

**Università degli studi di Padova**

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea Magistrale

**Modifica delle caratteristiche superficiali dell'ABS  
mediante rivestimenti isolanti per stampi a iniezione**

16 luglio 2021

**Relatore:**

**Ch.mo Prof. GIOVANNI LUCCHETTA**

**Laureando:**

**STEFANO BERTONE**

A.A. 2020/2021



## SOMMARIO

La morfologia superficiale di componenti stampati a iniezione dipende fortemente dai parametri di processo, e dalle interazioni polimero-stampo all'interfaccia. Nel caso del polimero ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene) la fase dispersa è rappresentata dal butadiene. Tale elastomero, per cromare la plastica, viene spesso rimosso chimicamente, creando una superficie ricca di sottosquadri. In questo elaborato si vuole dunque studiare l'effetto che ha l'utilizzo di un rivestimento in DLC (diamond-like-carbon), nei riguardi della morfologia superficiale dell'ABS, oltre all'effetto dei parametri di processo dello stampaggio (temperatura stampo e velocità d'iniezione in primis). Per indagare tali effetti, dapprima si è modellato, mediante modello numerico monodimensionale, lo scambio termico tra polimero e stampo al variare dei parametri di processo e in presenza o assenza del rivestimento, ottenendo temperature di primo contatto tra polimero e stampo maggiori di 15°C, utilizzando rivestimenti in DLC, a parità di temperatura stampo, rispetto all'utilizzo di uno stampo in acciaio convenzionale. Si è dunque proceduto all'osservazione della morfologia superficiale dei provini stampati a temperatura del fuso pari a 240°C, opportunamente mordenzati (a cui è stata dunque rimossa la fase gommosa superficiale mediante bagno acido), mediante un microscopio SEM (scanning electron microscope). I risultati delle osservazioni hanno portato alla conclusione che l'utilizzo di rivestimenti in DLC non influenza la deformazione dei siti che ospitavano il butadiene, mentre solo la velocità d'iniezione influenza tale deformazione. Tale conclusione è stata effettuata dopo aver trattato in maniera statistica le distribuzioni dei vari parametri geometrici dei siti, ossia le dimensioni degli assi e l'eccentricità. Si è invece riscontrato come maggiori temperature stampo, e soprattutto l'utilizzo di stampi rivestiti causi un aumento del butadiene superficiale, e dunque dei siti lasciati dalla mordenzatura. Mediante tale dipendenza tra concentrazione dei siti butadienici e le temperature stampo e utilizzo dei rivestimenti, si è potuto calibrare il modello numerico di scambio termico, variando la conducibilità termica del rivestimento in DLC, per ottenere curve continue di concentrazione al variare dei parametri di processo. Inoltre, mediante misure di colore (eseguite in coordinate CIE  $L^*a^*b^*$ ), della superficie dei provini prima e dopo la mordenzatura, è stato riscontrato come la luminosità dei provini mordenzati  $L^*$  sia legata alla deformazione dei siti butadienici: soprattutto nel caso dei provini da stampo in acciaio, infatti, la correlazione tra la luminosità e l'eccentricità dei siti segue fedelmente un modello di regressione lineare ( $R^2=0.9469$ ). Infine, dopo la cromatura dei provini, si è potuto concludere qualitativamente come per ogni parametro di processo e come sia per stampo rivestito che in acciaio, l'interfaccia polimero-cromatura sia efficace: osservando al SEM le superfici di peeling, si è infatti potuto notare come dal lato del polimero, tutta la morfologia causata dalla mordenzatura fosse stata strappata, mentre dal lato del cromo si è potuta osservare un'abbondante quantità di plastica adesa.



# INDICE

<b>Introduzione</b> .....	7
<b>1. ANALISI DELLA LETTERATURA</b> .....	9
<b>1.1 Il materiale: Acrilonitrile-butadiene-stirene</b> .....	9
1.1.1 Metodi di produzione e applicazioni .....	10
1.1.2 Butadiene superficiale, sua morfologia e concentrazione .....	12
<b>1.2 Lo stampaggio a iniezione</b> .....	16
1.2.1 Il processo di stampaggio a iniezione.....	17
1.2.2 Formazione della “pelle” e delle tensioni residue .....	21
<b>1.3 Rivestimenti isolanti e loro utilizzo nello stampaggio a iniezione</b> .....	24
1.3.1 Sistemi variotermici attivi e passivi .....	24
1.3.2 Rivestimenti Diamond-like-carbon .....	26
<b>1.4 Modello monodimensionali di trasmissione del calore, applicazione allo stampaggio</b> .....	30
<b>1.5 Processo di mordanatura e di cromatura</b> .....	33
1.5.1 Il processo .....	33
1.5.2 Parametri influenzanti l’adesione.....	34
1.5.3 Test per l’efficacia dell’adesione .....	36
<b>1.6 Metodi di osservazione e misura della fase dispersa</b> .....	37
1.6.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM) .....	37
1.6.2 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM).....	38
1.6.3 Misura della deformazione della fase dispersa.....	39
<b>1.7 Proprietà superficiali: colore e gloss</b> .....	41
1.7.1 Gloss.....	41
1.7.2 Colore.....	42
<b>2. MATERIALI E METODI</b> .....	46
<b>2.1 MACCHINA PER STAMPAGGIO A INIEZIONE E STAMPO</b> .....	46
<b>2.2 Lucidatura e rivestimento degli stampi</b> .....	49
2.2.1 Il processo di lucidatura .....	49
2.2.2 Difetti osservati .....	51
2.2.3 Rivestimento degli inserti.....	53
<b>2.3 Profilometria degli inserti</b> .....	54
<b>2.4 Materiale</b> .....	55
<b>2.5 Design of experiments</b> .....	57
2.5.1 MISURE DI COLORE E SIMULAZIONE DI TRASMISSIONE DEL CALORE. ....	59
2.5.2 Misure al SEM .....	60
<b>2.6 Produzione dei provini</b> .....	61
2.6.1 Set-up dei parametri di processo .....	61
2.6.2 Produzione dei provini .....	66
<b>2.7 Peso dei pezzi</b> .....	69
<b>2.8 VISIONE DEI PROVINI</b> .....	72
2.8.1 MISURE DI COLORE.....	72
2.8.2 Procedura delle misure al SEM.....	73
2.8.3 Procedura di mordanatura, cromatura e prove di adesione.....	74
<b>2.9 Simulazioni preliminari di trasmissione del calore</b> .....	76
<b>3. RISULTATI E DISCUSSIONI</b> .....	80
<b>3.1 Misure preliminari di colore</b> .....	80
3.1.1 Spettri di riflessione .....	80
<b>3.2 Risultati delle simulazioni di scambio termico</b> .....	83
<b>3.3 Misure di colore</b> .....	88
3.3.1 L* pre-mordanatura .....	88

3.3.2 A*pre-mordenzatura.....	90
3.3.3 B*pre-mordenzatura.....	92
3.3.4 Misure post-mordenzatura.....	94
<b>3.4 Caratterizzazione morfologica della fase gommosa .....</b>	<b>98</b>
3.4.1 Difetti osservati .....	99
3.4.2 Misure dei siti butadienici-immagini acquisite .....	102
3.4.3 Misura delle particelle-Analisi statistica delle grandezze misurate.....	107
3.4.4 Eccentricità delle particelle grandi .....	120
3.4.5 Correlazione tra L* dei provini dopo la mordenzatura e l'eccentricità dei siti grandi	126
3.4.6 Eccentricità dei siti piccoli .....	129
3.4.7 Concentrazione dei siti butadienici grandi in superficie .....	133
3.4.8 Concentrazione dei siti butadienici piccoli .....	141
<b>3.5 Adesione .....</b>	<b>145</b>
<b>4. CONCLUSIONI .....</b>	<b>151</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>153</b>

## Introduzione

Lo stampaggio ad iniezione è una tecnologia molto utilizzata nell'ambito dei materiali polimerici termoplastici. Uno dei componenti più importanti di tale tecnologia è lo stampo, che accoglie il polimero fuso, dandone la forma del componente finito. Lo stampo, oltre che a definire la geometria, determina anche gli scambi termici che governano il raffreddamento del polimero. L'utilizzo di rivestimenti isolanti è stato studiato approfonditamente in passato, dimostrando come tale aggiunta agli stampi convenzionali, permetta miglorie soprattutto a livello estetico. Legata allo stampaggio ad iniezione, vi è la pratica della cromatura, che consiste nella deposizione di strati metallici sulla superficie, precedentemente trattata, dei componenti stampati ad iniezione. Per creare una cromatura efficace, il substrato polimerico consiste di solito in un materiale termoplastico rinforzato con particelle di elastomeri: rimuovendo la fase gommosa superficiale, infatti, si creano dei siti atti ad ospitare successivamente la nucleazione e l'accrescimento dello strato metallico. Ciò che si ottiene con la cromatura è dunque un componente leggero, poiché in plastica, ricoperto per scopi estetici o funzionali da diversi strati sottili di metallo. L'efficacia della deposizione della cromatura è influenzata dalla morfologia superficiale del componente stampato. Mediante l'utilizzo dei precedentemente citati rivestimenti isolanti, le condizioni termiche all'interfaccia polimero-stampo. Con esse, anche la morfologia superficiale, oltre che alle proprietà estetiche, può variare. Variando i parametri di processo dello stampaggio, inoltre, si osservano ulteriori cambiamenti superficiali. Se l'indagine delle variazioni morfologiche al variare dei parametri di processo è stata indagata, seppur poco, dalla letteratura, non vi sono riferimenti di studi precedenti che indaghino l'influenza di rivestimenti isolanti nei riguardi della fase elastomerica in superficie di componenti stampati. Lo scopo primario di questa tesi è dunque lo studio della variazione della morfologia della fase elastomerica di componenti stampati in ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), utilizzando uno stampo convenzionale o uno stampo rivestito in DLC (diamond-like-carbon). L'idea che spinge verso uno studio di questo tipo è il fatto che eventuali benefici causati dall'utilizzo del rivestimento, nei riguardi della morfologia superficiale, possono portare a migliori economie di servizio: l'uso di un rivestimento isolante permetterebbe infatti di ridurre la temperatura stampo, dato che i flussi termici sono rallentati. Minori temperature stampo possono dunque ridurre i tempi ciclo ed aumentare la produttività. Inoltre, a parità di temperatura stampo, è comprovato come tali rivestimenti permettano minori pressioni d'iniezione, il che si traduce nella possibilità di stampare componenti più sottili, riducendo l'utilizzo del polimero. Infine, eventuali miglorie della morfologia indotte dai rivestimenti, potrebbero portare ad una migliore efficacia dell'adesione.





## 1. ANALISI DELLA LETTERATURA

### 1.1 Il materiale: Acrilonitrile-butadiene-stirene

Mediante polimerizzazione del copolimero stirene-acrilonitrile in presenza di particelle di butadiene, si ottiene un terpolimero denominato acrilonitrile butadiene stirene (abbreviato ABS). I tre polimeri costituenti questo copolimero lavorano sinergicamente donando proprietà complementari al composto finale [1]:

- L' acrilonitrile offre una migliore resistenza chimica, modulo elastico e durezza.
- Il butadiene permette un miglioramento importante nella resistenza all'impatto.
- Lo stirene permette una lavorabilità migliore, oltre che proprietà estetiche e proprietà di resistenza maggiori.

L'ABS risulta essere composto quindi da lunghe macromolecole di polibutadiene, con brevi catene secondarie di SAN (abbreviazione per stirene-acrilonitrile). Da un punto di vista microscopico ciò corrisponde a una matrice amorfa di stirene-acrilonitrile, al cui interno si trovano le particelle di butadiene. Oltre alle quantità dei vari costituenti, per la caratterizzazione dell'ABS sono importanti altri tre parametri:

- Grado di grafting: riguarda le interazioni tra matrice e rinforzo: maggiori gradi di grafting legano in misura maggiore le due fasi, e al contempo ostacolano la creazione di agglomerati, data la maggiore interazione tra le particelle; nonostante ciò, per valori troppo elevati di grado di grafting, vi è repulsione tra catene non grafted e catene grafted, risultando di nuovo in una soluzione colloidale non stabile [2, 3].
- Grado di cross-linking: riguarda solo la fase gommosa; maggiori gradi di cross-linking implicano particelle gommoso più dure e difficili da deformare, data la presenza in numero maggiore di rami secondari delle macromolecole.
- Dimensione delle particelle di butadiene: A seconda della dimensione ottenuta, le proprietà sia meccaniche che estetiche possono variare notevolmente. Una distinzione approssimata può essere fatta per un valore di dimensione di particelle di 500nm: sopra tale valore la resistenza all'impatto sarà ottimale, a scapito di modulo elastico e proprietà elastiche. Per particelle inferiori al valore sopracitato, invece, bisogna distinguere i casi in cui si creano aggregati e casi in cui ciò non accade. E' in quest'ultimo scenario che il modulo elastico è massimo, come lo sono le proprietà estetiche, a scapito di una resistenza all'impatto minore [4].

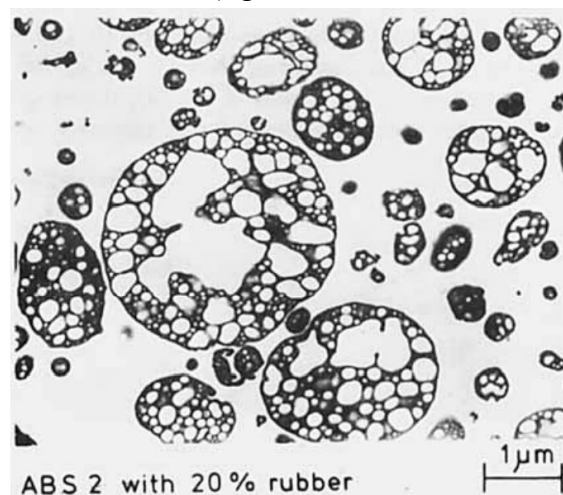
Anche i parametri di processo dello stampaggio ad iniezione influenzano le proprietà dell'ABS. Se dell'influenza dei parametri sulle proprietà estetiche si parlerà in un secondo momento, riguardo le proprietà meccaniche, Ozcelik et al. [5] hanno individuato, in stampi in acciaio, come il parametro fondamentale fosse la temperatura del fuso: maggiori temperature del fuso portano a minori valori di modulo elastico, tensione di rottura e resistenza all'impatto. D'altro canto, aumentare le temperature di processo porta a manufatti con resistenza al calore maggiore [6]. Da un punto di vista reologico, l'ABS è un polimero che mostra pseudoplasticità: all'aumentare dello shear rate, infatti, la viscosità diminuisce meno che linearmente. Essendo l'ABS un sistema composto da due fasi distinte, il comportamento reologico dell'ABS dipende molto da come interagiscono la matrice ed il rinforzo. Maggiori gradi di grafting, così come maggiori dimensioni delle particelle, portano a viscosità

molto maggiori. Inoltre, per gradi di grafting che non permettono coalescenza delle particelle, e per shear rates elevati (confrontabili con quelli incontrati nello stampaggio ad iniezione<sup>9</sup>, Kubota et al [7] hanno riportato come la viscosità dell'ABS sia molto simile a quella del SAN a parità di shear rate, temperatura e pressione. Un ulteriore aspetto degno di nota è la creazione di una struttura collegata tra le varie particelle di gomma a bassi shear rates, come evidenziato da Aoki et al. [8]. Tale struttura a network si dissolve per maggiori valori di shear rate.

### 1.1.1 Metodi di produzione e applicazioni

I metodi per produrre l'ABS, partendo dai monomeri costituenti, sono principalmente due:

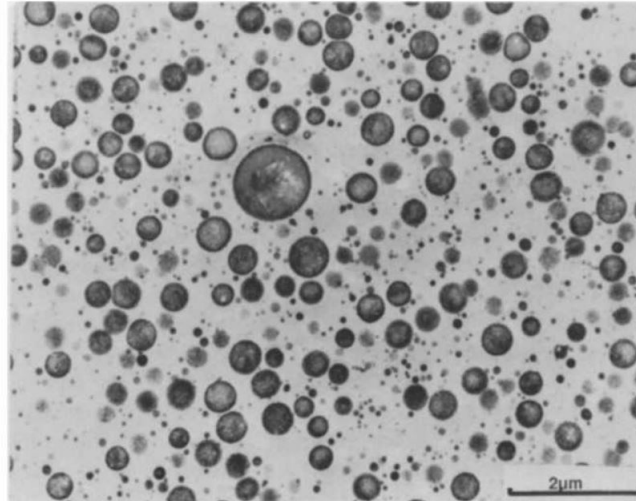
- Polimerizzazione in massa: la polimerizzazione tra stirene e acrilonitrile avviene in presenza della fase gommosa, di modo da creare al contempo sia la copolimerizzazione tra stirene e acrilonitrile, sia la ramificazione con le molecole di butadiene (grafting). Durante la polimerizzazione in massa, dopo un primo momento in cui la gomma è disciolta nei monomeri e vi è un'unica fase continua ed omogenea, vi sono due fasi: la fase gommosa e quella polimerica, composta da stirene e acrilonitrile. All'inizio del processo, la fase preponderante è la prima, con dispersa al suo interno la fase polimerica. Con l'andare del tempo però, si assiste ad un'inversione di fase, poiché la fase polimerica aumenta in volume. Si assiste dunque ad una dispersione della fase gommosa, nella matrice polimerica, portando dunque alla configurazione finale di matrice stirene-acrilonitrile (SAN), con regioni gommosi. In queste ultime, nell'ABS ottenuto da polimerizzazione in massa, è comune trovare sub-inclusioni di fase SAN, proprio per il fatto che nei primi momenti del processo, è la fase gommosa ad occupare più volume, e la fase polimerica vi è dispersa. Ciò porta alla famosa struttura ad isole (spesso denominata "salami structure"(figura 1.1)).



*Figura 1.1: Tipica struttura conosciuta col nome di salami structure. In scuro, la fase gommosa, in chiaro la fase SAN. [9]*

Con la polimerizzazione in massa, si ottengono dimensioni delle fasi gommosi di circa 1000:2000nm, e, come visto, con spesso inclusioni di SAN

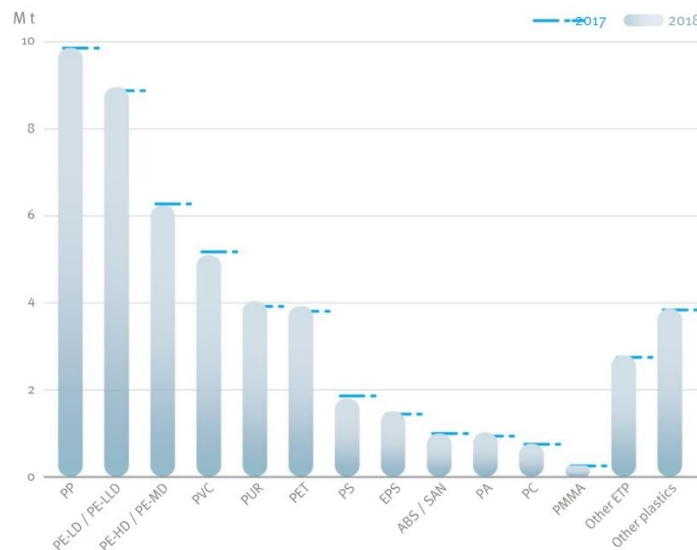
- Polimerizzazione in emulsione: Processo più dispendioso e complicato. Il primo passo è creare una soluzione di particelle di butadiene in fase acquosa (soluzione colloidale). In tale emulsione si devono agglomerare poi le particelle di gomma. Segue la ramificazione con il copolimero SAN, sempre in fase sospesa. Infine, si separa quanto ottenuto dall'emulsione e si procede a un compounding. Questo processo permette di controllare maggiormente la dimensione delle particelle di butadiene, arrivando ad ottenere dimensioni delle particelle di una dimensione massima di 400nm (figura).



**Figura 2.1:** ABS ottenuto mediante polimerizzazione in emulsione. Si notano dimensioni delle particelle minori, minori sub-inclusioni, agglomerazioni: vicino alle particelle più grandi si agglomerano particelle più fini [10].

Dimensioni così piccole ostacolano la deformazione delle particelle, e la creazione di sub-inclusioni di fase SAN. Nonostante questi vantaggi, vi è un maggior rischio di agglomerazione.

In generale, per entrambi i processi, le percentuali in peso dei 3 monomeri (acrilonitrile, butadiene, stirene), possono variare: l'acrilonitrile può variare tra 15 e 35 % wt, lo stirene tra 40 e 60% wt, e il butadiene tra il 5 e il 30% wt [11].



**Figura 3.1:** Utilizzo espresso in Mt di vari polimeri termoplastici. L'utilizzo dell'ABS è confrontabile con quello del policarbonato o del polistirene. [12]

Spesso, si aggiungono additivi quali ritardanti di fiamma, stabilizzanti, pigmenti. L'ABS, grazie alle sue proprietà meccaniche ed estetiche è utilizzato in tantissimi campi, con la sole limitazioni nei riguardi di applicazioni in ambienti corrosivi (e.g. in presenza di solventi), e ad alte temperature (maggiori di 80°C). Nonostante certe proprietà superiori a molti altri polimeri termoplastici, come indicato in figura 3.1, l'ABS non è tra i polimeri più utilizzati. L'ABS trova applicazioni in ambito automotive, nella manifattura di giocattoli, strumenti musicali (tasti delle tastiere, flauti), scocche di telefoni cellulari, computer e in alcuni casi, nella componentistica sportiva. In molti ambiti manifatturieri



Figura 4.1: Utilizzo in percentuale dei vari termoplastici, in funzione dell'applicazione [13].

è molto meno usato delle poliolefine (PP, PE). In figura 4.1 si evince ancora come l'ABS sia molto meno sfruttato di altre materie plastiche.

Da un punto di vista tecnologico, i processi a cui può essere sottoposto l'ABS sono lo stampaggio a iniezione, l'estrusione, la termoformatura, e anche il 3D printing, mediante tecnologia FDM. Un ulteriore ambito in cui l'ABS trova vaste applicazioni è la cromatura. Se il processo verrà discusso nel dettaglio nel paragrafo 1.2, la morfologia superficiale e l'effetto dei parametri di processo sulla forma delle particelle di butadiene verrà discussa nel successivo paragrafo.

### 1.1.2 Butadiene superficiale, sua morfologia e concentrazione

Come illustrato nel paragrafo 1.2, lo stampaggio a iniezione induce severe deformazioni alle macromolecole costituenti il polimero: i motivi di queste orientazioni residue sono principalmente 3:

- Shear rate: a parete lo shear rate assume il suo massimo valore, inducendo grandi sforzi alle macromolecole
- Flusso elongazionale: il già citato fenomeno del flusso a fontana, induce ulteriori sforzi, di natura elongazionale, data la divergenza del flusso.
- Contatto con lo stampo: Intuitivamente, la creazione di stress è un fenomeno fisiologico e reversibile, se al polimero è dato tempo a sufficienza per rilassarsi. Spesso però, nello stampaggio a iniezione lo stampo è a temperature molto minori della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  (o della temperatura di cristallizzazione per polimeri semi-cristallini), dunque quando il polimero entra a contatto con la parete fredda, congela quasi istantaneamente, conservando tensioni ed orientazioni.

Se nel paragrafo relativo alle generalità dello stampaggio a iniezione si è puntata l'attenzione su un'orientazione generale e sulle tensioni residue, qui si cercherà di evidenziare gli effetti dei parametri di processo sulla fase dispersa. Come anticipato, l'ABS, come tanti altri polimeri rinforzati da particelle di elastomeri (per esempio *high-impact polystyrene* HIPS, *rubber-toughened* PMMA RT-PMMA) è un sistema polifasico: in una matrice continua costituita da un materiale amorfo, sono presenti numerose particelle di gomma. Tali particelle, durante il flusso, a seconda delle loro caratteristiche reologiche, dimensionali e chimiche, possono deformarsi (anche fino a rottura), e coalescere (ossia agglomerarsi), o comunque essere sottoposte a fenomeni migratori. Le particelle che risiedono sulla superficie, a seconda di come sono disposte e deformate, influenzeranno poi le caratteristiche superficiali. Partendo dall'analisi della letteratura nei riguardi della deformazione della fase dispersa, Chang et al. [14], studiando l'influenza di parametri quali dimensioni delle particelle di butadiene nell'ABS e grado di grafting, hanno osservato come particelle di butadiene con gradi di grafting maggiori si deformassero in misura minore, oltre che causare minori agglomerazioni. Al contrario, particelle di dimensioni piccole creano agglomerati. Takahashi et al. [15] hanno invece evidenziato come il grado di cross-linking del butadiene, e dunque la sua durezza, influenzino la forma delle particelle superficiali: maggiori gradi di cross-linking, e dunque particelle più rigide, sono meno prone a deformarsi, mantenendo dunque forme pressoché sferiche. Takahashi ha inoltre mostrato come anche dimensioni delle particelle più piccole ostacolano la deformazione. Per quanto riguarda i parametri di processo dello stampaggio a iniezione e la loro influenza sulla forma del butadiene, esistono meno studi in letteratura riguardanti l'ABS puro: Kato [16] ha osservato come l'allungamento delle particelle indotto dal processo fosse reversibile mediante trattamenti con acetone o con un riscaldamento per rilassare le tensioni residue (*thermal annealing*). Per quanto riguarda altri materiali, Karger-Kocsis et al. [17] hanno studiato l'influenza nel polipropilene *impact-modified* (con aggiunta di gomma per migliore resistenza all'impatto) dei parametri di processo, trovando come maggiori velocità d'iniezione, così come maggiori  $T_{melt}$  causano uno strato superficiale di PP puro più spesso, data la minore viscosità. Questo altera la concentrazione di particelle elastomeriche in superficie. Poryfarkis et al. [18], esaminando provini in rt-PMMA stampati a diverse condizioni, hanno notato come le particelle di gomma fossero allungate sulla pelle in tutte le condizioni di stampaggio. Hanno inoltre riscontrato, come nel caso precedente, una maggiore densità di particelle in superficie all'aumentare della velocità d'iniezione. S.A Edwars et al. [19] studiando la morfologia dell'ABS al SEM hanno riscontrato come il processo di corrosione superficiale chiamato mordenzatura, è più efficace nelle zone con elevata orientazione, oltre al fatto che è soprattutto la velocità d'iniezione (o il tempo di

riempimento della cavità) a influenzare l'orientazione della gomma in superficie. È sicuramente da menzionare anche il lavoro di Basurto et al. [20], soprattutto per gli esperimenti portati avanti, molto simili a quelli effettuati in questo elaborato. Basurto et al., creando un compound ABS-Sepiolite (un'argilla), e variando i parametri di processo dello stampaggio a iniezione hanno notato prima di tutto come le fibre di sepiolite fossero presenti solo nella matrice SAN, grazie alla sua maggiore polarità. Inoltre, per elevate velocità di iniezione le particelle di butadiene risultavano molto allungate, ma di forma comunque ellissoidale. Va inoltre notato come esistano metodi ben consolidati di facilitazione del rilassamento del fuso polimerico: un esempio è il cosiddetto *Mold-Surface-Effect* (MSE), riportato da Kulich [21]; tale metodo consiste nella creazione di superfici frastagliate sullo stampo (di massimo 250 $\mu$ m di profondità), nelle parti non visibili del pezzo finito, di modo da disgregare il fronte di flusso, e dunque ritardare la creazione della pelle, o *skin layer*, a beneficio delle tensioni residue e dunque dell'orientazione. Un ulteriore lavoro nei riguardi del rilassamento del butadiene è quello effettuato da Weakley-Bollin [22], in cui si analizzano gli effetti di tre parametri di processo ( $T_{\text{mold}}$ ,  $T_{\text{melt}}$  e  $v_{\text{inj}}$ ) nei riguardi dell'orientazione delle particelle gommosi, con applicazione alla cromatura, di componenti stampati in ABS. Weakley-Bollin ha evidenziato come i parametri di processo che permettono minori tensioni residue superficiali (ossia temperature stampo e fuso elevate, e basse velocità d'iniezione) permettono l'ottenimento di particelle di butadiene più rilassate, sferoidali, e dunque una maggiore resistenza dello strato metallico successivamente depositato in superficie. In tale elaborato, la morfologia superficiale è stata analizzata mediante microscopio elettronico a scansione (SEM), dopo aver rimosso le particelle di butadiene in superficie mediante etching. Weakley-Bollin, nel suo lavoro ha inoltre scoperto come il processo di mordenzatura (o *etching*), che verrà discusso in seguito, attacca in misura maggiore i pezzi con maggiori tensioni residue superficiali, andando a consumare non solo la fase gommosa, ma in parte anche la matrice di SAN. Altri lavori dalla letteratura degni di nota si trovano per altre classi di materiali: Nysten et al. [23], hanno osservato come in blend PP/EP (polipropilene come fase continua, etilene-propilene come fase dispersa), all'aumentare del rapporto tra le viscosità, la fase dispersa subisce meno deformazioni rimanendo di forma sferica. Son [24], mediante lo studio dell'effetto dei parametri di processo su un blend PA6/mPPO, ha notato come per temperature maggiori del fuso, l'aspect ratio (rapporto tra lunghezza maggiore e lunghezza minore) delle particelle gommosi diminuisce, e come aumentando la velocità d'iniezione, controintuitivamente, l'aspect ratio fosse maggiore in uno strato sotto la pelle, e non in superficie dove lo shear rate è massimo. Muñoz et al. [25] hanno invece studiato l'effetto della temperatura dello stampo su un blend PP/PE-octene, sia nello stampaggio tradizionale che nel gas-assisted. Per quanto riguarda lo stampaggio convenzionale, si è notato come temperature stampo maggiori permettessero una maggiore cristallizzazione del PP dato il raffreddamento più lento (questo dato non è applicabile nei riguardi dell'ABS dove la matrice è amorfa), e una maggiore presenza di fase elastomerica in superficie, suggerendo una maggiore migrazione. In processi di deformazione di una fase dispersa, il grado di deformazione finale è determinato da due meccanismi in competizione tra loro: le forze viscosi, generate dallo shear rate, che tendono ad allungare la fase dispersa, e la tensione superficiale, che tende a riportare alla configurazione di minima energia (ossia ad una morfologia sferica) la fase dispersa. Tucker [26] introdusse il parametro numero Capillare, definito come:

$$Ca = \frac{\eta_m \gamma R}{\sigma} \quad (1)$$

Con  $\eta_m$  viscosità della matrice,  $\sigma$  tensione superficiale e  $R$  dimensione della fase dispersa prima della deformazione. Un altro parametro importante per la deformazione è il rapporto tra le viscosità, definito come:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2)$$

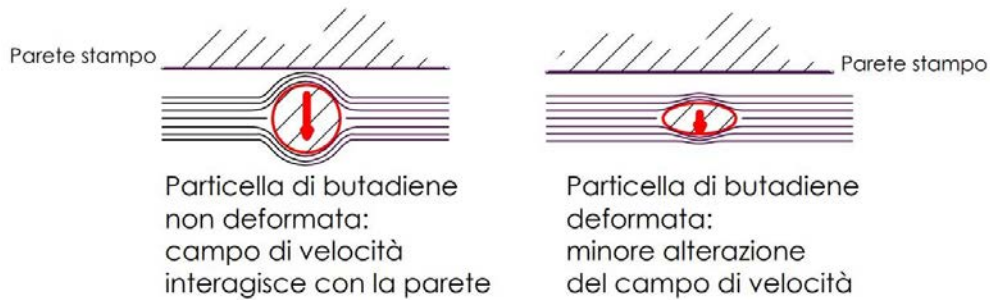
Con  $\eta_m$  la viscosità della matrice e  $\eta_d$  la viscosità della fase dispersa. Nel caso in esame si ricorda che la matrice è composta da SAN, mentre la fase dispersa è butadiene, un elastomero. Per valori di  $p$  maggiori di 4, sempre secondo Tucker, la fase dispersa non subirà mai break-up, ossia non si disgregherà in particelle di dimensione minore, qualunque sia il valore di numero capillare. Taylor [27] ha invece dimostrato come il numero capillare ( $Ca$ ) sia direttamente correlato alla deformazione della fase dispersa: egli, per particelle ellissoidali in liquido newtoniano, ha dimostrato come all'aumentare della deformazione, aumentasse anche il numero capillare. Nei riguardi del processo di stampaggio ad iniezione, il materiale subisce gradienti di velocità, e dunque shear rates, e gradienti di temperatura. Se lo shear rate influenza la viscosità e lo shear rate in misura maggiore, la temperatura dello stampo riduce la tensione superficiale, dato che le molecole all'interfaccia butadiene-SAN risultano più libere di muoversi. Inoltre, anche eventuali legami chimici tra matrice e fase dispersa (il cosiddetto grafting, come visto, tipico dell'ABS) risultano di maggiore motilità, riducendo dunque la tensione superficiale. Deng et al. [28] hanno mostrato, per blend polimerici, l'effetto preponderante della velocità d'iniezione nei riguardi della deformazione della fase dispersa, con velocità d'iniezione maggiori che allungano la fase dispersa in maniera evidente. Yamane et al. [30], in studi in flussi a taglio di blend polimerici, hanno invece riscontrato come la tensione superficiale tra le due fasi giochi un ruolo preponderante ai fini della morfologia. Anche Zhou et al. [29] hanno riscontrato come tensioni d'interfaccia tra le fasi minori, così come minori elasticità del fuso e maggiori rapporti tra le viscosità causino maggiori deformazioni nella fase dispersa. Alla luce di questa analisi della letteratura, la deformazione di una fase dispersa è determinata da tanti fattori in gioco, alcuni dei quali, come la temperatura stampo, permettono un maggiore rilassamento, e al contempo, una maggiore deformazione della fase dispersa.

Nei riguardi dei fenomeni migratori, per studi eseguiti in condizioni non severe (dunque non rappresentative dello stampaggio ad iniezione), per particelle non galleggianti, Segrè e Sielberberg [30] hanno osservato come le particelle, sotto azione di shear rate maggiori migrino rispettivamente lontano dalla parete dei canali, e al contempo lontano dall'asse dei canali. Nei riguardi dello stampaggio a iniezione, e soprattutto nei riguardi di migrazioni inerenti fasi disperse non rigide, ma deformabili, poco è stato studiato. Per quanto riguarda la migrazione di particelle sferiche e rigide, Hegler et al. [31] hanno osservato come un parametro di processo che in questo studio è determinante nei riguardi della concentrazione, ossia la temperatura stampo, non influenzi la migrazione di sfere in vetro, per lo meno non tanto quanto la temperatura del fuso. Ogdohoh et al. [32] hanno invece osservato aggregazioni e maggiori concentrazioni di sfere di vetro in superficie, soprattutto in lontananza dal gate, notando dunque come la lunghezza che deve percorrere il polimero in cavità (denominata flow length) sia rilevante ai fini di tale fenomeno. Jana [33], nei riguardi della migrazione di filler conduttivi, ha osservato come gradienti maggiori di shear rate lungo lo spessore della cavità, causino

maggior migrazione dei filler, verso il centro della cavità, lasciando una superficie impoverita del rinforzo. Jana ha inoltre notato che per matrici che mostrano assottigliamento al taglio, la migrazione dei filler avviene in misura minore, rispetto a filler in sospensione newtoniana. Mason, riportato da Bucknall [34], ha teorizzato che per particelle deformabili, la migrazione sia causata dall'alterazione del campo di velocità, dovuta alle particelle. Mason ha anche proposto un modello di migrazione, che lega il grado di migrazione  $r$  con alcuni parametri reologici:

$$r = f \left( R^4, \eta, \frac{1}{\sigma}, p, \left( \frac{dy}{dz} \right)^2 \right) \quad (3)$$

Con  $R$  raggio della particella,  $\eta$  viscosità della matrice,  $\sigma$  tensione d'interfaccia tra le due fasi e  $p$  rapporto tra le viscosità. Tale modello segue quanto trovato da Jana: maggiori gradienti di shear rates causano maggiori migrazioni, così come maggiori valori di viscosità, e maggiori dimensioni della fase dispersa. Il campo di velocità verrà dunque tanto più alterato quanto più la particella è grande, e sferica: in figura 5.1 si illustra qualitativamente l'effetto di una particella indeformata e di una particella deformata sul campo di velocità a parete.



*Figura 5.1: Effetto della deformazione delle particelle nei riguardi del campo di velocità.*

Si è discussa la letteratura riguardo la morfologia di polimeri rinforzati con particelle elastomeriche. Per il proseguo, va evidenziato come i due parametri inerenti alle particelle più importanti ai riguardi della morfologia superficiale siano:

- Dimensione delle particelle, e loro allungamento indotto dal processo.
- Concentrazione di particelle in superficie.

Si è inoltre visto come la morfologia superficiale è determinata non solo dal processo, ma anche dalla composizione di partenza del materiale, e dalla dimensione di partenza delle particelle.



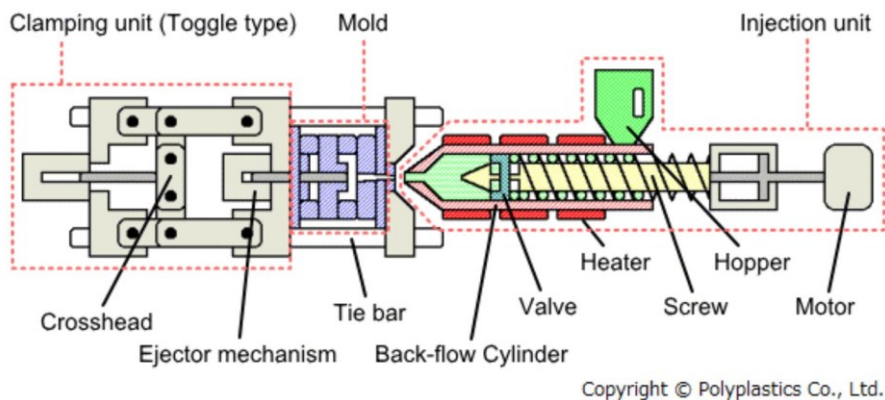
## 1.2 Lo stampaggio a iniezione

La tecnologia di stampaggio ad iniezione per materiali polimerici è più antica di quanto comunemente si pensi. Nonostante ciò, la configurazione con cui le macchine per lo stampaggio sono conosciute oggi, è assai recente. La prima configurazione con cui tali macchine furono pensate, è quella descritta nel brevetto dei fratelli Hyatt, risalente a 150 anni fa. Nel 1872 i fratelli pensarono ad un primo modo per produrre manufatti in nitrato di cellulosa, mediante un ago, molto largo, riscaldato, al cui interno si inseriva il materiale da iniettare poi in uno stampo, mediante un pistone. Per la configurazione ad oggi più utilizzata, bisognerà aspettare il secondo dopoguerra, con l'invenzione della vite di plastificazione da parte di James Hendry, nel 1946. Da quell'anno, mediante una tecnologia più precisa e affidabile, e grazie anche alla continua scoperta e creazione di nuovi materiali polimerici, sempre più prestazionali, lo stampaggio ad iniezione si è attestato come una delle tecnologie di produzione ad oggi più utilizzate. Ogni anno, infatti, all'incirca il 28% del totale di manufatti in plastica, in massa, viene prodotto mediante stampaggio ad iniezione. Questa tecnologia permette infatti elevatissimi volumi produttivi, a fronte di costi di produzione non elevati; inoltre, i prodotti ottenuti con lo stampaggio possono avere forme complesse, e godono di tolleranze dimensionali molto strette. Anche le dimensioni ed il peso dei pezzi possono variare in un range elevatissimo: si passa da componenti che pesano 10kg, ad altri che pesano meno di 1mg [35]. Inoltre, i pezzi prodotti mediante stampaggio ad iniezione, molto spesso non richiedono rifiniture o lavorazioni ulteriori, una volta estratti dallo stampo, e il processo è molto spesso completamente automatizzato.

### 1.2.1 Il processo di stampaggio a iniezione

Ogni macchina moderna per stampaggio ad iniezione è identificabile come l'insieme di tre diversi gruppi, ognuno dei quali svolge determinate funzioni:

- Gruppo di plastificazione: comprende il cilindro in cui i pellets vengono fusi, la vite di plastificazione (a tre zone) e l'idraulica con cui la vite può traslare e ruotare. Altre componenti importanti di questa zona sono la valvola di non ritorno, che si chiude quando il polimero fuso raggiunge una pressione sufficiente per l'iniezione, la tramoggia da cui si inseriscono i pellets, le resistenze a fascia che permettono di riscaldare il polimero, assieme al calore fornito dal movimento della vite.
- Gruppo stampo: comprende tutte le piastre fisse e mobili, estrattori, sistema di raffreddamento, inserti, atti a dare una forma, contenere e raffreddare il polimero che viene iniettato.
- Gruppo di chiusura: Insieme di componenti, meccanici o idraulici (in figura 2.1 è riportato un gruppo di chiusura con meccanismo a ginocchiera), che permettono l'applicazione di una forza di chiusura sull'unità di stampo, di modo da vincere la forza causata dalla pressione d'iniezione, e quindi mantenere chiuso lo stampo durante il ciclo di iniezione.



*Figura 6.1: Schematizzazione di una pressa ad iniezione, con i 3 gruppi e i componenti più importanti indicati [36]*

Il ciclo di stampaggio può essere osservato dal punto di vista del gruppo di plastificazione, o dal punto di vista del gruppo stampo. Focalizzando l'attenzione sul primo caso, i principali passi del ciclo sono i seguenti:

1. **Plastificazione e creazione del volume di dosaggio:** la vite di plastificazione, assieme alle resistenze a fascio, fonde i pellets, che una volta fusi si accumulano in testa alla vite stessa. Una volta che il volume di dosaggio è pronto, la vite smette di ruotare, e la valvola di non ritorno non permette il flusso all'indietro.
2. **Iniezione:** la vite di iniezione trasla in avanti, spingendo il polimero fuso nella cavità dello stampo. Fino a quando la cavità non è riempita al 95%-99% in volume, la vite trasla con una velocità costante, o con un profilo di velocità: tale parametro è dunque controllato. Dopo tale soglia di riempimento, però, si passa in controllo di pressione (Switch-over point o passaggio in seconda pressione): la vite si muove non più grazie ad una legge di velocità, ma per mantenere una certa pressione, detta di mantenimento (holding). Così facendo, la cavità si riempie evitando flussi di ritorno
3. **Compattazione:** per ovviare ai ritiri che subisce il componente stampato durante il raffreddamento, si mantiene una pressione di compactazione, sempre grazie alla vite di plastificazione. Ciò è permesso fintantoché il punto di iniezione non solidifica, e dunque non può più essere iniettato materiale in cavità. Quando non è più permesso spingere ulteriore materiale in cavità, la vite di plastificazione torna a plastificare, e dunque torna indietro ruotando, per poter creare il successivo volume di dosaggio e procedere con il successivo ciclo o colpi di pressione dovuti alla velocità di iniezione spesso elevata.

Ponendo invece il focus sul ciclo visto dallo stampo:

1. **Chiusura dello stampo:** il ciclo inizia con la chiusura dello stampo, permessa dal gruppo di chiusura.
2. **Iniezione, compactazione e raffreddamento:** Il raffreddamento del polimero inizia dal primo istante in cui esso entra in cavità, mediante canali di raffreddamento in cui scorre acqua, o per pezzi piccoli, utilizzando l'inerzia termica dello stampo e dura fino al raggiungimento della temperatura di estrazione
3. **Apertura dello stampo, Estrazione:** una volta raffreddato il pezzo, lo stampo si apre, e il cassetto di estrazione viene spinto in avanti, permettendo il distacco del pezzo dalla parte mobile dello stampo.

Un esempio dei vari passi per completare un ciclo di stampaggio è illustrato in figura 7.1.

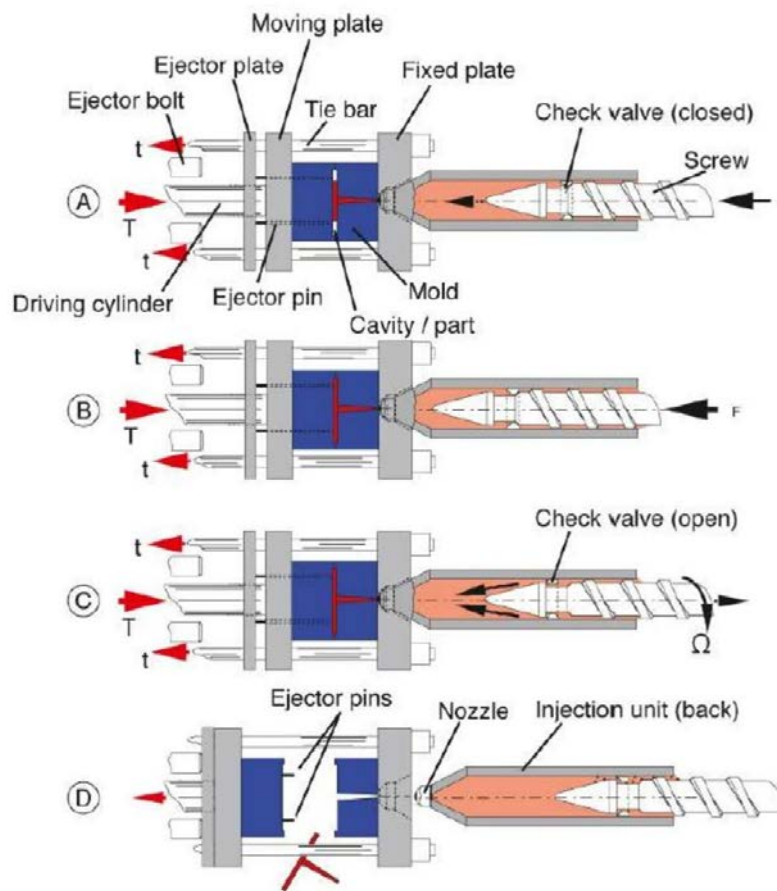


Figura 7.1: Schematizzazione dei vari passaggi per il completamento di un ciclo di stampaggio a iniezione.

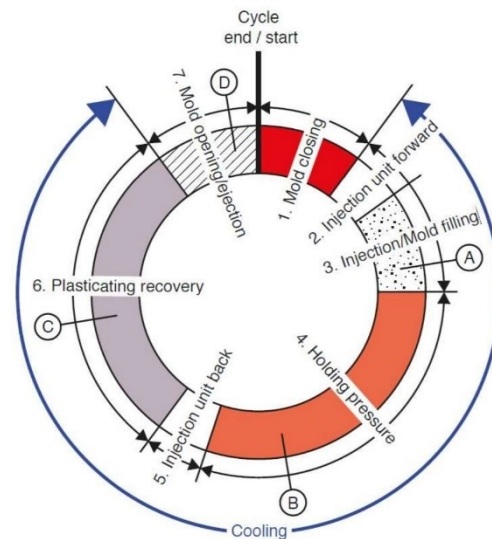


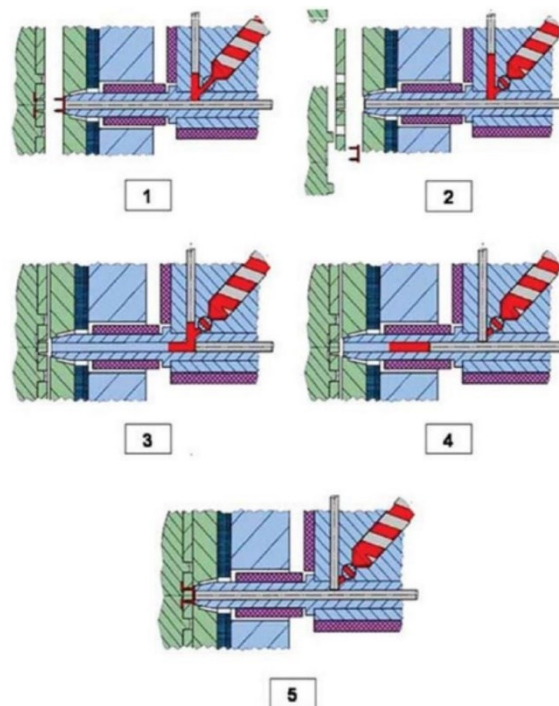
Figura 8.1: Diagramma rappresentante un tipico ciclo di stampaggio. Le lettere A, B, C, D si riferiscono alla figura 7.1.

