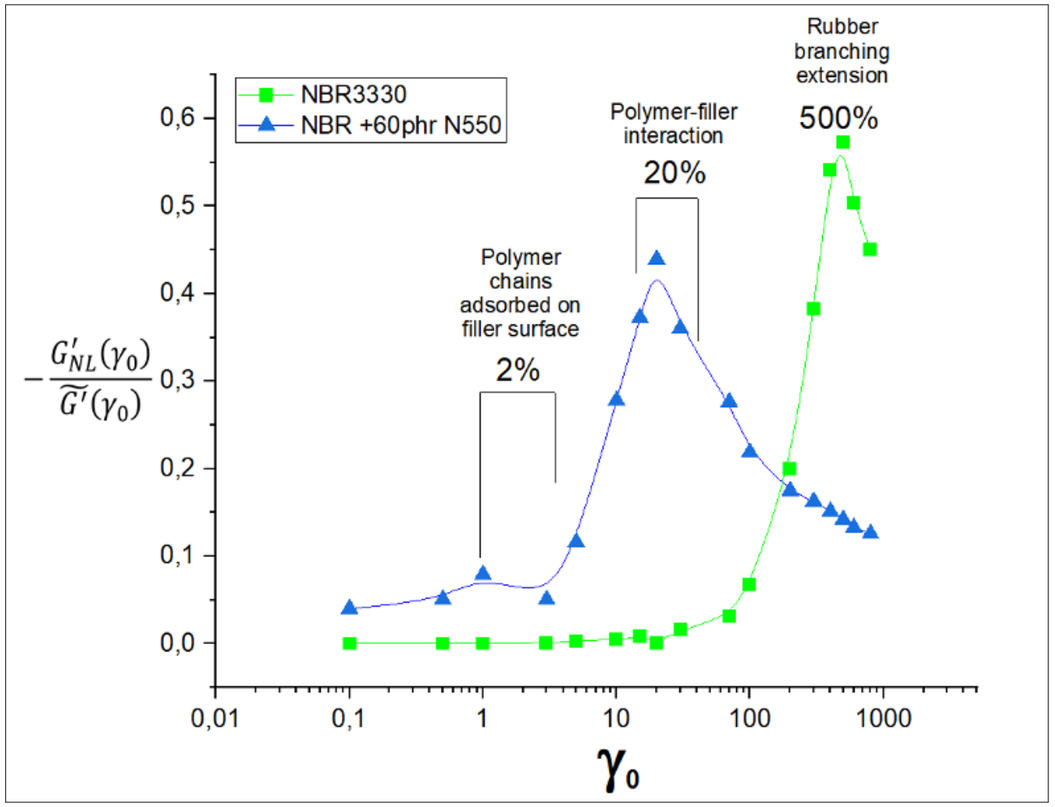
La durezza ShA è una misura della resistenza alla penetrazione di un materiale elastomerico. Nelle mescole di gomma, questo parametro viene comunemente espresso tramite la scala Shore A (ShA) e rappresenta la capacità del materiale di resistere a un certo grado di compressione o impatto senza modificare la sua forma ed è definita dalla ISO 7619-1. Questo test viene effettuato utilizzando un durometro, che applica una forza su una punta di misura per determinare quanto profondamente essa penetra nella mescola. I valori di durezza sono cruciali per valutare le prestazioni del prodotto finale, poiché influenzano la flessibilità e la resistenza all'usura della gomma.
Valori tipici per applicazioni industriali variano generalmente tra 30 e 90 ShA e questo è importante per garantire che il composto abbia la durezza desiderata per la sua applicazione prevista. La preparazione del provino è la parte più onerosa dell'intera procedura. La preparazione del provino per la misura della durezza di una mescola in gomma segue le linee guida stabilite dalla norma ISO 48-4. Il provino deve avere uno spessore compreso tra 6 e 10 mm con una superficie piana e parallela, condizionato a una temperatura standard di 23 °C ±2°C per almeno 24 ore prima della prova, per garantire che la gomma raggiunga una stabilità dimensionale e termica adeguata.
Questo ha relegato la misura della densità a un controllo non al 100% dei batch prodotti in un lancio di produzione. Va inoltre ricordato che la forchetta di accettabilità sul valore centrale è di circa ±5, che rappresenta un campo di durezza decisamente ampio, quindi decisamente poco discriminante su una possibile variazione delle proprietà meccaniche.
Le prove di controllo qualità come la curva reometrica, la viscosità Mooney ML (1+4) a 100 °C, la durezza ShA e la densità sono fondamentali per garantire che le mescole in gomma siano pronte per la spedizione e soddisfino gli standard richiesti dal mercato.
Attraverso questi test, le aziende possono assicurarsi che i loro prodotti non solo rispettino le specifiche tecniche, ma offrano anche prestazioni ottimali nel loro utilizzo finale, in quanto conformi allo sviluppo della ricetta fatta in laboratorio conforme alle richieste del capitolato.
Come descritto, queste tre prove presentano notevoli limiti e, in particolare, in termini di tempo sia nella preparazione del campione, nel tempo di esecuzione del test e nel basso livello di informazioni significative che si ottengono a fronte delle spinte, che nelle condizioni di prova. Tutto questo ha portato a valutare un differente approccio al controllo qualità dei batch di un lotto di produzione, puntando sempre più sulla capacità di identificare una variazione delle prove finali a fronte di una variazione dei risultati del controllo qualità.