Come illustrato dalla figura 8.1, il tempo di un ciclo d'iniezione è comandato dal tempo per il raffreddamento del pezzo, e solo una minima parte è occupata dal riempimento e dalla chiusura/apertura stampo.

Quanto visto è applicabile a tutte le presse per stampaggio ad iniezione convenzionali. Quando i componenti da stampare però possiedono dimensioni ridotte, e il volume della cavità è ridotto, vanno fatti degli adattamenti soprattutto alla parte di plastificazione ed iniezione: se infatti il gruppo di chiusura e lo stampo subiscono una riduzione di scala, la vite di iniezione ha un limite tecnologico legato alla dimensione dei pellets che deve fondere. Per questo motivo, le macchine per micro-stampaggio presentano spesso un'unità di plastificazione disaccoppiata da quella di iniezione: cambiano solo le prime fasi del ciclo:

1. La vite di plastificazione permette la fusione del pellet in un cilindro, aiutata dalle resistenze a fascio. Il fuso polimerico viene ancora accumulato in testa alla vite.
2. Una volta fuso il volume di dosaggio, la vite trasla in avanti, spingendo in una camera antecedente l'ugello d'iniezione il materiale fuso. Una volta spinto tutto il fuso nella camera, la vite arretra, plastificando lo shot successivo.
3. L'iniezione avviene mediante un pistoncino, e non con il movimento della vite.

Dall'iniezione con il pistoncino in poi, il ciclo è uguale a quello convenzionale, con la sola differenza che è il pistoncino, e non più la vite di plastificazione a garantire le pressioni di mantenimento e compattazione.



*Figura 9.1: Tipica configurazione di una pressa per micro-stampaggio ad iniezione.*

## 1.2.2 Formazione della “pelle” e delle tensioni residue

Il processo di stampaggio ad iniezione porta spesso ad anisotropie del pezzo finito. Uno dei meccanismi più riconosciuti come causa dell'orientazione molecolare indotta dal processo, è il cosiddetto flusso a fontana: quando il polimero fuso entra in cavità, esso entra in contatto con le pareti dello stampo, molto più fredde del fuso, solidificando quasi istantaneamente. Quanto più è freddo lo stampo, infatti, tanto più lo spessore a pelle (o *skin layer*) sarà elevato. L'orientazione delle macromolecole però è dovuta al profilo di velocità: al fronte di flusso, infatti, vi è un tratto divergente che tende a far ruotare ed allungare le macromolecole, spingendole verso la parete, in forma allungata ed allineata al flusso, da cui il nome di flusso a fontana, dato che la traiettoria che assumono le macromolecole è simile allo zampillo di una fontana.

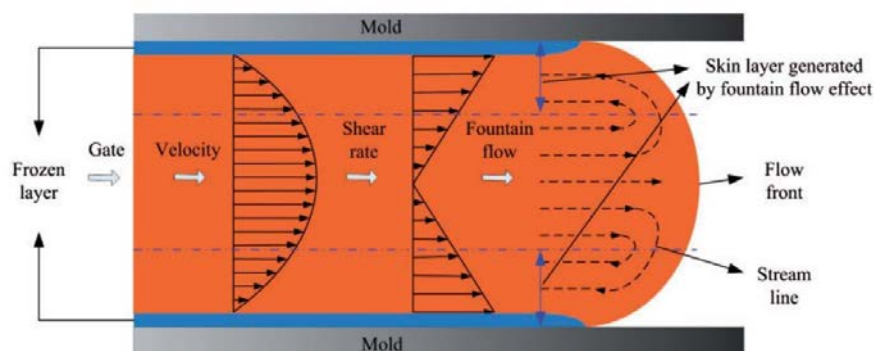


Figura 10.1: Formazione della pelle e flusso a fontana.

Il flusso a fontana permette inoltre una distinzione temporale del materiale iniettato in cavità: il materiale iniettato nei primi istanti si disporrà infatti a parete, data la condizione di no-slip. Invece, il polimero immesso verso la fine dell'iniezione costituirà il core del pezzo finito. Il primo a teorizzare questo fenomeno fu Tadmor [37], proponendo un modello semi-quantitativo per predire l'orientazione indotta dalla formazione della pelle. Tadmor, riferendosi a polimeri semicristallini, notò come a parete il fuso non avesse tempo per rilassare le deformazioni indotte dagli elevati shear rates (che nello stampaggio ad iniezione si attestano sui  $10^3$ : $10^4$  1/s). Il modello di Tadmor prevede uno strato di pelle che congela istantaneamente, di spessore tanto maggiore quanto maggiore è lo scambio termico tra fuso e stampo, nel quale non vi è possibilità di ritorno ad un'orientazione rilassata. Al di sotto di questa pelle formatasi però il rilassamento può avvenire in misura sempre maggiore, avvicinandosi alla mezzeria del pezzo. Il modello sviluppato da Tadmor, infine, implica che la massima orientazione macromolecolare si ottiene dalle condizioni di stampaggio che implicano un maggiore allungamento al fronte di flusso, dunque a velocità di iniezione elevate, e a basse temperature del fuso. Anche J.C. Viana [38] si adoperò per una descrizione fenomenologica della creazione dello *skin layer* in componenti in PP, con particolare attenzione all'influenza dei parametri di processo sulla creazione della pelle. Viana ha riscontrato come principalmente tre parametri di processo sono i fattori che più influenzano la pelle:

- $T_{\text{polymer}}$ : Inteso come la temperatura del “bulk” nello stampo, e non quella del polimero nell'ultima sezione della vite d'iniezione prima di entrare nello stampo. Questo parametro è a sua volta influenzato dalla temperatura stampo, dalla velocità d'iniezione, e dalla temperatura del polimero nella vite che possono

causare il fenomeno di riscaldamento viscoso. In genere, più i parametri sopracitati vengono aumentati, più la temperatura del polimero nello stampo risulterà elevata, con una minore formazione della pelle, maggiore tempo a disposizione al polimero per rilassarsi, e al tempo stesso il tempo di rilassamento inteso come proprietà del materiale, cala, data la temperatura più elevata.

- $T_{\text{mold}}$ : La temperatura stampo ha un effetto simile a quello della temperatura del bulk polimerico: valori maggiori della temperatura stampo aumentano il tempo che ha a disposizione il polimero a parete per rilassarsi, prima di solidificare. Al tempo stesso, è un parametro che altera in misura molto minore il tempo di rilassamento proprio del materiale. Resta comunque di fondamentale importanza poiché tecnologicamente è il parametro che determina il tempo ciclo e dunque la produttività.
- $V_{\text{inj}}$ : Questo parametro ha effetti contrastanti; se da un lato velocità d'iniezione maggiori causano shear rates maggiori, e dunque una maggiore temperatura del polimero con conseguente tempo di rilassamento proprio del materiale ridotto, ostacolando la formazione della pelle. Al tempo stesso, Viana, che nell'elaborato ha utilizzato un polimero semi-cristallino, ha appuntato come all'aumentare dello shear rate aumenti la temperatura di cristallizzazione, con conseguente minore tempo disponibile per il polimero per rilassare. Quest'ultimo effetto si nota molto meno in polimeri amorfi.

Se la formazione della pelle è importante per quantificare il tempo che ha a disposizione il polimero in superficie per rilassare le tensioni create durante lo stampaggio, è anche importante analizzare da cosa siano causate le tensioni residue in un pezzo stampato a iniezione, con particolare riferimento alle tensioni in superficie. Principalmente, le fonti di tensioni residue in un pezzo sono tre nello stampaggio a iniezione:

- Differenza di pressione: durante il riempimento, le zone del pezzo vicino al gate, all'ingresso del materiale in cavità, sperimentano pressioni molto elevate, "sentendo" tutte le perdite di carico che avvengono lungo la cavità. Questo fenomeno è amplificato da geometrie del pezzo estese, e piccoli spessori. Se la successiva fase di impaccamento non omogenizza le pressioni in cavità, il pezzo estratto può addirittura distorcersi. Questa fonte di tensioni verrà tralasciata nel proseguo, data la geometria molto semplice nel provino in esame.
- Raffreddamento differenziale: È una fonte molto simile alla precedente: le parti che raffreddano prima, ritirando, inducono tensioni sul pezzo. Anche questa fonte verrà trascurata.
- Orientazione: Lo stampaggio a iniezione induce orientazioni in direzione del flusso. Se il fuso non possiede tempo per rilassarsi, congela con un'orientazione indotta, che si traduce in tensioni residue. Queste si notano soprattutto sulla superficie, dove il polimero ha sperimentato lo shear rate massimo.

Per quanto riguarda l'influenza che hanno i parametri di processo sulle tensioni residue, in letteratura si trovano numerosi studi. Chiu et al. [39] hanno analizzato gli effetti di velocità d'iniezione e temperatura stampo sulle tensioni residue di componenti in ABS. Alte temperature dello stampo permettono rilassamenti maggiori e dunque minori tensioni residue. Controintuitivamente, Chiu et al. hanno osservato come nel caso in esame, per velocità d'iniezione maggiori, le tensioni residue diminuirono. Questo fenomeno dipende dalla geometria del pezzo, ed è stato giustificato con l'ausilio del

riscaldamento viscoso: velocità maggiori riscaldano il fuso, permettendo tempi di rilassamento maggiori. Pham et al [40] hanno riscontrato l'effetto opposto della velocità d'iniezione, stampando provini in policarbonato: maggiori velocità d'iniezione non solo aumentano le tensioni residue (soprattutto superficiali), ma cambiano anche il profilo delle stesse: a basse velocità la superficie è in compressione, mentre ad alte velocità in tensione. Rudder [41] ha invece riportato come le tensioni superficiali sono ridotte con maggiori temperature del fuso, maggiori temperature stampo e minori velocità d'iniezione. Kalus et al. [42], nei riguardi delle tensioni residue sulla superficie di pezzi stampati a iniezione, hanno trovato come all'aumentare della differenza  $T_{melt}-T_{mold}$ , aumentassero le tensioni residue. Siegmann et al. [43], hanno invece riscontrato come all'aumentare della  $T_{mold}$ , anche a temperature superiori alla transizione vetrosa, le tensioni superficiali tendessero a 0. Nei riguardi di questo studio, alla luce di quanto detto, e intendendo come tensioni residue solamente quelle indotte da un'orientazione congelata sulla superficie, i parametri dello stampaggio che più variano l'orientazione saranno:  $T_{melt}$ ,  $T_{mold}$  e  $V_{inj}$ .

## 1.3 Rivestimenti isolanti e loro utilizzo nello stampaggio a iniezione

### 1.3.1 Sistemi variotermici attivi e passivi

Spesso nel processo di stampaggio ad iniezione, il tempo ciclo è un compromesso tra produttività e qualità. Infatti, per produrre tanti pezzi in poco tempo, si richiedono temperature di processo basse, di modo da abbreviare la fase di raffreddamento; d'altro canto, però, per assicurare una buona qualità del pezzo stampato, temperature dello stampo elevate sono spesso richieste. Infatti, tale parametro è legato sia all'apparenza estetica, che alle proprietà meccaniche vere e proprie del pezzo finito. È la temperatura dello stampo (o del liquido di raffreddamento che scorre nei canali), assieme allo spessore della cavità, a comandare il tempo di un ciclo. È pratica comune, anche a livello industriale, innalzare la temperatura dello stampo, di modo da ritardare la formazione dell'effetto pelle. Così facendo, si ottiene una maggiore replicazione della superficie, assieme ad una minore orientazione e in genere migliori proprietà meccaniche, oltre che una minore pressione d'iniezione. Uno dei modi più utilizzati per ottenere questi benefici, è l'uso di sistemi variotermici. La tecnologia dietro tali sistemi consiste nel mantenimento, mediante l'uso di diverse tecniche di riscaldamento (a induzione, a resistenze elettriche, a vapore ecc.) della temperatura dello stampo a un livello maggiore o uguale alla temperatura di transizione vetrosa, o di fusione del polimero iniettato.

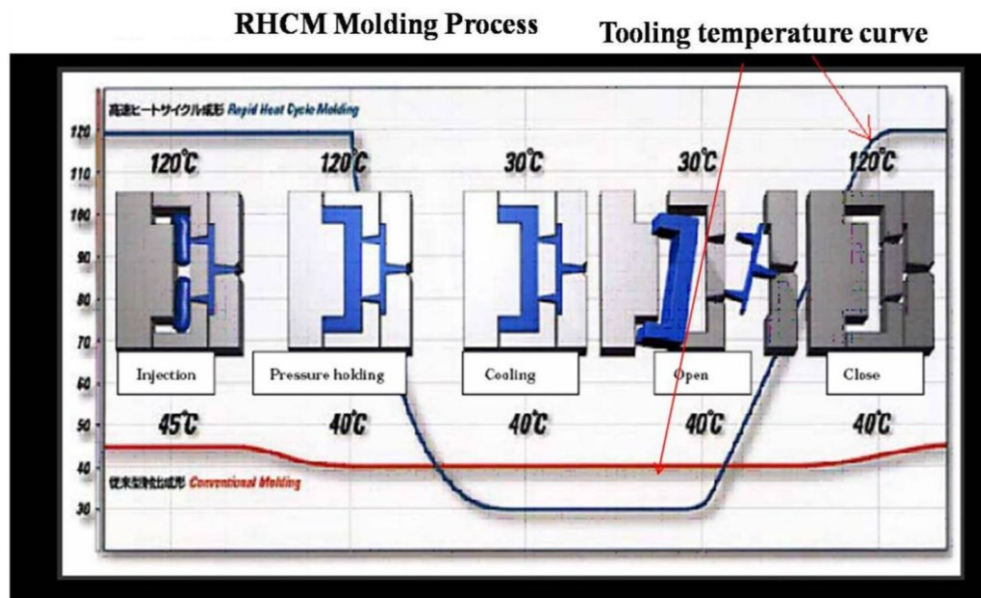


Figura 11.1: Andamento della temperatura in uno stampo con tecnologia variotermica (in blu), e in uno stampo convenzionale (in rosso) [44].

Nella figura precedente si può notare come la temperatura dello stampo subisca grandi fluttuazioni, nel caso variotermico. Nonostante i vantaggi che un sistema del genere può offrire, la complessità, i costi iniziali e di mantenimento, e soprattutto una notevole estensione del tempo ciclo portano questa tecnologia ad essere utilizzata solo per casi in cui è richiesta un'elevatissima qualità del componente. Nei riguardi del tempo ciclo, infatti, se per un processo di stampaggio convenzionale il tempo di un ciclo è dato dai parametri in figura 8.1, il tempo ciclo di un processo variotermico è dato da:

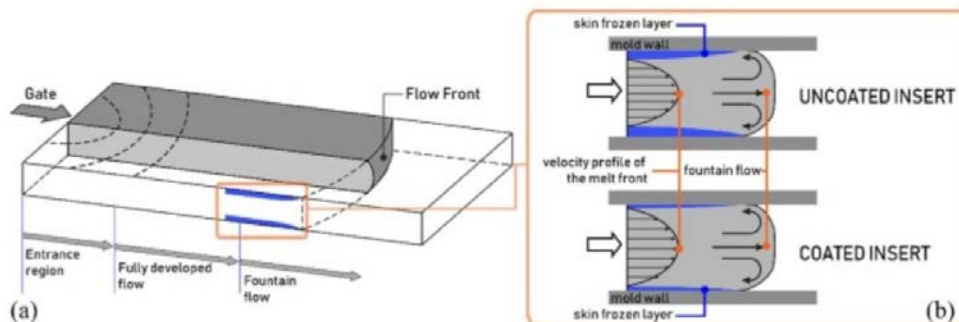


$$t_{ciclo} = t_{fill} + t_{pack} + t_{cool} + \max\{[t_{open} + t_{ejection} + t_{close}]; t_{heating}\} \quad (4)$$

Si nota dunque che nel computo va considerato anche il tempo che è richiesto per riscaldare lo stampo, di modo da portarlo al di sopra della temperatura di fusione.

I vantaggi dei sistemi variotermici sono stati largamente indagati e dimostrati dalla letteratura scientifica. Per esempio, S. Chen [45] ha osservato come, mediante l'uso del sistema variotermico, le cosiddette linee di giunzione, dovute a una non totale compenetrazione di fronti di flusso che si scontrano, scompaiono, a vantaggio anche della resistenza del pezzo. Sorgato e Lucchetta [46] hanno studiato l'applicazione dei sistemi variotermici alla replicazione di micro-features con elevato aspect ratio, dimostrando come tale tecnologia possa trovare largo uso nel campo del micro-stampaggio. Infine, Lucchetta e Fiorotto [47] si sono focalizzati sugli effetti dei sistemi variotermici sull'estetica di componenti stampati, riscontrando maggior gloss, e la scomparsa di difetti visivi, nei componenti stampati con tali tecnologie.

Come detto poc'anzi, i sistemi variotermici, a fronte dei vantaggi elencati, presentano diverse problematiche, sia di mantenimento, che di set-up, che di costi. Un modo per poter ottenere comunque elevate temperature di contatto tra polimero e stampo, senza dover ricorrere al riscaldamento del corpo stampo, e dunque a tempi ciclo elevati, è l'utilizzo di rivestimenti isolanti per stampi. Tali rivestimenti, o *coatings*, permettendo un isolamento termico dello stampo nei primi istanti di iniezione, sono spesso denominati sistemi variotermici passivi, dato che non richiedono alcun riscaldamento.



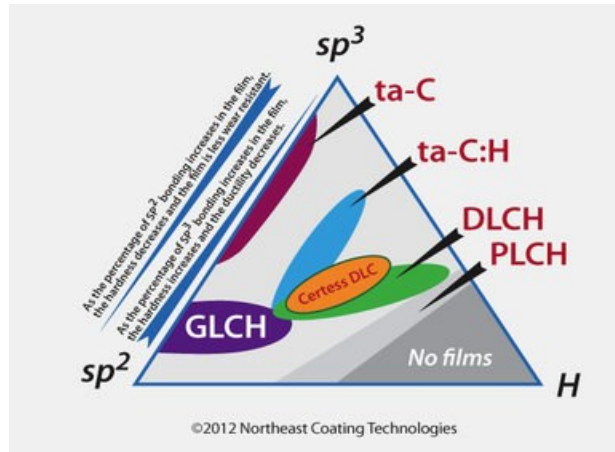
**Figura 12.1:** Effetto di un inserto con rivestimento isolante: la creazione della pelle è ostacolata dalle diverse proprietà termiche del coating.

I materiali utilizzati come rivestimenti, che hanno come scopo quello di mantenere elevate temperature di contatto, devono dunque avere minori conducibilità termiche del materiale dello stampo (di norma acciaio per stampi). Per questo motivo si utilizzano spesso materiali ceramici a bassa conducibilità, o addirittura polimeri termoplastici, come il politetrafluoretilene (PTFE). In altri casi, si rivestono gli stampi con film di materiali ceramici molto duri (per esempio nitruri di titanio, di cromo ecc.) per aumentarne la durabilità, soprattutto per lo stampaggio di polimeri caricati con fibre che tendono a lasciare segni sull'acciaio [48]. Una delle maggiori limitazioni dei rivestimenti è il fatto che possiedono una massima temperatura di utilizzo. Anche i vantaggi offerti dall'uso di stampi rivestiti sono già stati ampiamente esplorati in letteratura. Liou e Suh [49] hanno modellato l'effetto di un coating in PTFE durante lo stampaggio di un componente in polistirene (PS), riscontrando minori tensioni residue e minore birifrangenza proprio nel caso di cavità rivestite, riscontrando inoltre che il tempo ciclo si allunga di meno del 10%. Chen et al. [50], sempre utilizzando un rivestimento in PTFE, oltre che uno in TiN, e uno stampo convenzionale, iniettando ABS, hanno dimostrato come l'uso del rivestimento in

politetrafluoroetilene permetta una maggiore resistenza delle linee di giunzione, oltre che una loro scomparsa, al di sopra di una certa temperatura di contatto, assieme a un gloss migliore. Hobæk et al. [51], si sono invece focalizzati sulla replicazione di microfeatures, mediante l'uso di rivestimenti ceramici in HSQ (Hydrogen Silsesquioxane). Utilizzare coatings ceramici ha permesso una maggiore replicabilità rispetto a stampi convenzionali, oltre che una migliore resistenza all'usura rispetto a rivestimenti in materiale puramente polimerico. L'utilizzo di rivestimenti è applicato anche a processi non convenzionali di stampaggio ad iniezione, quali lo stampaggio microcellulare. Tale processo consiste nell'iniezione di gas inerti oltre che del polimero in cavità. Un tipico difetto consiste nelle bolle, che dal centro della cavità si muovono verso la superficie del pezzo, ma incontrando lo stampo freddo, non hanno tempo di chiudersi, risultando a pezzo estratto in buchi superficiali. Lee et al. [52], mediante l'uso di rivestimenti in PTFE hanno eliminato tali difetti, osservando anche migliori qualità estetiche (gloss). Chen et al. [53] sono arrivati alle stesse conclusioni, sempre per lo stampaggio microcellulare, ottenendo ottime finiture superficiali (data l'assenza delle bolle), senza intaccare il tempo ciclo. Altre applicazioni dei rivestimenti consistono nello sfruttare la formazione ritardata della pelle, e dunque una pressione minore di iniezione data la vena fluida maggiore, per ridurre lo spessore di componenti stampati. Sorgato et al. [54] hanno studiato l'effetto di 4 diversi rivestimenti ceramici (tra cui un coating DLC, ossia diamond-like carbon), sulla pressione di iniezione, e sull'HTC (*heat transfer coefficient*), dimostrando come l'uso di rivestimenti DLC permette una riduzione della pressione d'iniezione del 25% rispetto al caso di stampo convenzionale, e dunque una possibile riduzione dello spessore del componente studiato del 12%. Lucchetta et al. [55], sempre mediante l'uso di diversi rivestimenti isolanti, hanno studiato la riduzione di pressione nel microstampaggio a iniezione di polietilentereftalato (PET) e polistirene (PS), con buoni risultati nel caso di iniezione con PET. L'utilizzo di rivestimenti isolanti permette dunque, a parità di temperatura all'interfaccia polimero-stampo, di utilizzare parametri di processo (nello specifico la  $T_{\text{mold}}$ ) minori rispetto al caso di stampi non rivestiti. Tutto ciò a vantaggio del tempo ciclo, che risulta ridotto, portando ad una maggiore produttività. Le caratteristiche superficiali di qualsiasi pezzo però, non scaleranno linearmente dallo stampo convenzionale a quello rivestito, nonostante la stessa temperatura all'interfaccia: lo scambio termico nel caso di stampi rivestiti infatti risulterà sempre diverso rispetto al caso non rivestito.

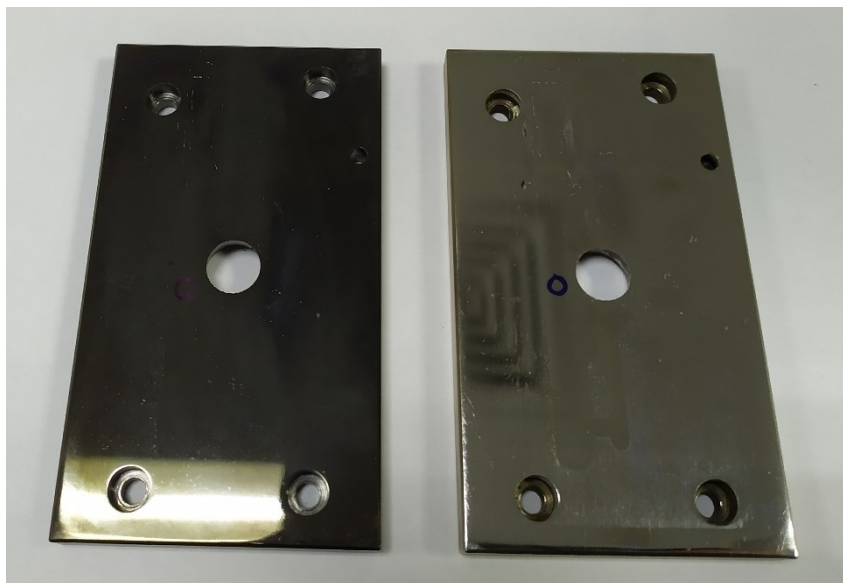
### 1.3.2 Rivestimenti Diamond-like-carbon

I rivestimenti DLC (*Diamond-like carbon*) si basano su materiali ceramici amorfi derivanti dal carbonio. Esistono moltissimi tipi di film DLC, a seconda della tecnologia di deposizione, del materiale di partenza o dei materiali utilizzati come substrato. Ciò che li accomuna è il fatto che posseggono, in misura maggiore o minore, quantità di carbonio ibridizzato  $sp^3$ , e dunque proprietà più o meno acute del diamante. Per ridurre i costi di produzione, o per dare diverse proprietà ai film, si usa inserire anche carbonio ibridizzato  $sp^2$ , idrogeno e substrati metallici (tali rivestimenti assumono la notazione di *amorphous hydrogenated carbon aC:H* o *GLCH*). A differenza dei processi di creazione di diamanti naturali o sintetici, nella produzione dei film DLC, le temperature in campo sono molto più basse, e al tempo stesso il carbonio precursore si presenta in forme con alta energia (plasma, vapori). Infine, anche il tempo di raffreddamento è molto ridotto. Tutto ciò ostacola la nucleazione e l'accrescimento di una struttura cristallina definita, creando un film senza ordine cristallino a lungo raggio, e dunque amorfo.



**Figura 13.1:** Nell'immagine si può osservare un diagramma semplificato dei coatings DLC: a seconda dei contenuti di carbonio ibridizzato e idrogeno si ottengono diverse proprietà e configurazioni [56].

Il fatto che non avvenga la cristallizzazione non dev'essere però visto come un fatto negativo: essendo amorfo, il film DLC non possiede piani di frattura fragile, risultando flessibile, e potendo dunque essere adattato e depositato su superfici con geometrie anche complicate [57]. I componenti rivestiti si mostrano neri alla vista, come si può osservare in figura 14.1.



**Figura 14.1:** Inserto dello stampo utilizzato in questa tesi, rivestito in DLC a sinistra, e in acciaio a destra.

I rivestimenti in DLC sono stati studiati intensivamente dalla letteratura scientifica, per le loro caratteristiche e potenziali applicazioni in moltissimi campi industriali. Oltre a caratteristiche tribologiche, conduttive e di durezza molto elevate, infatti, questi film sono anche biocompatibili. Rispetto ad altri rivestimenti polimerici (come il PTFE) o ceramici, come i nitruri, i film DLC risultano possedere proprietà uguali se non superiori.

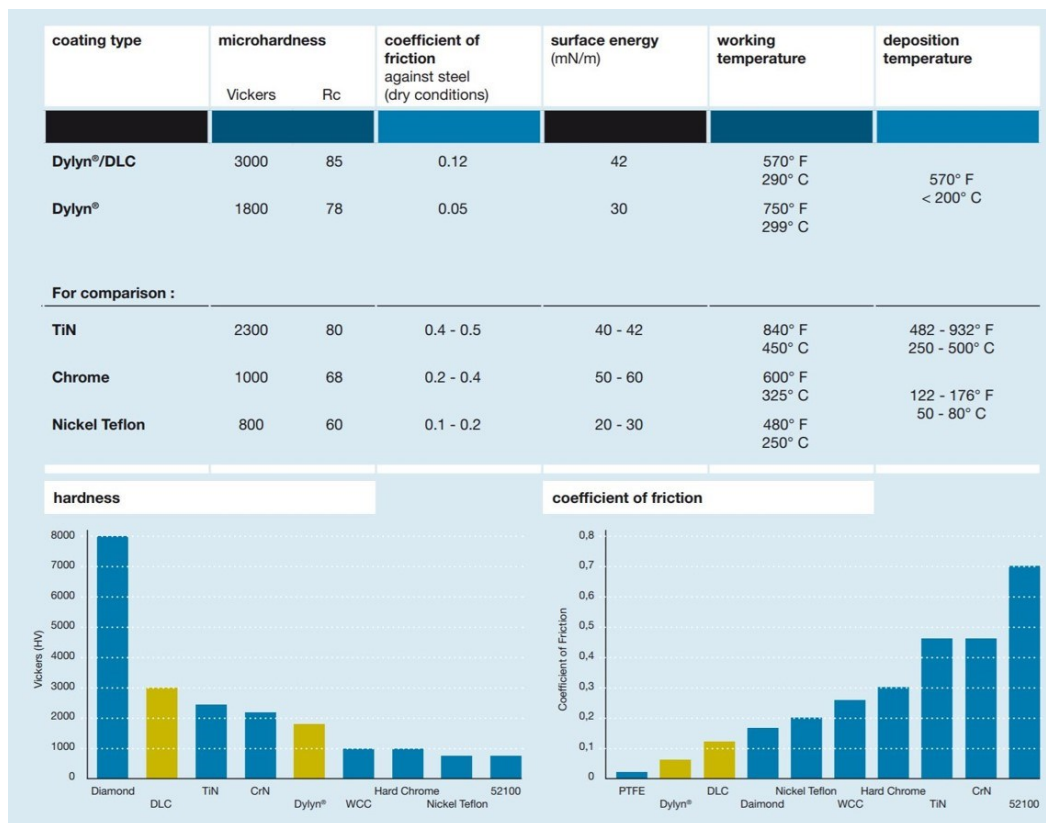


Figura 15.1: Proprietà dei rivestimenti DLC, in confronto con altri rivestimenti [58].

I DLC, come si può notare dalla figura precedente, offrono un coefficiente di attrito per contatti a secco con acciaio maggiore solo a quello offerto da rivestimenti in PTFE; nonostante ciò, possiedono una durezza inferiore solo al diamante puro. Nei riguardi dello stampaggio ad iniezione, C.A. Griffiths et al. [59] hanno osservato come l'utilizzo delle proprietà tribologiche eccezionali dei rivestimenti DLC permette l'utilizzo di forze d'estrazione minori: stampando policarbonato (PC) e acrilonitrile-butadiene-stirene sono state ottenute forze di estrazione minori rispettivamente del 40% e del 16%, rispetto all'estrazione in stampi non rivestiti. F.J.G. Silva et al. [60] hanno invece dimostrato come l'elevata durezza del coating a triplo strato CrN/CrCN/DLC, permetta una resistenza maggiore al fenomeno dell'abrasione che si incontra nello stampaggio di materiali caricati con fibre vetro. Tutto ciò a vantaggio della durabilità degli stampi. I vantaggi nei riguardi della fase di riempimento, con conseguente minore pressione di iniezione dovuta al ritardo della formazione della pelle sono stati discussi in precedenza. Come già anticipato in precedenza infatti, i rivestimenti costituiti da materiali con proprietà termiche isolanti, permettono una maggior vena fluida di materiale. Come indicato in figura 16.1, la temperatura di contatto tra polimero e parete della cavità, proprio per l'effetto isolante del coating, risulta più elevata. Tanto più è spesso lo strato isolante, tanto più sarà elevata la temperatura di contatto. Al contempo però, all'aumentare dello spessore del rivestimento, aumenterà anche il tempo ciclo. I rivestimenti DLC, come anticipato, sono materiali ceramici amorfi. I materiali appartenenti a questa classe, sono di norma ottimi isolanti elettrici, ovvero non posseggono elettroni di conduzione.

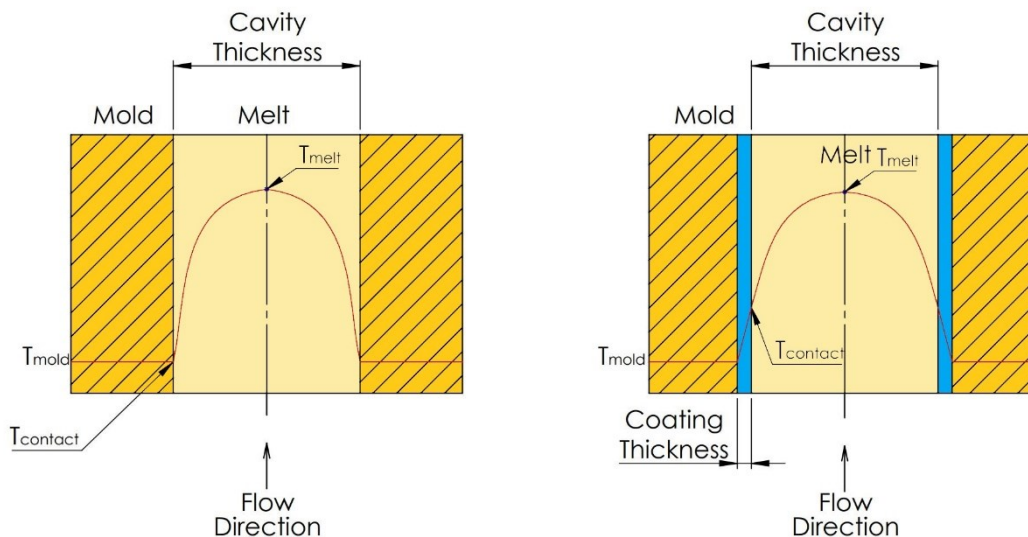


Figura 16.1: Effetto di un coating isolante sulla distribuzione di temperatura all'interno della cavità.

Ci si aspetterebbe pertanto sia una bassa conducibilità elettrica che una bassa conducibilità termica, ricordando che nei materiali metallici gli elettroni di conduzione rendono conto di entrambi i fenomeni. Nei ceramici però, la conducibilità termica non è sempre bassa: spesso sono degli ottimi conduttori, come il diamante (con valori di conducibilità termiche nel range 1000:2600 W/mK, maggiore anche di rame o argento), o i carburi e nitruri di silicio. Ciò è causato dalla componente di conducibilità fononica, causata da vibrazioni termoelastiche del reticolo, trascurabile nei materiali metallici, ma preponderante nei materiali ceramici. Tale componente è molto legata alla regolarità del reticolo cristallino del materiale ceramico: per questo motivo, materiali come il diamante, con un reticolo cristallino ordinato, ottimizzano la conducibilità fononica. D'altro canto, materiali con alta frazione amorfa, come i vetri inorganici, o anche i polimeri amorfi, proprio perché non godono di ordine a lungo raggio, sono pessimi conduttori sia elettronici che fononici. I DLC si collocano in una posizione intermedia, dato che le tipologie di tale materiale sono molte, e le proprietà termiche variano notevolmente al variare della composizione dello strato di deposizione. Oltre all'incertezza causata dalla vastità di diverse formulazioni possibili per i film DLC, per il computo delle proprietà termiche vi è anche il problema che stimare proprietà come la conducibilità termica di film sottili (dell'ordine di grandezza del micron o meno) in materiale ceramico, non è immediato. Shamsa et al. [61] hanno intensivamente studiato questa tematica, correlando empiricamente la conducibilità termica dei film in DLC alla presenza di fase amorfa  $sp^2$  e  $sp^3$  e ad altre proprietà del DLC. I risultati hanno indicato che per maggiori contenuti di carbonio  $sp^3$ , e soprattutto se anche piccole frazioni di carbonio sviluppano un ordine a lungo raggio, la conducibilità termica cresce notevolmente. Le conducibilità maggiori sono state ottenute per DLC con contenuti elevati di carbonio ibridizzato  $sp^3$ , e tetraedrici amorfi (*ta:C-H DLC*), con una conducibilità termica di 3.26 W/mK, minore di un ordine di grandezza rispetto all'acciaio per stampi (con una conducibilità termica pari a circa 30W/mK).

#### 1.4 Modello monodimensionali di trasmissione del calore, applicazione allo stampaggio

Alcuni autori precedentemente citati, hanno risolto numericamente l'equazione del calore per ottenere una stima della temperatura d'interfaccia tra polimero e stampo. Nel caso più generale, ossia per corpi tridimensionali a contatto tra loro, senza scambi convettivi o radiativi, e considerando scambi causati dal riscaldamento viscoso (*shear heating*) tale equazione risulta essere della forma:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \eta(\nabla v)^2 \quad (5)$$

Dove

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} = \left[ \frac{m^2}{s} \right] = \text{diffusività termica} \quad (6)$$

$$\eta(\nabla v)^2 = \text{contributo dato da riscaldamento viscoso} \quad (7)$$

Con

$$k = \left[ \frac{W}{m \cdot K} \right] = \text{conducibilità termica} \quad (8)$$

$$c_p = \left[ \frac{J}{kg \cdot K} \right] = \text{calore specifico} \quad (9)$$

$$\rho = \left[ \frac{kg}{m^3} \right] = \text{densità} \quad (10)$$

$$\nabla v = \text{gradiente di velocità in cavità} \quad (11)$$

Nell'ipotesi di problema monodimensionale, l'equazione 5 si riduce a:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \eta \dot{\gamma}^2 \quad (12)$$

Se si considera la coordinata z come la direzione lungo lo spessore della cavità.

Quando due corpi semi-infiniti, con temperature rispettivamente T1 e T2 vengono posti a contatto, la temperatura T0 all'interfaccia, nell'ipotesi di stato stazionario risulterà seguire la seguente equazione [16]:

$$\frac{T_1 - T_0}{T_0 - T_2} = \sqrt{\frac{(k \cdot \rho \cdot c_p)_2}{(k \cdot \rho \cdot c_p)_1}} \quad (13)$$

Nell'ipotesi di stato non stazionario, invece, l'equazione 2 può essere risolta in forma chiusa, fornendo l'andamento della temperatura nel tempo, in un corpo semi-infinito, la cui temperatura superficiale passa istantaneamente da T2 a T0 [16]. Si ottiene:

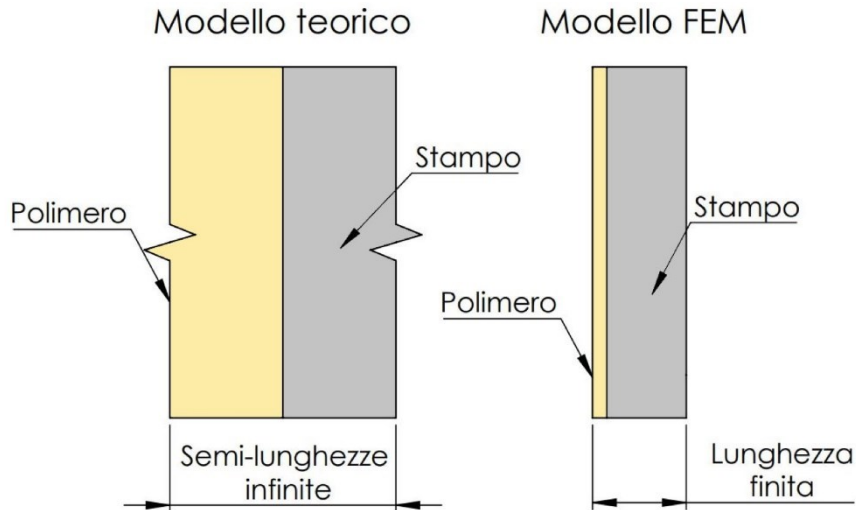
$$\frac{T - T_2}{T_0 - T_2} = \text{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \quad (14)$$

Con

$$\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z) \quad (15)$$

funzione complementare alla funzione degli errori,  $z$  la distanza dalla superficie e  $t$  il tempo.

Per stimare la temperatura di contatto tra polimero e stampo, però, l'ipotesi di corpi semi-infiniti non è più valida, poiché lo spessore della cavità, in stampi per stampaggio, il più delle volte è minore di più di un ordine di grandezza del corpo stampo. Serve dunque passare dal modello teorico, risolvibile in forma chiusa, ad un modello più aderente alla realtà, risolvibile numericamente (illustrato in figura 17.1).



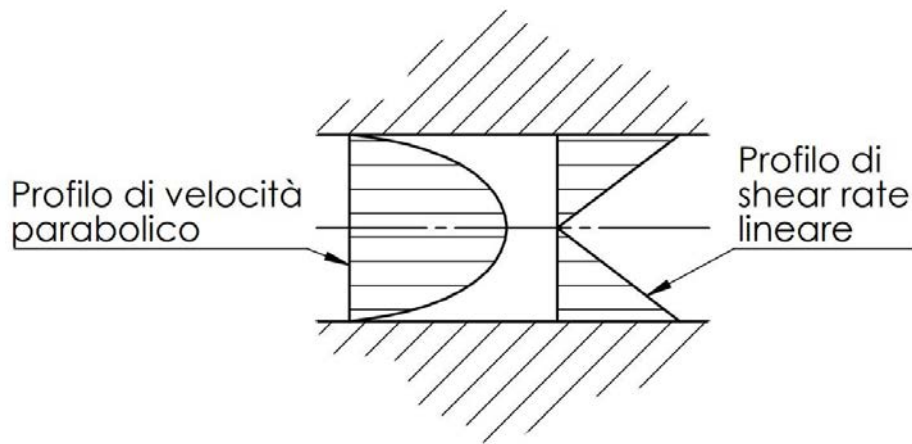
**Figura 17.1:** Modello teorico, di corpi semi-infiniti, e modello FEM, limitato nelle dimensioni.

Serve inoltre capire mediante stime qualitative se il contributo del riscaldamento viscoso (calore dissipato dallo svolgimento delle macromolecole) risulta essere significativo nei riguardi dello scambio termico globale. Esiste un numero adimensionale, denominato numero di Brinkmann, che rapporta il calore scambiato per riscaldamento viscoso con il calore trasferito allo stampo per conduzione. Se tale numero risulta essere maggiore di 1, allora il contributo di riscaldamento viscoso non è trascurabile. Il numero di Brinkmann è definito come:

$$Br = \frac{\eta v^2}{k(T_{melt} - T_{mold})} \quad (16)$$

Per stimare dunque il numero di Brinkmann, serve determinare anche un valore di velocità da inserire nell'equazione 5. Nel proseguo di questo elaborato, per la stima della velocità e dello shear rate, ai fini di determinare il contributo del riscaldamento viscoso, si considererà il polimero come newtoniano, ottenendo profili di velocità parabolici, e profili di shear rate lineari, illustrati in figura 18.1. Il valore di velocità che si inserirà nell'equazione per il calcolo del numero di Brinkmann è ottenuto dalla media integrale del profilo parabolico:

$$\hat{v}_{Brink} = \frac{1}{t} \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \left( -\left(\frac{2v_{max}}{t^2}\right) \cdot y^2 + v_{max} \right) dy \quad (17)$$



**Figura 18.1:** Profilo di velocità parabolico e profilo di shear rate lineare, dall'ipotesi di comportamento newtoniano dell'ABS in cavità.

La velocità massima del profilo (in mezzeria della cavità) è determinata dall'equazione di continuità, nell'ipotesi di materiale incomprimibile:

$$v_{max} = \frac{Q_{pistone}}{A_{cavità}} \quad (18)$$

Dove  $Q_{pistone}$  indica la portata volumetrica fornita dal pistone d'iniezione, la cui sezione e corsa sono note, e  $A_{cavità}$  indica l'area di una sezione trasversale nella cavità. Infine, per la determinazione dello shear rate da inserire nell'equazione del calore (equazione 12), tale grandezza si determina semplicemente come:

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{max}}{t} \quad (19)$$



## 1.5 Processo di mordenzatura e di cromatura

La pratica della cromatura consiste nel depositare uno strato di materiale metallico (di norma nichel, rame, oro, o cromo) su di un substrato polimerico. Tale processo permette di ottenere componenti da un lato estetici, con superfici metalliche, ad un prezzo minore e con cadenza molto maggiore rispetto ad un pezzo uguale, ma costituito del solo metallo. Dall'altro lato, permette di funzionalizzare componenti in plastica, aumentandone la resistenza, anche a fattori ambientali quali raggi UV, o in genere ad altri tipi di corrosione e degradazione. Lo strato metallico rende i componenti più brillanti, con maggiore resistenza, e permette di condurre elettricità. Non da ultimo, la cromatura permette la creazione di componenti più leggeri, dato il substrato polimerico. Pezzi prodotti mediante questa tecnologia trovano applicazioni nel settore automotive, nel packaging elettronico, e in ambito immobiliare. Inoltre, molti polimeri si prestano a questo processo. Tra questi si possono ricordare: polipropilene (PP), polisulfone (PSU), policarbonato (PC) [63]. Il polimero più utilizzato resta però l'acrilonitrile butadiene stirene (ABS), sia per le sue proprietà meccaniche, che per la sua struttura che ben si presta a creare punti di ancoraggio per la successiva deposizione e adesione dello strato metallico.

### 1.5.1 Il processo

Per procedere alla deposizione dello strato metallico serve innanzitutto il componente in materiale polimerico. In seguito, si farà riferimento al processo adottato per la cromatura di pezzi in ABS: lo strato metallico in vista sarà costituito da cromo. Prima di poter procedere con la deposizione dei metalli serve però preparare la superficie, mediante i seguenti passaggi:

- Pulizia: la superficie dei provini viene pulita per evitare la presenza di impurità che possono poi inficiare i passaggi successivi.
- Mordenzatura: il componente viene immerso in un bagno acido (di norma acido solforico e triossido di cromo  $H_2SO_4+CrO_3$ ), ad una determinata temperatura e per un determinato tempo. Questo passaggio serve ad "attivare" la superficie del pezzo: nei riguardi dell'ABS, infatti, procedendo con la mordenzatura, le particelle superficiali di butadiene vengono ossidate e dunque rimosse, creando i siti per la futura deposizione del metallo. È interessante approfondire questo step poiché è il più critico nei riguardi della qualità del prodotto finito, e al tempo stesso un passaggio che può comportare danni. Infatti, la combinazione di acido solforico e triossido di cromo è molto rischiosa per l'ambiente. Negli ultimi anni molti studi si sono focalizzati sulla ricerca di metodi alternativi ed *environmentally-friendly*, anche con ottimi risultati nei riguardi dell'adesione: Yang et al. [72], hanno sostituito il triossido di cromo con biossido di manganese ( $MnO_2$ ), con ottimi risultati. Jia et al. [73] hanno invece sfruttato la foto-ossidazione con l'uso di  $ClO_2$ , per ossidare il butadiene superficiale, con successiva deposizione di rame.
- Neutralizzazione: passaggio eseguito nei casi in cui la mordenzatura viene eseguito mediante l'uso di acido cromico; in questo step, infatti, si annulla l'effetto corrosivo del suddetto acido (si passa da cromo esavalente, a cromo trivalente).
- Attivazione: Ottenuta una superficie mordenzata, si procede con la deposizione di siti di nucleazione dello strato metallico. Questo passaggio si esegue mediante l'uso di una soluzione colloidale acquosa in cui sono contenute nanoparticelle di

palladio, rivestite da uno strato di cloruro di stagno ( $\text{SnCl}_2$ ). Tali particelle fungono sia da siti di attivazione, che da catalizzatori della reazione di deposizione.

- Accelerazione: Si rimuove lo strato esterno di cloruro di stagno, evitando l'ossidazione delle nanoparticelle. Ciò va fatto poco dopo l'attivazione, per evitare aggregazioni di particelle, e dunque una deposizione non omogenea [64].
- *Electroless* nickel o rame: si crea lo strato di adesione metallico al polimero mordenzato. Tale strato può essere in rame o in nickel, e serve per le successive deposizioni, rendendo la superficie conduttiva. Il rame presenta dei vantaggi in termini di duttilità e minore resistenza elettrica, con lo svantaggio di un processo più difficile da controllare rispetto al nickel

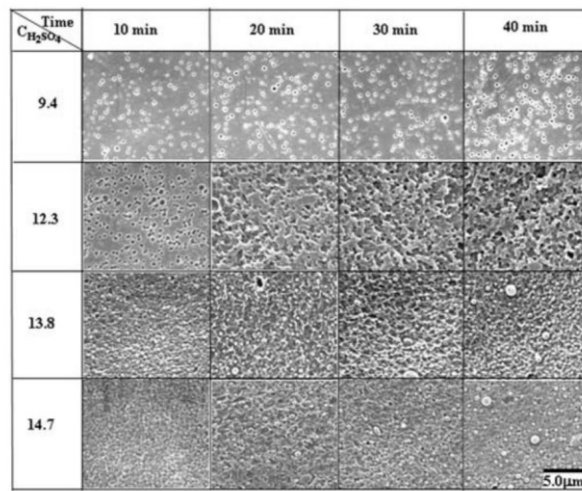
Tutti i precedenti steps servono ad attivare la superficie. Una volta depositato lo strato di rame o nickel si può procedere alla deposizione degli strati successivi, fino ad arrivare allo strato superficiale scelto come rivestimento.

### 1.5.2 Parametri influenzanti l'adesione

Una cromatura efficace è determinata principalmente dalla morfologia superficiale del componente in plastica mordenzato. Beacom [65], testando provini in ABS cromato ha per primo evidenziato come l'adesione tra i due materiali è infatti determinata da azioni meccaniche di ancoraggio, e non da fenomeni chimici. La morfologia del pezzo in plastica già mordenzato e pronto per la cromatura dipende da due principali fattori:

- Il processo di stampaggio a iniezione: Come già appuntato nel paragrafo inerente alle generalità dello stampaggio a iniezione, il processo può indurre tensioni residue, orientazioni e deformazioni che possono tradursi in una fase gommosa superficiale allungata. Kato [66], studiando al SEM la fase gommosa, ha correlato la resistenza della cromatura al peeling (separazione dello strato metallico dal polimero) all'allungamento del butadiene. Evitare orientazioni superficiali permette dunque una maggiore resistenza della cromatura: in letteratura infatti molti studi consigliano parametri di processo adeguati al fine di evitare il cedimento del rivestimento. Ad esempio, [67] le migliori adesioni si ottengono per temperature del fuso elevate, basse velocità d'iniezione ed elevate temperature stampo. Tale combinazione di parametri è anche quella che garantisce una minore orientazione superficiale. Anche Shaddock [68] indica i parametri citati come principali nell'efficacia dell'adesione. A differenza dei precedenti, Rudder [69] ha riscontrato come la temperatura del fuso sia il driver principale per l'adesione, con temperature maggiori che permettono un rilassamento del butadiene maggiore, e dunque adesione migliorata. Fitchmun et al. [74], cromando pezzi stampati a iniezione in polipropilene, hanno evidenziato come per tale materiale il parametro maggiormente influenzante l'adesione fosse la differenza di temperature  $T_{\text{melt}} - T_{\text{mold}}$ , con una resistenza al peeling massima per  $\Delta T$  di  $174^\circ\text{C}$ . Tale dipendenza dalla differenza di temperatura è dettata dal fatto che tale differenza è il fattore influenzante lo scambio termico tra polimero e stampo.
- Il processo di mordenzatura, o mordenzatura: Una volta prodotti i pezzi da cromare mediante stampaggio a iniezione, essi vengono immersi in bagni acidi (come discusso al paragrafo 1.4.1). I diversi parametri del bagno, se non

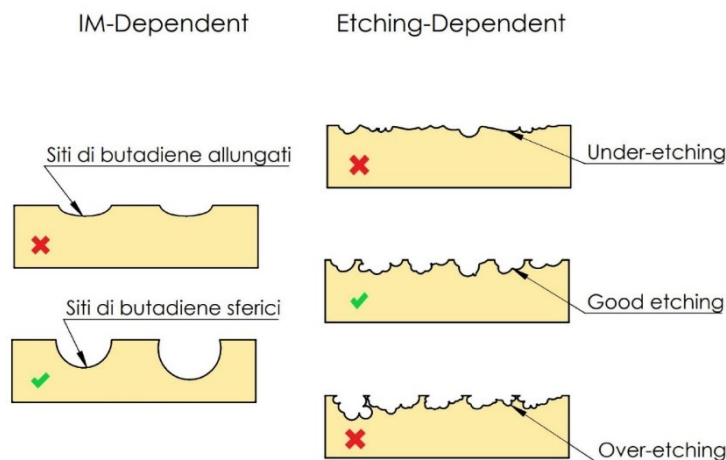
controllati possono corrodere troppo la superficie, o troppo poco, risultando in adesione peggiorata dello strato metallico. Wang et al. [70] hanno riportato come al variare della concentrazione dell'acido nel bagno e del tempo d'immersione dei provini, variasse la resistenza al peeling del layer metallico, indicando come l'esposizione a tempi di circa 20 minuti, in una soluzione non troppo concentrata, portassero alla maggiore resistenza. Bucknall et al. [71], utilizzando invece una soluzione molto più concentrata, contenendo anche acido fosforico, hanno suggerito anche la ricerca di una temperatura ottimale del bagno, soprattutto per aumentare la produttività mantenendo il controllo del processo. Si ricorda infine che il processo di mordenzatura non è omogeneo per ogni pezzo: zone o componenti con tensioni residue superficiali maggiori, verranno attaccati in misura maggiore, creando un fattore d'incertezza in più nella determinazione della



**Figura 18.1:** Effetto della concentrazione di acido solforico e tempo d'immersione sulla morfologia superficiale di un componente in ABS mordenzato. [70]

correlazione tra parametri di processo e resistenza della cromatura.

Nei riguardi della mordenzatura si deve dunque ricercare un punto di ottimo per la migliore morfologia superficiale. Tale combinazione di parametri di processo è spesso funzione della geometria del pezzo, e la sua determinazione dipende dall'esperienza di coloro che producono prodotti cromati.



**Figura 19.1:** Schematizzazione della variazione della morfologia superficiale, in casi ottimali di mordenzatura e stampaggio, e in casi che comportano una cattiva adesione.

Per quanto riguarda i parametri di stampaggio, invece, vale che, tanto più si aumenta la  $T_{melt}$  (con limite superiore la temperatura di degradazione del polimero), tanto più si diminuisce la  $v_{inj}$  (con limite inferiore il mancato riempimento della cavità o difetti come risucchi), tanto più si aumenta la  $T_{mold}$  (con limite superiore determinato dal tempo ciclo) tanto più la cromatura sarà resistente.

### 1.5.3 Test per l'efficacia dell'adesione

La causa scatenante l'adesione tra polimero e strato metallico è stata ampiamente dibattuta in passato. In letteratura si può trovare traccia di tre diversi fenomeni che garantiscono l'aderenza delle due fasi:

- *Weak boundary layer*: Secondo alcuni autori ([75], [76]) l'adesione è causata dalle proprietà meccaniche dei due materiali a contatto. Il fattore che fa decadere l'adesione tra i due materiali è la creazione di uno strato, di solito di aria, tra i due materiali, dovuto alla mancanza di gruppi polari, o dalla scarsa bagnabilità. Questa teoria, perlomeno nei riguardi del *plating* di materiali polimerici, è stata smentita dall'evidenza sperimentale, dato che le rotture di componenti rivestiti non avvengono quasi mai all'interfaccia, ma all'interno del polimero, senza interessare l'interfaccia in sé.
- Ancoraggio meccanico [77]: Secondo questa teoria, se un polimero è polifasico, e se la fase che è più sensibile a un processo di mordenzatura o di attivazione generale è presente sulla superficie del pezzo, preferibilmente senza mostrare orientazioni, il materiale in esame può subire la cromatura, garantendo adesione grazie ad un'azione di interlocking. La rimozione della fase "sensibile" causa, infatti, una morfologia tale da permettere l'ancoraggio meccanico.
- Azione chimica: In letteratura si trovano alcuni studi che dimostrano come l'adesione tra polimero e metallo aumenti, se la superficie viene attivata chimicamente: ad esempio Brewis et al. [78], mediante ossidazione, hanno arricchito la superficie di provini in polietilene con gruppi polari, con conseguente adesione migliorata. Anche questo meccanismo di adesione è però spesso smentito dalla realtà, dato che i polimeri rivestiti cedono nel "bulk", e non nei pressi dell'interfaccia.

Per testare l'efficacia dell'adesione, esistono diversi metodi, di cui alcuni normati (ASTM/B-571 *Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings*). Se ne riportano 3 [78]:

- Test per stress residui: mediante l'esposizione di un polimero a acido acetico anidro prima della mordenzatura, o a soluzioni acqua e acetone in proporzioni 50/50 dopo la mordenzatura, le zone con le tensioni maggiori, e dunque meno adatte ad una forte adesione, possono essere individuate.
- *Jacquet adhesion test*: Dopo la cromatura, si creano dei tagli nella cromatura, fino a entrare nel polimero, poco distanti l'uno dall'altro. Tali incisioni devono creare una "griglia" sulla superficie (triangolare o quadrata). Successivamente si applica del nastro adesivo sulla superficie incisa, e mediante misure di forza si quantifica la resistenza al peeling. Questo test è molto simile a quello indicato dalla normativa, e spesso viene eseguito qualitativamente per capire la resistenza: tanti più elementi della "griglia" vengono rimossi con il nastro, tanto meno la cromatura è stata efficace.

- Test per ciclo termico: Questo test viene effettuato su componenti che durante l'esercizio sono soggetti a severe variazioni di temperatura. Tali variazioni inducono deformazioni differenziali tra i due materiali, dati i coefficienti di espansione molto diversi tra metallo e polimero. Spesso in questa tipologia di test, il distacco dello strato meccanico avviene all'interfaccia o nei punti in cui il pezzo stampato ha maggiori tensioni residue.

## 1.6 Metodi di osservazione e misura della fase dispersa

La caratterizzazione della fase gommosa di polimeri rinforzati è, dalla loro invenzione, di primaria importanza. Se da un lato si è voluto indagare come la presenza di particelle aumentasse la resistenza all'impatto, d'altro canto, dati i processi severi a cui i polimeri vengono sottoposti, si è sempre cercato di indagare la morfologia indotta dal processo. La microscopia elettronica è risultata essere il miglior strumento per questi studi. Un altro metodo comunque largamente impiegato per lo studio della morfologia è la microscopia a forza atomica (AFM): per esempio Porfyrakis et al. [80] hanno indagato la morfologia superficiale di PMMA rinforzato gomma mediante tale tecnologia. Altre analisi riguardanti la fase gommosa, che comprendono però studi più orientati al computo del contenuto di gomma, e al grado di grafting sono per esempio la calorimetria differenziale (DSC), l'estrazione delle particelle mediante solventi, e la spettroscopia FT-IR (Fourier Transform Infrared) [81]. Nel proseguo si analizzeranno solamente i metodi riguardanti la microscopia elettronica: microscopi a scansione (SEM) e microscopi a trasmissione (TEM).

### 1.6.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione, mediante un raggio di elettroni focalizzato da un sistema di lenti, scansionando la superficie del provino in un'atmosfera di vuoti controllato, permette la generazione di immagini in scala di grigio, anche tridimensionali [82]. Per creare il contrasto in queste immagini, nell'analisi della morfologia superficiale di polimeri, si usa spesso corrodere la superficie dei provini mediante il processo di mordenzatura già analizzato. Selettivamente, mediante l'uso di sostanze mirate, si rimuove la gomma superficiale, creando così un contrasto topografico che permette la creazione dell'immagine. Il primo a ideare questo metodo di osservazione fu Bucknall [83], immergendo provini d'ABS in bagni contenenti acido solforico, acido fosforico, acqua e triossido di cromo, a 70°C, per periodi di tempo di 3 minuti al massimo. Questo metodo permette la rimozione selettiva della gomma superficiale, permettendo di osservarne la morfologia. Ad oggi, è il metodo più utilizzato per la visione al SEM della superficie di polimeri rinforzati gomma. Un altro metodo degno di nota è quello seguito da Gouzieta et al. [84]. In questo caso i provini da osservare sono stati prima di tutto microtomizzati (i.e. si è ottenuta una "fettina" di provino spessa abbastanza da non permettere agli elettroni di essere trasmessi) a basse temperature. Si è dunque proceduto a creare il contrasto tra matrice e rinforzo (*staining*), mediante l'uso di tetraossido di osmio (OsO<sub>4</sub>), che si lega selettivamente alla sola fase gommosa. I provini sono dunque stati osservati al SEM mediante gli elettroni di back-scattering, ottenendo contrasto tra le due fasi. Gli svantaggi di questa metodologia sono legati alla distorsione indotta alla gomma durante l'ottenimento della sezione sottile da analizzare: il coltello può alterare la morfologia. Che si utilizzi l'una o l'altra metodologia, però, i provini sono pronti alla visione al SEM solamente dopo un ulteriore passaggio: dato che i polimeri di norma non

sono materiali elettricamente conduttivi, per ridurre il rischio di sovraccariche e riscaldamento del provino, si procede con un rivestimento della superficie mediante pochi

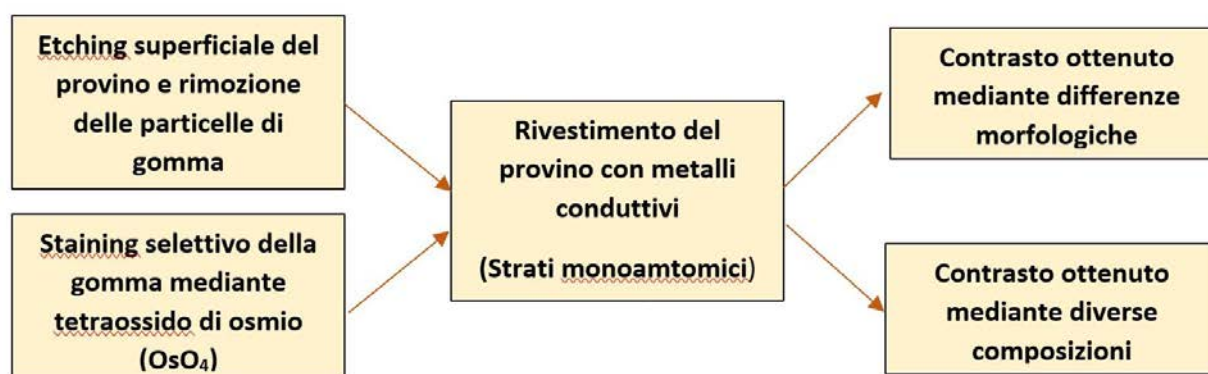


Figura 19.1: Procedimenti diversi per l'ottenimento di immagini al microscopio elettronico a scansione.

strati monoatomici di metalli conduttivi, quali oro o argento [85]. La procedura è schematizzata in figura 19.1.

### 1.6.2 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)

A differenza del caso precedente, nei microscopi elettronici a trasmissione, un fascio focalizzato di elettroni attraversa il provino analizzato, che dunque dovrà essere caratterizzato da uno spessore molto esiguo (minore di 500 nm) per poter permettere al fascio di passare. Se la microtomizzazione è dunque d'obbligo, lo stesso non vale per la creazione del contrasto. Nei TEM il contrasto si può ottenere dalla differenza di densità tra le fasi (in modalità dark field le fasi più dense risulteranno più scure, in modalità *bright field* vale il viceversa), oppure dalla differenza di composizione (dunque di numero atomico) [86]. Per creare maggiore contrasto tra le fasi si può ancora procedere con la procedura di staining. Così facendo, non solo aumenta il contrasto, ma la fase gommosa si indurisce, permettendo un taglio migliore. Le sezioni da analizzare vengono dunque montate su delle griglie, di solito in rame, che permettono la suddivisione dell'area della sezione in diverse regioni, per facilitare una migliore visualizzazione [87]. Per quanto riguarda lo staining, questa procedura è largamente utilizzata nello studio dei polimeri rinforzati con particelle di gomma. Kato [88], per primo introdusse l'uso dell' $\text{OsO}_4$  nell'osservare provini in ABS, mediante uno staining effettuato sia mediante immersione della sezione in una soluzione diluita del tetraossido di osmio, sia tramite vapori dello stesso composto. Altri autori hanno sempre utilizzato queste metodologie in maniera simile, ma per tempi di esposizione all'ossido variabili: Majumdar et al. [89] hanno osservato al TEM blend di PA6 e ABS, esponendo le sezioni alla soluzione per tempi minimi di soli 3 minuti, con ottimi risultati. Dillon et al. [90], mediante un doppio staining hanno analizzato provini in ABS, contrastando dapprima un pezzetto di provino abbastanza spesso (circa 5  $\mu\text{m}$ ), da cui si è poi ottenuta la sezione da inserire nel TEM, contrastata una seconda volta. Singh et al. [90] sempre studiando ABS, hanno seguito la procedura precedente, variando i tempi di esposizione ai vapori di osmio (2 minuti) e alla soluzione diluita (4 ore). Una generica procedura è indicata in figura 20.1.

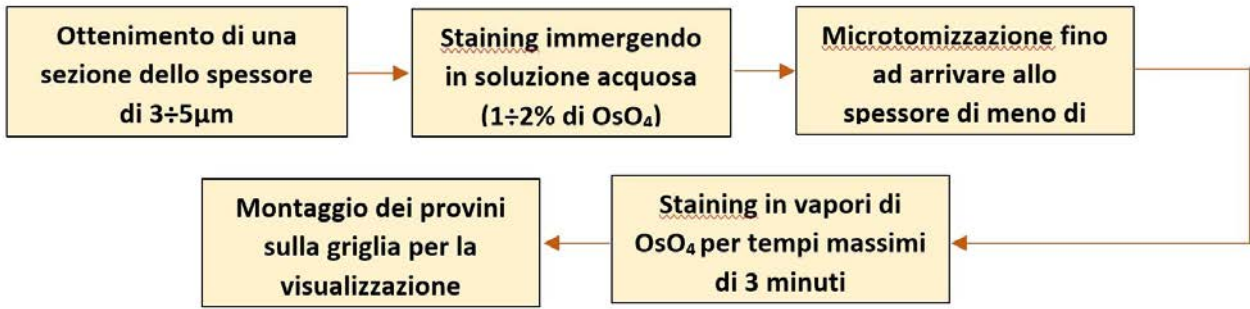


Figura 20.1: Procedimento per la visualizzazione di provini al TEM.

### 1.6.3 Misura della deformazione della fase dispersa

Una volta ottenuta l'immagine dal TEM o dal SEM, serve un metodo pratico per la stima della deformazione accusata dalla fase dispersa. A seconda del valore della deformazione, delle interazioni tra fase continua e discontinua, e delle dimensioni delle particelle, la forma assunta dalla fase gommosa può assumere diverse conformazioni: da lamelle a ellissoidi, o addirittura a particelle più piccole [91]. Il primo a introdurre un parametro di quantitativo per la misura della deformazione fu Taylor [92]. Egli, studiando la deformazione di una singola particella sotto flusso a taglio, introdusse il parametro  $D$ , definito come:

$$D = \frac{L-B}{L+B} \quad (20)$$

Le grandezze  $L$  e  $B$  sono da riferirsi a quelle in figura 21.1. Il parametro  $D$ , legato a parametri fluidodinamici come il rapporto tra le viscosità, ha il vantaggio di adattarsi a qualsiasi geometria allungata: nei blend polimerici, spesso la fase dispersa assume geometrie lontane da quelle ellittiche.  $D$  può variare da 0 (per una particella sferica), a 1 (particella monodimensionale, o fibrilla).

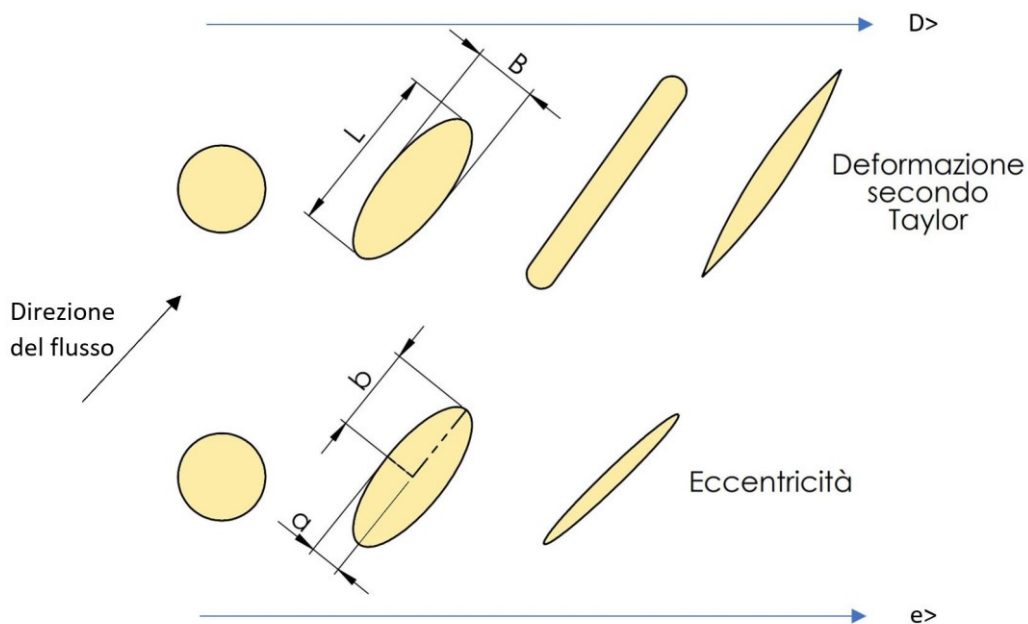


Figura 21.1: Differenza tra il parametro  $D$  e il parametro  $e$ , e geometrie contemplate.

Per particelle che invece non si discostano dalla forma ellittica, si può definire l'eccentricità, mediante la misura dei semiassi maggiore e minore:

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2} \quad (21)$$

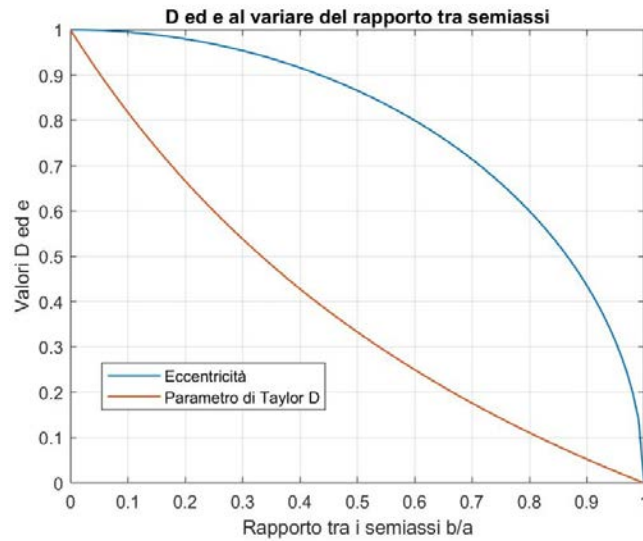


Figura 22.1: D ed e al variare del rapporto tra i semi-assi.

Anche l'eccentricità può assumere valori compresi tra 0 (particella sferica), e 1 (fibrilla di lunghezza 4b). La differenza tra i due parametri si può riscontrare in figura; a parità di geometria (dunque particelle ellittiche), i due parametri condividono solo i valori estremi. A seconda della geometria assunta, un parametro può essere più indicativo dell'altro.

Un altro interessante parametro, riguardante la densità di particelle, e adottato per esempio da Stafford et al.[93] e Forest et al. [94] per la determinazione del numero di particelle in un'immagine di output da microscopi a trasmissione è la seguente:

$$dens_{cell} = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (22)$$

Con n pari al numero di particelle in una fotografia, M magnification factor, e A l'area dell'immagine. Tale parametro è stato utilizzato dagli autori sopracitati per calcolare la densità di bolle causate da un processo microcellulare su provini stampati in ABS e polistirene. Castellani [95] e Wu [96] hanno invece utilizzato un parametro denominato Inter-Particle distance, rappresentante una modellazione semplificata della distribuzione delle particelle. Tale parametro è definito come:

$$IPD = D \left[ \left(\frac{\pi}{6\phi}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (23)$$

Con D diametro delle particelle, e  $\phi$  frazione volumetrica delle particelle. Come detto, la IPD semplifica la realtà sperimentale: si ipotizza che tutte le particelle siano di uguale diametro e regolarmente disposte nello spazio. Gli ultimi due parametri citati, offrono di stimare densità delle particelle, e distanziamento medio. Per particelle deformate, e con diverse dimensioni, però la stima più accurata è un conteggio statistico che tiene conto delle variabilità. Nonostante ciò, i due parametri offrono indicazioni qualitative della morfologia della fase dispersa.



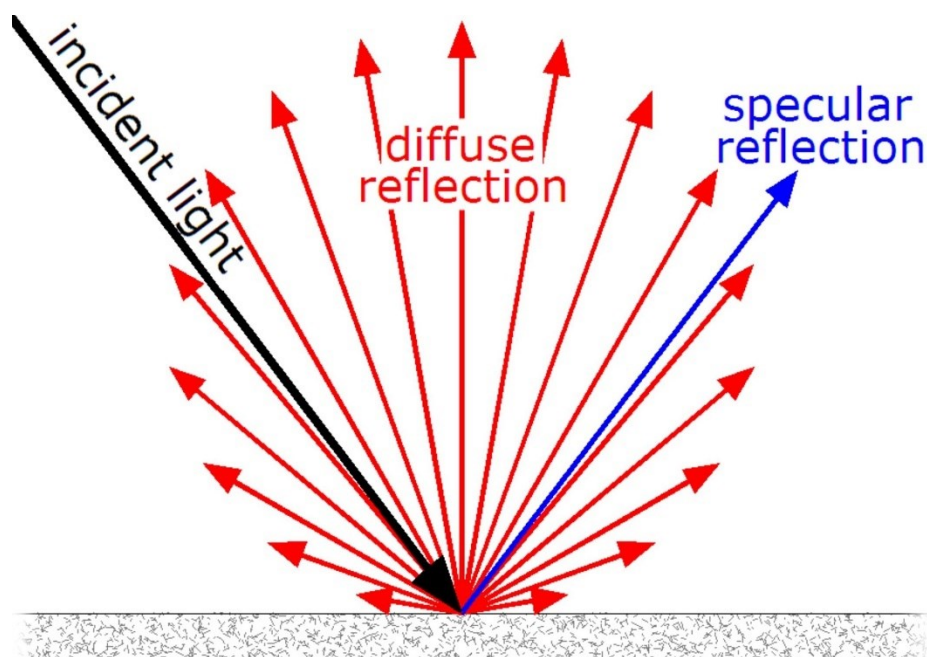
Nonostante per completezza fosse giusto citare parametri e metodologie come le precedenti, nel proseguo di questo elaborato si adotteranno solamente le metodologie di visione dei provini al SEM, e un modello di eccentricità riguardante i siti lasciati dal butadiene superficiale.

## 1.7 Proprietà superficiali: colore e gloss

L'apparenza di prodotti in plastica, soprattutto nel caso di componenti in vista, gioca un'importanza fondamentale nel valore aggiunto e nella qualità percepita. Principalmente, 3 sono i fattori che comunicano la qualità di un componente in plastica: colore, gloss (o lucentezza) ed eventuali textures. Questi 3 parametri sono correlati tra loro, e diversi valori di uno dei 3, alterano la percezione degli altri 2: per esempio, componenti con elevati valori di gloss, causeranno una percezione distorta dell'occhio umano nei riguardi del colore. Se la texture è identificata da parametri correlati alla finitura superficiale e all'esistenza di pattern geometrici, il colore e il gloss percepiti dall'occhio umano possono differire dai valori misurati, essendo proprietà che dipendono anche dalle condizioni ambientali di visione e dall'osservatore stesso.

### 1.7.1 Gloss

Il gloss è definito come la capacità di una superficie di comportarsi, nei riguardi di un raggio di luce incidente, come uno specchio perfetto. Comportarsi come uno specchio perfetto implica che tutta la luce incidente, venga riflessa in maniera speculare. Quando la luce incontra la superficie di un corpo, essa può essere assorbita, trasmessa, dispersa (mediante fenomeni di riflessione dispersiva), o riflessa specularmente.



*Figura 23.1: Le diverse componenti della luce riflessa da una superficie. La componente speculare è quella che causa l'effetto di gloss o lucentezza.*

Tale proprietà di una superficie ha una particolare unità di misura (Gloss Unit, GU), che esprime su scala percentuale quanto la superficie in esame riesce a replicare il comportamento di una superficie di riferimento (spesso uno specchio nero). Il gloss è importante per moltissimi tipi di materiali, e spesso, a seconda del materiale, variano le modalità di misura. Per quanto riguarda le plastiche, e nello specifico i componenti ottenuti mediante stampaggio ad iniezione, si possono ottenere valori di gloss molto elevati (elevata lucentezza) come valori molto bassi. Si possono dividere i parametri che influenzano il gloss, in due categorie:

-Parametri legati alla rugosità superficiale

-Parametri legati al processo e al materiale

Per quanto riguarda la prima categoria, i primi a caratterizzare l'effetto di parametri legati alla finitura superficiale sul gloss, sono stati Alexander-Katz e Barrera [98], correlando al valore di gloss, il parametro  $S_q$ , ossia la deviazione standard della distribuzione delle altezze di un profilo: maggiori valori di questo parametro portano infatti a un gloss misurato molto minore, dato un maggior scattering della luce, e dunque una minore intensità della componente speculare. La teoria di Alexander-Katz e Barrera, però non considera altri parametri che possono influenzare il gloss. Nello stampaggio a iniezione, infatti, il grado di replicazione della finitura dello stampo, dipende da diversi parametri di processo. Molti si sono dedicati ad indagare quali combinazioni di parametri di processo portassero a miglior lucentezza. Piscioti et al. [100] hanno studiato gli effetti di velocità di iniezione, pressione di compattazione e temperatura stampo sul gloss e colore di pezzi in polipropilene con diverse finiture, riscontrando come la replicazione dello stampo sia influenzata soprattutto da velocità d'iniezione elevate e temperature stampo elevate: la prima permette infatti minori viscosità, dati i maggiori shear rates a parete, mentre la seconda ritarda l'effetto pelle. Con un processo del genere, sono stati ottenuti valori elevati di gloss per le superfici lucidate, e bassi valori per quelle texturizzate. Per quanto riguarda il gloss dell'ABS, Oliveira et al. [101], sempre stampando su diverse finiture, hanno ottenuto i maggiori valori di gloss per le condizioni di processo più spinte (temperature stampo e fuso elevate, come velocità d'iniezione elevate). Koppi et al. [103] hanno studiato le variazioni di gloss tra diversi tipi di ABS, sia polimerizzati in massa che in emulsione; hanno dunque correlato il gloss maggiore osservato nell'ABS da emulsione, alla minore dimensione delle particelle. Infatti, particelle minori tendono meno a deformarsi durante il processo, e dunque durante il raffreddamento devono rilassarsi di meno, inducendo minore deformazione alla matrice. Il fatto che dimensioni di particelle di butadiene minori portino a maggior gloss è stato anche ampiamente documentato da Lednicky e Peltzbauer [102], i quali hanno correlato il logaritmo delle dimensioni delle particelle al gloss misurato. Risulta dunque che nello stampaggio ad iniezione di sistemi polifasici, come l'ABS, l'apparenza superficiale è influenzata non solo dal processo e dalla finitura, ma anche dalla dimensione e dispersione della fase dispersa.

### 1.7.2 Colore

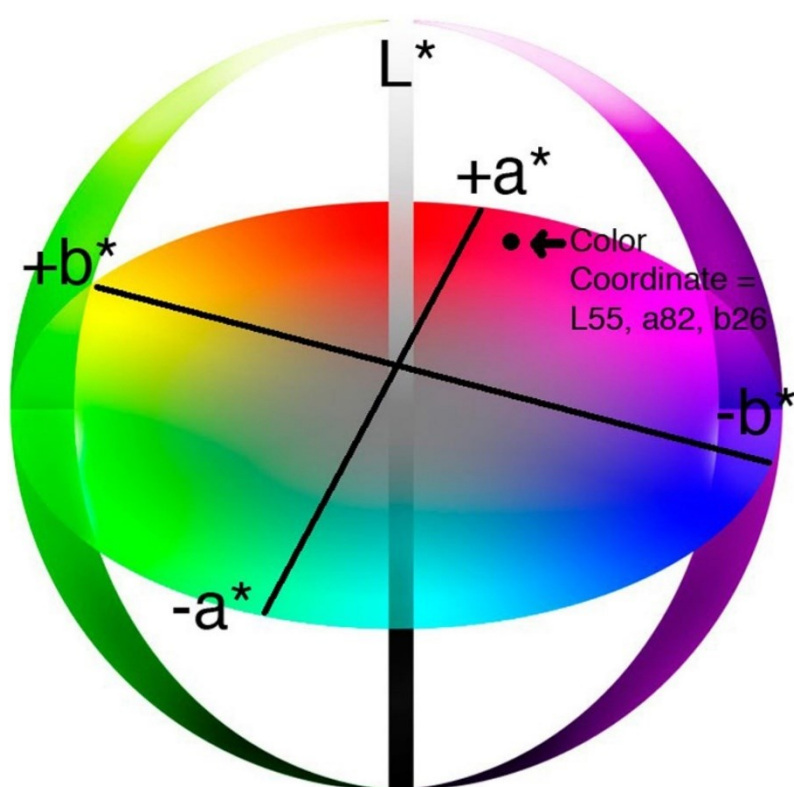
Come anticipato, il colore percepito e misurato di un componente può variare a seconda di tantissimi fattori, tra cui per esempio la sensibilità dell'osservatore e l'ambiente di misura. Per identificare uno specifico colore esistono diversi "spazi colore" (tra cui il più celebre è lo spazio RGB), ossia degli spazi composti da 3 coordinate, lineari o no, che

permettono la definizione univoca di un colore. Un esempio molto utilizzato di spazio colore è lo spazio CIELAB, composto da 3 coordinate:

- $L^*$  che identifica quanto il colore tende al bianco o al nero (luminosità del colore), e può assumere valori compresi tra 0 (nero) e 100 (bianco).

- $a^*$  un colore-opponente, che indica quanto un colore tende al verde o al rosso. Può assumere valori compresi tra -128 (verde) e 127 (rosso).

- $b^*$  un colore-opponente, che indica quanto un colore tende al blu o al giallo. Può assumere valori compresi tra -128 (blu) e 127 (giallo).



*Figura 24.1: Modellizzazione dello spazio colore CIELAB. Lo spazio non è sferico come suggerisce l'immagine, data la discrepanza di valori assoluti tra  $L^*$  e  $a^*b^*$ .*

Le misure di un colore, nello spazio colore CIELAB sono normate dalla ASTM D-2244, che definisce le modalità, definizione e condizioni ambientali per la misura. Mentre il gloss si misura mediante la componente di luce riflessa in maniera speculare rispetto alla superficie, il colore si misura mediante tutta la componente riflessa. Si può dunque scegliere se includere od escludere la componente speculare dalle misure di colore. Il colore di un corpo si misura mediante spettrofotometri, confrontando il colore misurato con uno standard definito da normativa. Lo standard più utilizzato per le misure di colore nello spazio CIELAB è soprannominato  $D_{65}$ , e consiste in uno spettro noto, corrispondente alla luce del giorno media.

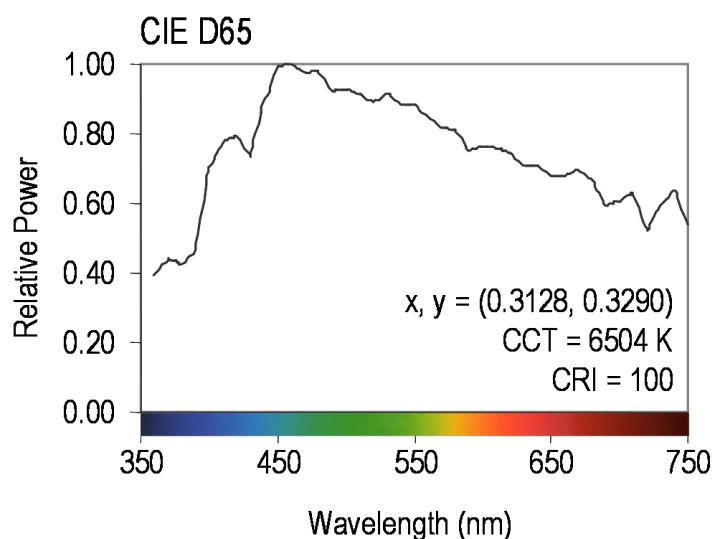


Figura 25.1: Spettro visibile dello standard D65. [106]

Anche per componenti in materiale polimerico è lo standard più usato. Spesso si notano differenze di colore tra componenti; per stimare quanto un colore si discosti da un altro, nello spazio CIELAB si può definire la grandezza:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (24)$$

Che è equivalente alla distanza euclidea tra due punti nello spazio. Spesso, per campire se due colori differiscono si pone un valore massimo al valore  $\Delta E^*$ .

Nei riguardi di prodotti stampati, la sensibilità dei polimeri ai parametri di processo, nei riguardi della variabilità di colore, non è stata ancora studiata in profondità. Piscioti et al. [100], hanno riscontrato come parametri di processo che favoriscono valori di gloss elevati per superfici lisce di polipropilene colorato, permettono maggiori valori di  $b^*$  (tendenza al giallo), e minori valori di  $L^*$  (provini più scuri). I provini analizzati erano colorati mediante masterbatches con pigmenti gialli, perciò è stata tralasciata la coordinata  $a^*$ . In molti prodotti stampati a iniezione però, non si utilizzano pigmenti, ma si mantiene il polimero al suo colore naturale; ciò causa una maggiore sensibilità alla degradazione dovuta a parametri di processo spinti. Abrams et al. [105] hanno studiato come l'uso di flakes metallici di dimensioni micrometriche alteri il colore misurato: flakes di dimensioni minori portano a colori più scuri. Infine, Bociàga et al. [107] hanno indagato gli effetti di diversi parametri di processo sul colore di pezzi in ABS, arrivando alla conclusione che per basse temperature dello stampo, e dunque una maggiore orientazione delle macromolecole, i provini erano caratterizzati da maggiori differenze nel parametro  $\Delta E^*$ , calcolato rispetto ad uno standard. Nonostante quello del colore sia un campo poco indagato rispetto al gloss, tale parametro è meno influenzato dalla rugosità superficiale, e in misura maggiore dai parametri di processo (anche a monte dello stampo, per esempio dall'efficacia di mixing della vite di plastificazione), indicando come possa esserci una correlazione con l'orientazione macromolecolare e con la fase dispersa.

## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1 MACCHINA PER STAMPAGGIO A INIEZIONE E STAMPO

La macchina per stampaggio a iniezione utilizzata in questo lavoro è stata la BATTENFELD MICRO POWER 15/3, in figura 1.2.



Figura 1.2: BATTENFELD MICRO POWER 15/3 [108].

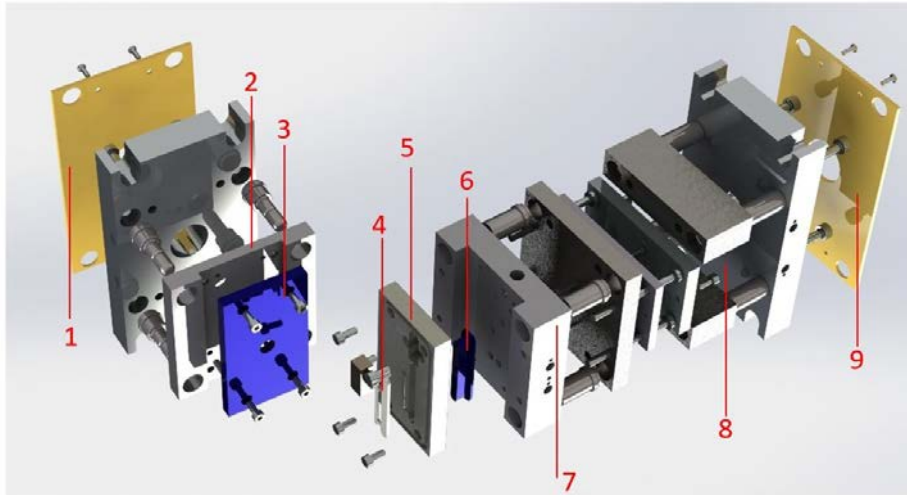
Tale macchina è ideale per il microstampaggio (di componenti che arrivano a pesare anche 0.05g). Alcune proprietà sono riportate in figura 2.

<i>Caratteristica</i>	<i>Valore</i>
<b>Unità di chiusura:</b>	
Forza di chiusura	150 kN
Corsa d'apertura / Forza d'apertura	100 mm / 15 kN
Corsa estrattore / Forza estrattore	40 mm / 5 kN
<b>Unità di plastificazione e dosaggio:</b>	
Diametro della vite	14 mm
Corsa della vite	26 mm
Rapporto L/D della vite	20
Massima velocità di plasticizzazione	1.7 g/s
Massima velocità della vite	200 giri/min
Massima coppia della vite	90 Nm
Potenza di riscaldamento del cilindro	2.45 kW
<b>Unità di iniezione</b>	
Diametro del pistone	4 mm
Volume del pistone	8 cm <sup>3</sup>
Pressione specifica di iniezione	2500 bar
Corsa pistone / Forza pistone	230 mm / 40 kN
Massima velocità di iniezione	750 mm/s
Velocità di iniezione in aria	38 cm <sup>3</sup> /s
<b>Sistema di alimentazione</b>	
Potenza elettrica di alimentazione	9 kVA

Figura 2.2: Caratteristiche della pressa BATTENFELD MICROPOWER.

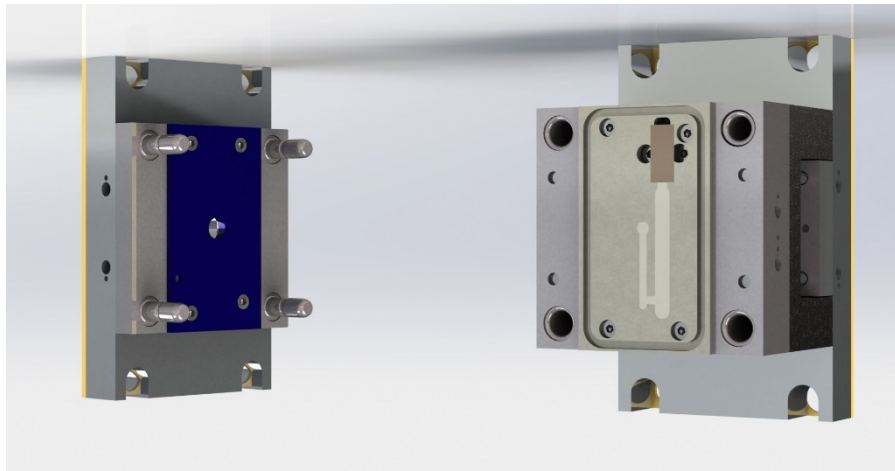
La configurazione dell'unità d'iniezione è quella già discussa al capitolo 1 per macchine per microstampaggio: la vite di plastificazione è disaccoppiata dal pistone d'iniezione, il quale, una volta pronto uno shot, lo spinge ad una velocità imposta dall'operatore (fino a 750 mm/s). La parte fissa e la parte mobile della pressa permettono il montaggio di unità stampo di dimensioni standardizzate. La parte mobile permette inoltre il montaggio di piattaforme indexate.

Riguardo lo stampo, esso è rappresentato in vista esplosa in figura 3, e suddiviso tra parte fissa e parte mobile in figura 3.2.



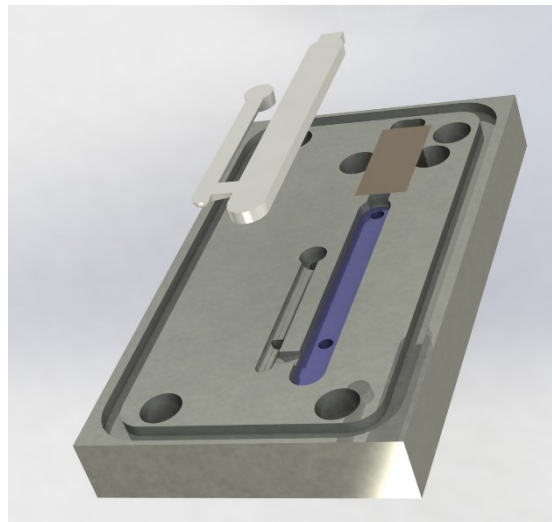
*Figura 2.2: Vista esplosa dell'unità stampo utilizzata in questa tesi. I numeri da (1) a (3) indicano componenti relativi alla parte fissa. (4) è il pezzo stampato.*

Come si evince dalla figura 3, lo stampo utilizzato è leggermente diverso rispetto ad un classico stampo per stampaggio a iniezione, in cui di solito la cavità è scavata nella parte mobile, o al più anche nella fissa, per geometrie complicate. In questo caso, vi sono dei porta-inserti ((2) e (7)), su cui si possono montare gli inserti della parte fissa (3) e della parte mobile ((5) e (6)). Se l'inserto nella parte fissa consiste in una piastra che viene fissata alla piastra porta-inserto mediante viti M4, l'inserto nella parte mobile è costituito da una piastra, contenente la cavità dei runner e la geometria della pianta della cavità, la profondità della stessa è determinata dall'inserto mobile (6) che viene incastrato nella piastra (5). Alla chiusura dello stampo la geometria della cavità viene determinata. Vi è poi la parte degli estrattori (8), azionati da un cassetto quando la piastra mobile è indexata. In totale si utilizzano quattro estrattori, due per il runner, e due per il pezzo. Con (1) e (9) si indicano le piastre isolanti in teflon, a contatto diretto con la parte fissa e la parte mobile della pressa. In figura 4.2 si può invece osservare la parte fissa e la parte mobile dello stampo, con, sempre modellato, un provino in cavità.



**Figura 3.2:** Parte fissa dello stampo (a sinistra) e parte mobile (a destra). Nella parte mobile si può identificare il pezzo in cavità (il componente più chiaro), e sopra di esso, un rettangolo marrone, che sta a indicare una valvola utilizzata per studi precedenti.

Inoltre, questo stampo non possiede canali di raffreddamento, ma presenta dei fori per termocoppie, che permettono il mantenimento della temperatura costante nello stampo. I fori di alloggiamento delle termocoppie sono ben visibili nelle piastre porta-inserto, in figura 3.2 e 4.2. La geometria della cavità invece, si può osservare in figura 5.2.

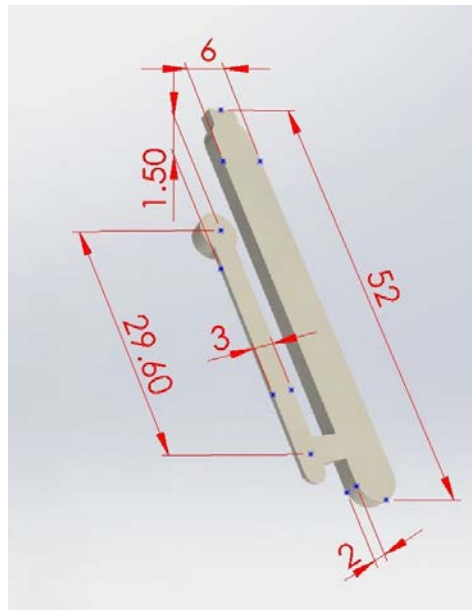


**Figura 4.2:** Esploso dell'inserto mobile e del pezzo. Si nota la geometria di runner e cavità, e le guide degli estrattori.

La chiusura dello stampo crea il pezzo visto in figura 5.2: la geometria è dunque determinata solo dalla parte mobile, ma con l'ausilio d'inserti. Sempre in riferimento alle figure precedenti (3.2, 4.2 e 5.2) si notano gli inserti di colore blu/azzurro. Tali parti dello stampo sono quelle intercambiabili tra rivestiti o non rivestiti in DLC. Ciò implica che anche nei casi in cui si utilizzano inserti rivestiti in DLC, non tutta la cavità potrà godere di tale rivestimento: il canale di alimentazione, per esempio, sarà in acciaio per stampi in entrambe le configurazioni. Anche nella cavità stessa, l'effetto del rivestimento DLC si potrà vedere solo a distanza dai bordi laterali della cavità. Nonostante questo svantaggio, la configurazione utilizzata permette un veloce cambio di inserti per passare da inserti

rivestiti a inserti in acciaio semplicemente smontando gli inserti e non tutto il corpo stampo.

Per quanto riguarda i pezzi stampati, le loro dimensioni sono rappresentate in figura 6.2.



*Figura 5.2: Dimensioni principali del pezzo, quote in millimetri. Lo spessore del pezzo è 2 mm, mentre quello del runner 1.50 mm.*

Come si può evincere dalla figura 6.2, i pezzi sono relativamente piccoli. A temperature stampo elevate, la forza degli estrattori a volte è riuscita a distorcere il pezzo, dato anche l'esiguo spessore.