UN CAMBIO CULTURALE

La misurazione delle proprietà viscoelastiche dei composti non vulcanizzati utilizzando strumenti dinamico-meccanici tradizionali, non ancora ampiamente adottata nell'industria della gomma, permette di migliorare la qualità mantenendo l'affidabilità che un batch sia uguale a quello omologato.
Ecco qui il passaggio culturale: si passa da una caratterizzazione basata sulla misura dei parametri del vulcanizzato alla misura delle proprietà del crudo, che sono moto più sensibili agli ingredienti e al processo, perché non ingabbiati dalle proprietà date dal reticolo di vulcanizzazione.
Ora è arrivato il momento di chiarire i nuovi parametri su cui basare un moderno controllo qualità dei batch prodotti, che sono: il modulo elastico generalizzato G'_0 al 300% di deformazione, la fluidità della mescola in mm 3/s e la già nota densità del vulcanizzato.
Questo approccio esclude in prima battuta l'utilizzo dei dati reometrici di vulcanizzazione dal dato di controllo qualità ma, come vedremo dopo, conserva l'informazione che il sistema accelerante è stato correttamente aggiunto nel compound. È importante sin da ora sottolineare che l'utilizzo di questi tre parametri permette di minimizzare in modo molto semplice il tempo del ciclo di mixing. Infatti, è possibile ridurre il tempo di mixing fintantoché i parametri viscoelastici rimangono inalterati e questo garantisce in modo univoco che le proprietà del vulcanizzato rimangono in tutto e per tutto conformi con quelle dichiarate oppure omologate.

MODULO ELASTICO GENERALIZZATO

Misurando il comportamento di un compound ad alta deformazione è possibile calcolare il suo modulo elastico. È importante fornire alcune delucidazioni, in quanto il comportamento del materiale non è più viscoelastico lineare. Per la sua misura serve un reometro a deformazione controllata a camera chiusa, comunemente noto come RPA, acronimo inglese di Rubber Processing Analyzer.
Da anni sono presenti sul mercato e l'ultimo entrato prepotentemente sul mercato, viste le caratteristiche, è RPA ultra (Foto 2), sviluppato da Bareiss [https://bareiss.de/en/product-overview/rpa-ultra]. Un campione di circa 5g di polimero grezzo o mescola viene posto nella camera RPA e sottoposto a deformazione sinusoidale ad alta deformazione con una data frequenza