## **2.2 Lucidatura e rivestimento degli stampi**

Il primo passo per poter stampare è stato lucidare i vari inserti, sia quelli che poi sono stati rivestiti, che quelli mantenuti in acciaio. Nello specifico, gli inserti che poi sono stati considerati Uncoated, provengono da studi precedenti, ed erano inizialmente ricoperti con uno strato di nitrato di titanio (TiN), mentre gli inserti che sono stati rivestiti in DLC (dunque coated), erano in principio rivestiti sempre da DLC, ma lo strato precedente è stato prima rimosso, per permettere una deposizione nuova, con una finitura controllata.

### **2.2.1 Il processo di lucidatura**

La macchina con cui è stata eseguita la lucidatura è una grinding-polishing Forcipol 1v, in figura 7.2.

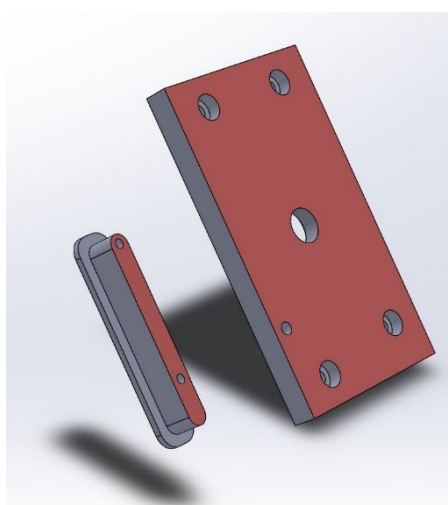




*Figura 6.2: Lucidatrice Forcipol 1v utilizzata per la rimozione dei precedenti rivestimenti, e successiva lucidatura.*

Mediante il montaggio di diverse carte vetrare, o di tessuti su cui applicare soluzioni abrasive di diversa grana, e grazie alla rotazione controllata della tavola, viene effettuata la rimozione del materiale. La procedura eseguita per la lucidatura è stata mantenuta per tutti gli inserti, al fine di ottenere quanto più possibile una finitura omogenea. La procedura può essere schematizzata in determinati passaggi:

1. Rimozione del precedente rivestimento: Mediante l'uso di carte vetrare con bassa grana (P 120), al fine di aumentare la rimozione di materiale), sono stati completamente rimossi i rivestimenti dalle superfici interessate allo stampaggio. Durante questo step si è utilizzato il flusso di acqua per mantenere gli inserti freddi. Rimosso lo strato di rivestimento, resta una superficie con una rugosità molto elevata data la grana bassa.



*Figura 7.2: Superfici interessate al processo di lucidatura, indicate col colore rosso.*

2. Sgrossatura: Grazie a carte vetrare di grana sempre più alta, si ottiene una rugosità molto minore. Non si riesce però ad arrivare ad una finitura “a specchio”. Anche in questa fase si è utilizzato l’ausilio di acqua per raffreddare, e dunque ridurre fenomeni ossidativi.

3. Lucidatura: In quest’ultimo step si sono montati dei panni specifici per la lucidatura. Su tali panni si sono applicate in successione diverse soluzioni colloidali contenenti microparticelle di allumina o silice. Tali soluzioni, avendo delle particelle sospese di dimensioni micrometriche, non permettono un’elevata rimozione di materiale, ma garantiscono ottime finiture. Ovviamente, per non permettere alla soluzione colloidale di abbandonare il panno, non si è utilizzata acqua per raffreddare: in quest’ultimo passaggio sono state eseguite infatti diverse pause per evitare il surriscaldamento. I risultati della lucidatura si possono vedere in figura 10.2.

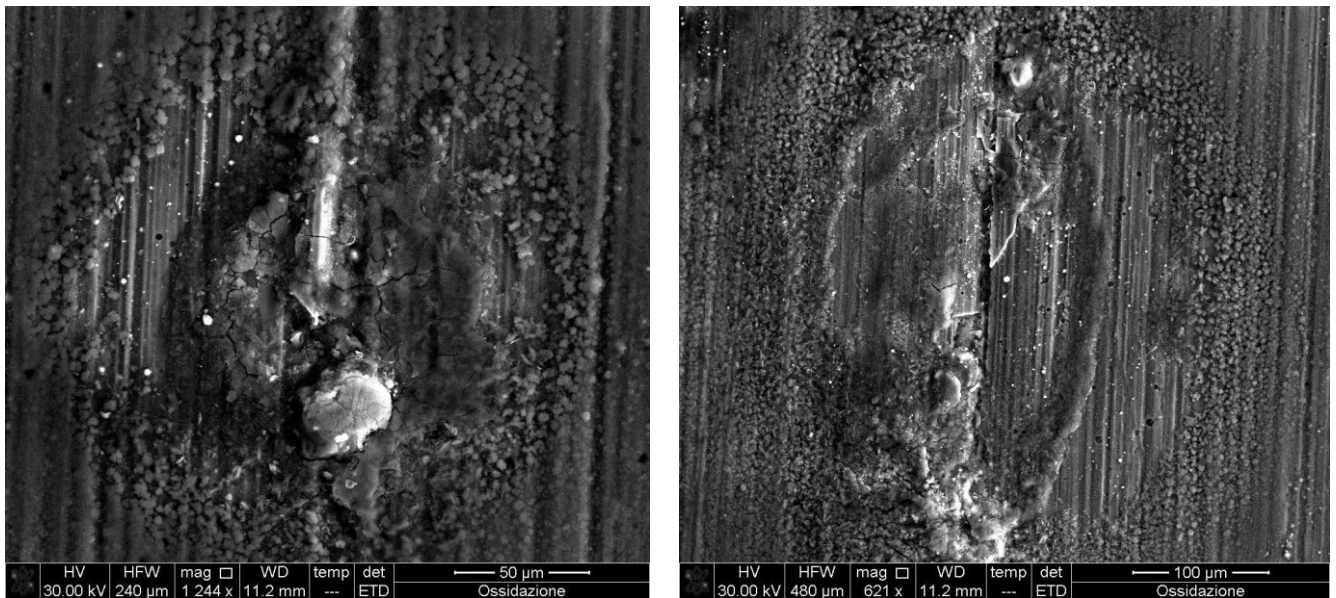


*Figura 8.2: Inserti lucidati. In rosso la zona di maggiore interesse, da lucidare con cura.*

Determinate zone degli inserti della piastra fissa potevano avere finiture minori, infatti in certi angoli si possono osservare dei piccoli graffi. In generale però la finitura è a specchio.

### 2.2.2 Difetti osservati

L’acciaio con cui sono fatti gli inserti, nonostante il fatto che dovrebbe essere inossidabile, ha mostrato diversi segni d’ossidazione: non asciugare gli inserti e lasciarli per una notte ad asciugare ha causato segni di ruggine. In figura 11.2 si possono osservare due siti di ossidazione mediante microscopio elettronico a scansione.



*Figura 9.2: Siti di ossidazione osservati sugli inserti.*

Nonostante la scala diversa in figura 9.2 tra le due immagini, si possono notare certe comunanze: i difetti di ossidazione sono caratterizzati da una cornice di puntini attorno al sito arrugginito, che si presenta con crepe irregolari. Questi difetti sono stati osservati e indicano, come detto, una scarsa qualità dell'acciaio, ma sono stati completamente rimossi mediante lucidatura e immediata asciugatura.

Un altro tipo di difetto è il cosiddetto pitting, causato dall'ultimo step di lucidatura con l'uso di paste abrasive. Le particelle sospese nelle paste (molto più dure dell'acciaio), al contatto con l'inserto rimuovono carburi o inclusioni dell'acciaio. Questo difetto si può inoltre tramutare nelle cosiddette "comet tails", se si adotta un'unica direzione di lucidatura, senza muovere il pezzo da lucidare. Entrambi i difetti sono stati osservati negli inserti lucidati.



*Figura 10.2: Tipico difetto di "comet tails": si nota una linea vicino ai fori lasciati dalle particelle sospese.*

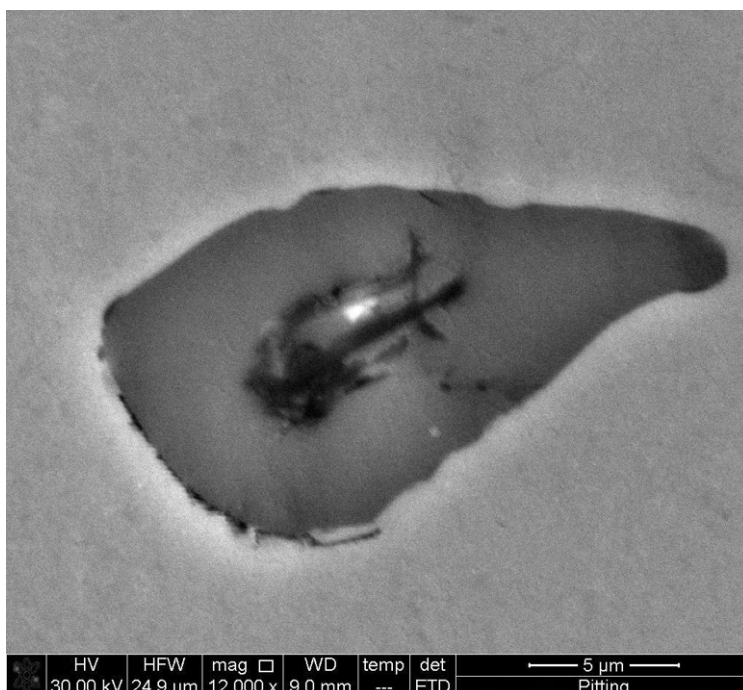


Figura 11.2: Difetto di pitting.

Nel caso del pitting si può notare un bordo molto regolare, con l'assenza di strisci di *comet tails*. Si possono adottare diverse accortezze per ridurre il pitting e le *comet tails* [4], [5], [6]:

- Tempo ridotto per la lucidatura
- Applicare una minore pressione al pezzo durante la lucidatura
- Applicare basse velocità di rotazione della tavola, o lucidare a mano

Nei riguardi dell'acciaio in esame, anche con tempi ridotti, velocità basse e diverse orientazioni dei pezzi, i difetti di "*comet tails*" si presentano, sebbene in misura minore.

### 2.2.3 Rivestimento degli inserti

Gli inserti sono stati rivestiti dall'azienda STS. La tecnologia utilizzata per la deposizione è la *Plasma-Assisted-Chemical vapor deposition* (PA-CVD). Tale tecnologia permette la deposizione anche a basse temperature. Il processo di deposizione avviene su particelle sospese, mediante un arco elettrico (il plasma), che permette la reazione e precipitazione della fase solida sul substrato (in questo caso, lo stampo), e dunque la creazione del film desiderato. Le caratteristiche principali dei film in DLC ottenuti mediante questa tecnologia sono indicate in tabella 1.2.

Composizione di base	Tecnologia di deposizione	Microdurezza (HV 0.05)	Coefficiente d'attrito contro 100 Cr 5	Spessore (micron)	Temperatura di Deposizione (Å°C)	Max Temperatura di utilizzi (max Å°C)	Colore
a-C:H sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup>	PA-CVD	1.500 - 3.000	0,05 - 0,1	0,5 - 3	250	350	Nero

Tabella 1.2: Caratteristiche dei film DLC depositati mediante PA-CVD.

Dalla tabella 1.2 si possono acquisire diverse informazioni utili. La deposizione di un film, e il suo spessore influenzano lo scambio termico tra polimero e stampo, per esempio, come già riscontrato nell'analisi della letteratura. Inoltre, il carbonio utilizzato per questa deposizione è frutto di un'ibridizzazione mista  $sp^2$ - $sp^3$ , il che permette un minore valore della conducibilità termica, data a maggiore frazione amorfa presente.

### 2.3 Profilometria degli inserti

Dopo il processo di lucidatura e il rivestimento di due dei quattro inserti utilizzati, si è caratterizzata la topografia superficiale degli inserti, in determinate zone d'interesse, illustrate in figura 12.2. Nei riguardi di questa tesi, l'area che si è analizzata nei provini, per misure di colore, o morfologiche mediante TEM e SEM, è quella a contatto con la piastra fissa, dato che in essa non vi è il segno lasciato dagli estrattori. Dunque, tale area ha una maggior importanza rispetto all'inserto mobile.

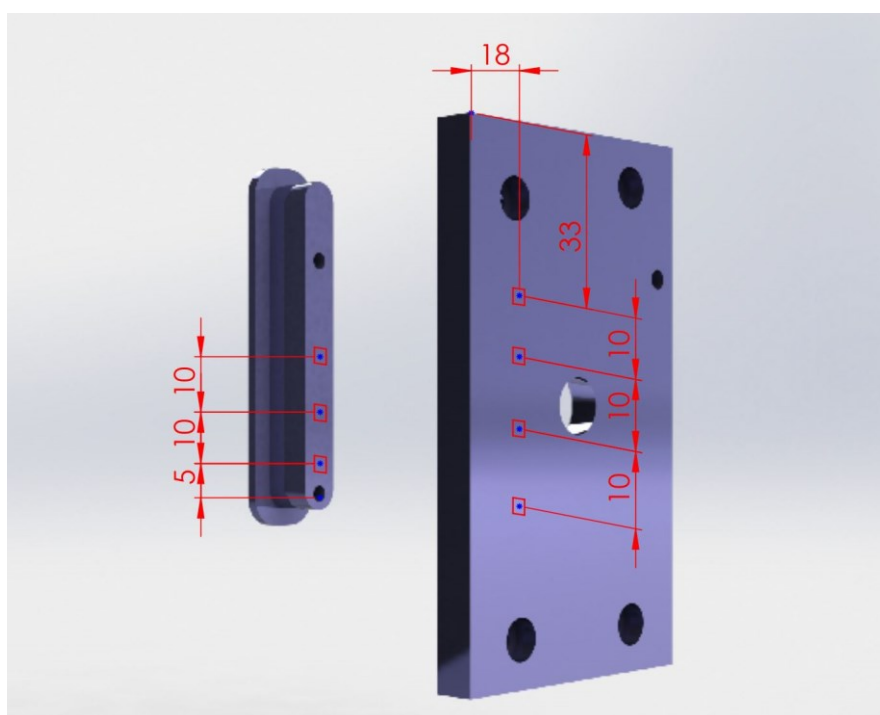


Figura 12.2: Aree di osservazione al profilometro, con rispettive quote.

Ogni area di misurazione consiste di 4 micro-aree di dimensioni 0.88x0.66 mm. Nei riguardi dell'inserto rivestito in DLC, inoltre, si sono visionati al profilometro gli inserti anche prima della deposizione del rivestimento, di modo da verificare che il processo di deposizione non alterasse la superficie. Le misure sono state eseguite mediante un profilometro Sensofar PLu Neox [109], con tavola antivibrante. Prima di procedere con le misure, gli inserti sono stati puliti con alcol, e mediante un soffiato si è provveduto a rimuovere eventuali pelucchi o sporcizie. Sono state effettuate misure al profilometro sia dal lato dello stampo fisso che dal lato dello stampo mobile, per verificare che le superfici fossero lucidate adeguatamente, e non vi fossero differenze di rugosità apprezzabili tra stampo rivestito e non rivestito. I risultati delle misure al profilometro sono riportati in tabella 2.2. Dalla tabella 2.1 si può notare come tutti gli stampi possiedono valori di  $S_a$  minori di 100 nm, con gli stampi fissi con valori di  $S_a$  da finitura a specchio. Si ricorda che il lato dei provini interessato alle successive misure è quello dello stampo fisso, poiché lo stampo mobile ospita gli estrattori, che lasciano i loro segni sulla plastica. Si

può infine notare come il valore di Sa degli stampi mobili è molto maggiore rispetto agli stampi fissi. Tali inserti, data la loro geometria meno agevole per la manipolazione, sono infatti risultati molto più complicati da lucidare.

Stampo	Lato	Sa [nm]
Uncoated	Fissa	35±3
Uncoated	Mobile	81±9
Coated	Fissa	30±3
Coated	Mobile	92±7

*Tabella 2.2: Misure al profilometro degli inserti rivestiti e non rivestiti, mediante parametro Sa.*

## 2.4 Materiale

Il polimero utilizzato in questo lavoro è un ABS prodotto da Elix polymers. Si riportano le principali proprietà del polimero in tabella 3.2. Le proprietà reologiche di questo polimero sono completamente caratterizzate dal Material Database del software Autodesk Moldflow. Ciò implica che le curve di viscosità, così come il calore specifico o la temperatura di transizione, sono già implementate. Nel Material Database, la viscosità dell'Elix P2MC segue un modello Cross-WLF. Di norma, le curve di viscosità di un polimero vengono ottenute unendo i dati sperimentali ottenibili da reometri rotazionali (che operano a bassi shear rates) con quelli ottenibili grazie ai reometri capillari (che operano ad elevati shear rates). Tali reometri, determinano la viscosità al variare e la sua dipendenza con lo shear rate. Vi è però il punto di incontro tra i due dati sperimentali, che di per sé non offre un'elevata accuratezza, data la diversità dei due metodi implementati. Per questo motivo si utilizza spesso un modello analitico che permette di fittare tutti i dati in una curva. Grazie a questo fitting, si può determinare la viscosità al variare dello shear rate, e della temperatura. Il modello Cross-WLF prende il nome dall'unione di due diversi modelli:

- Modello di Cross: Tale modello permette di trovare una funzione che fitti la viscosità al variare dello shear rate, a temperatura costante. Si esprime con la seguente equazione:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0}{\tau^* \dot{\gamma}}\right)^{1-n}} \quad (25)$$

Con  $\eta_0$  la viscosità del polimero al plateau newtoniano (dove vi è proporzionalità diretta tra sforzo tangenziale e shear rate),  $\tau^*$  il valore dello sforzo tangenziale corrispondente all'intersezione tra il plateau newtoniano e la retta viscoelastica (che avviene ad un determinato shear rate), e  $n$  la pendenza della retta in scala doppio-logaritmica che modella il comportamento non newtoniano.

# Elix ABS P2MC

Electroplating grade

Property	Test Condition	Unit	Standard	Value
<b>Rheological properties</b>				
Molding shrinkage, normal	60x60x2	%	ISO 294-4	0.4 - 0.7
Melt volume-flow rate	220 °C; 10 kg	cm <sup>3</sup> /(10 min)	ISO 1133	25
Molding shrinkage, parallel	60x60x2	%	ISO 294-4	0.4 - 0.7
<b>Mechanical properties (23 °C/50 % r. h.)</b>				
Yield stress	50 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	40
Tensile Strain at break	50 mm/min	%	acc. ISO 527-1,-2	> 15
Tensile modulus	1 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	2200
Flexural strength	2 mm/min	MPa	ISO 178	62
Flexural modulus	2 mm/min	MPa	ISO 178	2100
Izod notched impact strength	23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180-1A	23
Izod notched impact strength	-30 °C	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180-1A	12
Yield strain	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	2.4
Charpy impact strength	23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179-1eU	N
Charpy impact strength	-30 °C	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179-1eU	150
Charpy notched impact strength	23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179-1eA	24
Charpy notched impact strength	-30 °C	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179-1eA	14
Ball indentation hardness		N/mm <sup>2</sup>	ISO 2039-1	90
<b>Thermal properties</b>				
Temperature of deflection under load	1.80 MPa	°C	ISO 75-1,-2	94
Temperature of deflection under load	0.45 MPa	°C	ISO 75-1,-2	96
Vicat softening temperature	50 N; 50 °C/h	°C	ISO 306	95
Burning behavior UL 94 (1.6 mm)	1.6 mm	Class	UL 94	HB
Coefficient of linear thermal expansion, parallel	23 to 55 °C	10 <sup>-4</sup> /K	ISO 11359-1,-2	1.0
Burning rate (US-FMVSS)	2.0 mm	mm/min	ISO 3795	55
Glow wire test (GWFI)	2.0 mm	°C	IEC 60695-2-12	700
<b>Electrical properties (23 °C/50 % r. h.)</b>				
Relative permittivity	100 Hz	-	IEC 60250	3.0
Relative permittivity	1 MHz	-	IEC 60250	2.9
Dissipation factor	100 Hz	10 <sup>-4</sup>	IEC 60250	50
Dissipation factor	1 MHz	10 <sup>-4</sup>	IEC 60250	80
Volume resistivity		Ohm·m	IEC 60093	1E13
Surface resistivity		Ohm	IEC 60093	1E15
Electric strength	1 mm	kV/mm	IEC 60243-1	37
Comparative tracking index CTI	Solution A	Rating	IEC 60112	600
<b>Other properties (23 °C)</b>				
Density		g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1.030
<b>Processing conditions for test specimens</b>				
Injection molding-Melt temperature		°C	ISO 294	240
Injection molding-Mold temperature		°C	ISO 294	70
Injection molding-Injection velocity		mm/s	ISO 294	240

Tabella 2.2: Proprietà del materiale utilizzato Elix P2MC [110]

- Modello WLF (*Williams-Landell-Ferry*): Tale modello permette di determinare i parametri del modello di Cross grazie a delle relazioni dipendenti da temperatura e pressione:

$$\eta_0 = D_1 \exp \frac{-A_1(T-T^*)}{A_2+(T-T^*)} \quad (26)$$

$$T^* = D_2 + D_3 \cdot p \quad (27)$$

$$A_2 = A_3 + D_3 \cdot p \quad (28)$$

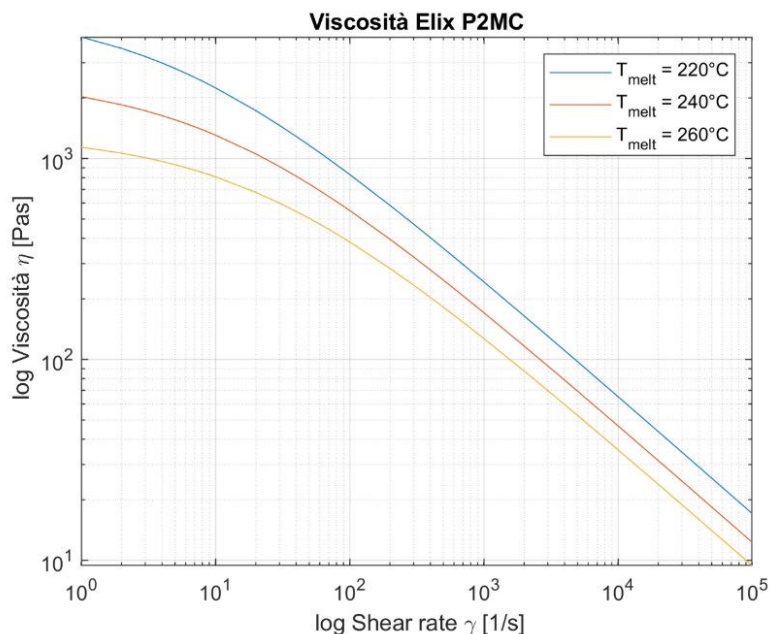
Con i parametri  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $A_1$ ,  $A_3$  ottenuti mediante fitting dei dati, e  $T^*$  una temperatura di riferimento (di norma la temperatura di transizione vetrosa per polimeri amorfi).

Come già accennato, tutti i parametri del modello *Cross-WLF*, ottenibili mediante analisi reologica, sono disponibili sul *Material Database* di *Autodesk Moldflow*. I coefficienti sono riportati in figura 13.2.

Cross-WLF viscosity model		
n	0.4143	
Tau*	28664.6	Pa
D1	2.52322e+11	Pa-s
D2	373.15	K
D3	0	K/Pa
A1	25.213	
A2~	51.6	K

**Figura 13.2:** Coefficienti del modello *Cross-WLF* per il materiale *Elix P2MC*.

Per molte classi di polimeri, adottando come  $T^*$  la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , si ottengono gli stessi valori di  $A_1$  e  $A_2$ . In questo caso  $A_1$  differisce dal tipico valore (pari a 17.44). Grazie ai coefficienti, si possono plottare le curve di viscosità del polimero in esame.



**Figura 14.2:** Viscosità del polimero *Elix P2MC*, secondo il modello *Cross-WLF*, per tre diverse temperature del fuso.

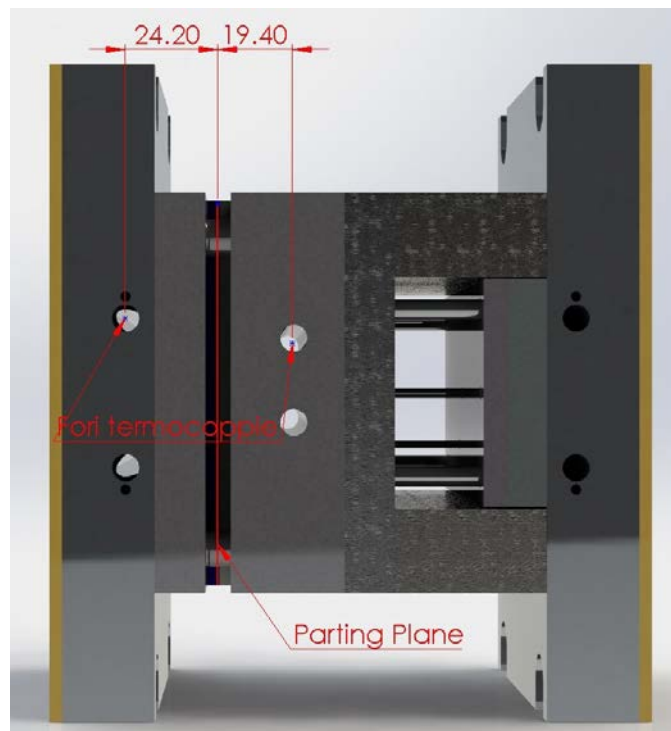
Dalle curve di viscosità si può notare una caratteristica tipica dell'ABS: non possiede un plateau newtoniano a bassi shear rates ben definito. Tali curve serviranno per la determinazione della viscosità nei riguardi della stima del riscaldamento viscoso.



## 2.5 Design of experiments

Con le conoscenze acquisite dall'analisi della letteratura svolta nel capitolo 1, è stata prodotta una D.O.E. (*Design of Experiments*), identificando tre parametri critici nei riguardi dei vari fenomeni analizzati (scambio termico tra polimero e stampo, variazione dell'apparenza superficiale nei riguardi del colore, morfologia superficiale indotta dal processo ed efficacia della cromatura). I tre parametri scelti sono i seguenti:

- $T_{\text{mold}}$ : Si è discussa l'influenza che la temperatura stampo ha sulla creazione della pelle in componenti stampati a iniezione, e quanto questo fenomeno influenzi la superficie in tutti i fenomeni indagati. Maggiori temperature stampo infatti innalzano la temperatura di contatto tra polimero e stampo, permettendo un maggiore rilassamento, e al contempo una migliore apparenza superficiale. La temperatura di contatto non è di semplice identificazione, data la complessità dei fenomeni che avvengono nello stampo: basti pensare che avviene uno scambio termico non solo causato dalla conduzione, ma anche convettivo fintantoché il polimero fluisce. Il limite inferiore di questo parametro è la temperatura stampo di 60°C: l'iniezione del polimero caldo in cavità non permette il mantenimento di temperature inferiori ai 60°C, per lo stampo utilizzato (nonostante la scheda del materiale presente su *Autodesk Moldflow* indica come temperatura minima 40°C). Il limite inferiore è invece 90°C di temperatura stampo: a temperature superiori gli estrattori distorcono sensibilmente i provini. I fori in cui sono alloggiati i sensori per la misura della temperatura dello stampo si possono osservare in figura 15.2.



**Figura 15.2:** Ubicazione dei fori per termocoppie con rispettive distanze (quote in millimetri) rispetto al piano di partizione.

- $T_{melt}$ : Tale parametro non solo influenza il modo in cui il materiale fluisce in cavità, ma anche la temperatura di contatto (sebbene in misura minore rispetto alla  $T_{mold}$ ). In letteratura è stato identificato come un parametro fondamentale soprattutto nei riguardi dell'apparenza superficiale (al variare della temperatura del fuso varia il colore, con fenomeni di degradazione ad elevate temperature) e dell'adesione della cromatura. Il limite inferiore di questo parametro è di 220°C (temperatura minima per lo stampaggio dell'Elix P2MC), mentre il limite superiore è di 260°C: a tale temperatura si sono osservati a volte segni di degradazione. La misura della temperatura del fuso avviene in testa alla vite d'iniezione.
- $V_{inj}$ : La velocità d'iniezione è responsabile in misura maggiore dei gradienti di pressione avvertiti in cavità, e soprattutto dello shear rate: semplificando al massimo, in un flusso monodimensionale newtoniano, lo shear rate è direttamente proporzionale alla velocità d'iniezione, e inversamente proporzionale allo spessore della cavità; dunque velocità d'iniezione maggiori orientano in misura maggiore il materiale, abbassandone al tempo stesso la viscosità (che è inversamente proporzionale allo shear rate). Alte velocità d'iniezione possono inoltre indurre il fenomeno di riscaldamento viscoso, innalzando la temperatura del fuso. Velocità d'iniezione maggiori ai 200 mm/s causano bava eccessiva, da cui il limite superiore per questo parametro. La velocità d'iniezione è la velocità con cui il pistone d'iniezione (disaccoppiato dalla vite) spinge il polimero in cavità.

Non sono stati considerati parametri quali la pressione d'iniezione, la pressione di impaccamento o il tempo di raffreddamento. Se i primi due citati dipendono in misura maggiore dai fenomeni che avvengono nel sistema di alimentazione (che per la maggior parte non è rivestito in entrambi i casi di stampo rivestito e non), il tempo di raffreddamento, per uno stampo senza canali di raffreddamento, non ha senso come parametro. Inoltre, i tre parametri citati per ultimi, secondo la letteratura, non hanno un effetto marcato sui fenomeni analizzati in questo elaborato.

A seconda delle diverse analisi effettuate sono stati utilizzati diversi set di parametri. La linea comune, che è stata mantenuta durante tutta la campagna sperimentale, è invece il fatto di accostare sempre a misure effettuate su provini provenienti da stampi in acciaio convenzionale, misure su provini da stampi rivestiti: il fine ultimo resta sempre quello di analizzare le differenze ed eventuali benefici offerti da stampi rivestiti rispetto a stampi convenzionali.

### 2.5.1 MISURE DI COLORE E SIMULAZIONE DI TRASMISSIONE DEL CALORE.

La misura del colore di una superficie non necessita di tempi o costi elevati. Per questo motivo capire se esiste un legame tra l'apparenza superficiale "macroscopica" di un componente stampato a iniezione e la sua morfologia indotta dal processo, può permettere di risparmiare risorse su procedure più dispendiose. Al contempo, simulazioni numeriche (di casi semplici come quello in esame), sono eseguibili con semplici softwares di implementazione numerica, e al netto di tempi computazionali tanto più elevati quanto più il problema è discretizzato, permettono quantomeno di avere una visione generale sui

fenomeni studiati. Per questi motivi, nei riguardi delle simulazioni numeriche e delle misure di colore, si è adottata una DOE di tipo full factorial  $2 \cdot 3^3$  (2 classi, *Coated* ed *Uncoated*, 3 livelli per ogni fattore, e 3 fattori,  $T_{melt}$ ,  $T_{mold}$  e  $V_{inj}$ ). La DOE per queste misure è rappresentata in tabella 3.2:

<b>Parametri</b>	<b>Uncoated</b>	<b>DLC-Coated</b>
$T_{melt}$	220, 240, 260	220, 240, 260
$T_{mold}$	60, 75, 90	60, 75, 90
$V_{inj}$	50, 100, 200	50, 100, 200
<b>Totale</b>	<b>54 diverse combinazioni</b>	

**Tabella 3.2:** DOE delle misure di colore e simulazioni termiche

Una DOE di tipo full factorial permette un'analisi statistica completa e che considera l'influenza di tutti i fattori sulle misure effettuate. Di contro, 54 diverse combinazioni implicano 54 diverse condizioni di stampaggio, e dunque dei tempi di produzione non indifferenti.

### 2.5.2 Misure al SEM

Le misure effettuate mediante un microscopio elettronico a scansione, sono più dispendiose in termini di tempo e costi rispetto a misure di colore o simulazioni: oltre che ad un macchinario tecnologicamente avanzato come il SEM stesso, per l'osservazione di un polimero bisogna anche rivestire la superficie del polimero mediante metalli conduttivi, e non da ultimo, mordenzare la superficie (con la procedura di etching già discussa). Inoltre, la priorità di questo lavoro è quella di capire se esistono vantaggi nell'uso di rivestimenti in DLC nei riguardi della morfologia superficiale dell'ABS. L'Elix P2MC, come visto nella scheda del materiale, viene iniettato a 240°C. Si è dunque deciso, per capire se i rivestimenti DLC offrono vantaggi, di mantenere inalterata la temperatura del fuso, a 240°C, variando temperatura stampo e velocità d'iniezione. Si è così ottenuta una DOE  $2 \cdot 3^2$ , sempre full factorial, ma senza considerare l'effetto della  $T_{melt}$  (ancora, 2 classi, *Coated* ed *Uncoated*, 3 livelli per ogni fattore, e 2 fattori,  $T_{mold}$  e  $V_{inj}$ ). La DOE riguardante le misure effettuate al SEM è raffigurata in tabella 4.2. Rimuovere l'effetto della  $T_{melt}$  ha ridotto il numero di combinazioni a 18, permettendo comunque di capire se esiste un effetto indotto da stampi rivestiti, e se le velocità d'iniezione e temperatura stampo causano modifiche apprezzabili.

Parametri	Uncoated	DLC-Coated
$T_{melt}$	240	240
$T_{mold}$	60, 75, 90	60, 75, 90
$V_{inj}$	50, 100, 200	50, 100, 200
<b>Totale</b>	<b>18</b>	<b>diverse</b>
	<b>combinazioni</b>	

Tabella 4.2: DOE delle misurazioni effettuate al SEM

## 2.6 Produzione dei provini

Per evitare fonti di incertezze e errori dovuti a metodi diversi adottati durante la campagna sperimentale, è stato opportuno settare i parametri di macchina e le metodologie adottate durante la produzione di modo da omogenizzare il più possibile tutto il processo. Tale processo si può dividere in due parti distinte: la prima è il set-up dei vari parametri di macchina, che permettono la produzione di pezzi ripetibili, senza difetti evidenti, e in maniera ottimale. La seconda è invece il controllo in-line dei pezzi, delle curve registrate dalla macchina, e delle scelte di produzione che permettono di mantenere elevata la ripetibilità.

### 2.6.1 Set-up dei parametri di processo

Per procedere con lo stampaggio dei diversi provini, si è dapprima dovuto determinare alcuni parametri fondamentali dello stampaggio: pressione d'iniezione, pressione d'impaccamento, forza di chiusura, volume di dosaggio, switch-over point, tempo di raffreddamento e distribuzione delle temperature nella vite di plastificazione.

- Pressione d'iniezione, pressione d'impaccamento, forza di chiusura: Questi parametri sono legati tra loro: se la forza di chiusura dello stampo è legata alla pressione massima d'iniezione mediante l'equazione:

$$F_{chius} = p_{max,inj} \cdot A_{project} \quad (29)$$

Con  $A_{project}$  l'area del pezzo proiettata sul piano di partizione, la pressione di mantenimento è imposta all'80% della pressione massima d'iniezione, per un valore costante, per una durata denominata tempo d'impaccamento (holding time). Pressioni d'iniezioni troppo basse causano i cosiddetti *short shots*: il polimero non ha una spinta sufficiente a vincere le perdite di carico causate dalla cavità e dal runner, e ciò si traduce in un mancato riempimento totale della cavità, o, per pressioni più elevate, ritiri molto elevati, nonostante la cavità sia stata riempita (*risucchi*). Si è dunque proceduto ad aumentare la pressione d'iniezione (e dunque la forza di chiusura e la pressione d'impaccamento) finché tali difetti non si sono più presentati. I parametri utilizzati sono indicati in tabella 5.2.

Parametri	Valore
$p_{max,inj}$	700 MPa
$F_{chius}$	120 kN
$p_{hold}$	560 MPa
$t_{hold}$	10 s

Tabella 5.2: Parametri utilizzati per lo stampaggio dei provini.

È da rimarcare il fatto che la forza di chiusura è stata spesso aggiustata di al massimo 3 kN, soprattutto variando la temperatura dello stampo. Per quanto riguarda il tempo di impaccamento, anch'esso è stato determinato mediante un processo di *trial-and-error*: ne è stato infatti aumentato il valore, fino alla scomparsa dei tipici difetti.

- Volume di dosaggio e switch-over point: Per impostare quanto materiale viene iniettato in cavità a ogni ciclo, la macchina utilizza come input la corsa del pistone: conoscendo infatti il diametro del pistone d'iniezione, impostando la corsa che esso deve fare spingendo il materiale, si ottiene un volume. Una schematizzazione è osservabile in figura 16.2. Più che di volume di dosaggio, è dunque corretto parlare di corsa del pistone, la quale determina un volume di dosaggio mediante la formula:

$$Volume_{dosaggio} = \pi \cdot \left( \frac{diam_{pistone}}{4} \right)^2 \cdot V_{piston} \quad (30)$$

Con  $V_{piston}$  stante a indicare la corsa del pistone. La corsa del pistone è stata determinata ancora con un processo di *trial-and-error*: partendo da un valore di corsa del pistone compatibile con il volume della cavità, si è aumentato tale parametro finché non si sono più osservati difetti di short shot o di risucchi; anche

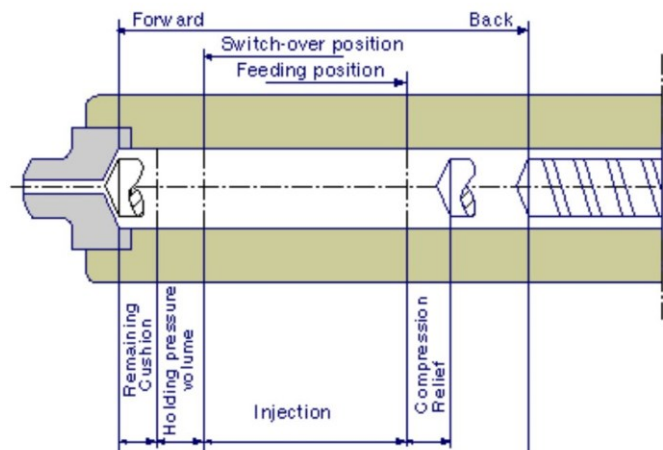


Figura 16.2: Schematizzazione delle fasi di filling e packing con relative corse del pistone.

se la corsa del pistone impostata inizialmente produce un volume di dosaggio compatibile con il volume della cavità, il polimero è un materiale comprimibile (il volume di polimero che serve per riempire la cavità è maggiore del volume della cavità stessa). Nonostante l'assenza di short shots e di risucchi, il volume di dosaggio è stato ulteriormente aumentato, al fine di ottenere una fase di impaccamento ottimale: la pratica suggerisce che per permettere la fase di compattazione nelle migliori condizioni, la vite d'iniezione (in questo caso il pistone) deve spingere agendo su di un certo volume di materiale, chiamato cuscino. Tale cuscino viene lentamente iniettato in cavità, lasciando, alla fine del ciclo un certo cuscino residuo. Cuscini residui troppo esigui possono causare impaccamenti non ottimale, mentre cuscini residui troppo elevati sono causa di spreco di materiale. Il valore ottimale di cuscino si attesta attorno ai 2 mm.

I volumi di dosaggio utilizzati per i vari set di parametri sono indicati in tabella 6.2. Si può notare come per velocità d'iniezione maggiori, i volumi di dosaggio aumentano: essendo il materiale più impaccato in cavità, sarà permesso un maggiore ingresso del polimero in cavità (con conseguente aumento di peso dei provini), e al contempo le perdite di carico aumenteranno [110].

Per quanto concerne lo switch-over point, esso determina il momento in cui il pistone passa dal lavorare in controllo di velocità (ossia seguendo una legge oraria), al lavorare in controllo di pressione (nel caso in esame, mantenendo una pressione costante per un tempo determinato). Lo switch-over point è stato impostato al 99% del riempimento della cavità.

- Tempo di raffreddamento e distribuzione della temperatura nella vite di plastificazione: Il tempo di raffreddamento reale è dato dal tempo che intercorre tra il riempimento della cavità e l'estrazione del pezzo. La centralina della pressa utilizzata accoglie come input un tempo di raffreddamento postumo alla fase di impaccamento. Tale tempo è stato determinato mediante l'osservazione indotta dagli estrattori sul pezzo: soprattutto a temperature stampo elevate, terminato il tempo di impaccamento (trovato essere pari a 10 s), e un tempo di raffreddamento della stessa durata, il pezzo viene comunque distorto. A seconda del set di parametri di stampaggio dunque tale parametro è stato variato. Per quanto

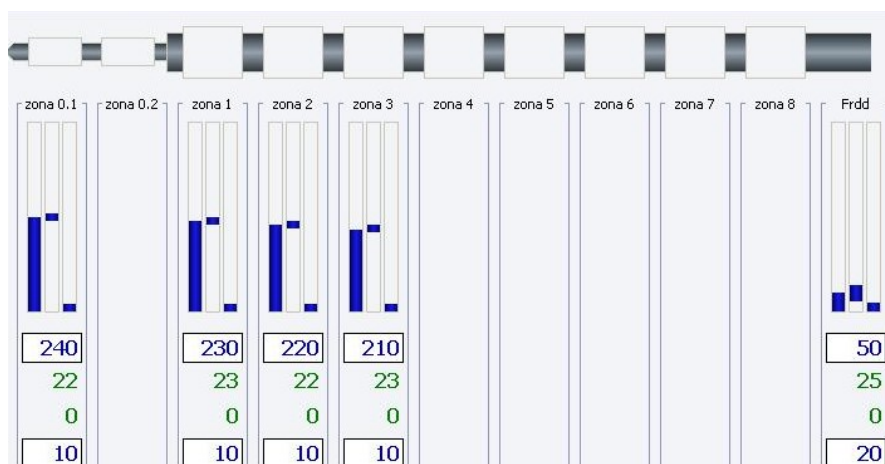


Figura 17.2: Distribuzione delle temperature del fuso nella vite d'iniezione, per il caso  $T_{melt} = 240^{\circ}\text{C}$ .

riguarda la distribuzione della temperatura nella vite di plastificazione, invece, il controllo a bordo macchina permette di inserire la temperatura in quattro zone della vite, con le resistenze a fascio che garantiscono la temperatura impostata. Se la temperatura in testa alla vite è quella considerata come  $T_{\text{melt}}$  (dunque in questo lavoro pari a 220°C, 240°C o 260°C), le temperature delle tre zone precedenti sono state impostate di modo che la differenza di temperatura tra due zone successive fosse di 10°C: per esempio, impostando la  $T_{\text{melt}}$  nella zona 4 pari a 220°C, la temperatura della zona 3 è pari a 210°C, quella nella zona 2 è pari a 200°C, e quella nella zona 1 a 190°C. Un esempio del settaggio a bordo macchina di tale parametro di processo è riportato in figura 17.2.

<b>Coating</b>	<b>T<sub>mold</sub></b>	<b>T<sub>melt</sub></b>	<b>v<sub>inj</sub></b>	<b>Vol<sub>dosag</sub></b>	<b>t<sub>cool</sub></b>	<b>t<sub>pack</sub></b>	<b>t<sub>cycle</sub></b>
	[°C]	[°C]	[mm/s]	[mm]	[s]	[s]	[s]
Uncoated	60	220	50	5.8	5	10	15
Uncoated	60	220	100	6.1	5	10	15
Uncoated	60	220	200	6.4	5	10	15
Uncoated	75	220	50	5.9	5	10	15
Uncoated	75	220	100	6.3	5	10	15
Uncoated	75	220	200	6.6	5	10	15
Uncoated	90	220	50	5.9	10	10	20
Uncoated	90	220	100	6.4	10	10	20
Uncoated	90	220	200	6.8	10	10	20
Uncoated	60	240	50	5.9	5	10	15
Uncoated	60	240	100	6.2	5	10	15
Uncoated	60	240	200	6.6	5	10	15
Uncoated	75	240	50	5.9	5	10	15
Uncoated	75	240	100	6.2	5	10	15
Uncoated	75	240	200	6.7	5	10	15
Uncoated	90	240	50	6	10	10	20
Uncoated	90	240	100	6.2	10	10	20
Uncoated	90	240	200	6.7	10	10	20
Uncoated	60	260	50	6	5	10	15
Uncoated	60	260	100	6.3	5	10	15
Uncoated	60	260	200	6.5	5	10	15
Uncoated	75	260	50	6	7	10	17
Uncoated	75	260	100	6.2	7	10	17
Uncoated	75	260	200	6.5	7	10	17
Uncoated	90	260	50	6	15	10	25
Uncoated	90	260	100	6.6	15	10	25
Uncoated	90	260	200	6.8	15	10	25

**Tabella 6.2**

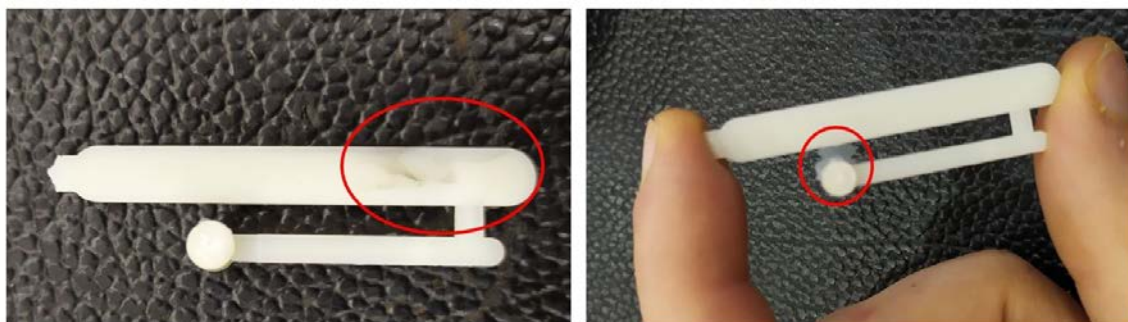


<b>Coating</b>	<b>T<sub>mold</sub></b>	<b>T<sub>melt</sub></b>	<b>v<sub>inj</sub></b>	<b>Vol<sub>dosag</sub></b>	<b>t<sub>cool</sub></b>	<b>t<sub>pack</sub></b>	<b>t<sub>cycle</sub></b>
	[°C]	[°C]	[mm/s]	[mm]	[s]	[s]	[s]
DLC	60	220	50	6	5	10	15
DLC	60	220	100	6.6	5	10	15
DLC	60	220	200	6.6	5	10	15
DLC	75	220	50	6.2	5	10	15
DLC	75	220	100	6.6	5	10	15
DLC	75	220	200	6.6	5	10	15
DLC	90	220	50	6.1	10	10	20
DLC	90	220	100	6.4	10	10	20
DLC	90	220	200	6.7	10	10	20
DLC	60	240	50	6.2	5	10	15
DLC	60	240	100	6.4	5	10	15
DLC	60	240	200	6.7	5	10	15
DLC	75	240	50	6.2	5	10	15
DLC	75	240	100	6.4	5	10	15
DLC	75	240	200	6.8	5	10	15
DLC	90	240	50	6.2	10	10	20
DLC	90	240	100	6.6	10	10	20
DLC	90	240	200	7	10	10	20
DLC	60	260	50	6	5	10	15
DLC	60	260	100	6.4	5	10	15
DLC	60	260	200	6.5	5	10	15
DLC	75	260	50	6	7	10	17
DLC	75	260	100	6.2	7	10	17
DLC	75	260	200	6.5	7	10	17
DLC	90	260	50	6	15	10	25
DLC	90	260	100	6.4	15	10	25
DLC	90	260	200	6.8	15	10	25

**Tabella 6.2**

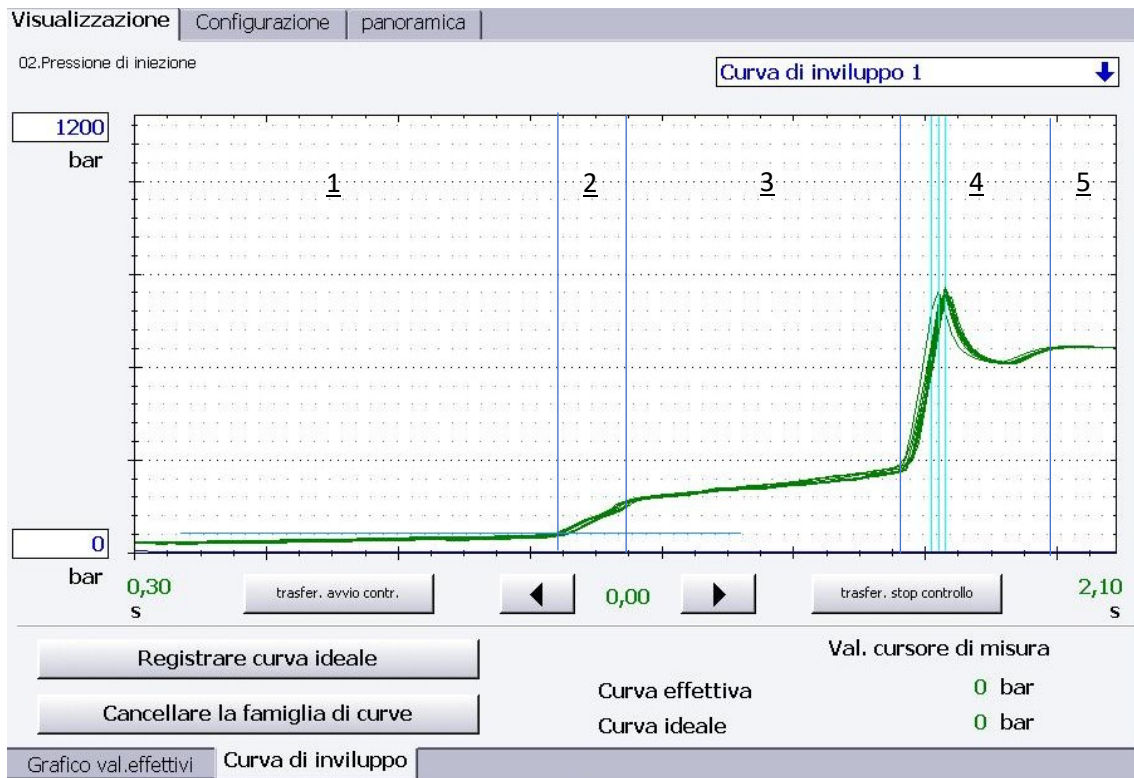
## 2.6.2 Produzione dei provini

L'ABS è un polimero che rispetto ad altri (per esempio il PET) non assorbe tanta umidità. Nonostante ciò, la scheda dell'Elix P2MC indica che è consigliato deumidificare i pellets per 2 ore a 80°C. Alla luce di questa indicazione, il materiale, prima di essere inserito nella tramoggia è sempre stato deumidificato alle condizioni consigliate. Ogni qualvolta la macchina è rimasta ferma per più di 15 minuti (per esempio al variare delle condizioni di processo) si è provveduto a spurgare la vite di plastificazione, per evitare la degradazione del materiale. Le varie stampate sono state effettuate prima a 220°C (variando velocità d'iniezione e temperatura stampo), poi a 260°C, utilizzando lo stampo non rivestito. Dopo queste varie combinazioni di parametri, si è proceduto a fare lo stesso, utilizzando gli inserti rivestiti in DLC. Una volta stampate tutte le prove a temperature del fuso 220°C e 260°C, si è stampato a 240°C, in stampi convenzionali, ed infine utilizzando gli inserti rivestiti. Per ogni set di parametri, si sono scartati i primi 10 pezzi (per garantire un regime di produzione), dopodiché si è tenuto un pezzo ogni 5 stampati. Per ogni diversa combinazione dei parametri di processo sono stati tenuti in tutto 35 pezzi (per esempio, per il set  $T_{\text{mold}}=60^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{melt}}=240^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{inj}}=200\text{mm/s}$  si sono ottenuti 35 pezzi, senza contare tutti gli scarti). Sui 35 pezzi totale di ogni set di parametri, 5 sono stati destinati alle misure di colore. Il controllo dei pezzi è stato eseguito sulla linea: i pezzi estratti che hanno manifestato difetti di vario genere sono stati scartati. L'unico difetto che non è stato oggetto di scarto è stata la presenza di bava: ad alte velocità d'iniezione questo fenomeno si è sempre manifestato, sebbene in misura limitata.