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

Lo sforzo richiesto per applicare tale deformazione viene catturato analiticamente usando la serie trigonometrica di Fourier, che è una rappresentazione di una funzione periodica. Si ottiene che la componente elastica dello sforzo [Nichetti et at. International Rubber Congress KHK 2024] è rappresentato da una serie a termini dispari di tutte le possibili armoniche in fase con la deformazione e pari a:

$$\tau_E(t) = G \cdot \gamma = \left(\frac{3}{2\pi R^3}\right) \cdot \sum_{k=1,3,5,\ldots} [S'_k \sin(k\omega t)]$$

Considerando che la deformazione è una funzione dispari del tempo, ne consegue che anche le corrispondenti componenti di sollecitazione sono funzioni dispari del tempo. Scomponendo la rappresentazione in serie di Fourier della sollecitazione, dal momento che sono funzioni dispari, esse costituiscono la componente elastica della sollecitazione. La relazione, che permette di calcolare il modulo ad alte deformazioni, che viene appunto detto generalizzato, non è più solo dovuta a G' ma anche dalla somma di tutti le componenti non lineari secondo l'equazione qui riportata:

$$G'_0 = G' + G'_{NL}(\gamma_0)$$

$$G'_{NL}(\gamma_0) = \frac{3\,\tau'_3 + 5\,\tau'_5 + 7\,\tau'_7 + 9\,\tau'_9 + \cdots + n\tau'_n}{\gamma_0}$$

dove G'_{NL} è il modulo non lineare delle armonicne superiori. In questo contesto è di particolare interesse citare l'indice di non linearità $NLI = -G'_{NL}/G'$ che permette di valutare le interazioni in modo reologico le interazioni tra polimero e tipo di carica l'architettura del polimero e così via.

FLUIDITÀ

La misura della viscosità di una mescola in un reometro capillare con controllo di pressione, anziché con velocità costante del pistone, comporta un approccio sperimentale specifico per ottenere informazioni dettagliate sulle proprietà reologiche del materiale. Lo strumento principe per semplicità d'uso, mostrato nella Foto 3, è RCR75 di Göttfert [https://www.goettfert.com/products/elastomer-testing/rcr-75]. In questo metodo, la pressione applicata è mantenuta costante, facendo sì che la mescola sia estrusa dal capillare a velocità costante. La prova è molto semplice: dopo avere riscaldato pochi grammi di mescola a circa 110 °C sotto la pressione impostata, il materiale viene spinto attraverso un capillare di diametro 2 mm e lunghezza 20 mm e si misura la velocità di flusso per circa 10 s così si ottiene la portata volumetrica.
Il flusso di una mescola è un parametro fondamentale, legato non solo alla ricetta ma anche al processo di mixing e alla stagionatura, e pertanto è un ottimo candidato per l'utilizzo come parametro nel controllo qualità.

DENSITÀ

Come ultimo parametro non va trascurata la misura della densità. La densità delle mescole in gomma viene misurata per garantire che il materiale abbia le caratteristiche fisiche desiderate. Un valore di densità appropriato è indicativo della corretta dosatura nella formulazione della mescola e della presenza dei giusti additivi chimici. La densità può influenzare direttamente le proprietà meccaniche e termiche del prodotto finale, rendendola una misura essenziale nel processo di controllo qualità.
La densità del composto viene misurata utilizzando un densimetro e l'intervallo di densità, per essere significativo e in grado di rilevare la variazione di dosatura di tutti gli ingredienti è pari a +/-0.003g/cm3, e pertanto richiede un ambiente di misura a temperatura condizionata e una operatività raffinata. La prova si può svolgere utilizzando il provino che si estrae dopo vulcanizzazione rapida da RPA.
Si misura quindi la massa del campione in aria (P1).
Successivamente il sistema motorizzato alza il becher, fino a immergere totalmente il campione, e a quel punto la strumentazione effettua nuovamente una misurazione della massa del becher con il campione al suo interno (P2).
Dopo aver eseguito le seguenti misurazioni si procede al calcolo della densità relativa secondo la formula