**Figura 18.2:** A sinistra si può osservare un difetto di degradazione, mentre a destra, sul runner si può osservare della bava.

Oltre al controllo visuale dei provini, per assicurare una buona ripetibilità, è stato affiancato il controllo delle curve di macchina. Mediante la presenza di un sensore di pressione, la macchina registra la pressione avvertita dal pistone d'iniezione, per ogni ciclo. Se tra cicli con gli stessi parametri di processo le curve di pressione si discostano molto, la ripetibilità dei provini viene meno. In figura 19.2 è rappresentato un esempio di curve di macchina, denominate curve di involuppo. In figura 19.2 si possono identificare 5 zone tipiche delle curve d'involuppo di pezzi da stampaggio ad iniezione, con diverse pendenze. Si può notare inoltre come il picco delle curve, che rappresenta la pressione massima d'iniezione, è spostato molto a destra, dunque avviene dopo parecchio tempo dall'ingresso del polimero in cavità. Ciò è causato dalla bassa velocità d'iniezione a cui sono state registrate le curve d'involuppo in esame. La zona 1 viene registrata quando il polimero non è ancora entrato in cavità: il pistone d'iniezione spinge il volume di dosaggio in un ugello (con un diametro molto maggiore dei runner, infatti la pendenza delle curve è bassa).



**Figura 19.2:** Curve d'involuppo per il set di parametri  $T_{mold}=75^{\circ}C$ ,  $T_{melt}=240^{\circ}C$ ,  $vinj=100mm/s$ . L'asse x rappresenta il tempo in secondi, mentre l'asse y la pressione avvertita dal sensore, in bar. Si può notare come le diverse curve differiscano di poco l'una dall'altra.

Una volta entrato il materiale nel runner, la pressione s'innalza data la sezione molto minore. Questo cambio di pendenza è indicato come zona 2. Nella zona 3 il polimero entra nella cavità vera e propria, la quale, essendo più larga, causa minori perdite di carico, da cui la pendenza minore del tratto nella in questa zona, rispetto alla precedente. Una volta riempita tutta la cavità, la pressione sale repentinamente fino alla pressione massima d'iniezione, impostata a macchina, poiché l'ulteriore materiale iniettato è ostacolato dalla cavità riempita volumetricamente. Una volta sentito il picco di pressione nella zona 4, scatta lo switch-over: il pistone passa in controllo di pressione. Si assiste dapprima ad un calo di pressione, dovuto ad un effetto dinamico (il polimero è ancora sospinto dalla pressione massima d'iniezione, e dunque la discesa alla pressione di mantenimento si traduce in un transitorio in cui la pressione stessa scende di poco sotto il valore della  $p_{hold}$ ). Una volta terminato il transitorio, ha inizio la zona 5, ossia la pressione di compattazione, per la durata di 10 secondi (non del tutto rappresentata in figura). Si ricorda che le curve d'involuppo in figura 21 indicano la pressione sentita dal pistone, e non dal polimero in cavità (in questo stampo, infatti, non ci sono sensori di pressione in cavità). Aumentando la velocità d'iniezione, le curve d'involuppo subiscono 2 effetti: si spostano verso sinistra, dato il tempo minore necessario a riempire la cavità, e le pendenze si accentuano, date le perdite di carico maggiori a velocità maggiori. Curve d'involuppo comprendenti tre diverse velocità d'iniezione, a parità di  $T_{mold}$  e  $T_{melt}$  si possono osservare in figura 20.2. In figura 20.2 si può anche osservare una curva indicata con una freccia, che si discosta dalle sue omologhe, a velocità d'iniezione 200 mm/s. Tale curva rappresenta la pressione d'iniezione misurata dalla macchina quando non vi è un cuscinetto sufficiente per la fase di compattazione. Il pezzo relativo a tale curva risulterà con ogni probabilità sotto-impaccato, dunque con evidenti risucchi, sebbene la cavità venga riempita nella sua interezza.

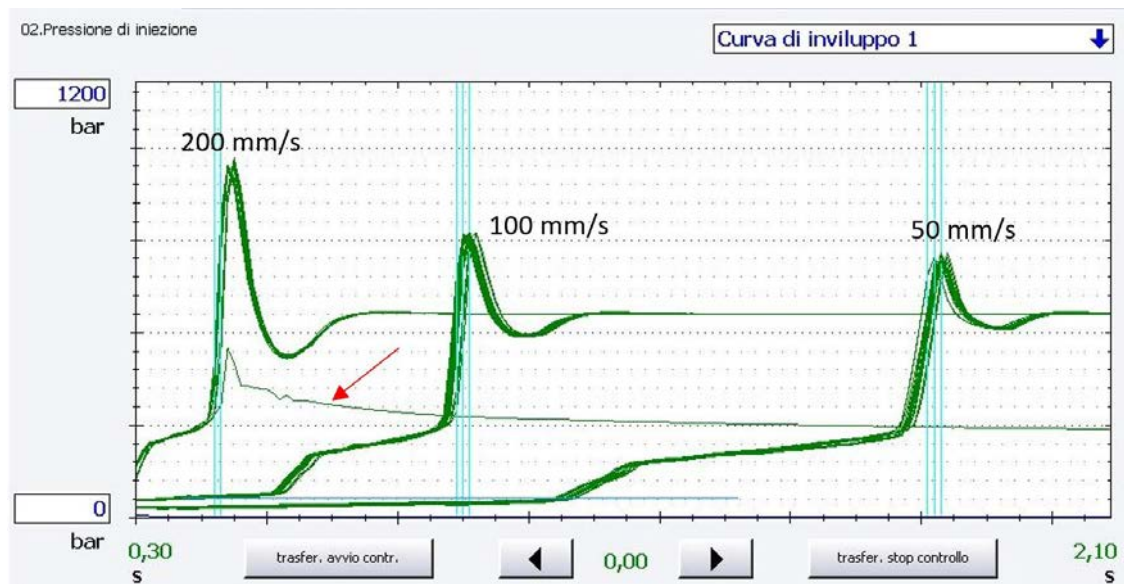


Figura 20.2: Curve d'involuppo per le 3 velocità d'iniezione analizzate, a  $T_{melt}=240^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{mold}=75^{\circ}\text{C}$ .

Il controllo della macchina fornisce ulteriori curve, che non permettono di stimare la ripetibilità, ma danno ulteriori informazioni sul processo, e permettono di controllare se il riempimento e l'impaccamento avvengono correttamente per un singolo ciclo. Tali curve sono riportate in figura 21.2.

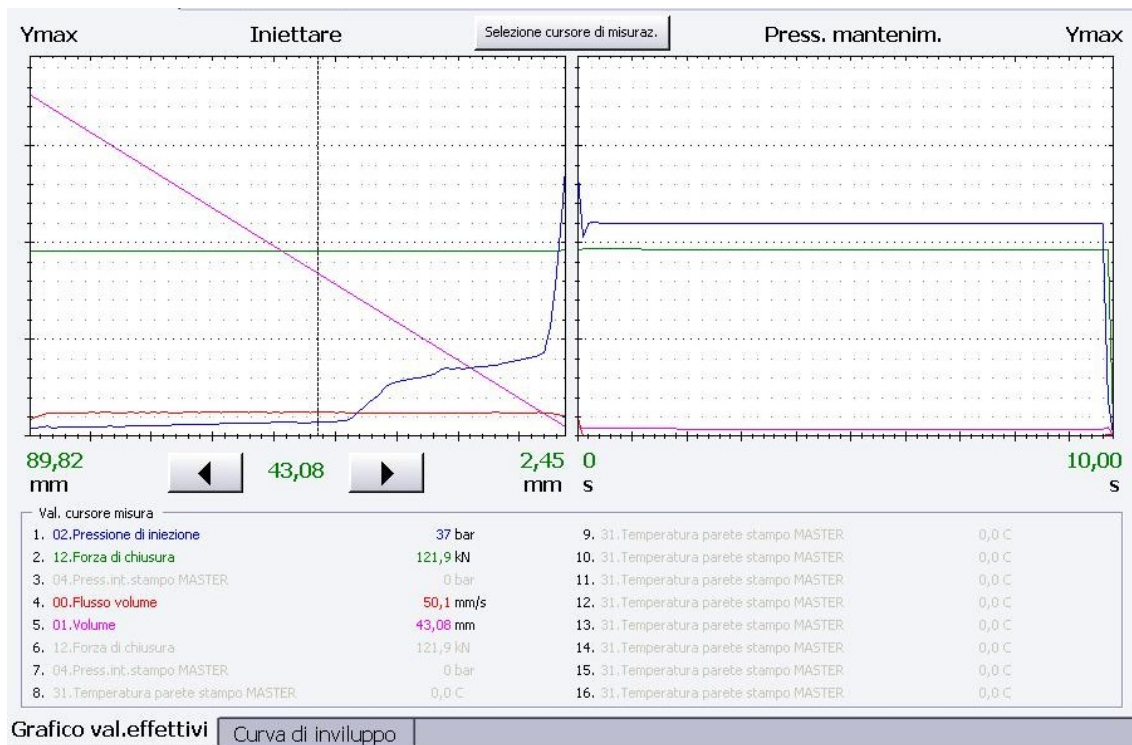


Figura 21.2: Grafico dei valori effettivi, che permette di stimare la pressione di un singolo ciclo, la forza di chiusura, il flusso di volume e la legge oraria con cui viene spinto il volume di dosaggio in cavità.

Come si può notare dalla figura 21.2, la legge oraria con cui il volume di dosaggio viene immesso in cavità è lineare decrescente, senza discontinuità: infatti il pistone mantiene una velocità costante per tutta la corsa, se non per un primo tratto iniziale e un tratto finale di *ramp-up* e *ramp-down* per non indurre troppo stress al polimero.

Mediante l'osservazione delle curve analizzate e un'analisi visuale dei pezzi, si è potuta mantenere una buona ripetibilità per ogni set di parametri, al fine di evitare una

varianza elevata nelle misure morfologiche e di colore. L'utilizzo di sensori di pressione in cavità, da un punto di vista di ripetibilità, ai fini di questa tesi non avrebbe influito in misura maggiore. Al tempo stesso avrebbe potuto permettere di stimare effetti dei rivestimenti sulla pressione d'iniezione, come osservato nella letteratura discussa al capitolo 1.

## 2.7 Peso dei pezzi

Per un ulteriore controllo della ripetibilità, 5 pezzi scelti casualmente sui 35 di ogni set di parametri, sono stati pesati mediante una bilancia analitica, dopo averne rimosso il runner. Oltre al controllo che il peso dei cinque pezzi di ogni set non si discostasse dal valore medio per quei parametri di processo, si è potuta effettuare un'analisi statistica sulla dipendenza del peso nei riguardi dei vari parametri di processo, mediante analisi ANOVA della varianza, effettuata grazie al software *Minitab*.

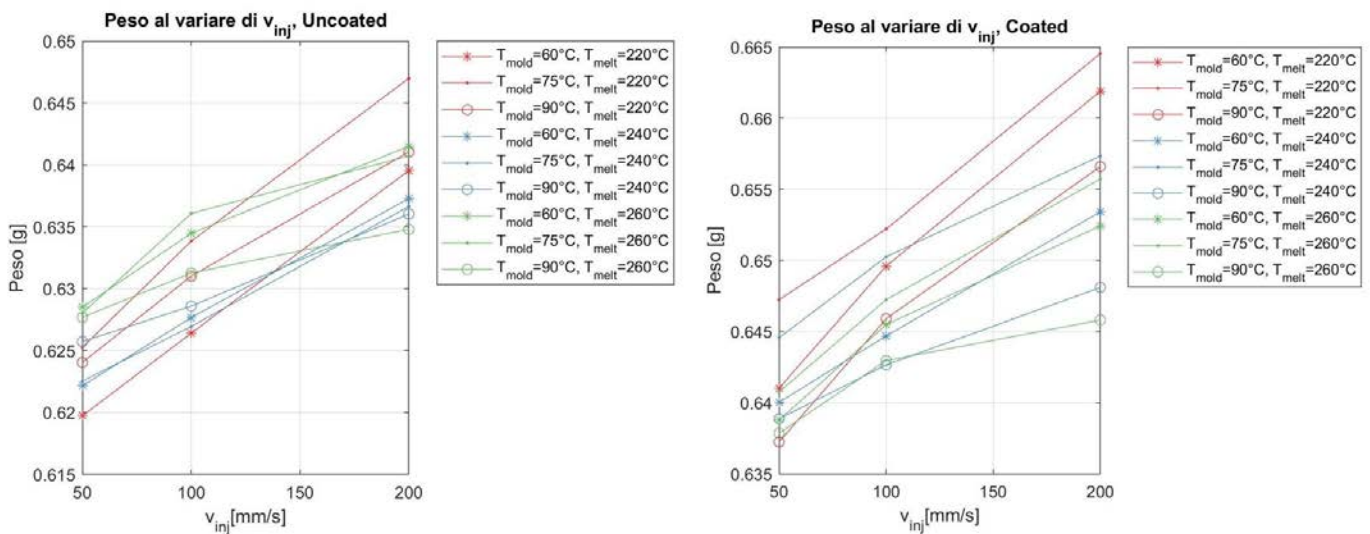


Figura 22.2: Media dei pesi dei provini al variare dei parametri di processo, a sinistra i pesi dei provini da stampo Uncoated, a destra quelli da stampo rivestito in DLC.

In figura 22.2 viene indicato come il peso varia al variare dei parametri di processo, con l'asse x rappresentante la velocità d'iniezione. Si nota subito come la velocità d'iniezione influenzi in maggiore misura il peso dei provini. In letteratura è consolidata l'influenza della pressione d'iniezione sul peso dei provini: Lòpez et al. [111] hanno riscontrato come la pressione d'iniezione (oltre che la pressione di compattazione) influenzano il peso: il peso del provino escluso del runner, dipende dunque anche dall'istante temporale in cui il gate si congela. Temperature stampo basse creano in cavità una pelle più spessa, ostacolando l'impaccamento del polimero. Al contempo, alte temperature dello stampo causano minori pressioni d'iniezione, data la sezione di passaggio del polimero maggiore. Poiché le due cavità possiedono spessori differenti, tale fattore crea una differenza sistematica nella misura del peso tra provini stampati nello stampo DLC e quelli nello stampo convenzionale. Inoltre, per la natura qualitativa degli effetti dei parametri di processo sul peso, i dati ottenuti si tratteranno senza distinzione dello stampo da cui provengono i provini, unendo dunque i casi rivestito e non rivestito. In figura 23.2 si riportano il *main effects plot* e l'*interaction plot*. Si può notare come il parametro più influente sul peso dei provini sia la velocità d'iniezione. Inoltre, la temperatura dello stampo e la temperatura del fuso, nonostante abbiano effetti molto minori rispetto alla

velocità d'iniezione, presentano dei punti di massimo e di minimo, rispettivamente. Dall'interaction plot tra i fattori del primo ordine (ossia i fattori presi singolarmente), si può invece notare come:

- L'interazione tra  $T_{melt}$  e  $T_{mold}$  sia debole; il valore del peso resta attorno ad un valore medio. E' però da rimarcare il fatto che a una  $T_{mold}$  intermedia di  $75^{\circ}C$ , vi sia un punto di massimo per le  $T_{melt}$   $220^{\circ}C$  e  $240^{\circ}C$ .
- L'interazione tra  $T_{melt}$  e  $v_{inj}$  è invece evidente: soprattutto a temperature del fuso basse, l'effetto della velocità è preponderante, con velocità d'iniezione maggiori che si traducono in pesi maggiori.
- L'interazione tra  $T_{mold}$  e  $v_{inj}$  è anch'esse forte: Per ogni temperatura stampo, la velocità d'iniezione è preponderante sul peso dei provini.

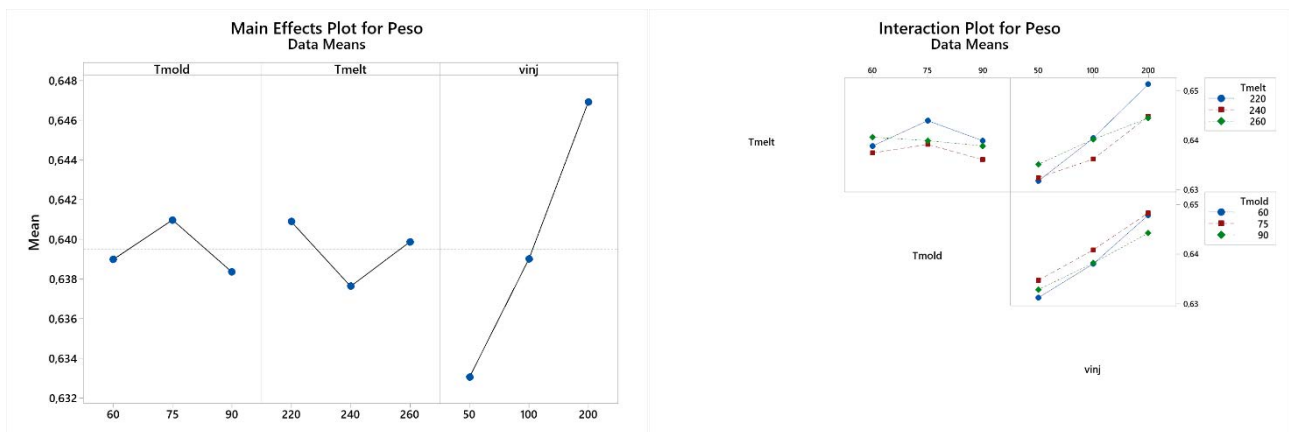


Figura 23.2: Main effects plot e Interaction plot dei parametri di processo, nei riguardi del peso.

Un'ulteriore analisi utile si può effettuare mediante il Pareto Chart, che permette, mediante un'analisi statistica, di determinare quali fattori, sia di prim'ordine, che di secondo ordine (per esempio la combinazione  $T_{mold} \cdot T_{melt}$ ) che di terzo ordine ( $T_{mold} \cdot T_{melt} \cdot v_{inj}$ ), influenzano la risposta, che in questo caso è rappresentata dal peso.

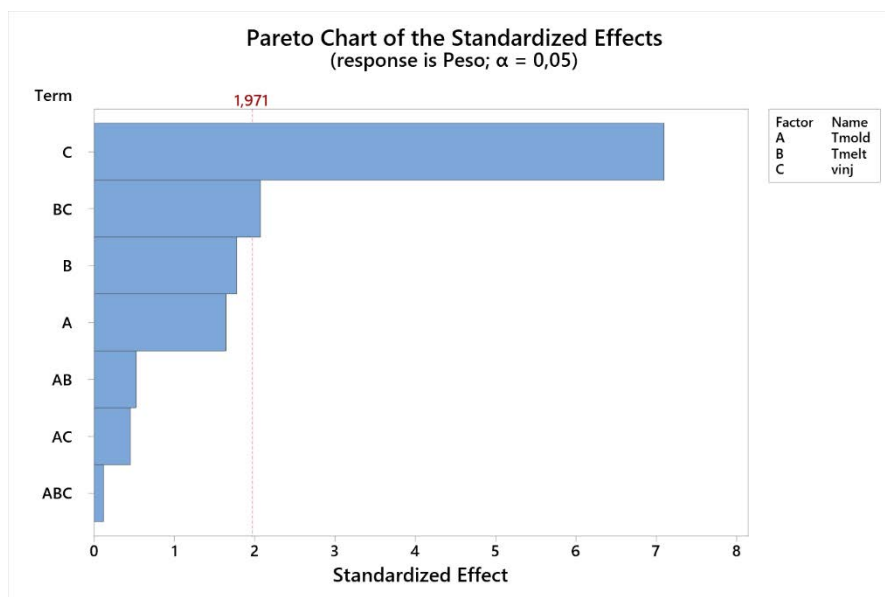


Figura 24.2: Pareto Chart per la DoE riguardante le misure del peso, senza distinzione tra provini da stampo rivestito e provini da stampo convenzionale.

In figura 24.2 si può notare che come già intuito la velocità d'iniezione è il fattore maggiormente influenzante il peso. Un altro fattore che secondo l'analisi è statisticamente non trascurabile è un fattore del secondo ordine:  $T_{melt} \cdot V_{inj}$ . Tale fattore potrebbe essere legato a fenomeni di riscaldamento viscoso che avvengono a velocità d'iniezione elevate, anche se più probabilmente deriva dall'aver unito i provini stampati in entrambi gli stampi in quest'analisi statistica. Si riportano inoltre in tabella 7.2 i pesi massimi e minimi misurati (riferiti a valori medi), e i rispettivi parametri di processo, sia per provini provenienti da stampi rivestiti che da stampi convenzionali.

<b>Rivestimento</b>	<b>T<sub>mold</sub>[°C]</b>	<b>T<sub>melt</sub>[°C]</b>	<b>V<sub>inj</sub>[mm/s]</b>	<b>Peso [g]</b>
<b>Uncoated</b>	75	220	200	0.6469 (massimo)
<b>Uncoated</b>	60	220	50	0.6197 (minimo)
<b>Coated</b>	75	220	200	0.6645 (massimo)
<b>Coated</b>	90	220	50	0.6372 (minimo)

*Tabella 7.2: Valori medi del peso, massimi e minimi, e rispettivi parametri di processo.*

Si può notare come tutti i pesi massimi si ottengono a velocità d'iniezione massima, e come i pesi minimi si ottengono a velocità d'iniezione minima. Inoltre, sia i valori massimi che minimi si sono ottenuti per temperature del fuso pari a 220°C. Si nota una tendenza anche nei riguardi della temperatura stampo, con i pesi massimi ottenuti sia per stampo rivestito che per stampo in acciaio per una  $T_{mold}$  pari a 75°C.

## 2.8 VISIONE DEI PROVINI

Per ridurre le incertezze di misura, durante le misure di colore, e durante le osservazioni al TEM e al SEM, sono state mantenute delle procedure standard. Tali procedure verranno discusse in questo paragrafo, fornendo una descrizione dettagliata per ogni tipologia di osservazione a cui esse si riferiscono.

### 2.8.1 MISURE DI COLORE

Le misure di colore sono state effettuate mediante uno spettrofotometro da banco X-rite, in figura 24.2.



Figura 24.2: Spettrofotometro da banco X-Rite utilizzato per le misure di colore.

In figura 24.2 sono indicati due componenti fondamentali dello spettrofotometro: il numero 1 indica il piattello di visione, la cui apertura è standardizzata. Con apertura s'intende il diametro del foro circolare da cui fuoriesce il fascio di luce per la misura (in figura l'apertura, dunque il diametro, è di 25 mm). Durante la misura di colore dei pezzi in esame è stato utilizzato un piattello con apertura di 6 mm, pari alla larghezza dei pezzi. Il numero 2 indica invece una maniglia di chiusura che permette di bloccare il pezzo misurato, per una misura più accurata. Utilizzando tale maniglia, il pezzo si ritrova in una morsa tra il piattello e la maniglia stessa, la quale, dal lato del piattello possiede uno sfondo di colore neutro per non alterare la misura. La misura del colore è stata inoltre condotta nella modalità SCE (*Specular component excluded*), modalità utilizzata quando si tratta di correlare la percezione visiva del colore, al colore stesso dei provini. L'output fornito dallo spettrofotometro, oltre alle coordinate del colore nello spazio CIELAB, per ogni misura, è lo spettro di riflettanza della superficie analizzata, che identifica a quale lunghezza d'onda della luce visibile corrisponde il picco di riflettanza. Un altro output importante è il parametro  $\Delta E^*$ , che permette di confrontare un colore definito come standard, con uno di confronto. Durante tutte le prove, si sono considerati i provini Uncoated come standard, confrontandoli con i corrispettivi provini Coated, a parità di parametri di processo. Durante le misure di colore dei pezzi in esame, è stato riscontrato un problema che ha indotto un errore sistematico nelle misure: i provini, essendo sottili, e di colore molto chiaro, hanno permesso al fascio di luce di essere in parte trasmesso



nello spessore, e dunque disperso. Per questo motivo, ai dati ottenuti dalle misure, è stato applicato uno shift costante che ha permesso così di aggiustare l'errore sistematico. Ipotizzando che ogni provino subisse lo stesso shift di coordinate di colore, mediante la misura del colore di un provino standard è stato dapprima determinato lo shift, che è stato dunque applicato a tutte le misure. Prima di applicare lo shift, le coordinate CIELAB sono state convertite in RGB lineari, dato che lo shift è stato tarato per coordinate RGB.

$$\begin{bmatrix} R_1 & G_1 & B_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ R_n & G_n & B_n \end{bmatrix}_{shifted} = \begin{bmatrix} R_1 & G_1 & B_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ R_n & G_n & B_n \end{bmatrix}_{measured} + \begin{pmatrix} 72.6525 \\ 56.3348 \\ 40.7924 \end{pmatrix} \quad (31)$$

Una volta eseguito lo shift, le coordinate sono dunque state ri-convertite in CIELAB, e dunque elaborate, come si può osservare al capitolo 3. La procedura di misurazione e correzione nella sua interezza è rappresentata in figura 25.2.

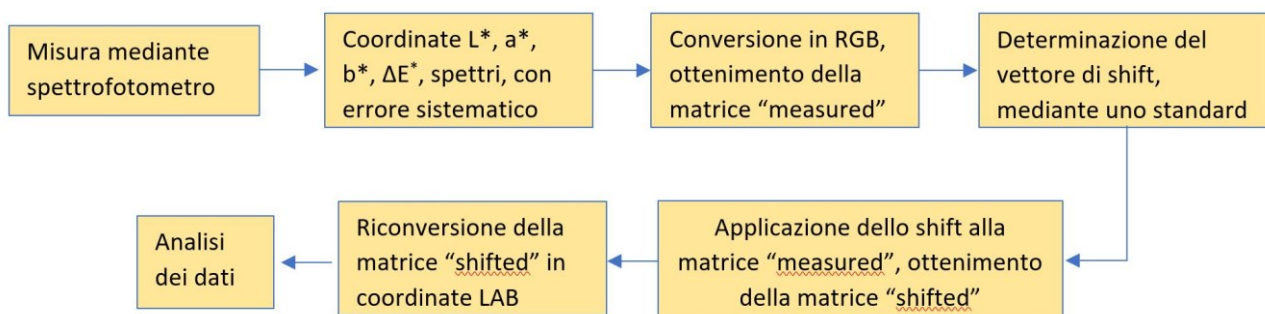


Figura 25.2: Procedimento di correzione dell'errore sistematico nelle misure di colore.

## 2.8.2 Procedura delle misure al SEM

Si sono ottenute immagini al SEM dei provini mordenzati, a diversi ingrandimenti. In figura 26.2 si riporta un esempio d'immagine per ognuno dei 3 ingrandimenti adoperati: 5000x, 20000x, 60000x.

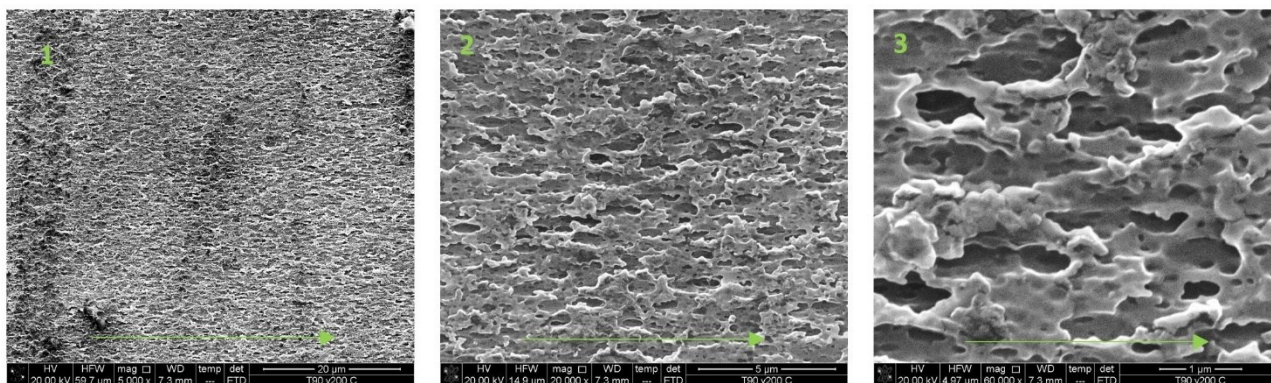
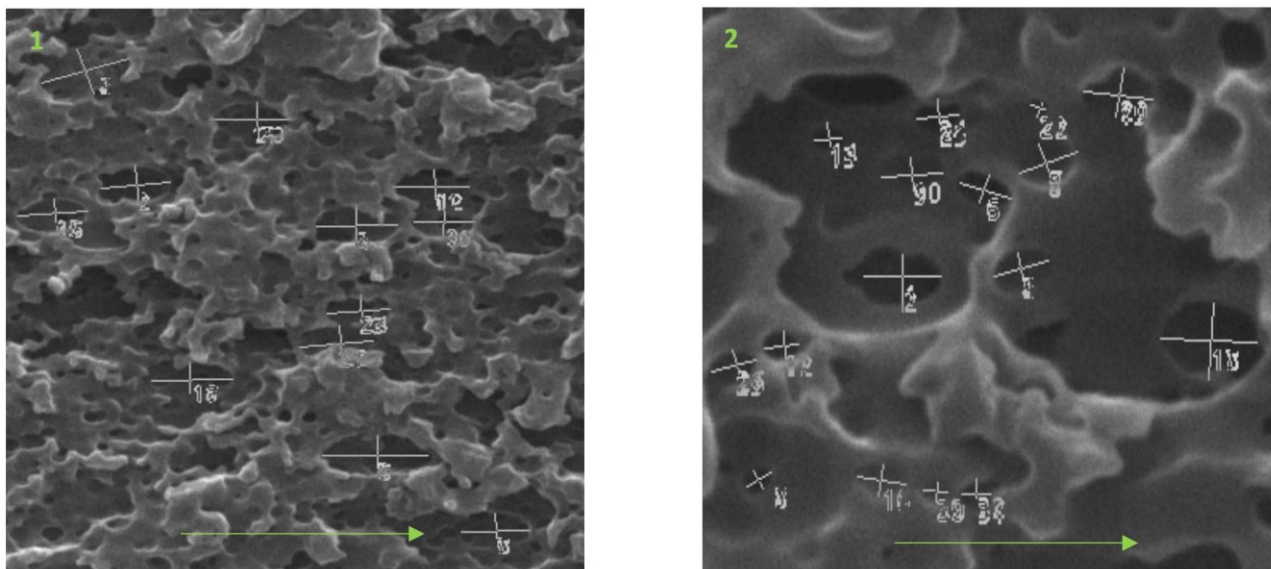


Figura 26.2: Immagini ottenute a diversi ingrandimenti: nell'immagine 1 a 5000x, nell'immagine 2 a 20000x, nell'immagine 3 a 60000x.

Se dalle immagini a ingrandimento 5000x non si riesce a osservare la morfologia in maniera ottimale, si è proceduto con le sole immagini ottenute a 2000x e 60000x. Dalle prime si sono misurati i parametri relativi ai siti più grandi, mentre dalle seconde, quelli dei siti più piccoli: si può infatti notare come sulla superficie dei provini mordenzati esistano siti di diverse dimensioni, che suggeriscono una distribuzione bimodale delle dimensioni del butadiene.

Le misure dei parametri geometrici sono state effettuate mediante modalità manuale su software *Gwyddion*. Per quanto riguarda gli assi maggiori e minori, si sono misurati tali parametri solamente per le particelle che mostravano bordi netti. Un esempio di tali misurazioni è indicato in figura 27.2.



**Figura 27.2:** A sinistra (immagine 1 a ingrandimento 20000x), misura degli assi dei siti grandi. A destra (immagine 2, a ingrandimento 60000x), misura degli assi dei siti piccoli.

Per quanto riguarda invece il conteggio dei siti per la determinazione della concentrazione dei siti superficiali, si sono contate anche le particelle con bordi meno netti. Infine, l'eccentricità dei siti si è ottenuta dalle distribuzioni degli assi maggiori e minori.

### 2.8.3 Procedura di mordenzatura, cromatura e prove di adesione.

I provini stampati, sono stati mordenzati e cromati dall'azienda *Prima Sole components*. Anche i test della forza di adesione sono stati eseguiti dalla suddetta azienda. Per quanto riguarda i processi di mordenzatura e successiva cromatura, il metodo utilizzato dall'azienda ricalca quanto detto nell'analisi della letteratura, utilizzando un bagno acido per la mordenzatura, e la stratificazione di diversi metalli per la cromatura. Per quanto concerne invece le prove per la determinazione della forza di adesione, si sono eseguite due diverse prove:

- **Peeling:** mediante l'apparato riportato in figura 28.2, si è proceduto dapprima a fissare i provini su delle travi al di sopra di un banco di prova. Si è dunque creato un invito allo strappo della cromatura, su una delle estremità dei provini. Tale invito è stato attaccato a del nastro adesivo sul banco di prova. Mediante l'avanzamento del banco di prova, la superficie cromata si è distaccata dall'ABS.

Una cella di carico, durante l'avanzamento del banco ha misurato la forza per unità di spessore necessaria allo strappo. Tale output è la curva di adesione.



Input di testo del lotto: Temperatura	23 °C
Input di testo del lotto: U.R.	50%
Input di scelta del provino: operatore	<Nessuno>
Prova: Velocità 1	100,00000 mm/min

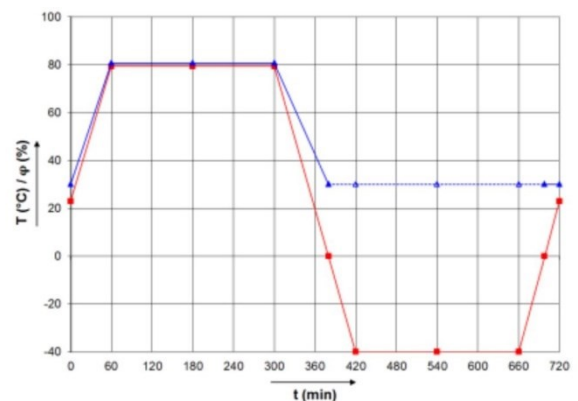
**Figura 28.2:** Banco di prova del test di peeling. Si può notare, fissato sulle travi, un provino cromato. Si può anche notare l'adesivo che è stato attaccato alla cromatura. Velocità di traslazione del banco: 100 mm/s.

I test di peeling sono stati eseguiti nei riguardi della superficie priva del segno degli estrattori.

- Test qualitativo di resistenza ai cicli termici: per capire la resistenza qualitativa della cromatura nei riguardi di tensioni termiche che si generano all'interfaccia tra polimero e metallo, a causa dei diversi coefficienti di espansione termica, si sono sottoposti tutti i provini cromati a 14 cicli termici. Un ciclo termico è riportato in figura 29.2.

One cycle (see figure 1) lasts for 720 min (12 h) and comprises the following temperature and humidity profiles:

- 60 min **Heating phase**  
to 80 °C and 80% relative humidity
- 240 min **Hold time**  
at 80 °C and 80% relative humidity
- 120 min **Cooling phase**  
to -40 °C, upon reaching the freezing point: approx. 30% relative humidity, from T < 0 °C the humidity is no longer controlled (depending on the test system, stop of humidity control is also permissible at T < 10 °C)
- 240 min **Hold time**  
at -40 °C, humidity remains uncontrolled
- 60 min **Heating phase**  
to 23 °C, from T = 0 °C relative humidity is controlled to 30%



**Legend**  
 ● Temperature  
 ▲ Relative humidity  
 ---▲--- Relative humidity, uncontrolled  
 T Temperature  
 t Time  
 φ Relative humidity

**Figura 29.2:** Ciclo termico a cui sono stati sottoposti i provini. In rosso il ciclo della temperatura, in blu il ciclo dell'umidità relativa.

Ogni ciclo, come si può osservare dalla figura 29.2, dura 12 ore. Si raggiungono sia temperature molto elevate per la plastica (80°C), sia temperature molto basse (-40°C). Successivamente ai cicli termici, ad ogni provino è stata praticata un'incisione ad X. Per testare la bontà dell'adesione, si è dunque proceduto ad applicare del nastro adesivo sull'incisione. Strappando il nastro, i provini che non mostrano peeling o segni di cedimento della cromatura, passano il test termico. Un esempio di provino a cui è stato eseguito il test di adesione termico è riportato in figura 30.2.



*Figura 30.2: A sinistra, un provino in ABS, non mordenzato. A destra, un provino cromato, con la croce del test di adesione evidenziata dal cerchio rosso.*

## 2.9 Simulazioni preliminari di trasmissione del calore

Prima di procedere con la risoluzione del modello numerico delle simulazioni di calore, illustrato al capitolo 1, e i cui risultati verranno mostrati nel prossimo capitolo, sono stati necessari due ulteriori passaggi:

- Determinazione del numero di Brinkmann: mediante le semplificazioni dei campi di moto viste al capitolo precedente, si sono dapprima determinate le portate volumetriche, al variare della velocità d'iniezione. Si è dunque proceduto alla determinazione delle velocità massime in cavità, con successiva determinazione di una velocità media. Infine, grazie alle curve di viscosità del materiale, si è calcolato il numero di Brinkmann per le varie condizioni di stampaggio. I valori riguardanti le velocità sono riportati in tabella 8.2.

$V_{inj}$ [mm/s]	$Q_{pistone}$ [cm <sup>3</sup> /s]	$V_{max}$ [cm/s]	$V_{media}$ [cm/s]
50 mm/s	0.9817	8.18	6.81
100 mm/s	1.9635	16.36	13.63
200 mm/s	3.9270	32.72	27.27

*Tabella 8.2: Valori calcolati delle velocità d'iniezione massima e media in cavità.*

In tabella 9.2 si riportano invece i valori del numero di Brinkmann calcolato, per le condizioni di stampaggio che causano il maggior contributo di riscaldamento viscoso (ossia le stampate a velocità d'iniezione pari a 200 mm/s, con le temperature stampo maggiori, ossia  $T_{\text{mold}} = 90^{\circ}\text{C}$ ).

$T_{\text{melt}} [^{\circ}\text{C}]$	Stampo	$V_{\text{inj}} [\text{mm/s}]$	Numero di Brinkmann
220	Coated	200 mm/s	0.94
240	Coated	200 mm/s	0.92
260	Coated	200 mm/s	0.70
220	Uncoated	200 mm/s	0.75
240	Uncoated	200 mm/s	0.64
260	Uncoated	200 mm/s	0.56

*Tabella 9.2: Valori calcolati dei numeri Brinkmann per le condizioni di stampaggio che causano in misura maggiore riscaldamento viscoso.*

Come si può notare dalla tabella 8.2, una delle semplificazioni adottate per la stima del riscaldamento viscoso, è la costanza dei campi di velocità al variare delle temperature di processo. Tale semplificazione in realtà non è eccessivamente severa, dato che comunque al variare delle temperature, l'ordine di grandezza delle velocità è costante. Per quanto riguarda invece i numeri di Brinkmann in tabella 9.2, si può notare come temperature del fuso minori, data la maggiore viscosità del polimero, causino i maggiori contributi di riscaldamento viscoso. Inoltre, si può notare come lo stampo rivestito causi ad ogni condizione di processo, numeri di Brinkmann maggiori; ciò è causato dalla maggiore temperatura di contatto offerte dai rivestimenti in DLC. Nonostante ciò, i numeri di Brinkmann stimati permettono di trascurare il contributo del riscaldamento viscoso. Nel prossimo capitolo si riporterà comunque, come esempio, un profilo di temperatura in cavità ottenuto dalla risoluzione dell'intera equazione 4, comparato con un profilo ottenuto trascurando il riscaldamento viscoso.

- Proprietà dei vari materiali costituenti il modello: per la risoluzione dell'equazione 4, serve dapprima determinare le proprietà dell'ABS, dell'acciaio dello stampo, e del film DLC. Per quanto concerne il polimero, le proprietà sono riportate in tabella 10.2. Si ricorda che per ogni materiale si considereranno le proprietà come costanti al variare della temperatura. In tabella 11.2 si riportano invece le proprietà dell'acciaio costituente gli stampi. Infine, se le proprietà di acciaio e polimero sono facilmente reperibili, e al tempo stesso accurate, per quanto riguarda le proprietà dei film in DLC, si è dovuto ricorrere a misure effettuate in studi della letteratura. In tabella 12.2 sono riportate le proprietà utilizzate, con gli studi da cui provengono.

$\rho_{\text{ABS}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$C_{p,\text{ABS}}$ [J/kgK]	$k_{\text{ABS}}$ [W/mK]
1.04	2120	0.19

*Tabella 10.2: Proprietà per le simulazioni di scambio di calore dell'ABS*

$\rho_{\text{acciaio}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$C_{p,\text{acciaio}}$ [J/kgK]	$K_{\text{acciaio}}$ [W/mK]
7.85	500	31.5

*Tabella 11.2: Proprietà per le simulazioni di scambio di calore dell'acciaio dello stampo.*

$\rho_{\text{DLC}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$C_{\text{DLC}}$ [J/kgK]	$K_{\text{DLC}}$ [W/mK]
1800	900 <sup>[112]</sup>	2.1 <sup>[61]</sup>

*Tabella 12.2: Proprietà per le simulazioni di scambio di calore del DLC, con relativi riferimenti bibliografici.*

Si può notare come la conducibilità termica del DLC sia di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella dell'acciaio, dimostrando dunque un effetto iniziale. Il fatto che le proprietà del DLC utilizzate nelle successive simulazioni di scambio termico siano state prese dalla letteratura, e dunque non siano accurate nei riguardi delle successive simulazioni, permetterà la calibrazione del modello di scambio termico, variando la conducibilità termica del rivestimento in DLC.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONI

#### 3.1 Misure preliminari di colore

Prima di procedere con la DOE illustrata nel capitolo precedente, sono stati stampati alcuni provini variando i parametri di processo, per poter osservare qualitativamente quali parametri influenzassero in maniera maggiore la superficie dei provini. Il materiale utilizzato è un ABS della classe *high gloss*, prodotto da *Sirmax*, e denominato Dafnelac SF. Tale materiale permette infatti una valutazione degli effetti dello stampaggio d'iniezione nei riguardi di proprietà superficiali come gloss e colore facilitata. Per queste prove preliminari sono state eseguite le seguenti prove, su entrambi gli stampi (tabella 1.3):

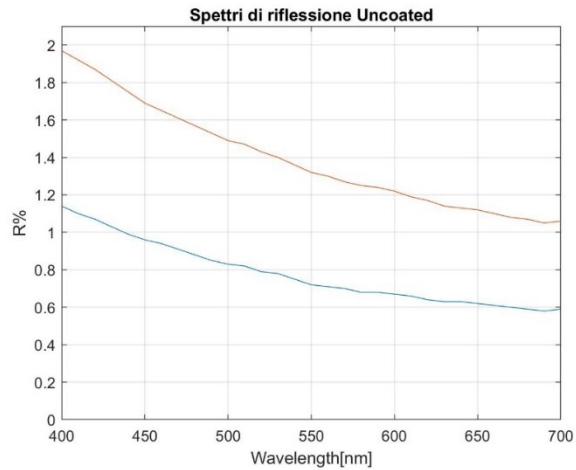
$T_{melt}$	$T_{mold}$	$V_{inj}$
220	60	50, 100, 200
220	100	100
<b>Totale</b>	<b>10 combinazioni, per entrambi gli stampi</b>	

Tabella 1.3: DOE preliminare per le misure di colore al varire di  $T_{mold}$  e  $V_{inj}$ .

Oltre alle prove indicate in tabella, su cui si sono poi effettuate misure quantitative, si è anche provveduto ad indagare i parametri di processo limite, andando a stampare per esempio a velocità minori e maggiori rispetto a quelle indicate in tabella. Per quanto concerne i parametri di processo indagati in questa fase preliminare, si è potuto notare come a  $T_{mold}$  pari a  $100^{\circ}\text{C}$  (dunque molto vicine alla temperatura di transizione vetrosa), i pezzi uscissero distorti dall'azione degli estrattori. I provini stampati hanno dimostrato differenze nette tra stampo rivestito e non rivestito, suggerendo come l'effetto del rivestimento influisca sul pezzo finito. Inoltre, anche le variazioni di  $T_{mold}$  e  $V_{inj}$  hanno dimostrato come la superficie dei provini sia sensibile a tali parametri di processo. Per i provini stampati si sono misurate infatti le coordinate CIE  $L^*a^*b^*$ , osservando le differenze tra stampi diversi, nelle modalità descritte al capitolo 2. Poiché lo studio è stato condotto con un ABS nero, l'unica coordinata considerata dello spazio colore è quella riguardante la tendenza al bianco, od al nero, ossia  $L^*$ .

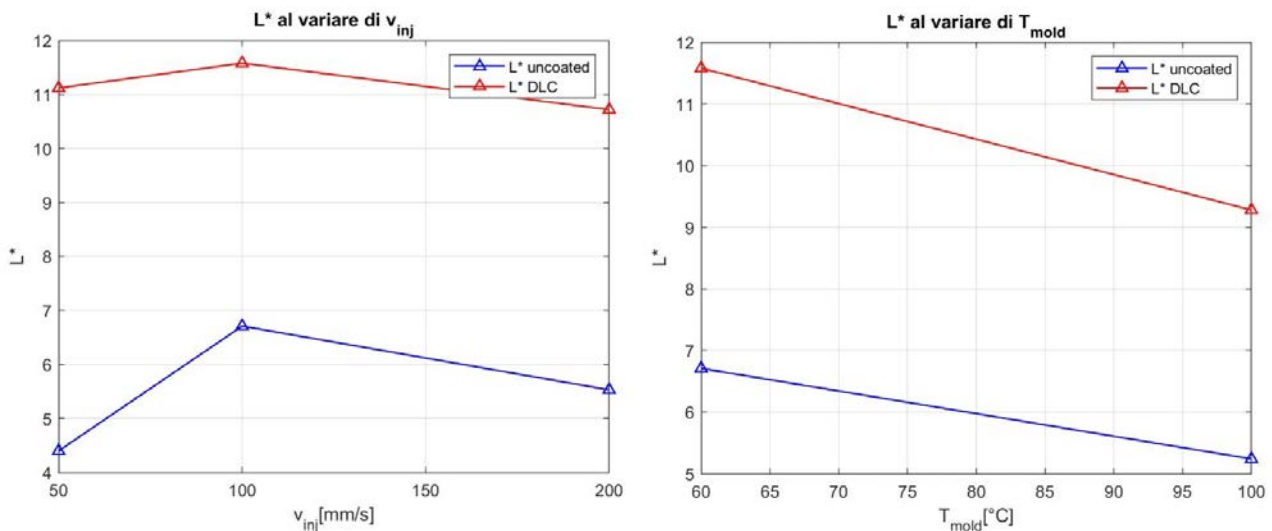
##### 3.1.1 Spettri di riflessione

Il primo output ottenuto sono stati gli spettri di riflessione, che indicano, per le diverse lunghezze d'onda nel campo della luce visibile (dai 400 nm ai 700 nm), la percentuale di luce riflessa (senza considerare la componente di luce speculare, ossia il gloss). Un esempio di spettro di riflessione è indicato in figura 1.3.



**Figura 1.3:** Esempio di spettro di riflessione, si può notare sia una differenza tra lo spettro di un provino da stampo rivestito (linea arancione) e uno da stampo convenzionale (linea blu).

Come anticipato, il colore dei provini, porta a spettri di riflessione molto abbassati, poiché gran parte della luce che colpisce il provino viene assorbita (tranne la componente speculare). Per quanto riguarda invece la misura del parametro  $L^*$ , si sono osservati gli andamenti riportati in figura 2.3.



**Figura 2.3:** Differenza di  $L^*$  tra provini da stampo rivestito e stampo convenzionale.

Si osserva una netta differenza di  $L^*$ , soprattutto variando lo stampo. Ciò fa presupporre che uno stampo rivestito crei degli effetti sulla superficie dei provini, e dunque sulla parete dello stampo, diversi rispetto a stampo convenzionale. Inoltre, le differenze tra i vari provini provenienti dallo stesso stampo variano di unità di  $L^*$ : il colore dei pellets e dunque dei pezzi finiti evidenzia le differenze dato il colore scuro. Inoltre, differenze così marcate sono avvertibili anche ad occhio nudo. Tali differenze si possono osservare per esempio in figura 3.3.





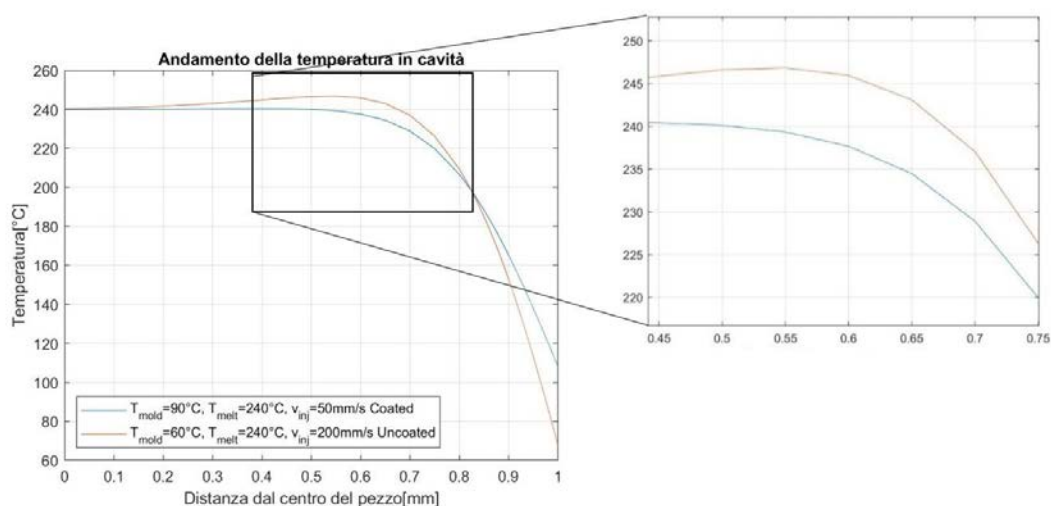
*Figura 3.3: Differenza tra provino da stampo DLC (a sinistra), e provino da stampo convenzionale.*

Si può notare dalla figura 3.3 come la differenza sia notevole anche solo osservando ad occhio i provini: grazie all'alto grado estetico del polimero, infatti, al variare dei parametri di processo, le proprietà superficiali quali gloss e colore, variano sensibilmente.

Le prove preliminari sono servite soprattutto a evidenziare come, cambiando i parametri di processo, una modifica superficiale dei provini, è avvertibile anche macroscopicamente, mediante misure di colore. Ciò può far supporre che tali differenze di colorazione, possano essere la manifestazione di morfologia o quantità della gomma superficiale variabili, come già discusso nell'analisi della letteratura. Proprio per questo motivo, nel proseguo dell'elaborato si discuteranno ancora le misure di colore e un loro eventuale legame con le caratteristiche del butadiene in superficie.

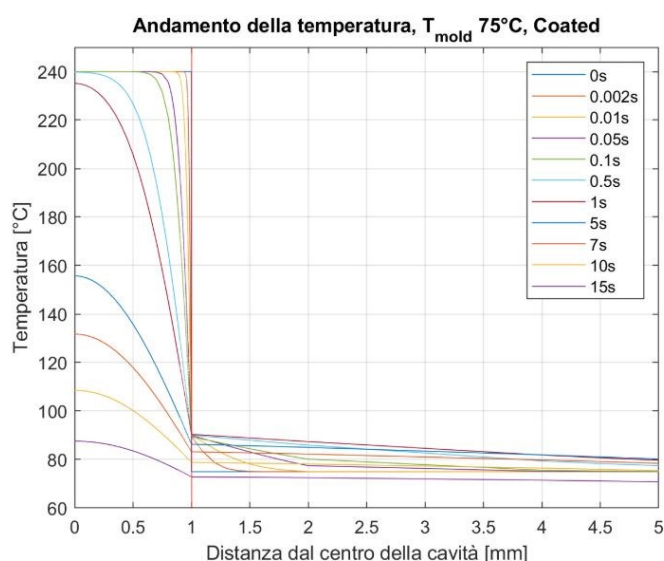
### 3.2 Risultati delle simulazioni di scambio termico

Per l'ottenimento delle temperature di contatto dal modello di conduzione illustrato al capitolo 2, e dopo il calcolo del numero di Brinkmann per le diverse condizioni di stampaggio, riportato sempre al capitolo 2, non si è considerato l'effetto del riscaldamento viscoso. Mantenendo nell'equazione differenziale 12 anche il termine dovuto riscaldamento viscoso, si può comunque apprezzare un aumento della temperatura del fuso, a una certa distanza dalla parete della cavità (nello *shear layer*). Tale incremento di temperatura è comunque trascurabile, ed è indicato in figura 4.3.



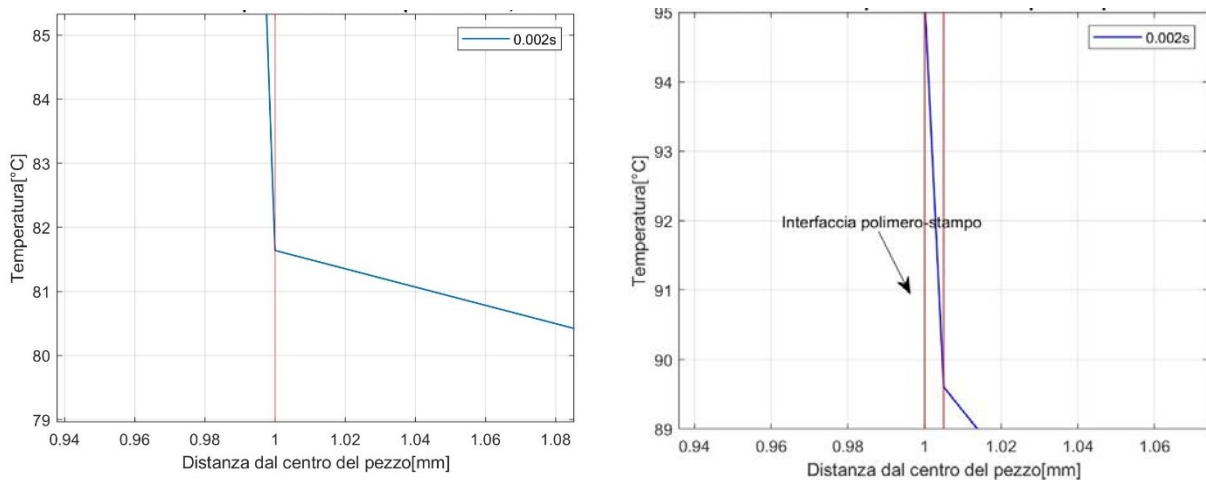
**Figura 4.3:** Confronto tra profili di temperatura in cavità, tra le condizioni in cui il riscaldamento viscoso è più evidente ( $T_{mold} = 60^{\circ}C, v_{inj} = 200mm/s$ , stampo in acciaio), e quelle in cui il suo effetto è meno marcato ( $T_{mold} = 90^{\circ}C, v_{inj} = 50mm/s$ , stampo rivestito).

Dalla figura 4.3 si può anche notare come la temperatura di contatto con la parete dello stampo (intesa ad una distanza dal centro del pezzo pari a 1mm) sia molto diversa tra i due profili. Si può anche apprezzare come la temperatura del fuso, nel caso di iniezione veloce a 200mm/s, aumenti di circa  $6^{\circ}C$  rispetto alla temperatura con cui il polimero lascia la vite d'iniezione. Visto che il riscaldamento viscoso risulta trascurabile, nel proseguo si tratterà la risoluzione dell'equazione del calore senza il termine viscoso. Il primo risultato ottenuto dalle simulazioni è l'evoluzione nel tempo del profilo di



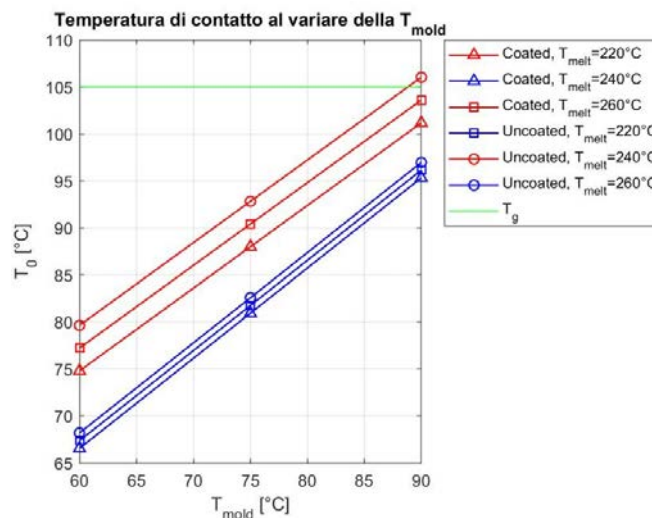
**Figura 5.3:** Andamento della temperatura in cavità e nello stampo, osservata in diversi istanti temporali. La linea verticale rossa indica l'interfaccia polimero-stampo.

temperatura in cavità e nello stampo. Come anticipato al capitolo 2, l'evoluzione del profilo di temperatura nel tempo segue, nel caso monodimensionale, una legge basata sulla funzione complementare degli errori. Un esempio di evoluzione del profilo si può osservare in figura 5.3. Dalla figura 5.3 si può notare come, se nei primi istanti il gradiente di temperatura nello stampo è molto elevato, permettendo dunque temperature all'interfaccia o nei pressi di essa, molto elevate, anche solo dopo 0.5 s, il profilo tende a calare: dopo 1 s, il polimero in cavità non raggiunge la temperatura a cui è stato iniettato nemmeno alle coordinate più distanti dalla parete dello stampo. L'evoluzione del profilo in cavità permette in primis la stima della temperatura di primo contatto tra polimero e stampo, indicata come  $T_0$ . In figura 6.3 si può infatti apprezzare l'effetto termico permesso dall'utilizzo delle caratteristiche isolanti di un film in DLC, dello spessore di 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6.3:** Profilo di temperatura nell'intorno dell'interfaccia polimero-stampo, nel caso di stampo in acciaio (a sinistra), e stampo rivestito in DLC (a destra). Le linee rosse stanno a indicare lo spessore di 5  $\mu\text{m}$  dell'eventuale strato isolante.

Si può dunque notare come un rivestimento termicamente isolante crei una discontinuità nel gradiente del profilo di temperatura, andando dunque ad innalzare la temperatura di primo contatto  $T_0$ . L'effetto isolante, non solo innalza tale parametro, ma permette anche un gradiente più marcato della temperatura del polimero in cavità, garantendone una temperatura maggiore. Se ciò è positivo sotto molti aspetti estetici e



**Figura 8.3:** Andamento delle temperature di contatto al variare delle temperature di stampo e del

prestazionali del pezzo finito, vi è, d'altro canto, un aumento del tempo ciclo, come già osservato nel capitolo 2.

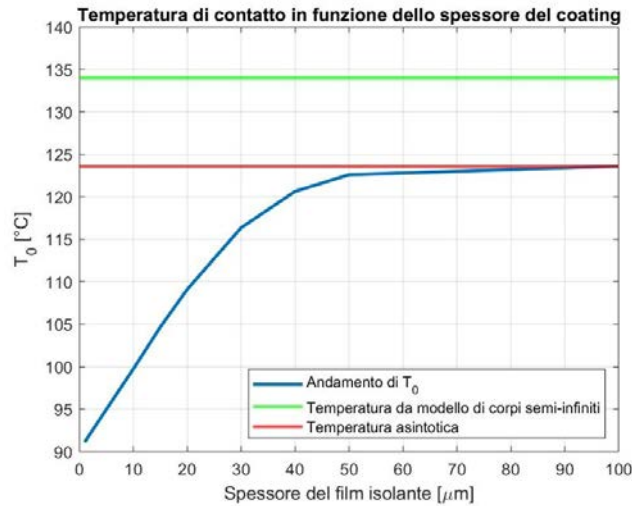
Mediante gli andamenti dei profili di temperatura simili a quelli illustrati in figura 5.3 si sono ottenute le temperature di primo contatto per ogni combinazione di parametri di processo analizzata. Come già anticipato, non considerando lo shear heating, la temperatura di primo contatto, a parità di  $T_{\text{mold}}$  e  $T_{\text{melt}}$ , variando solamente la velocità d'iniezione, resterà costante. I risultati delle temperature di primo contatto sono riportati in figura 6.3. Si può notare come al variare della temperatura stampo, la temperatura di contatto vari linearmente con essa, sia per stampo rivestito, che per stampo non rivestito. Si nota inoltre come, a parità di parametri di processo, la temperatura di primo contatto nello stampo rivestito sia di circa 10°C maggiore rispetto allo stampo non rivestito. Inoltre, solo per  $T_{\text{mold}}=90^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{melt}}=260^{\circ}\text{C}$ , la temperatura di primo contatto supera la temperatura di transizione vetrosa dell'ABS in esame. I risultati inerenti alle temperature di contatto sono riportati nella seguente tabella 2.3.

$T_{\text{melt}}$	$T_{\text{mold}}$	$T_0$ Unocoated	$T_0$ Coated
220	60	66.56	74.81
240	60	67.38	77.23
260	60	68.2	79.65
220	75	80.94	88
240	75	81.76	90.42
260	75	82.58	92.83
220	90	95.33	101.18
240	90	96.15	103.6
260	90	96.97	106.02

*Figura 2.3: Temperature di primo contatto al variare dei parametri di processo.*

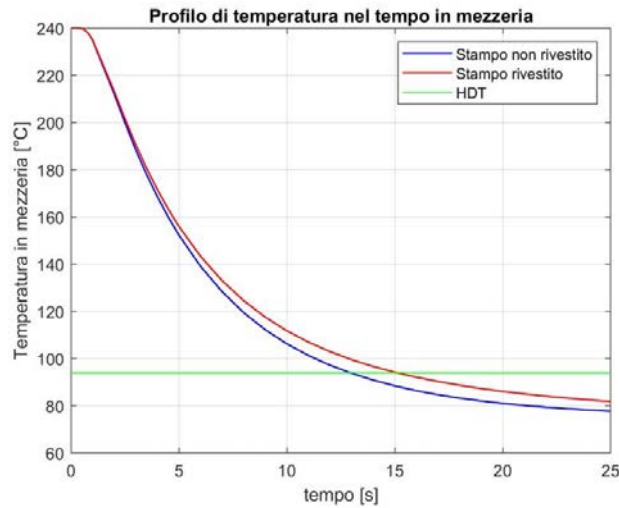
I risultati ottenuti mediante la risoluzione dell'equazione del calore differiscono di molto rispetto al modello teorico di corpi semi-infiniti illustrato al capitolo 2 (equazione 13). Le temperature di contatto ottenute con tale modello risultano ovviamente molto maggiori, nel caso di stampo rivestito: se nella realtà sperimentale il film di DLC ha uno spessore finito (dell'ordine di grandezza del micron), secondo il modello dei corpi semi-infiniti invece, il contatto avviene appunto tra corpi che oltre l'interfaccia si estendono all'infinito.

Prendendo ad esempio una  $T_{\text{mold}}$  pari a  $75^{\circ}\text{C}$ , mediante l'equazione dei corpi semi-infiniti si otterrebbe una temperatura di primo contatto pari a  $134^{\circ}\text{C}$ . Nonostante ciò, per una cavità come quella analizzata, di spessore 2mm, a contatto con film isolanti di diverso spessore, si raggiunge una temperatura asintotica inferiore, come si può notare dalla figura 7.3.



**Figura 9.3:** Previsione da modello di corpi semi-infiniti, e temperatura asintotica all'aumentare dello spessore, risolvendo l'equazione del calore.

Si giunge ad una temperatura asintotica (per spessori di DLC di circa  $50 \mu\text{m}$ ) di  $123^{\circ}\text{C}$ . Il modello di corpi semi-infiniti prevede infatti che entrambi i corpi si estendano infinitamente dall'interfaccia. In questo caso invece, le dimensioni della cavità e dello strato di DLC differiscono sempre di almeno 2 ordini di grandezza, facendo sì che la previsione del modello di corpi semi-infiniti porti ad una sovrastima. Riguardo alla risoluzione dell'equazione differenziale mediante metodo numerico, invece, sono state eseguite comunque semplificazioni importanti, quali per esempio la monodimensionalità, o l'utilizzo di parametri quali densità, conducibilità termica e calore specifico dei vari materiali costituenti, ipotizzati costanti al variare della temperatura. Le temperature di primo contatto trovate, infatti, vanno interpretate più come un indice qualitativo di quanto la  $T_0$  differisca tra i diversi stampi, e non come valori precisi: nel modello, infatti, non sono state considerate anche le varie resistenze termiche d'interfaccia (tra polimeri e stampo, e tra stampo e rivestimento), ma è stata considerata una resistenza globale dello stampo rivestito, senza dunque determinare il peso delle singole resistenze. Mediante i profili di temperatura ottenuti, come quello riportato in figura 6.3, si è potuto stimare la differenza per i casi di stampo rivestito e non rivestito nei riguardi del tempo ciclo. Prendendo ad esempio il caso di  $T_{\text{mold}}=75^{\circ}\text{C}$ , in figura 8.3 si riporta l'andamento della temperatura nel tempo in un nodo in mezzeria del provino, ossia l'ultimo punto a raggiungere la HDT (*heat distortion temperature*) in cavità.



**Figura 8.3:** Tempo necessario per raggiungere la HDT per nodi di stampo rivestito e non, in mezzeria.  $T_{mold}=75^{\circ}C$ .

Il tempo ciclo in uno stampo rivestito in DLC, come quello in esame, risulta essere di circa 2 secondi maggiore (si ha un incremento del tempo ciclo del 15%).

Per concludere questa sezione, nonostante il modello per predire le temperature di contatto tra polimero e stampo sia semplice e porti con sé diverse assunzioni che semplificano il problema, offre comunque un'idea dei fenomeni in gioco, e di un ordine di grandezza con cui variano i profili di temperatura tra gli stampi. Inoltre, data la semplicità, tale modello si presta ad essere calibrato nei confronti di risultati che dimostrino un legame con il rivestimento e la temperatura dello stampo, come avverrà nelle prossime sezioni. A tal proposito, le variabili che più possono portare a calibrazioni fruttuose sono lo spessore del layer DLC, e la conducibilità termica del suddetto. Se la prima possiede limiti tecnologici per cui non può superare alcuni valori superiori e inferiori, la seconda può condensare in sé gli effetti delle varie resistenze in serie (senza esplicitarne i contributi data la semplicità del modello). Per successive calibrazioni si adotterà tale parametro.

### 3.3 Misure di colore

Come visto al capitolo 2, le misure di colore sono state eseguite sia su tutti i provini stampati (dunque variando anche le temperature del fuso), sia sui provini mordenzati per successiva cromatura. Nei riguardi dei provini pre-mordenzatura, si è inoltre proceduto a correggere un errore sistematico dovuto alla non totale opacità dei provini, riportando in seguito anche i colori corretti mediante lo *shifting* visto al capitolo 2. Per quanto riguarda invece i provini post-mordenzatura, questi ultimi non hanno necessitato di correzioni, data la loro maggiore opacità. Di seguito si riporteranno dapprima le misure di colore riferite ai provini non mordenzati (si riporteranno le coordinate dello spazio colore CIE  $L^*a^*b^*$ ), per poi passare alle misure dei provini mordenzati. Per entrambe le classi di provini analizzate, si è inoltre provveduto a condurre un'analisi statistica della varianza, mediante software *Minitab*, per poter capire quali fossero i parametri maggiormente influenzanti l'apparenza superficiale dei provini.

#### 3.3.1 $L^*$ pre-mordenzatura

Il parametro  $L^*$  è forse il più importante per i provini in esame, dato il colore molto chiaro, e solo leggermente al giallo dei pellets di partenza, costituiti in ABS privo di pigmenti. Si ricorda che  $L^*$  è una coordinata dello spazio colore che può variare da 0 (che indica il nero) a 100 (bianco). Per i provini studiati, saranno dunque plausibili valori elevati di tale parametro. Dopo aver condotto le misure come illustrato al capitolo 2, sono stati ottenuti gli andamenti di  $L^*$  al variare dei vari parametri di processo (figura 9.3)

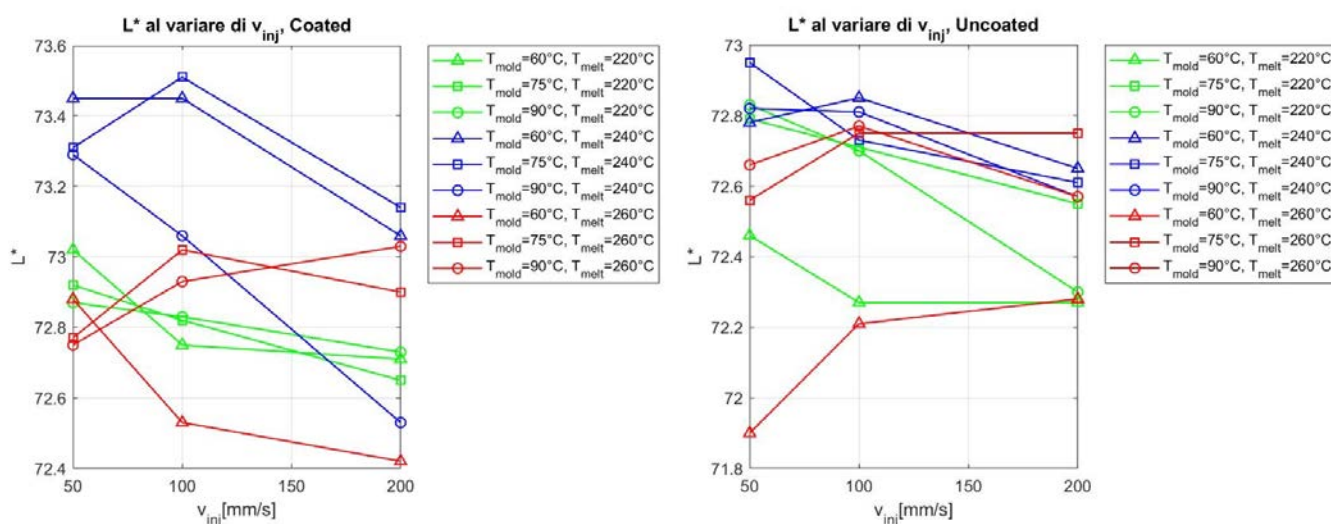


Figura 9.3: Andamento del parametro  $L^*$  nei provini pre-mordenzatura, al variare dei parametri di processo.

Dalla figura precedente si può notare come l'andamento del parametro  $L^*$  in media cali all'aumentare della velocità d'iniezione. Inoltre, guardando all'asse di  $L^*$  nei grafici soprastanti, si nota come i valori di  $L^*$  dei provini da stampo rivestito siano mediamente maggiori rispetto a quelli da stampo convenzionale. Una dimostrazione di quest'ultima affermazione può essere ottenuta in figura 10.3: a parità di parametri di processo, quasi per ogni combinazione si hanno provini più chiari nel caso di stampo rivestito.

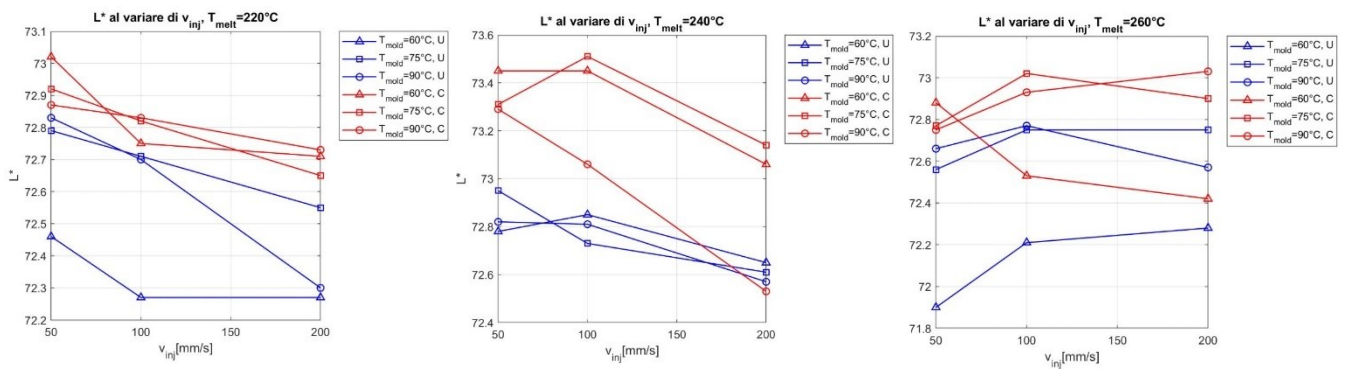


Figura 10.3:  $L^*$  al variare dei parametri di processo. A sinistra, a  $T_{melt}=220^\circ\text{C}$ , al centro a  $T_{melt}=240^\circ\text{C}$ , e a destra a  $T_{melt}=260^\circ\text{C}$ .

Il contributo offerto da ogni singolo parametro di processo nei confronti di  $L^*$  può essere determinato mediante analisi della varianza. Poiché i valori misurati di  $L^*$  nei provini pre-mordenzatura verranno poi confrontati con quelli post-mordenzatura (stampati solo a  $T_{melt}=240^\circ\text{C}$ ), nell'analisi della varianza di  $L^*$  si ometterà il contributo della temperatura del fuso. Il *main effects plot* è rappresentato in figura 11.3.

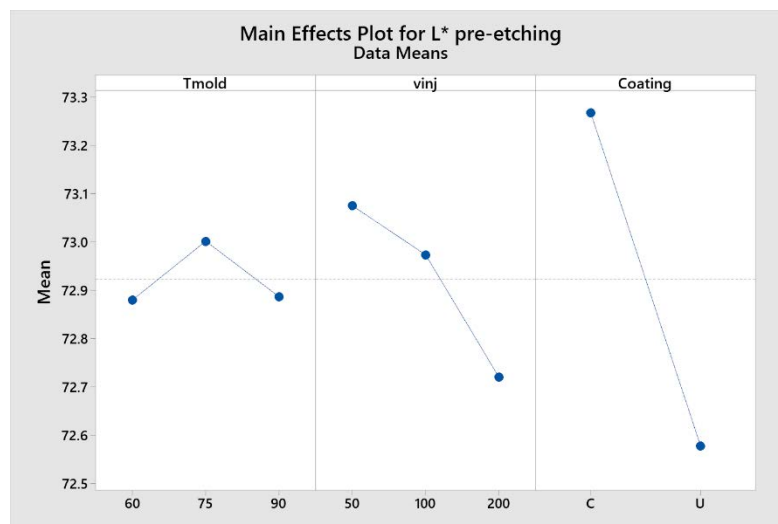
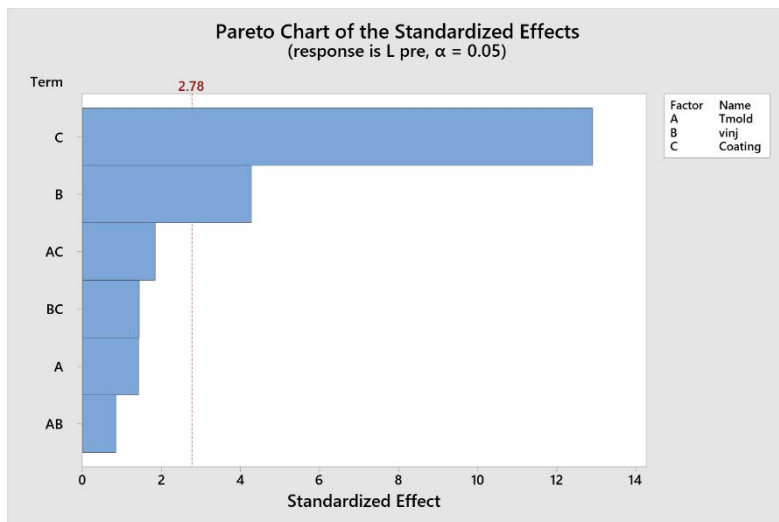


Figura 10.3: Main effects plot nei riguardi di  $L^*$ . Unità di misura dell'asse delle temperature:  $[\text{C}]$ , unità di misura dell'asse delle velocità:  $[\text{mm/s}]$

Si può notare come soprattutto lo stampo (rivestito o in acciaio) e la velocità d'iniezione influiscano in misura maggiore su  $L^*$ : all'aumentare della velocità d'iniezione, infatti, i provini tendono ad essere più scuri; inoltre, l'utilizzo di uno stampo rivestito in DLC, rende i provini in media più chiari. Mediante un'analisi di Pareto si può più precisamente capire quali fattori influiscano in misura maggiore e quali in misura minore.





Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	13	2.80353	0.21566	16.77	0.007
Linear	5	2.59967	0.51993	40.44	0.002
Tmold	2	0.05614	0.02807	2.18	0.229
vinj	2	0.40108	0.20054	15.60	0.013
Coating	1	2.14245	2.14245	166.62	0.000
2-Way Interactions	8	0.20386	0.02548	1.98	0.266
Tmold*vinj	4	0.05999	0.01500	1.17	0.443
Tmold*Coating	2	0.08643	0.04322	3.36	0.139
vinj*Coating	2	0.05743	0.02872	2.23	0.223
Error	4	0.05143	0.01286		
Total	17	2.85496			

Figura 11.3: Diagramma di Pareto degli effetti. Le barre dell'istogramma che superano il valore 2,78 influenzano significativamente il risultato, ossia  $L^*$ .

Dal diagramma di Pareto si può dedurre come solo la velocità d'iniezione, e ancor più la presenza di un rivestimento in DLC, influiscano sul parametro  $L^*$ . Per quanto riguarda la velocità d'iniezione, all'aumentare di essa aumenta anche la densità dei provini, e dunque la superficie di essi risulterà più scura ( $L^*$  minori). Per quanto riguarda invece l'effetto del coating, si è visto come i provini provenienti da stampo rivestito siano in genere più chiari rispetto ai corrispettivi da stampo uncoated. Questo comportamento può essere causato dal fatto che la cavità dello stampo rivestito risulta leggermente più spessa rispetto a quella dello stampo in acciaio. Se lo shot volume (la quantità di polimero iniettato ad ogni ciclo) fosse proporzionale allo spessore in cavità nello stampo, si assisterebbe a provini provenienti da stampi diversi che non differiscono in densità. Invece, utilizzando uguali volumi di dosaggio nei due stampi, il provino da stampo rivestito in DLC, dato lo spessore maggiore della cavità, può risultare meno denso, dato che al materiale iniettato è reso disponibile un volume maggiore da occupare. C'è inoltre da indicare come i coatings, come visto nell'analisi della letteratura, riescono a ridurre la pressione d'iniezione, mantenendo una vena fluida di polimero maggiore. Nel caso del colore questo effetto potrebbe influenzare l'apparenza superficiale di componenti in plastica, dato che il materiale subisce storie termiche diverse rispetto a quelle in uno stampo convenzionale.

### 3.3.2 $A^*$ pre-mordenzatura

Il parametro  $a^*$ , come già visto varia tra 128 e -128 (il valore minore indica tendenza al verde, mentre il maggiore tendenza al rosso). Come già detto, inoltre, dato il colore dei provini tendente all'avorio, questo parametro non risulta essere di grande importanza ai fini del legame tra apparenza superficiale e morfologia delle fasi in superficie. Ancora, i pezzi in ABS che vengono successivamente cromati, sono di norma del colore già citato (ABS senza pigmenti), per cui una possibile bontà della cromatura non si rifletterà su questo parametro. Si riportano comunque i risultati ottenuti nella misura anche di  $a^*$ . In figura 13.3 si può osservare come al variare dei parametri di processo varia tale parametro, sia per caso di stampo rivestito che non rivestito.

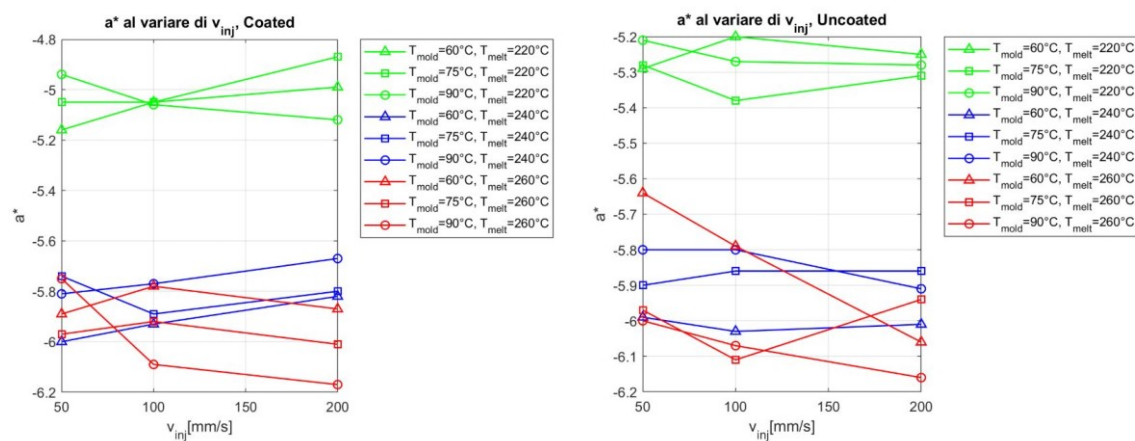


Figura 12.3: Andamento di  $a^*$  al variare dei parametri di processo. A sinistra il caso di stampo rivestito, a destra quello di stampo non rivestito.

Dalla figura 13.3 si può notare come i valori di  $a^*$  siano negativi per ogni combinazione di parametri di processo. Ciò indica un colore tendente, molto leggermente, al verde. Per temperature del fuso pari a  $220^{\circ}\text{C}$ , tale tendenza è ancora più smorzata, con  $a^*$  ancora più vicini allo 0. Ciò indica un certo legame con la temperatura del fuso, e dunque con la maggiore degradazione all'aumentare di essa. Inoltre, i provini da stampo rivestito risultano leggermente meno tendenti al verde, in media. Si possono osservare dunque le *main effects plot*, dei provini da stampo DLC e da stampo convenzionale, in figura 14.3

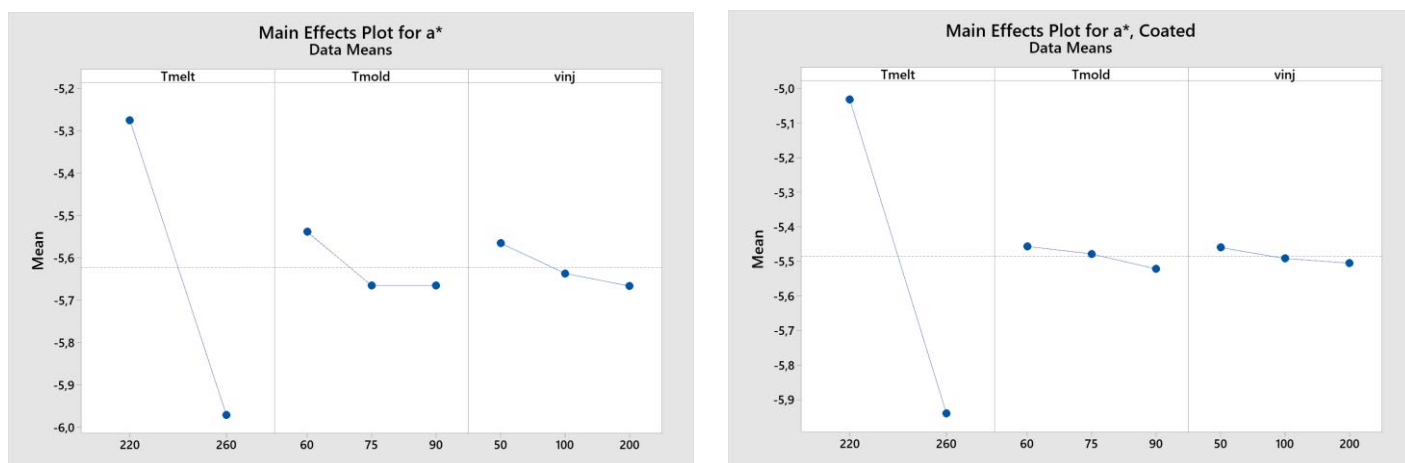


Figura 13.3: Main effects plots nei riguardi di  $a^*$ , separando i provini a seconda dello stampo da cui provengono. Unità di misura dell'asse delle temperature:  $[^{\circ}\text{C}]$ , unità di misura dell'asse delle velocità:  $[\text{mm/s}]$ .

Il *main effects plot* dimostrano come il parametro non che maggiormente influenza  $a^*$  è dunque la  $T_{\text{melt}}$ . Come già elucidato, però, il parametro  $a^*$ , per questo studio, non possiede un'importanza di maggior rilievo.

### 3.3.3 B\*pre-mordenzatura

Come per  $a^*$ ,  $b^*$  varia tra -128 e 128 (il valore minore indica tendenza al blu, mentre il maggiore tendenza al giallo). Questo parametro risulta dunque di maggior importanza rispetto al precedente, dato il colore dei provini. Al variare dei parametri di processo, la variazione di  $b^*$  è illustrata in figura 15.3

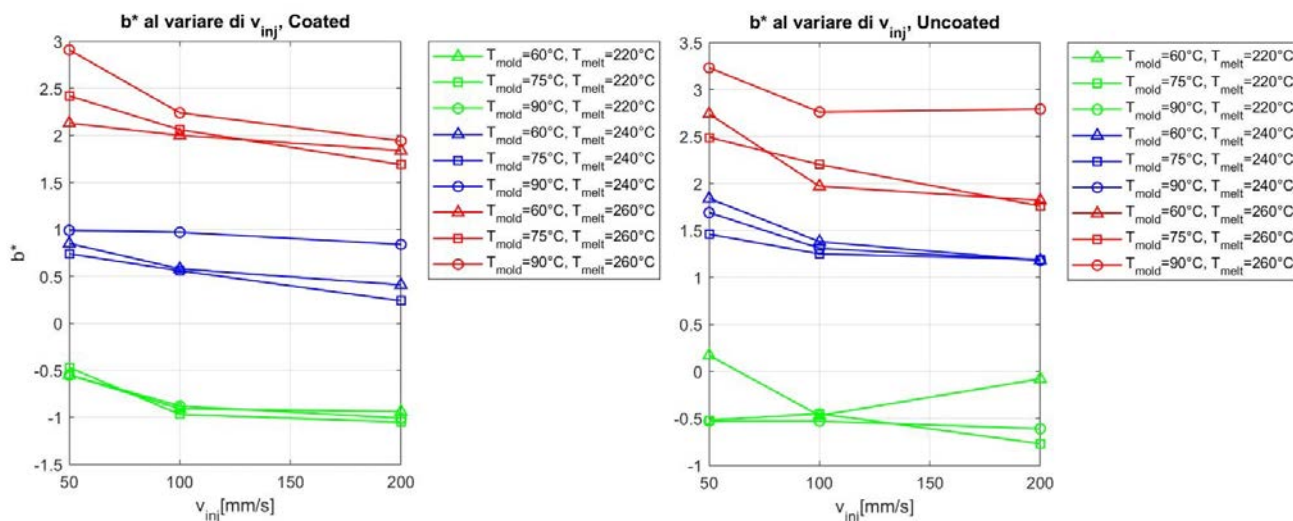


Figura 14.3: Andamento di  $b^*$  al variare dei parametri di processo. A sinistra il caso di stampo rivestito, a destra quello di stampo non rivestito.

Si nota subito come questo parametro è molto influenzato dalla temperatura del fuso, e in misura minore dalla velocità d'iniezione: maggiori temperature del fuso portano a una tendenza verso il giallo. Si nota inoltre come i provini da stampo rivestito risultano essere meno gialli di quelli da stampo non rivestito, a parità di parametri di processo. I *main effects plots* del parametro  $b^*$  sono in figura 16.3.

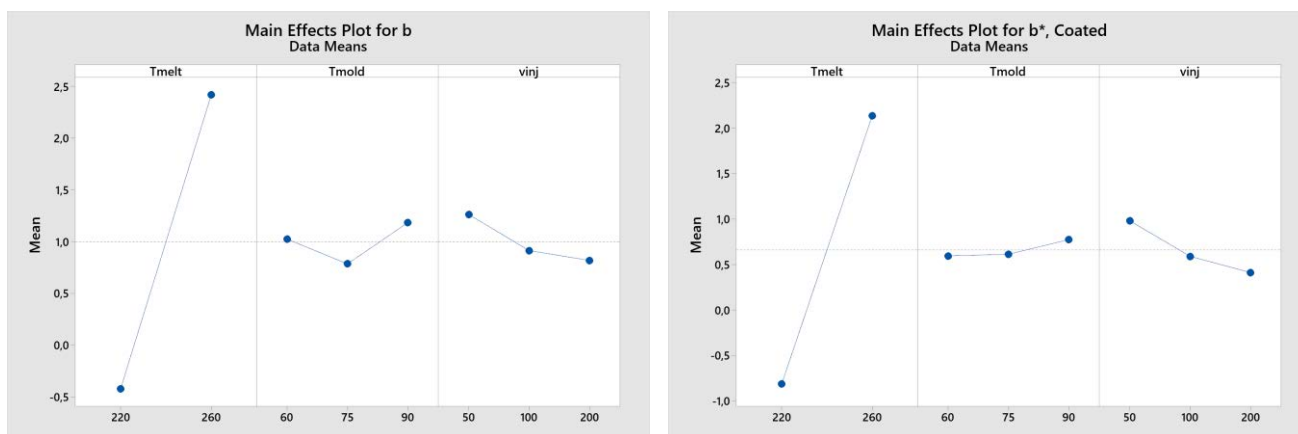


Figura 15.3: Main effects plot del parametro  $b^*$ . Unità di misura dell'asse delle temperature: [°C], unità di misura dell'asse delle velocità: [mm/s].

Come previsto, I provini, tanto più la temperatura del polimero iniettato è elevata, tanto più risulteranno gialli. Bisogna inoltre notare come anche questo parametro, come  $a^*$ , non si discosti di molto dallo 0, soprattutto a basse temperature del fuso. Anche la velocità d'iniezione ha un leggero effetto: maggiori velocità d'iniezione fanno tendere i provini verso coordinate di  $b^*$  più basse.

Si è visto come variano le 3 coordinate dello spazio colore CIE  $L^*a^*b^*$  al variare dei parametri di processo. Ricapitolando i risultati ottenuti, si è osservato che:

- $L^*$  varia soprattutto al variare della velocità d'iniezione: valori maggiori della velocità d'iniezione portano a provini più scuri ( $L^*$  minori). Come detto, ciò può essere dovuto ad un incremento della densità del polimero in cavità all'aumentare della velocità d'iniezione. Si è anche visto come i provini da stampo rivestito risultino essere in generale più chiari dei corrispettivi da stampo in acciaio. Ciò può essere dovuto ancora alla differenza di densità dei provini, piuttosto che da effetti termici causati dal DLC. Essendo infatti l'ABS in esame traslucido, tanto più esso è denso (ossia tanto maggiore è il rapporto tra volume iniettato e spessore della cavità), tanta più luce verrà assorbita e non riflessa, riportando dunque una misura di luminosità  $L^*$  minore. Nonostante questo effetto in un certo senso slegato dalla presenza del DLC in sé (ossia non causato da caratteristiche intrinseche del film isolante, ma da variazioni puramente geometriche della cavità), è interessante notare come, essendo  $L^*$  legato alla velocità d'iniezione, potrebbe esserci un legame, seppure indiretto tra la luminosità e la deformazione della fase gommosa in superficie, causata da shear rates elevati, e dunque da velocità d'iniezione elevate.
- $a^*$  e  $b^*$  hanno una forte dipendenza da  $T_{melt}$ : se  $a^*$ , dato il colore di partenza dei pellets, non possiede una rilevanza, si nota comunque una differenza tra provini da stampo rivestito in DLC e provini da stampo in acciaio, con i primi tendenzialmente meno tendenti al verde. Questa differenza di coordinata si osserva anche per  $b^*$ , con provini da stampo rivestito in media meno gialli. Infine, anche  $b^*$ , in misura ancora maggiore, è legato alla  $T_{melt}$ ; i grafici in figura 15.3 mostrano chiaramente una tendenza al giallo all'aumentare di tale parametro di processo. Ciò porta a pensare che queste due coordinate dello spazio colore dipendano fortemente da fenomeni di degradazione termica, o comunque termo-ossidazione.