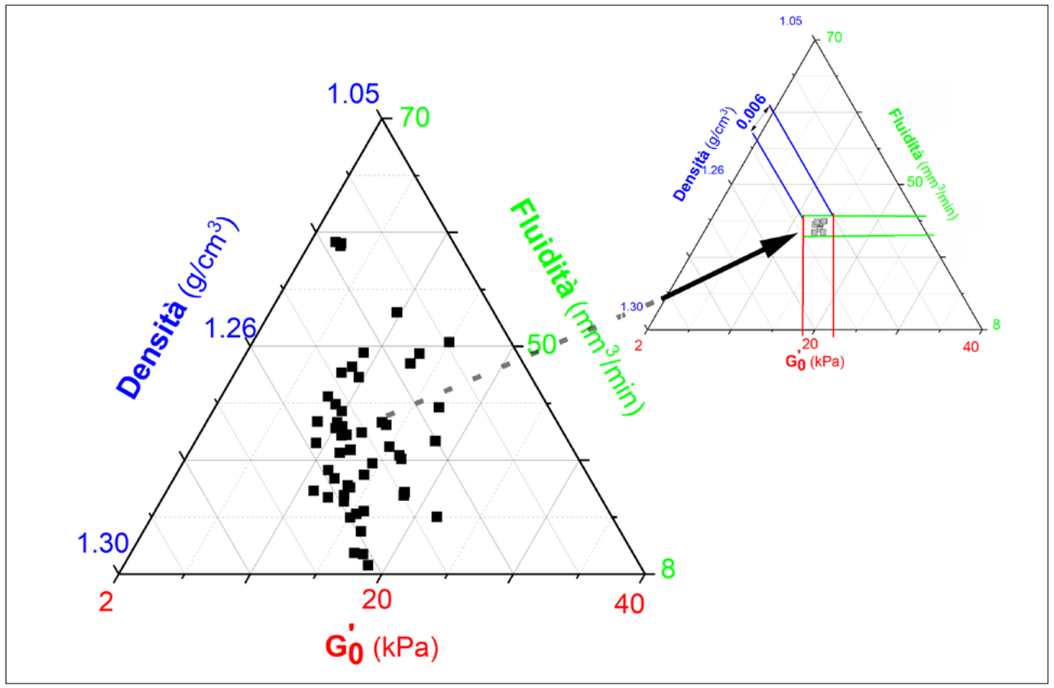
$$\rho_{mescola} = \frac{P1}{P1-P2}\rho_{H_2O}$$

UN CONTROLLO QUALITÀ ADEGUATO A UN MERCATO MATURO

La misura delle proprietà di modulo elastico ad alte deformazioni, della fluidità e della densità, permettono di ottenere una procedura moderna ed efficace per il controllo qualità nella produzione delle mescole. Per valutare l'efficacia di questa nuova procedura di controllo qualità, sono state caratterizzate 50 mescole e i risultati sono riportati nel Grafico 2.
Per ogni mescola è stato definito, per ogni parametro soggetto a controllo, il range di accettazione, e in particolare viene mantenuta valida la regola empirica dei 6/1000 per quanto riguarda il campo di accettazione della densità, che permette di individuare un errore nella dosatura degli acceleranti.
A seguire si è verificato, in ogni batch di mescola prodotta in accordo con questa procedura di controllo, che le caratteristiche chimiche, fisiche e pure le proprietà dopo invecchiamento, richieste nel capitolato, rimangono invariate fintanto che le caratteristiche del batch rientrino nel range di accettabilità definiti.

CONCLUSIONI

L'utilizzo della misura meccanico dinamica in regime non lineare, della velocità di estrusione (fluidità), nonché della densità del vulcanizzato, ha permesso di sviluppare un moderno metodo di controllo qualità, che garantisce non solo di ottimizzare il ciclo di mescolazione in fase di sviluppo della mescola, ma anche di definire i parametri di accettazione per la mescola, al fine di garantire il rispetto di tutte le proprietà a capitolato. Non va inoltre sottovalutato che l'intero sistema di misura è automatizzabile. ◆



Risultati della caratterizzazione di 50 mescole utilizzando la nuova procedura di controllo qualità.