Per concludere la parte riguardante le misure di colore effettuate prima della mordenzatura, si riportano in figura 17.3 i colori ottenuti mediante la procedura illustrata al capitolo (), riguardo lo shifting e successiva trasformazione in coordinate RGB delle coordinate CIE  $L^*a^*b^*$ . Dalla figura 17.3 si può notare come la differenza maggiore tra provini si ottiene aumentando la temperatura del fuso. Il limite di questi risultati qualitativi sta nel fatto che la conversione in RGB permette la visualizzazione di colori simili a quelli calcolati mediante coordinate CIE  $L^*a^*b^*$ , ma la conversione a tale spazio lineare “appiattisce” i colori, riducendo le differenze: per esempio da quest'ultima figura non è semplice capire la differenza di  $L^*$  tra provini rivestiti e non rivestiti

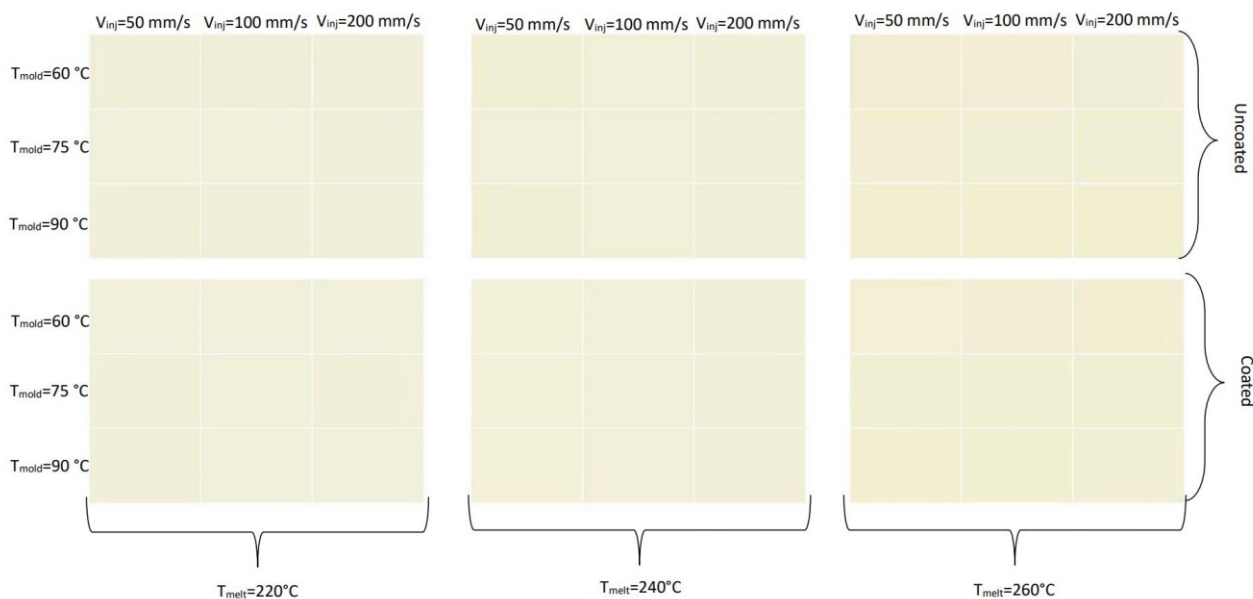


Figura 16.3: Colori ottenuti dalla procedura di shifting e conversione delle coordinate CIE  $L^*a^*b^*$  misurate.

### 3.3.4 Misure post-mordenzatura

Le misure sui provini mordenzati sono state effettuate solo per stampate a  $T_{melt}=240^{\circ}\text{C}$ , per cui il confronto con le misure pre-mordenzatura avverrà solo per tale temperatura del fuso. Si riportano in figura 18.3 i risultati delle misure CIE  $L^*a^*b^*$  dei provini post-mordenzatura.

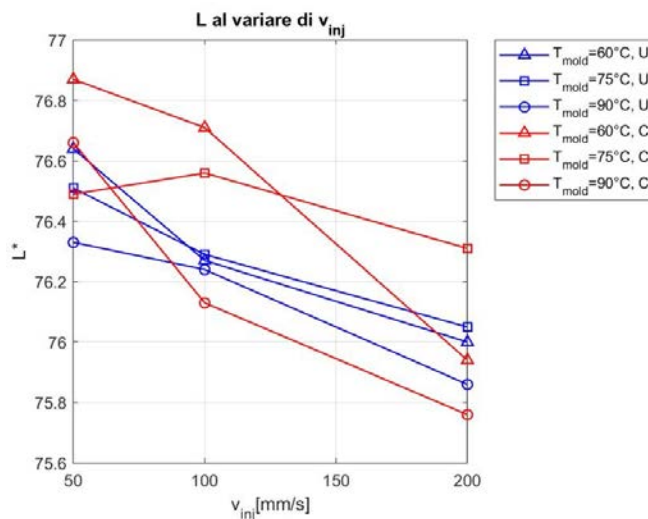


Figura 17.3:  $L^*$  al variare di  $T_{mold}$  e  $v_{inj}$ , post-mordenzatura.

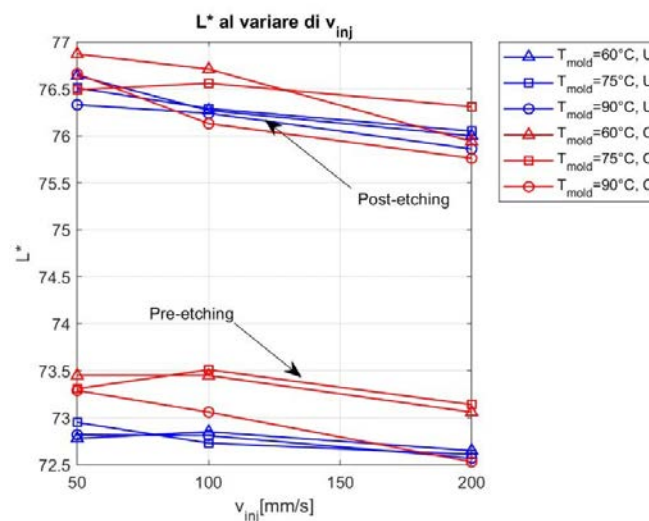
Dalla figura precedente si nota ancora come la velocità d'iniezione influenzi questo parametro: velocità d'iniezione maggiori portano a valori di  $L^*$  minori (provini che diventano più scuri). Si può inoltre notare come dopo la mordenzatura, i provini da stampa rivestito non sono più marcatamente più chiari dei provini da stampa convenzionale. Ciò è dovuto all'ossidazione subita dalla superficie dei provini durante il bagno acido dell'etching: non solo il butadiene viene rimosso, ma anche la matrice viene (in misura minore) intaccata, risultando più opaca, e dunque riducendo le disomogenità tra i due stampi. A riprova di ciò, anche ad occhio i provini dopo la

mordenzatura risultano più chiari dei provini appena usciti dallo stampo. In figura 19.3 si può apprezzare tale differenza.



**Figura 18.3:** A sinistra, un provino mordenzato, visibilmente più chiaro rispetto al provino a destra, stampato alle stesse condizioni, ma non mordenzato.

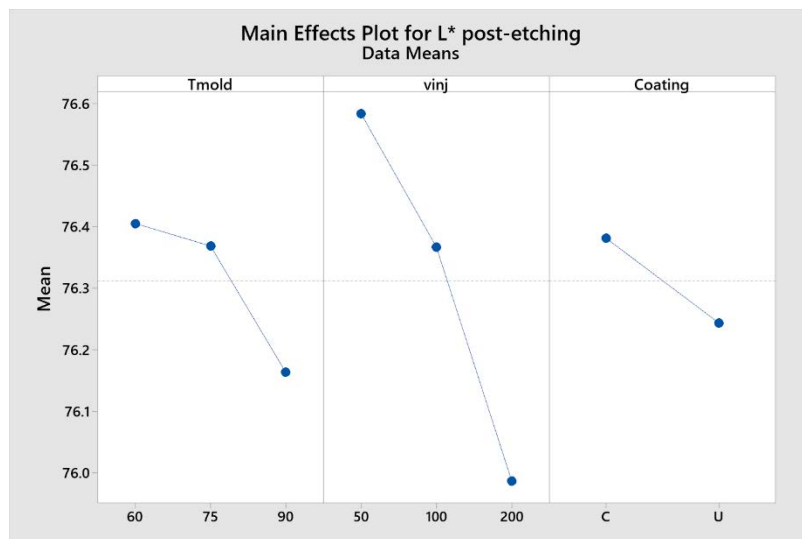
Va comunque fatto notare come le misure di colore siano molto dipendenti dalle condizioni ambientali in cui vengono effettuate: anche solo l'ora del giorno può portare modifiche importanti alle misure. Per minimizzare le fonti di errore, le misure dei provini pre-mordenzatura e post-mordenzatura sono state eseguite alla stessa ora. La differenza tra i due casi è comunque visibile anche ad occhio nudo. Il parametro che più varia tra il prima e il dopo mordenzatura, è sicuramente  $L^*$ ; in figura 20.3 si può notare la differenza tra i due casi.



**Figura 19.3:**  $L^*$  pre-mordenzatura e post-mordenzatura al variare della velocità d'iniezione.

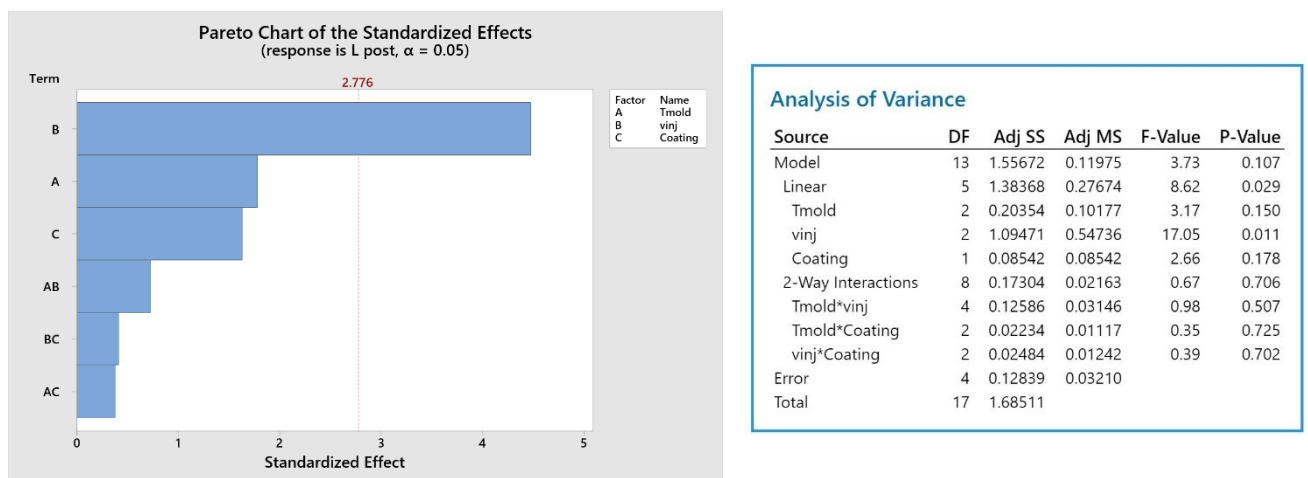
:

Dalla figura 20.3 si può notare come maggiori velocità d'iniezione influiscano in maniera maggiore sui provini dopo la mordenzatura nei riguardi di  $L^*$ . Ciò può essere legato al fenomeno già discusso nell'analisi della letteratura, per cui il processo di mordenzatura intacca in misura maggiore le superfici con maggiori tensioni residue (che nello stampaggio ad iniezione consistono nei pezzi stampati a temperature dello stampo basse e velocità d'iniezione elevate). Tale collegamento può essere sfruttato per valutare la deformazione della fase gommosa superficiale: se maggiori velocità causano maggiori tensioni residue, e dunque maggiori deformazioni della fase dispersa, al tempo stesso causano anche valori di  $L^*$  minori. Anche per le misure di  $L^*$  post-etching è stata effettuata un'analisi della varianza (ANOVA), per poter discernere quali parametri influenzino in misura maggiore  $L^*$ . Si riporta il *main effects plot* nei riguardi di  $L^*$ , in figura 21.3.



**Figura 20.3:** Main effects plots di  $L^*$  misurato dopo la mordenzatura. Unità di misura dell'asse delle temperature: [°C], unità di misura dell'asse delle velocità: [mm/s].

Come anticipato, l'effetto preponderante nei riguardi di  $L^*$  è dato dalla velocità d'iniezione. Per capire quali parametri sono statisticamente rilevanti, in figura 22.3 è raffigurato il diagramma di Pareto per il parametro in esame.



**Figura 21.3:** ANOVA e Pareto chart per  $L^*$  post mordenzatura.

Dal diagramma di Pareto si può notare come l'unico parametro statisticamente rilevante nei riguardi delle variazioni che subisce  $L^*$  nei provini dopo la mordenzatura, è la velocità d'iniezione ( $p$ -value pari a 0.011). Ogni altro effetto non è statisticamente rilevante. Questo risultato ancor più suggerisce un possibile collegamento tra  $L^*$  e un parametro morfologico superficiale dipendente principalmente dalla velocità d'iniezione, come si vedrà in seguito. Per concludere, si riportano anche le misure di  $a^*$  e  $b^*$  dei provini dopo la mordenzatura. Tali risultati si trovano in figura 23.3.

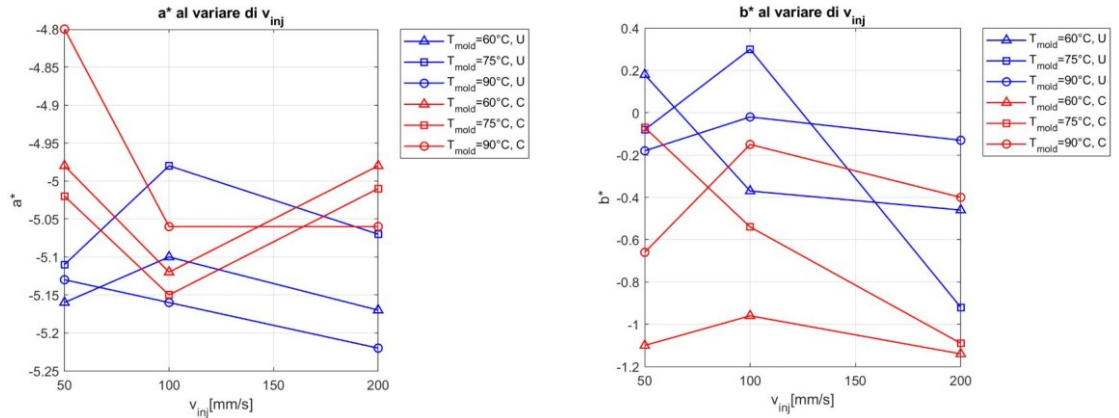


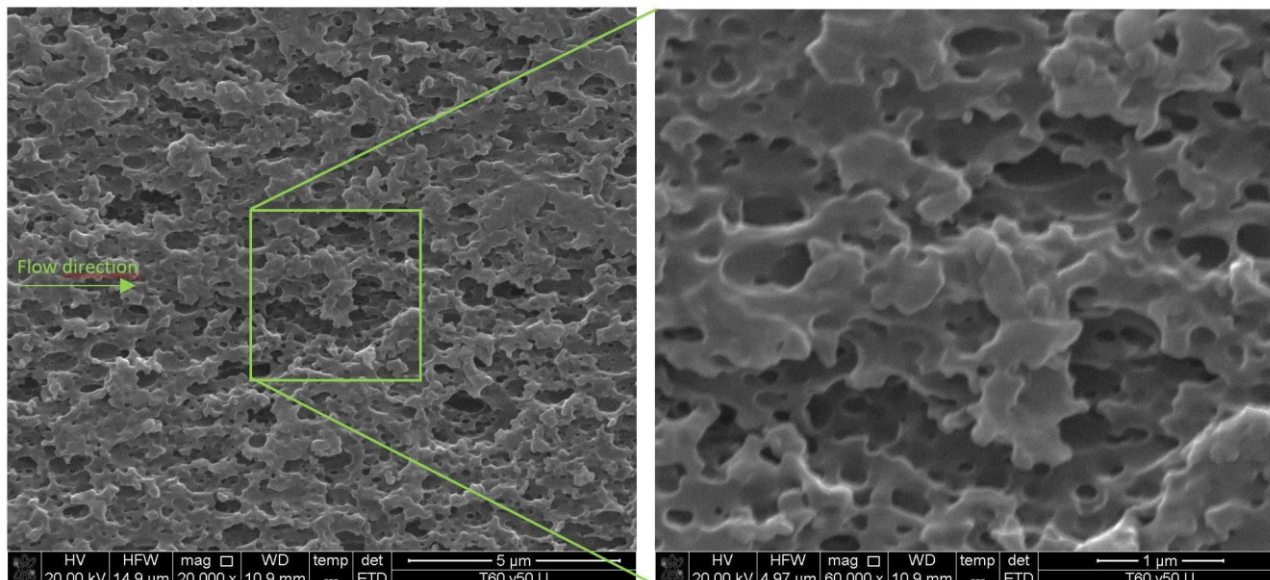
Figura 22.3:  $a^*$  e  $b^*$  al variare della velocità d'iniezione, per i provini mordenzati.

Si può osservare come i provini, dopo il processo di mordenzatura, tendano ad essere meno gialli e meno verdi rispetto ai medesimi pre-mordenzatura. Non si notano influenze particolari di alcun parametro. La tendenza a colori più neutri (ossia la tendenza di  $a^*$  e  $b^*$  al valore 0), può essere ancora collegata all'omogenizzazione che subisce la superficie dei provini, causata dall'ossidazione del bagno acido; tale processo sbianca la superficie, riportando colori più neutri, dove spicca solo la variazione di  $L^*$ .



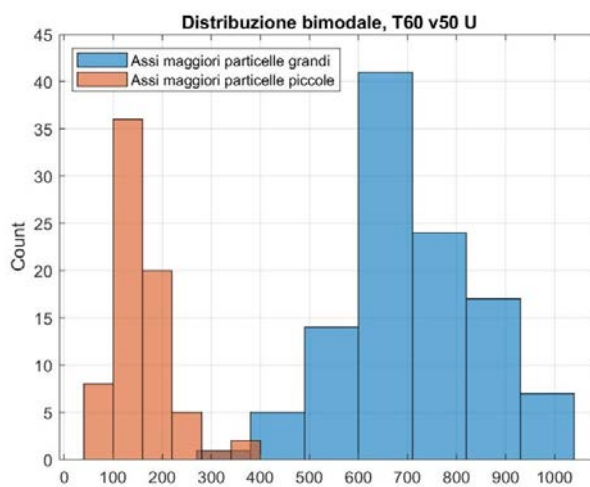
### 3.4 Caratterizzazione morfologica della fase gommosa

Per quanto concerne le misure effettuate sui siti butadienici superficiali ottenuti dal processo di mordenzatura, il primo risultato ottenuto dalle immagini ottenute mediante il microscopio a scansione, è la dispersione e la distribuzione di dimensioni delle particelle gommose. In figura 24.3 si può osservare un'area con ingrandimento 20000x, con un dettaglio a 60000x.



**Figura 23.3:** Distribuzione bimodale delle particelle di butadiene nell'ABS Elix P2MC. Condizioni di stampaggio:  $T_{melt}=240^{\circ}\text{C}$   $T_{mold}=60^{\circ}\text{C}$   $vinj=50\text{mm/s}$ , stampo in acciaio non rivestito.

Come anticipato al capitolo 2, per quanto riguarda le particelle grandi, esse verranno rigorosamente analizzate, anche statisticamente, poiché l'errore derivante dalla misurazione "manuale" è ridotto. Le particelle piccole invece, portano con sé problemi di misurazione maggiori, per cui si riporteranno i risultati principali, ossia la loro deformazione e la densità di siti in superficie: se la prima dipende da 2 parametri difficili da misurare per tali siti (asse maggiore e minore), la seconda invece è una misura molto accurata anche a mano. A riprova della distribuzione bimodale, si riporta una tipica distribuzione ottenuta misurando su provino stampato nelle condizioni di stampaggio della figura precedente. Tale distribuzione è raffigurata in figura 25.3

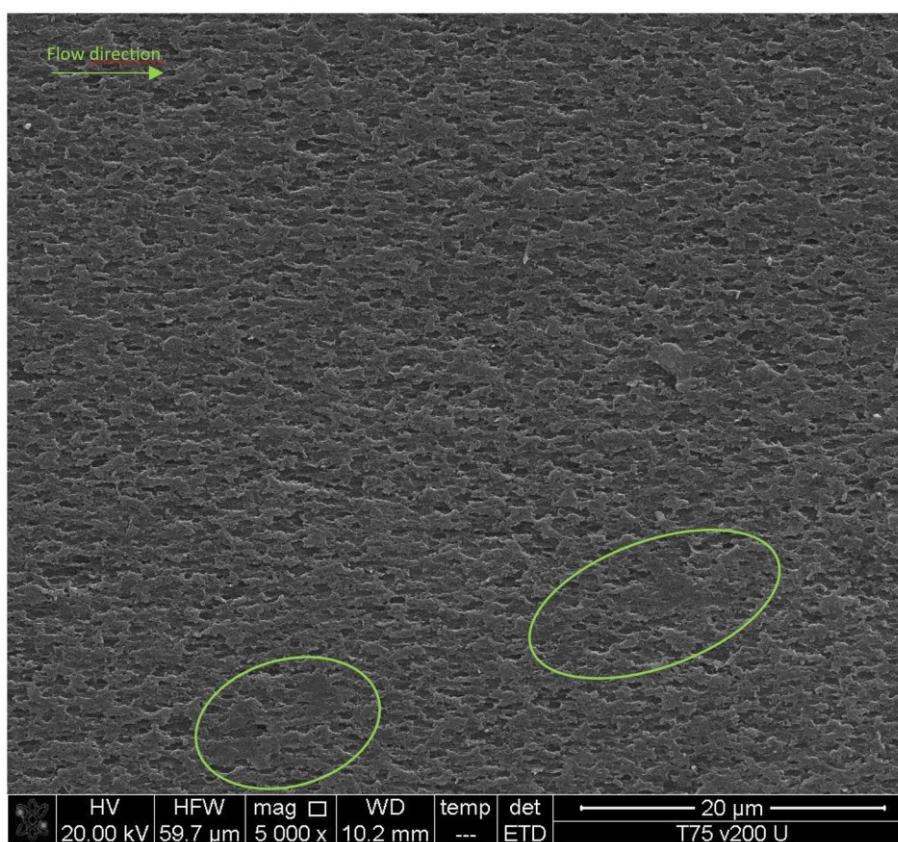


**Figura 24.3:** Distribuzione bimodale dei siti butadienici; Condizioni di stampaggio:  $T_{melt}=240^{\circ}\text{C}$   $T_{mold}=60^{\circ}\text{C}$   $vinj=50\text{mm/s}$ , stampo in acciaio non rivestito.

Il grafico precedente permette di elucidare anche una problematica: con i metodi di misura adottati, e con il processo di stampaggio a cui deve sottostare il polimero, non si riesce a dedurre un raggio delle particelle. Tale problema si manifesta soprattutto quando si tratta di modellare fenomeni che prevedono tale parametro come uno dei drivers principali. Nonostante questo limite, si riesce comunque ad avere un'idea delle dimensioni dei due tipi di siti. Come già osservato, il grafico in figura 25.3 ha sulle ascisse i valori dell'asse maggiore delle particelle, che sarà tanto più grande quanto più la particella è allungata. A velocità d'iniezione basse, dunque, tale valore dovrebbe essere più vicino al valore nominale di diametro delle particelle. Per i siti più grandi, si osserva come l'asse maggiore non superi la dimensione del micron, mentre per i siti piccoli, si può dedurre un asse maggiore massimo intorno ai 300, al più 400nm. Inoltre, si può osservare dalle distribuzioni in figura 25.3 che un'analisi statistica è percorribile: le distribuzioni presentano picchi marcati, e il numero delle misurazioni è elevato; nel proseguo verranno trattati statisticamente tutti i parametri legati ai siti grandi, poiché tali misure causano minori errori. Oltre a tali parametri, riguardo le particelle piccole si tratteranno statisticamente la deformazione delle particelle (ossia l'eccentricità in questo studio), e il numero di particelle (trattato come densità di particelle, ossia numero di particelle per unità di area). Prima di procedere con i risultati numerici dell'analisi statistica e delle misurazioni, però, si riporteranno i difetti osservati durante l'acquisizione delle immagini.

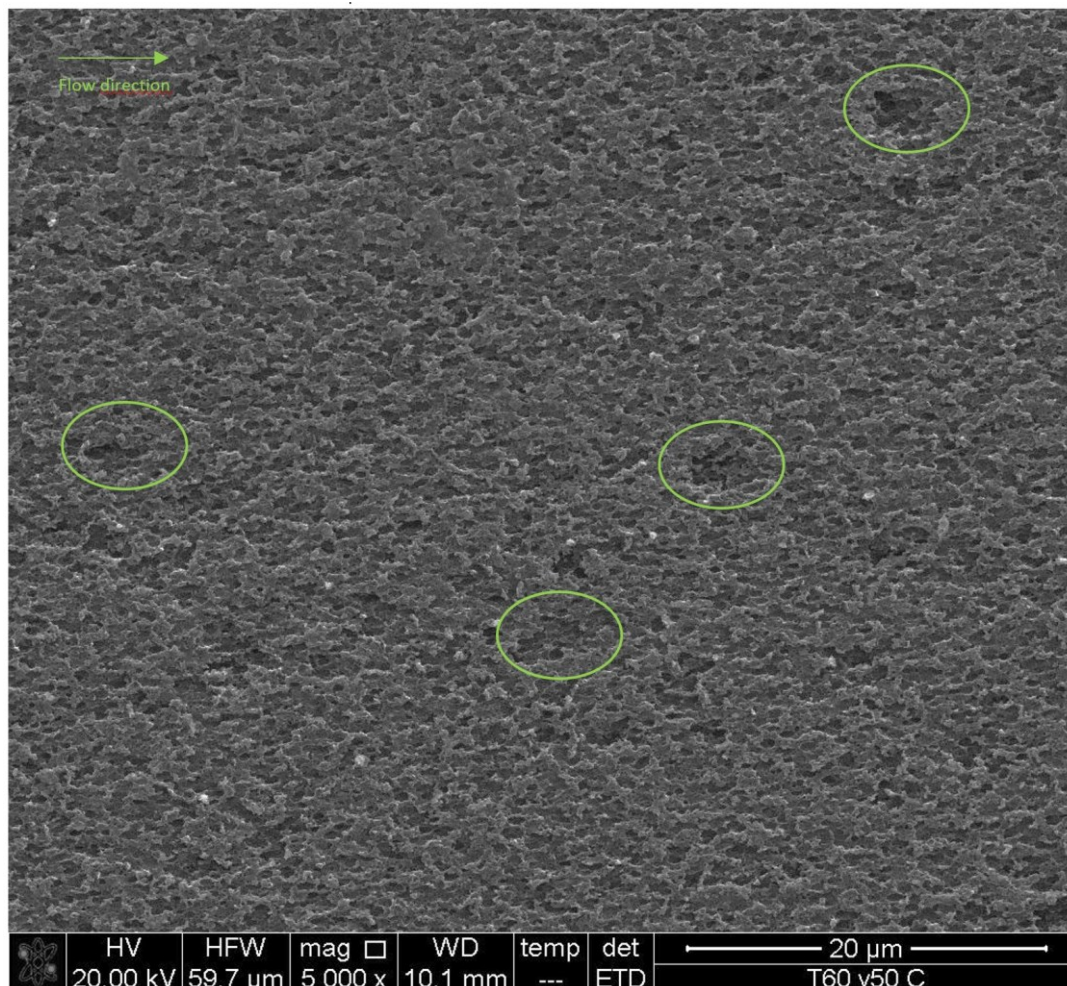
#### 3.4.1 Difetti osservati

Tra i difetti più frequenti osservati nei provini, vi sono le zone di under-etching, ossia zone in cui il bagno acido ha rimosso poche, se non alcune particelle di butadiene. Un esempio è riportato in figura 26.3.



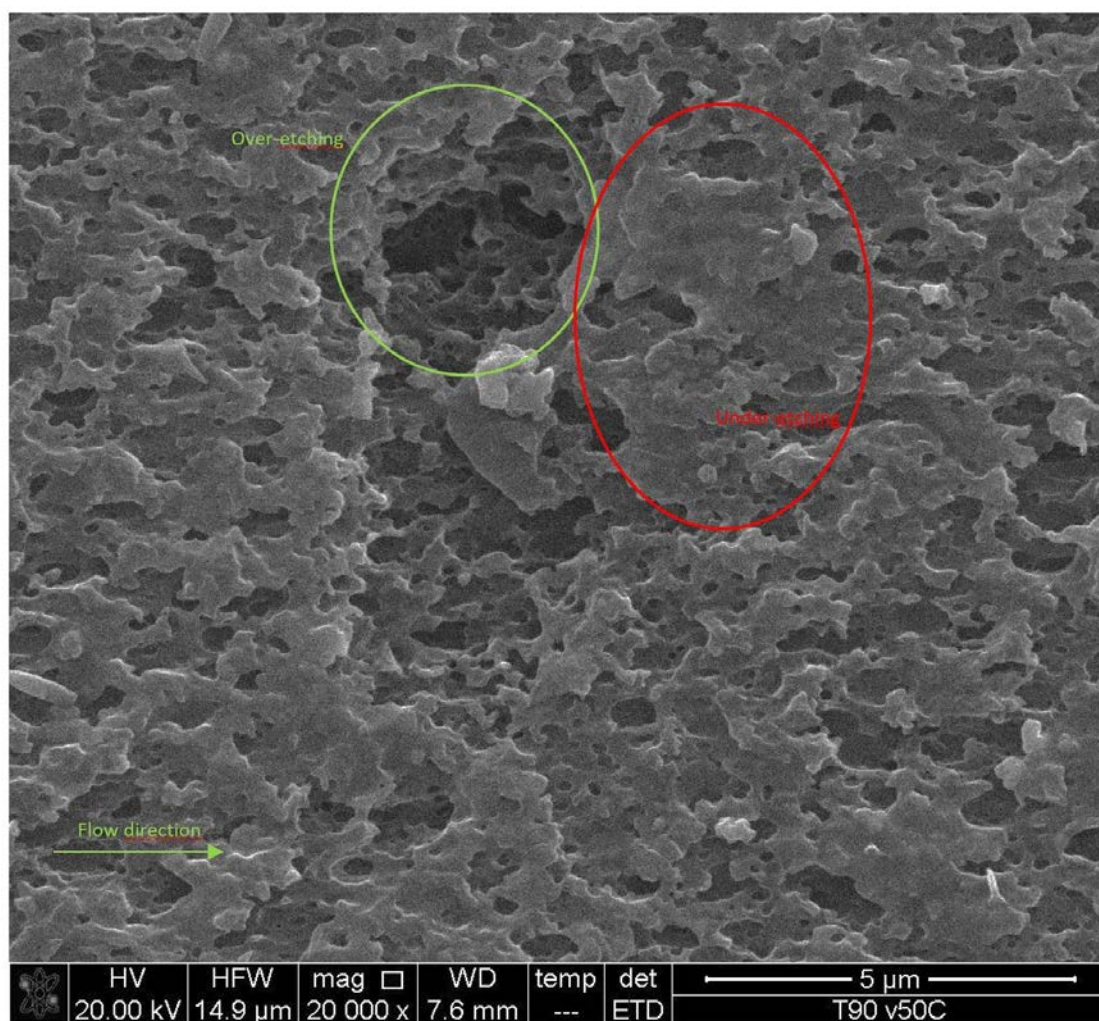
**Figura 25.3:** Esempio di under-etching. Le zone interessate da tale fenomeno sono indicate nelle ellissi verdi. Provino stampato in acciaio non rivestito,  $T_{mold}=75^{\circ}C$ ,  $v_{inj}=200mm/s$ . Ingrandimento 5000x.

Un altro difetto causato dal processo di mordenzatura, ma opposto a quello precedente, sono le zone dove invece la mordenzatura ha rimosso troppo materiale. Se una superficie priva di siti butadienici non permette un'ottima adesione, una superficie troppo corrosa non permette i sottosquadri che contribuiscono alla resistenza della cromatura, rendendo entrambi questi difetti non desiderabili. Un esempio dell'ultimo difetto citato è riportato in figura 27.3.



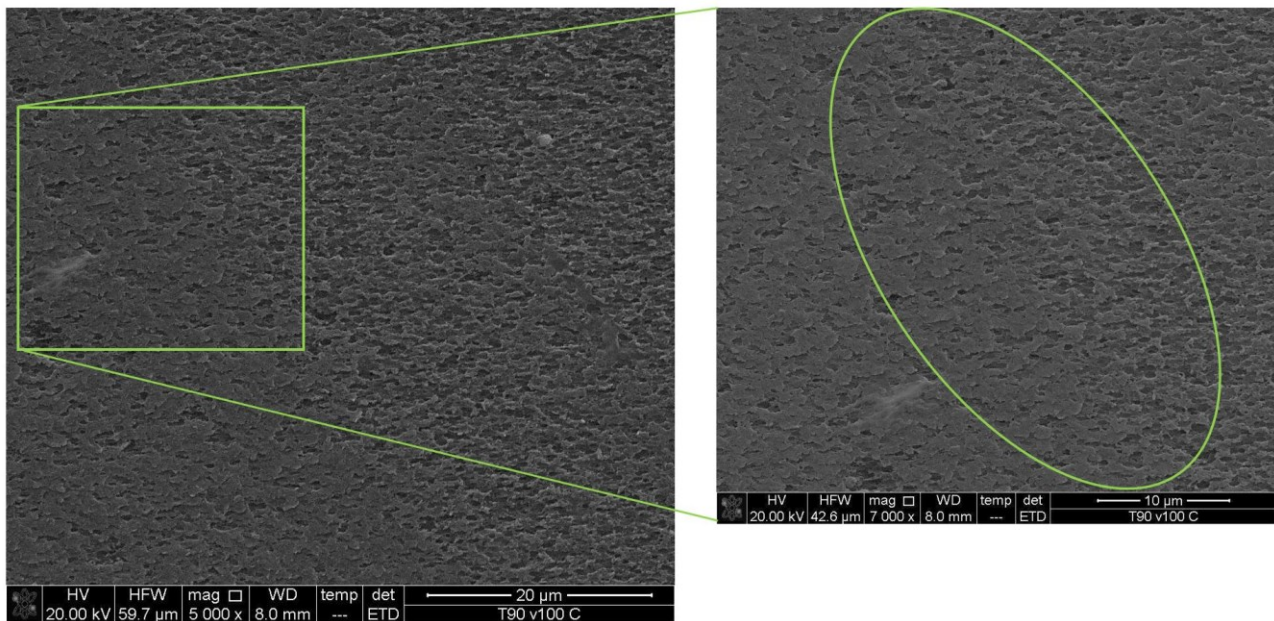
**Figura 26.3:** Esempio di over-etching. Le zone interessate da tale fenomeno sono indicate nelle ellissi verdi. Provino stampato in stampo rivestito,  $T_{mold}=60^{\circ}C$ ,  $vinj=50mm/s$ . Ingrandimento 5000x.

Under-etching ed over-etching possono manifestarsi sia a causa di una fase gommosa rispettivamente in eccesso o in difetto in superficie, sia a causa di tensioni residue elevate, le quali si ricorda essere uno dei punti delle superfici più soggetti alla mordenzatura. Quasi tutti i provini hanno manifestato zone di under-etching, seppur ridotte, mentre le aree di over-etching, intese come quelle in figura 27.3, si sono osservate principalmente nei provini provenienti da stampo rivestiti, probabilmente a causa della densità maggiore di siti butadienici in superficie. Sono comunque state osservate porzioni di superficie soggette ad entrambi i fenomeni, a distanza ravvicinata. Un esempio di tale osservazione è riportato in figura 28.3. Come detto, però, porzioni della superficie soggette a questi due difetti non sono stati osservati con consistenza. Nei riguardi dell'over-etching, infine, i difetti osservati in figura 27.3 e 28.3 sono causati dal processo di mordenzatura, e non dallo stampaggio in sé. Nel proseguo dell'elaborato, si esamineranno superfici di provini dove invece è di difficile determinazione capire se prima del processo di mordenzatura, ossia appena dopo lo stampaggio, le superfici fossero ricche di butadiene, o già impoverite da fenomeni di migrazione.



*Figura 27.3: Over-etching ed under-etching ravvicinati. Le zone interessate da un'eccessiva asportazione del butadiene sono indicate nell' ellisse verde, mentre le zone in under-etching in ellisse rossa. Provino stampato in stampo rivestito,  $T_{mold}=90^{\circ}C$ ,  $vinj=50mm$*

Un ulteriore difetto osservato è quello delle cosiddette “zone di transizione”: zone nettamente delimitate, soggette ad un impoverimento di siti butadienici, non compatibile con il processo di etching o quello di stampaggio, data appunto una netta delimitazione che non ha nulla a che vedere con le suddette lavorazioni. Un esempio di tale difetto è riportato in figura 29.3. Una possibile spiegazione di questo fenomeno è la facilità con cui i provini subiscono deformazioni plastiche in superficie: dovendo essere trasportati, i provini tendono a graffiarsi, e se i graffi sono di entità tali da causare deformazioni plastiche (dopo la mordenzatura), allora è possibile che vi siano delle nette separazioni tra zone ricche di siti butadienici (ossia zone che non hanno subito deformazioni), affiancate a zone dove i siti risultano essere quasi spazzati via, appunto da deformazioni causate dal trasporto. A riprova del fatto che tale fenomeno non è causato dallo stampaggio, la direzione di deformazione non ha nessuna interazione con quella del flusso del polimero in cavità. È lecito ipotizzare che tali difetti, a differenza dell'under-etching e dell'over-etching, siano presenti solo nei provini che non hanno subito la cromatura dopo la mordenzatura, e che dunque abbiano subito deformazioni plastiche solo dopo la rimozione del butadiene. Altri difetti meno degni di nota osservati sono la presenza di alcune impurità sulla superficie dei provini, causata dal semplice maneggiamento. Non sono stati infine notati difetti causati dal processo di gold coating per rendere conduttivi i provini.



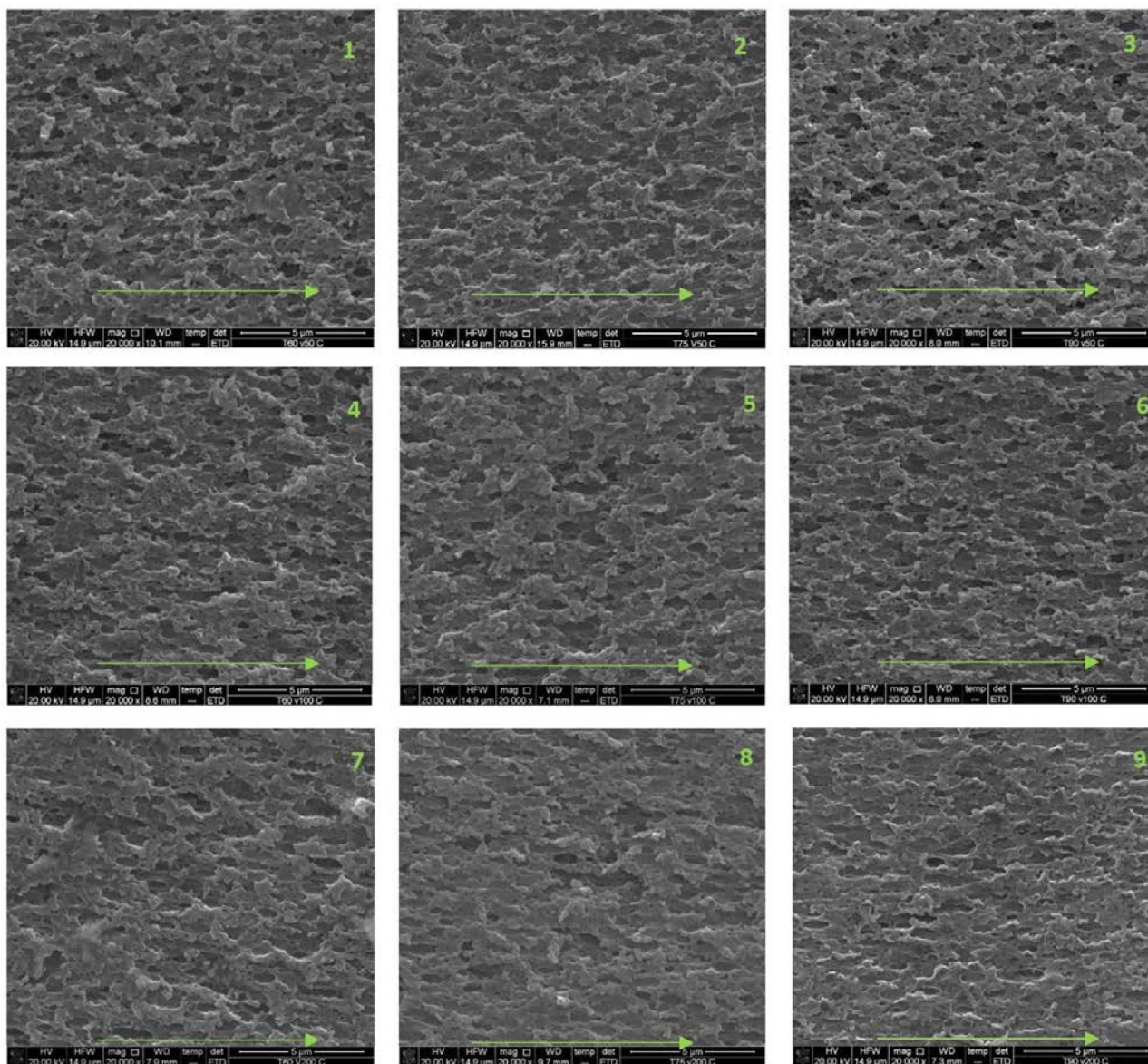
**Figura 28.3:** Zona di transizione, l'immagine a sinistra è stata ottenuta con un ingrandimento 5000x, mentre quella a destra è una porzione ingrandita, a 7000x. Provino stampato in stampo rivestito,  $T_{\text{mold}}=90^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{inj}}=100\text{mm/s}$ .

### 3.4.2 Misure dei siti butadienici-immagini acquisite

Per poter ottenere le misure dei vari parametri dei siti butadienici, si sono prima ottenute le immagini al SEM, nelle modalità illustrate al capitolo 2. Si sono ottenute immagini per ogni provino a diversi ingrandimenti: 5000x per una visione d'insieme della morfologia, 20000x per successive misure nei riguardi delle particelle grandi, e 60000x per misure delle particelle piccole. Di seguito si riporteranno dapprima le immagini con ingrandimento 20000x, successivamente quelle a 60000x, ed infine, per dare una visione qualitativa d'insieme della morfologia, quelle a 5000x. In figura 30.3 si possono osservare le superfici dei provini provenienti da stampo rivestito in DLC, con ingrandimento 20000x. L'ordine che verrà seguito nelle prossime immagini prevede che muovendosi con lo sguardo verso destra, si possono osservare provini stampati a temperature stampo maggiori (60, 75 e  $90^{\circ}\text{C}$ ), mentre dall'alto verso il basso, aumentano le velocità d'iniezione (50, 100, 200mm/s). Riferendosi alla figura 30.3 si può per prima cosa osservare come aumentando la temperatura dello stampo, la concentrazione dei siti butadienici in superficie tenda ad aumentare. Tale andamento è meno vistoso per l'ultimo dei provini, in basso a destra, e dunque stampato a  $T_{\text{mold}} = 90^{\circ}\text{C}$  e  $v_{\text{inj}} = 200\text{mm/s}$ : per tale superficie sembra che i siti siano presenti in misura minore. Nonostante ciò, il conteggio delle particelle dimostra come tale provino presenti un numero maggiore di quelli stampati a pari velocità d'iniezione, ma a minori temperature stampo. Si nota inoltre facilmente come all'aumentare della velocità d'iniezione la forma dei siti butadienici si allunghi vistosamente, tendendo sempre più ad un'ellisse schiacciata. Basandosi sulla figura 30.3 sono dunque stati individuati qualitativamente due effetti dei parametri di processo: una maggiore presenza dei siti butadienici a temperature stampo maggiori, ed una deformazione causata da velocità d'iniezione maggiori. Andamenti di questo tipo si possono osservare anche in figura 31.3, dove sono invece riportate le immagini acquisite con ingrandimento 20000x, dei provini provenienti da stampo non rivestito. Qualitativamente, non si notano differenze riguardanti la deformazione dei siti grandi, né al variare della temperatura stampo, né al variare dello stampo: basandosi su un'analisi

visuale, il parametro che più influenza l'allungamento risulta dunque essere la velocità d'iniezione. Si nota invece come in generale le immagini ottenute dai provini provenienti da stampo in acciaio, mostrino siti butadienici con bordi molto più definiti, e raramente intersecanti altri siti.

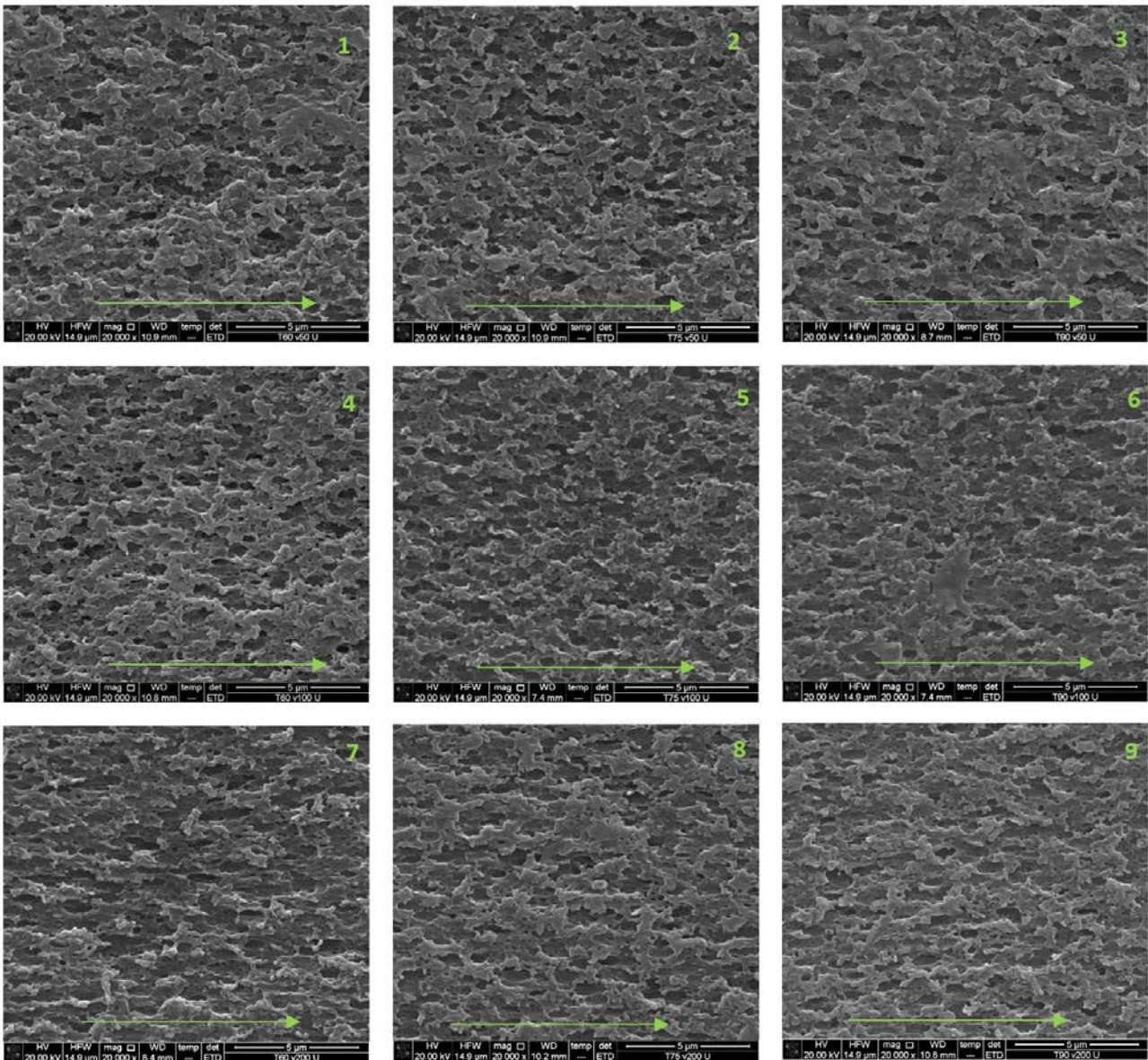
Ciò può essere un sintomo di una superficie che prima della mordenzatura risultava più



**Figura 29.3:** Immagini ottenute dai provini stampati in stampo rivestito in DLC, con ingrandimento pari a 20000x. Ogni numero rappresenta un determinato set di parametri di processo: 1)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 2)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 3)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 4)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 5)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 6)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 7)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ , 8)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ , 9)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ . La freccia verde nelle varie immagini vuole rappresentare la direzione di iniezione.

povera di particelle di butadiene, suggerendo la possibile influenza di fenomeni migratori, già discussi nell'analisi della letteratura. Tali confini tra siti attigui ben definiti, si vedono soprattutto in provini da stampo in acciaio, e a temperature stampo basse, suggerendo come potrebbe esserci un legame con la temperatura di contatto  $T_0$ . Nelle figure 32.3 e 33.3 sono invece riportate le immagini ottenute con ingrandimento 60000x, e dunque focalizzate per la misurazione dei parametri dei siti lasciati dalle particelle più piccole del polimero. Da tali figure si nota come tali siti di dimensione minore siano anche molto meno allungati rispetto ai corrispettivi siti grandi; ciò è causato da una maggiore tensione

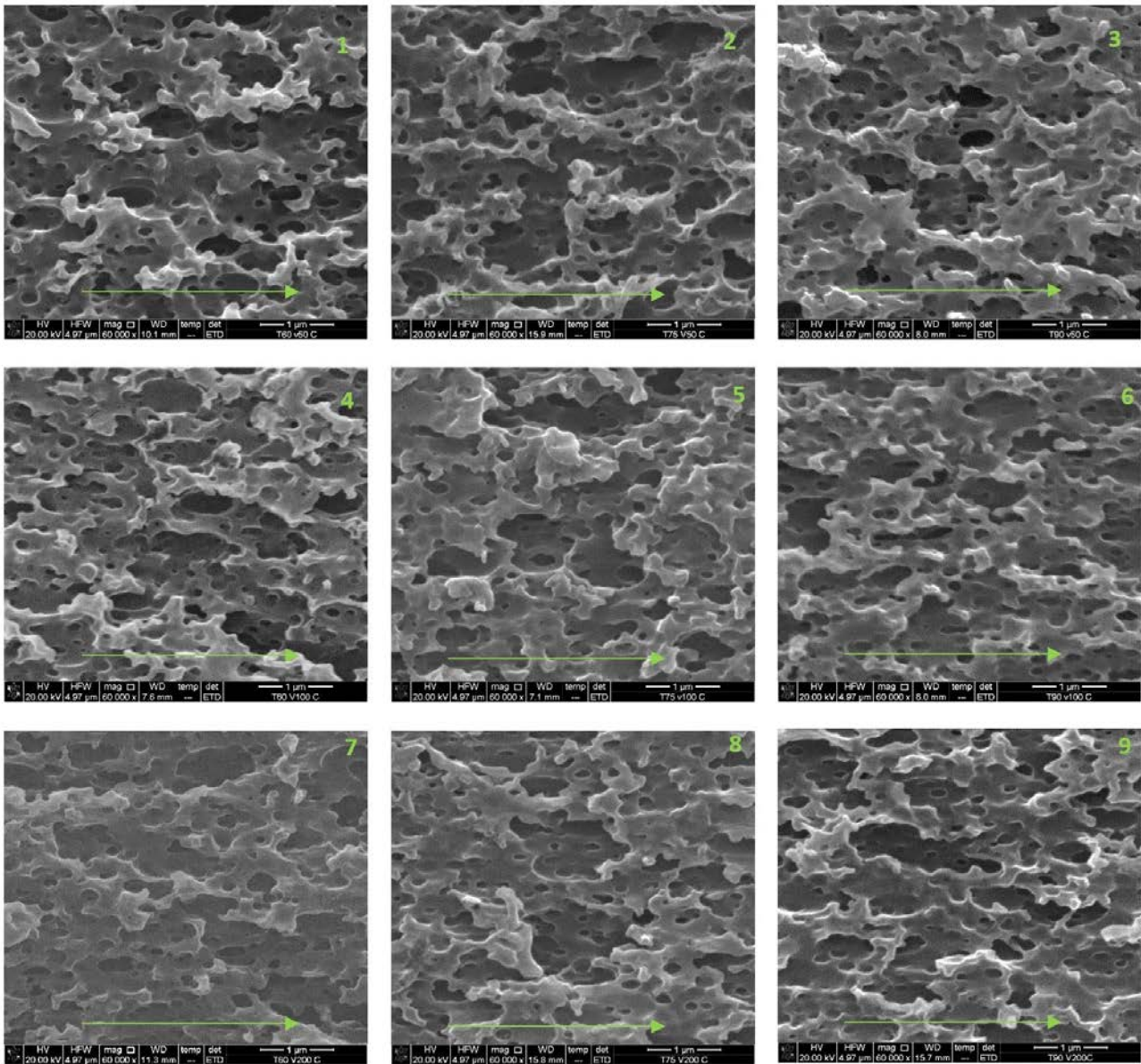
superficiale delle particelle di butadiene di dimensioni minori, e dunque una resistenza maggiore alla deformazione indotta dalle tensioni tangenziali durante il processo. Si nota inoltre, come per tali siti piccoli, sia anche più facile confondere zone dove la mordenzatura ha colpito anche la fase continua di SAN con potenziali siti.



**Figura 30.3:** Immagini ottenute dai provini stampati in stampo in acciaio, con ingrandimento pari a 20000x. Ogni numero rappresenta un determinato set di parametri di processo: 1)  $T_{\text{mold}} = 60^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 50\text{mm/s}$ , 2)  $T_{\text{mold}} = 75^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 50\text{mm/s}$ , 3)  $T_{\text{mold}} = 90^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 50\text{mm/s}$ , 4)  $T_{\text{mold}} = 60^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 100\text{mm/s}$ , 5)  $T_{\text{mold}} = 75^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 100\text{mm/s}$ , 6)  $T_{\text{mold}} = 90^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 100\text{mm/s}$ , 7)  $T_{\text{mold}} = 60^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 200\text{mm/s}$ , 8)  $T_{\text{mold}} = 75^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 200\text{mm/s}$ , 9)  $T_{\text{mold}} = 90^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{inj}} = 200\text{mm/s}$  La freccia verde nelle varie immagini vuole rappresentare la direzione di iniezione.

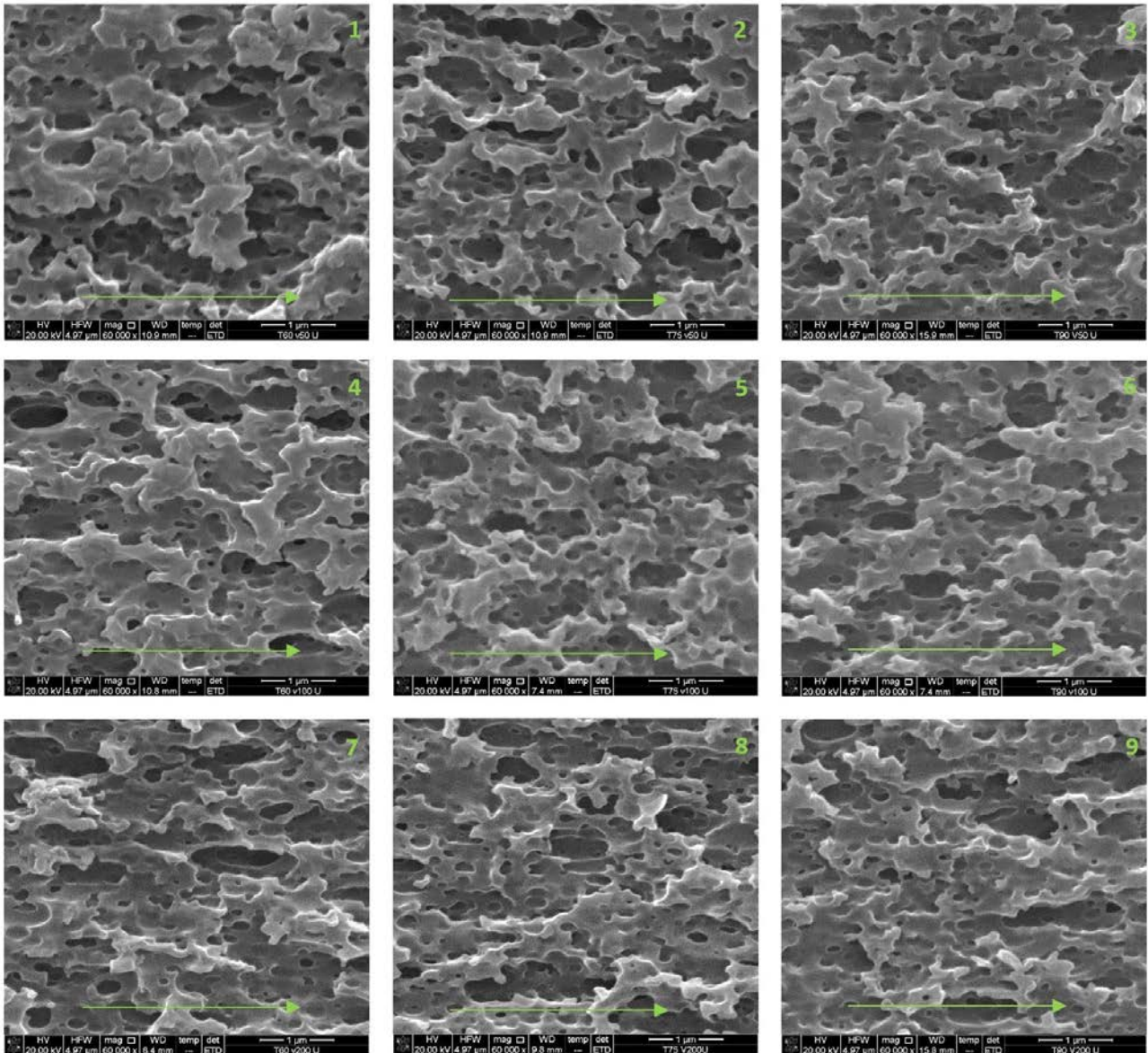
Nonostante i siti di dimensioni minori contribuiscano meno alla resistenza di una successiva cromatura, la stima di alcuni loro parametri, come per esempio la concentrazione di siti per unità di area permette informazioni importanti nei riguardi di potenziali fenomeni migratori, che si ricorda, dovrebbero comunque interessare in misura minore le particelle, tanto più piccole esse risultano essere. Infine, bisogna anche

sottolineare come, dalle immagini, non ci sia evidenza di fenomeni di aggregazione della fase dispersa.



**Figura 31.3:** Immagini ottenute dai provini stampati in stampo rivestito in DLC, con ingrandimento pari a 60000x. Ogni numero rappresenta un determinato set di parametri di processo: 1)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 2)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 3)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 4)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 5)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 6)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 7)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ , 8)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ , 9)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ . La freccia verde nelle varie immagini vuole rappresentare la direzione di iniezione.





**Figura 32.3:** Immagini ottenute dai provini stampati in stampo in acciaio, con ingrandimento pari a 60000x. Ogni numero rappresenta un determinato set di parametri di processo: 1)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 2)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 3)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 50mm/s$ , 4)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 5)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 6)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 100mm/s$ , 7)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ , 8)  $T_{mold} = 75^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ , 9)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$   $v_{inj} = 200mm/s$ . La freccia verde nelle varie immagini vuole rappresentare la direzione di iniezione.

### 3.4.3 Misura delle particelle-Analisi statistica delle grandezze misurate

Dopo l'acquisizione delle immagini, i siti di butadiene sono stati misurati secondo le modalità descritte al capitolo 2. L'output di tali misurazioni è la distribuzione dei vari parametri, misurati direttamente ed indirettamente, che si ricordano essere:

- Parametri direttamente misurati:
  - Assi maggiore e minore dei siti grandi e piccoli
  - Concentrazione superficiale dei siti grandi e piccoli
- Parametri misurati indirettamente:
  - Eccentricità dei siti grandi e dei siti piccoli

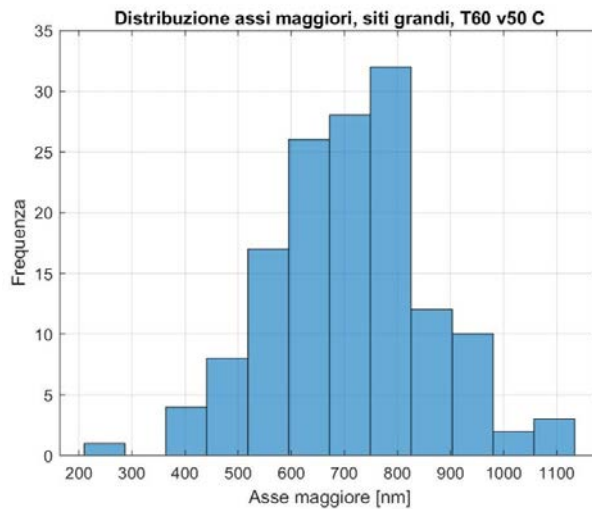
Per l'assegnazione delle incertezze, si tratteranno gli output delle misurazioni mediante analisi statistica: ogni misurazione, infatti, permette l'ottenimento di una distribuzione dei valori misurati per il parametro in esame. Ciò non è applicabile nel caso del numero di siti contati: in tale circostanza si assegnerà un'incertezza basata solamente sul fatto che le misurazioni riguardanti il numero di siti viene effettuato più volte, anche sulla stessa immagine. La differenza in numero tra le varie misurazioni determinerà l'incertezza per tale parametro. Per quanto riguarda l'analisi statistica e i risultati ottenuti dal cosiddetto "goodness-of-fit" test, essi sono riportati in completezza in nelle tabelle. In questo capitolo si riportano due esempi, uno per una distribuzione che ha passato positivamente il test sopracitato, essendo ben descritta da una distribuzione di probabilità gaussiana, e il secondo per una distribuzione di valori che ben si approssima ad una distribuzione lognormale. Per quanto riguarda il primo esempio, esso è la distribuzione dei valori misurati degli assi maggiori dei siti grandi, provenienti da un provino stampato da stampo rivestito, a  $T_{mold}= 60^{\circ}C$  e  $v_{inj}=50mm/s$ . La distribuzione ottenuta dalle misurazioni è riportata in figura 34.3. Per l'assegnazione del numero di classi in cui dividere i dati, si è scelto un comune approccio tale per cui:

$$n_{classi} \cong \sqrt{n_{dati}} \quad (32)$$

Con  $n_{classi}$  pari al numero di classi in cui dividere il campione, e  $n_{dati}$  il numero totale di misurazioni ottenute per il parametro in esame. Dalla figura 34.3 si può notare come la distribuzione dei dati segua un certo andamento statistico, con un picco e due code relativamente simmetriche rispetto al picco. Per ogni distribuzione degli assi si è eseguito un goodness of fit test per 3 distribuzioni che spesso descrivono bene parametri dimensionali di fasi secondarie nel polymer processing, ossia la distribuzione normale (sebbene concettualmente errata dato che prevede valori anche minori di 0), la distribuzione lognormale, dove il logaritmo della variabile studiata segue un andamento normale, e la distribuzione di Weibull. Dal goodness of fit testi si ottengono principalmente 3 outputs:

- Un grafico di probabilità, dove sull'asse delle ascisse sono posizionati i valori delle variabili analizzate, e sull'asse delle ordinate è indicata la percentuale dei valori nel campione che sono minori o uguali al

valore sulle ascisse. Oltre a tale distribuzione (indicata con dei puntini blu), il grafico riporta anche il percentile atteso, sulla base di una stima verosimile dei parametri, identificato come una retta rossa. A sinistra

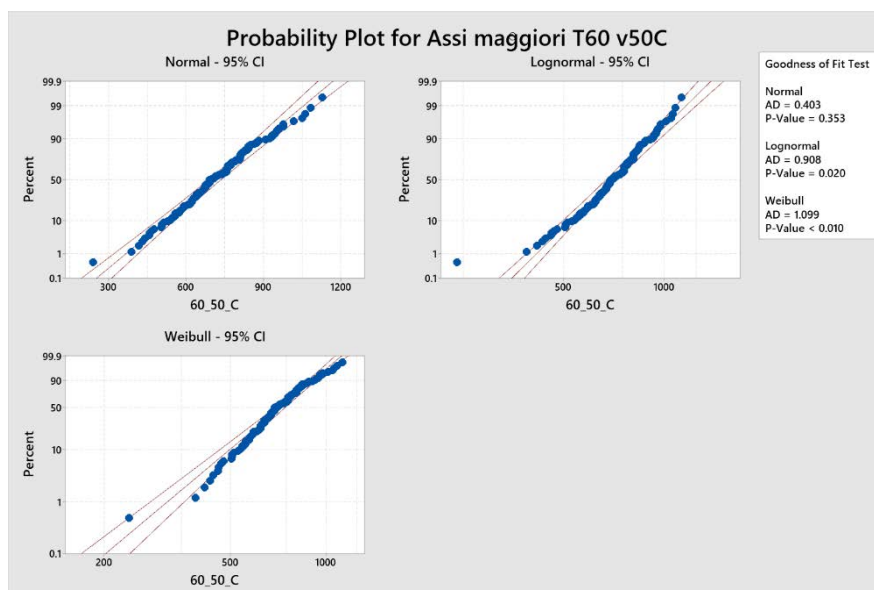


**Figura 33.3:** Distribuzione delle misurazioni degli assi maggiori, ottenute per un provino stampato in stampo rivestito, a  $T_{mold} = 60^{\circ}C$  e  $vinj = 50mm/s$ .

e destra di tale retta, vi sono gli intervalli di confidenza (in questo studio fissati al 95%), rispettivamente inferiore e superiore.

Se il campione segue bene una distribuzione, allora si disporrà seguendo la retta dei valori attesi. Tanto più vi è aderenza, tanto più il campione segue la distribuzione studiata. Un esempio di tale output è riportato in figura 35.3.

- **AD value:** Conosciuto anche come Anderson-Darling goodness-of-fit statistic, è un parametro che stima la distanza tra i valori attesi e i valori misurati, pesando tale distanza maggiormente sulle code della distribuzione. Tale valore serve a calcolare il p-value. Valori minori di AD indicano una maggiore aderenza dei dati alla distribuzione.



**Figura 34.3:** Goodness of fit test per la distribuzione degli assi maggiori, da provini stampati in stampo rivestito,  $T_{mold} = 60^{\circ}C$ ,  $vinj = 50mm/s$ .

- p-value: probabilità che misura l'evidenza contro l'ipotesi nulla. Nel caso del goodness-of-fit test, l'ipotesi nulla è che i dati seguano la distribuzione testata. Perciò, valori minori del p-value indicano un'evidenza maggiore che i dati non seguano la distribuzione esaminata. Vi è un limite inferiore, a seconda della distribuzione studiata. Per distribuzioni normali e lognormali, tale valore è di norma pari a 0.005. Se il p-value è minore di tale valore, l'ipotesi nulla è confutata, per cui i dati non seguono la distribuzione. Se invece il p-value è maggiore di tale valore, non vi è motivo di confutare l'ipotesi nulla (che comunque non significa l'adesione dei dati al modello di distribuzione).

Per capire se i dati aderiscono al modello di distribuzione, esiste un valore, denominato significance level, indicato spesso con  $\alpha$ , e di norma pari a 0.05; tale valore indica una percentuale di rischio del 5% di concludere che i dati non seguono la distribuzione. Si hanno di norma due situazioni: il p-value può essere minore o uguale di  $\alpha$ ; in tal caso i dati non seguono la distribuzione. Altrimenti il p-value può essere maggiore di  $\alpha$ . In quest'ultimo caso si può ammettere che i dati seguano la distribuzione analizzata. Prendendo ad esempio i dati analizzati in figura 35.3, il goodness-of-fit test riguardante la distribuzione normale riporta un valore di  $AD = 0.403$  (il più basso tra le 3 distribuzioni), un  $p\text{-value} = 0.353$  (il più elevato tra le 3 distribuzioni). Essendo inoltre il p-value nei riguardi della distribuzione normale maggiore di  $\alpha$ , gli assi maggiori dei provini stampati in stampo rivestito, con  $T_{mold} = 60^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 50mm/s$ , seguono una distribuzione gaussiana. Tale risultato permette di lavorare con la distribuzione gaussiana, con media e scarto determinati. La distribuzione ottenuta per la combinazione di parametri di processo in esame è riportata in figura 36.3.

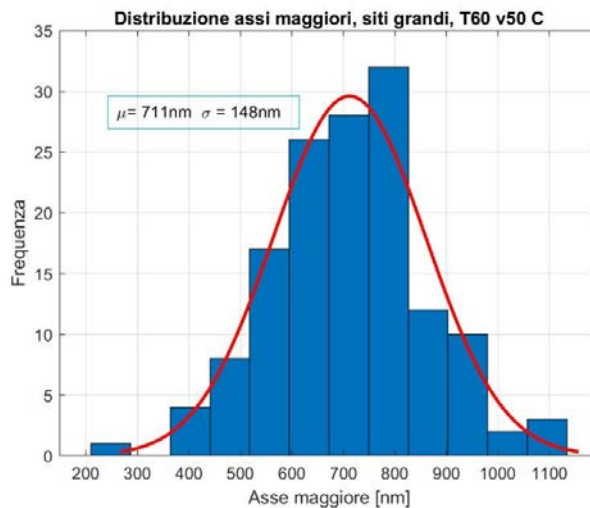
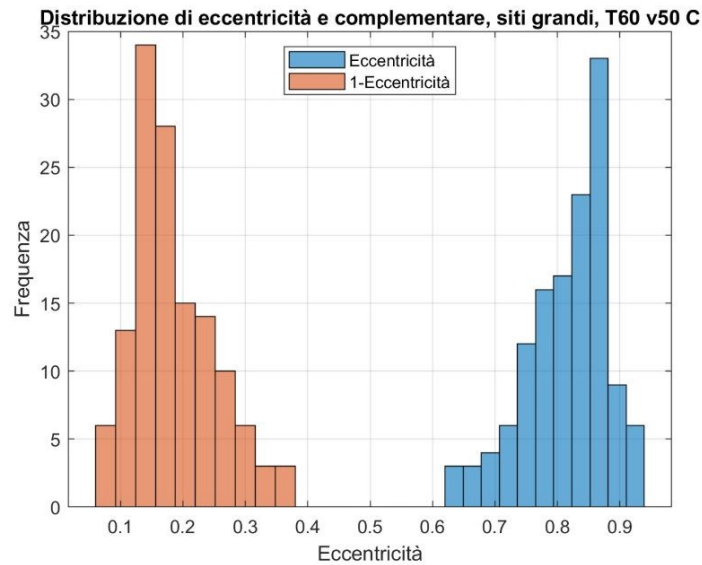


Figura 35.3: Fitting normale del campione analizzato. Nel grafico sono riportati anche media  $\mu$  e scarto  $\sigma$ .

Da media e scarto si ottengono gli intervalli di confidenza (in questo elaborato si riporteranno al 95% (complementare al significance level  $\alpha$ ). Tali intervalli di confidenza verranno dunque trattati come l'incertezza nelle misurazioni, seguendo la seguente:

$$\text{intervallo di confidenza al 95\%} = \mu \pm 2\sigma \quad (33)$$

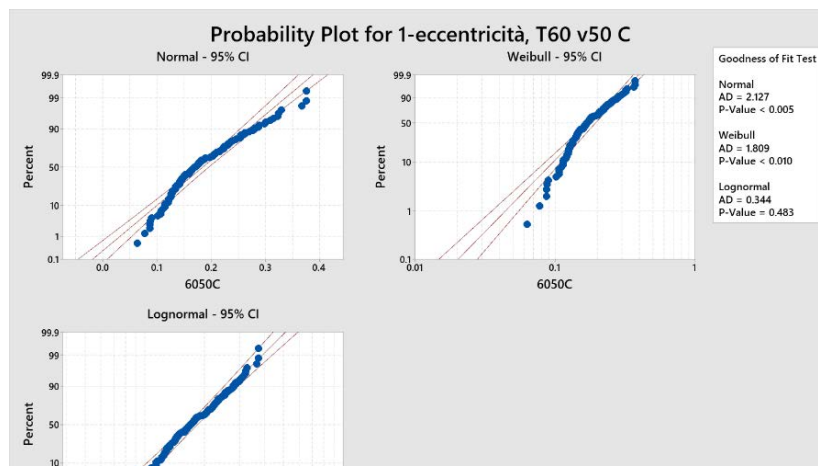
La precedente formula vale per distribuzioni normali: tali distribuzioni saranno caratterizzate da valori simmetrici di intervalli di confidenza rispetto alla media. Si riporta dunque un ulteriore esempio di analisi statistica, rivolto ad un altro parametro di interesse: l'eccentricità dei siti butadienici. Si anticipa che tutte le distribuzioni di eccentricità tendono a seguire un andamento con un picco notevolmente asimmetrico (verso valori elevati di eccentricità, ossia maggiori di 0.5). Per tale motivo, nei riguardi di tale



**Figura 36.3:** Distribuzione di eccentricità e complementare dell'eccentricità.

parametro si è provveduto a studiarne il complementare, per poter permettere una migliore adesione con distribuzioni facilmente trattabili, come ad esempio la lognormale. Un esempio di tale complementarità è rappresentato in figura 37.3.

Si è dunque eseguito il goodness-of-fit per la distribuzione complementare all'eccentricità misurata. Sempre nei riguardi di provini stampati a condizioni uguali a quelle dell'esempio precedente, i risultati del goodness-of-fit test sono riportati in figura 38.3. Dal grafico in figura si ottengono i valori di AD e p-value per la distribuzione lognormale: ancora, essendo l'AD value elevato, e il p-value maggiore di  $\alpha$ , oltre all'osservazione qualitativa che i dati seguono con una certa aderenza la retta delle probabilità lognormale, si può approssimare il campione con una distribuzione lognormale. Anche tale



**Figura 37.3:** Goodness-of-fit per il complementare dell'eccentricità di provini stampati in stampo rivestito, a  $T_{mold} = 60^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 50mm/s$ .

distribuzione è caratterizzata solo da una media e uno scarto. Il vantaggio di tale distribuzione è che è inferiormente limitata: non permette infatti valori minori di 0. Inoltre, per definizione di assi maggiori e minori, non potrà nemmeno avere valori maggiori di 1. Per quanto concerne gli intervalli di confidenza delle grandezze che seguono distribuzioni lognormali, ricordando che il logaritmo di tali grandezze segue una distribuzione gaussiana, si ottiene, per una grandezza denominata X, l'intervallo di confidenza al 95%:

$$\frac{e^\mu}{(e^\sigma)^2} \leq X \leq e^\mu \times (e^\sigma)^2 \text{ intervallo di confidenza al 95\%} \quad (34)$$

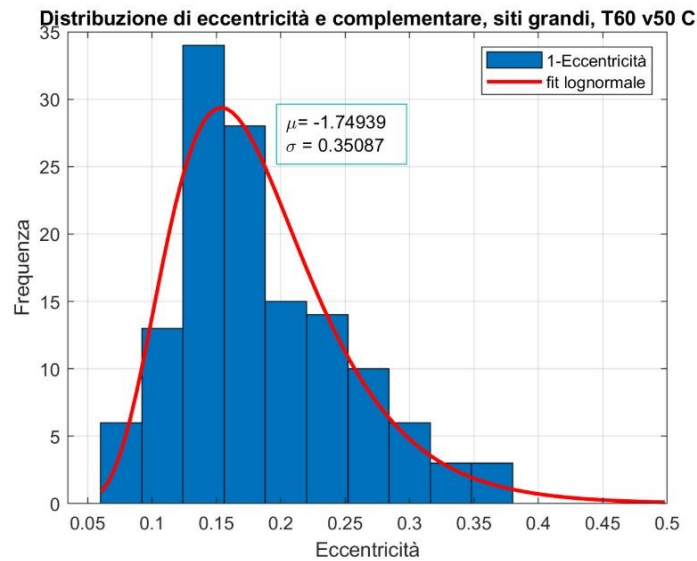
Nei riguardi della distribuzione analizzata, il fit lognormale è riportato in figura 39.3. Utilizzando i valori di media e scarto si ottiene il seguente intervallo di confidenza al 95% per tale grandezza:

$$0.0862 \leq 1 - \text{eccentricità} \leq 0.3508 \quad (35)$$

Passando dunque alla grandezza eccentricità si ottiene l'intervallo di confidenza:

$$0.6492 \leq \text{eccentricità} \leq 0.9138 \quad (36)$$

Come già fatto notare, tale intervallo non è simmetrico rispetto al valore medio della distribuzione, che in questo caso è dato da un'eccentricità pari a 0.8261. Questo fatto evidenzia come per le distribuzioni di eccentricità lo scarto assume un valore importante: permette infatti di capire quanto la distribuzione di eccentricità sarà stretta attorno ad un valore medio spostato verso il limite superiore dell'intervallo.



**Figura 38.3:** Fit lognormale del complementare dell'eccentricità dei siti grandi, in provini stampati in stampo rivestito, a  $T_{mold} = 60^\circ\text{C}$ ,  $v_{inj} = 50\text{mm/s}$ . La media  $\mu$  e lo scarto  $\sigma$  sono rispettivamente il logaritmo del valore medio della distribuzione e il logaritmo dello scarto.

Infine, per le distribuzioni che non riescono a soddisfare il goodness-of-fit-test, o per cui il valore del p-value risulta minore di  $\alpha$ , gli intervalli di confidenza saranno dati dalla deviazione standard della distribuzione, moltiplicata per 2.5 volte, in maniera cautelare. Di seguito si riportano le tabelle (3.3, 4.3, 5.3, 6.3) contenenti i risultati riassuntivi delle analisi statistiche riguardanti le distribuzioni degli assi maggiori e minori dei siti butadienici grandi (AD value, p-value ed eventuale distribuzione scelta come fitting).

$T_{\text{mold}}$	$V_{\text{inj}}$	Coating	AD value	p-value	Distribuzione	$\mu[\text{nm}]$	$\sigma[\text{nm}]$
60	50	Coated	0.403	0.353	Normale	712	296
60	100	Coated	0.371	0.419	Normale	796	250
60	200	Coated	0.292	0.602	Normale	883	382
75	50	Coated	0.328	0.515	Normale	675	256
75	100	Coated	0.540	0.163	Normale	825	346
75	200	Coated	0.581	0.128	Normale	866	336
90	50	Coated	0.196	0.889	Normale	747	330
90	100	Coated	0.624	0.102	Normale	808	302
90	200	Coated	0.614	0.108	Normale	876	364

**Tabella 3.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "asse maggiore" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene grandi, da provini provenienti da stampo rivestito in DLC.

$T_{\text{mold}}$	$V_{\text{inj}}$	Coating	AD value	p-value	Distribuzione	$\mu[\text{nm}]$	$\sigma[\text{nm}]$
60	50	Coated	0.741	0.053	Lognormale	404	220
60	100	Coated	0.444	0.282	Lognormale	386	142
60	200	Coated	0.262	0.699	Lognormale	384	154
75	50	Coated	0.374	0.413	Normale	406	140
75	100	Coated	0.354	0.458	Normale	367	150
75	200	Coated	0.966	0.14	Normale	361	112
90	50	Coated	0.373	0.414	Lognormale	396	150
90	100	Coated	0.630	0.098	Normale	359	122
90	200	Coated	0.613	0.109	Normale	344	126

**Tabella 4.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "asse minore" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene grandi, da provini provenienti da stampo rivestito in DLC.

$T_{\text{mold}}$	$V_{\text{inj}}$	Coating	AD value	p-value	Distribuzione	$\mu[\text{nm}]$	$\sigma[\text{nm}]$
60	50	Uncoated	0.470	0.243	Normale	707	262
60	100	Uncoated	0.511	0.193	Normale	725	284
60	200	Uncoated	0.232	0.796	Normale	893	350
75	50	Uncoated	0.424	0.314	Normale	767	294
75	100	Uncoated	0.845	0.059	Normale	780	264
75	200	Uncoated	0.324	0.521	Normale	936	316
90	50	Uncoated	0.490	0.216	Lognormale	754	390
90	100	Uncoated	0.589	0.121	Normale	780	282
90	200	Uncoated	0.440	0.286	Normale	881	322

**Tabella 5.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "asse maggiore" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene grandi, da provini provenienti da stampo non rivestito.

$T_{\text{mold}}$	$V_{\text{inj}}$	Coating	AD value	p-value	Distribuzione	$\mu[\text{nm}]$	$\sigma[\text{nm}]$
60	50	Uncoated	0.646	0.090	Normale	397	140
60	100	Uncoated	0.614	0.108	Normale	345	146
60	200	Uncoated	0.717	0.060	Normale	345	122
75	50	Uncoated	0.386	0.386	Normale	417	134
75	100	Uncoated	0.606	0.113	Normale	361	126
75	200	Uncoated	0.373	0.413	Normale	360	138
90	50	Uncoated	0.342	0.486	Lognormale	433	154
90	100	Uncoated	0.669	0.078	Normale	371	132
90	200	Uncoated	0.412	0.334	Normale	361	154

**Tabella 6.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "asse maggiore" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene grandi, da provini provenienti da stampo non rivestito.



Per quanto concerne le analisi statistiche degli assi maggiori e minori dei siti ellissoidali di dimensioni maggiori, si può notare come in generale, gli assi maggiori seguano distribuzioni normali, a parte un solo caso. Tra le distribuzioni degli assi minori, invece, cinque non seguono andamenti normali, bensì lognormali, e un campione ( $T_{mold} = 75^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 200mm/s$ ) non è descritto da nessuna delle distribuzioni testate. Va inoltre notato come, tra i 5 campioni degli assi minori che non seguono andamenti normali, 4 provengono da stampi rivestiti in DLC. Ciò può essere causato da maggiore difficoltà nel misurare correttamente i provini da stampo rivestito, data la maggiore concentrazione di siti in superficie, oltre alla maggiore difficoltà nel misurare dimensioni più piccole, come quelle degli assi minori. Di seguito si riportano i grafici contenenti la variazione dei parametri analizzati, al variare della velocità d'iniezione, e della temperatura stampo, per provini da stampo rivestito e da stampo convenzionale. Per ogni valore si riporterà il valore medio della distribuzione interessata, con banda d'errore l'intervallo di confidenza già discusso. In figura 40.3 si riportano i risultati inerenti alle distribuzioni degli assi maggiori dei siti butadienici lasciati dalle particelle grandi.

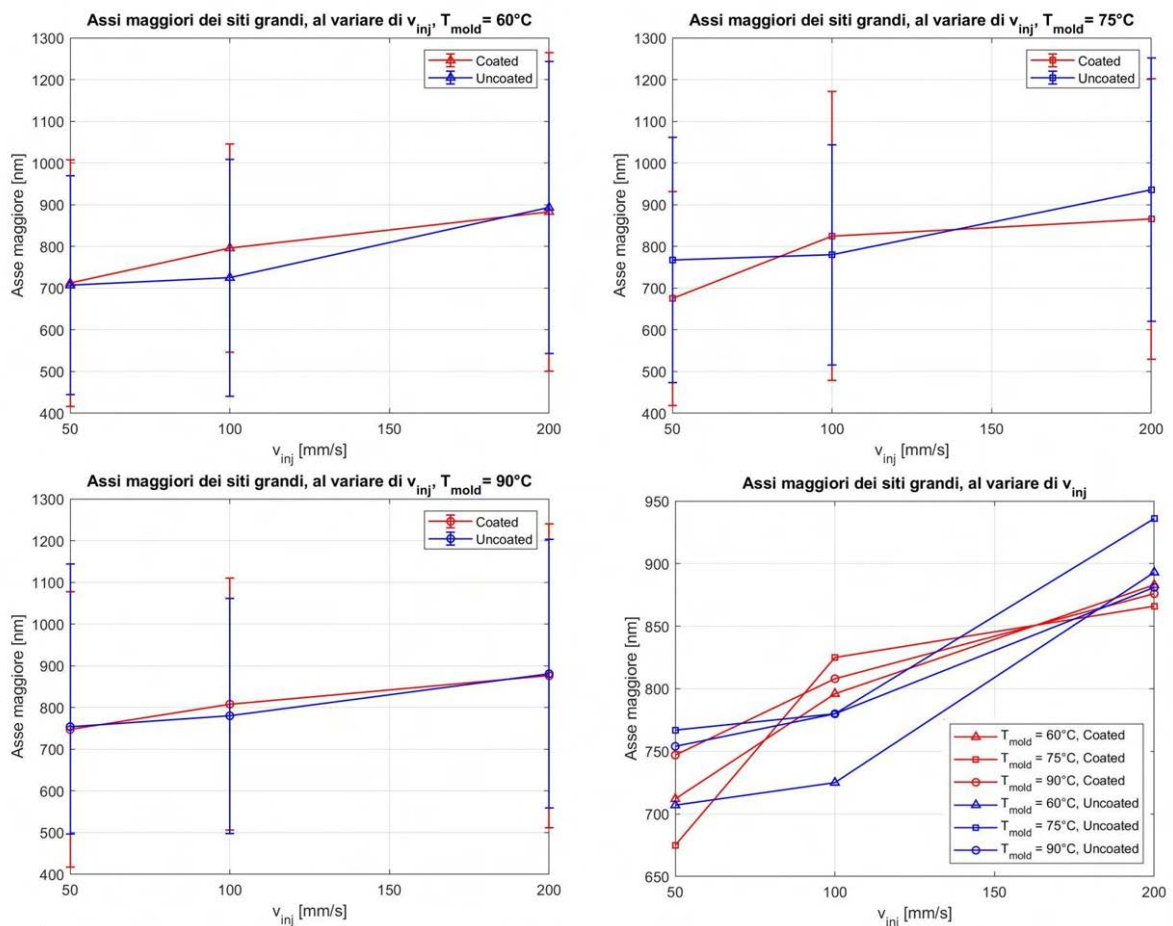
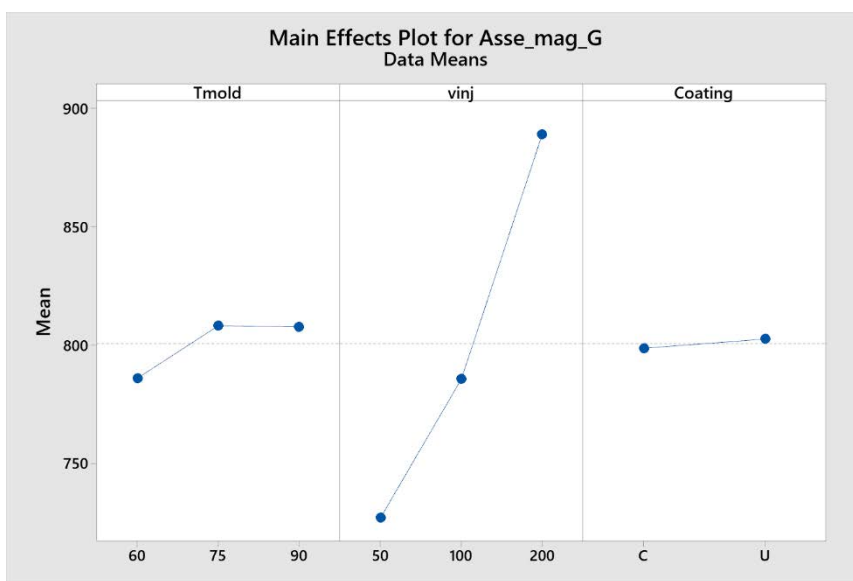


Figura 39.3: Andamento degli assi maggiori dei siti butadienici grandi, al variare dei parametri di processo.

Dai grafici in figura, riferendosi ai valori medi, si nota subito come velocità d'iniezione maggiori causino un aumento degli assi maggiori: le particelle, soggette a velocità d'iniezione maggiori, e dunque a shear stress maggiore, si allungano. Inoltre, a parete, a causa dello scambio termico con lo stampo, alla fase gommosa superficiale viene dato poco tempo per rilassare le tensioni accumulate dal processo, risultando dunque allungata

in direzione del flusso. Dai grafici in figura 40.3 però non si notano influenze particolari della temperatura stampo nei riguardi della deformazione delle particelle, e dunque dei siti, lungo la direzione del flusso. Si possono inoltre notare gli intervalli di confidenza molto larghi. Oltre alla misurazione manuale (in questo caso, date le dimensioni da misurare non influisce come per le particelle piccole), bisogna anche evidenziare come i siti misurati siano superficiali, nel senso che sono parti costituenti la morfologia post-mordenzatura, ma al contempo sono frutto di particelle che erano sospese nel polimero, a distanze diverse dalla superficie: sotto questa luce, le dimensioni delle particelle sono anche interpretabili come distanza dalla superficie. In figura 41.3 si riporta dunque il *main effects plot* dell'analisi della varianza nei riguardi degli assi maggiori, utilizzando come fattori i tre già discussi velocità d'iniezione, temperatura stampo e la superficie dello stampo.



**Figura 40.3:** Main effects plot per gli assi maggiori dei siti grandi. Unità di misura dell'asse delle temperature: [°C], unità di misura dell'asse delle velocità: [mm/s], e unità dell'asse delle medie: [nm]

Dal *main effects plot* si può osservare come solo la velocità d'iniezione influenzi in maniera significativa l'allungamento dell'asse maggiore dei siti grandi. La presenza di uno strato isolante fornito dal coating DLC non influisce su tale parametro, mentre per quanto riguarda la temperatura stampo, con un'analisi della varianza, combinata al diagramma di Pareto, si determina essere un parametro non rilevante (p-value pari a 0.205). Basandosi sull'analisi della letteratura, e sulle proprietà dei coatings, tale parametro avrebbe dovuto avere maggior rilevanza, poiché responsabile del tempo di rilassamento. Una possibile spiegazione è data dal fatto che temperature stampo maggiori possono aumentare il tempo in cui le particelle di butadiene subiscono allungamento, oltre che aumentarne il tempo di rilassamento dalle deformazioni. Mediante un'analisi della varianza, con diagramma di Pareto (riportato in figura 42.3) si può osservare ancora come l'effetto che più ha influenza nei riguardi dell'asse maggiore dei siti grandi sia la velocità

d'iniezione. Un altro effetto statisticamente risulta essere l'effetto del secondo ordine, ossia combinato di velocità d'iniezione e della presenza o assenza del coating DLC.

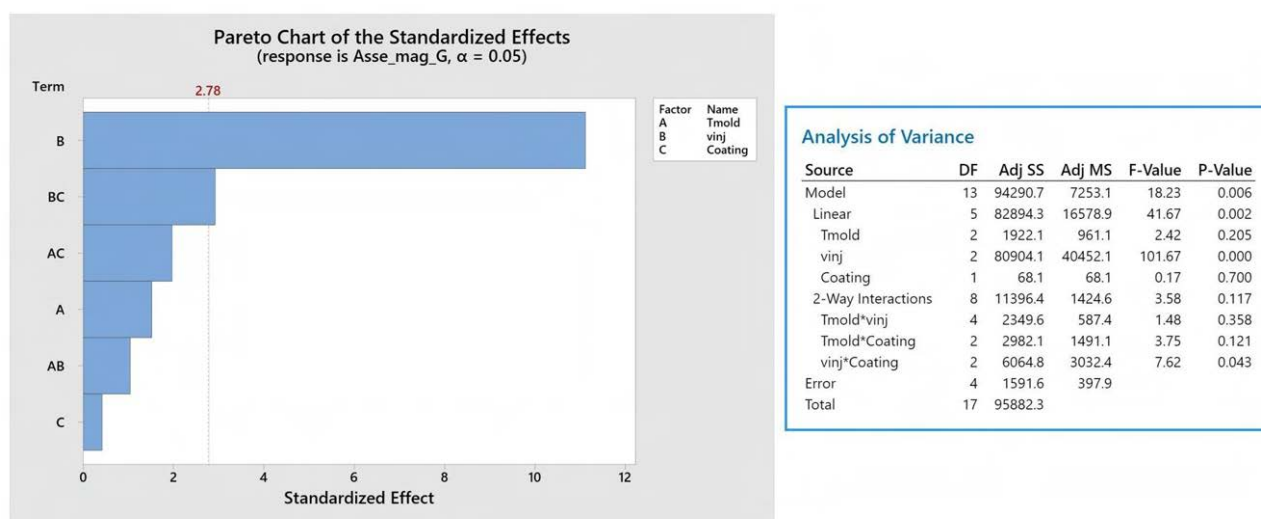


Figura 41.3: Diagramma di Pareto ed analisi della varianza degli assi maggiori dei siti grandi.

Tale effetto del secondo ordine può suggerire la modifica del campo di velocità in presenza di un coating DLC. La maggiore temperatura di contatto offerta dai rivestimenti, infatti, permette una minore viscosità del fuso, causando dunque shear stress minori. Come si può però apprezzare dalla figura 40.3, a parità di velocità d'iniezione, le distribuzioni di assi maggiori dei siti nei provini da stampo non rivestito, sono pressoché identiche a quelle dei provini da stampo rivestito. Per quanto riguarda invece gli assi minori dei siti grandi, si riportano in figura 43.3 gli andamenti di tale parametro al variare dei parametri di processo. Gli assi minori diminuiscono (sempre in riferimento al valore medio) all'aumentare della velocità d'iniezione, ma a differenza degli assi maggiori, tendono a stabilizzarsi ad alte velocità d'iniezione: ciò implica che la deformazione delle particelle non è lineare: se l'asse maggiore continua ad aumentare aumentando la velocità d'iniezione, l'asse minore si contrae in misura minore, portando la fase dispersa a distaccarsi in una certa misura dalla forma ellittica. Tale fenomeno è tipico dei blend polimerici, ed è il primo sintomo di break-up della fase dispersa: è possibile che aumentando ancor più la velocità d'iniezione la fase dispersa possa disgregarsi in particelle più piccole, date le elevate tensioni tangenziali. Si può notare inoltre come anche le distribuzioni degli assi minori a parità di velocità d'iniezione siano paragonabili tra loro, indipendentemente dallo stampo di provenienza dei provini. Per capire quali siano i parametri di processo più significativi nei riguardi dell'asse minore, si riporta in figura 44.3 il *main effects plot* riguardante il suddetto parametro geometrico. Se per gli assi maggiori vi era una netta influenza della velocità d'iniezione, per gli assi minori si nota come, a velocità elevate, l'effetto della velocità d'iniezione diminuisca. Si nota inoltre come, ancora, la temperatura stampo e la presenza di un coating non influiscano significativamente sul valore medio degli assi maggiori. Andando dunque ad analizzare il diagramma di Pareto per tale parametro (in figura 45.3), si può osservare come ancora il parametro statisticamente più rilevante risulta essere la velocità d'iniezione, seguito da due effetti combinati: il primo più importante tra i due è l'effetto combinato della temperatura stampo e della presenza del coating, mentre il secondo è ancora la combinazione di velocità d'iniezione e presenza del coating. Se del secondo si è già discusso, riguardo il primo può esserci un legame con l'effetto isolante del coating DLC:

il fatto che la presenza del rivestimento sia combinata alla temperatura stampo può far pensare ad un legame della deformazione dell'asse minore con la temperatura di contatto

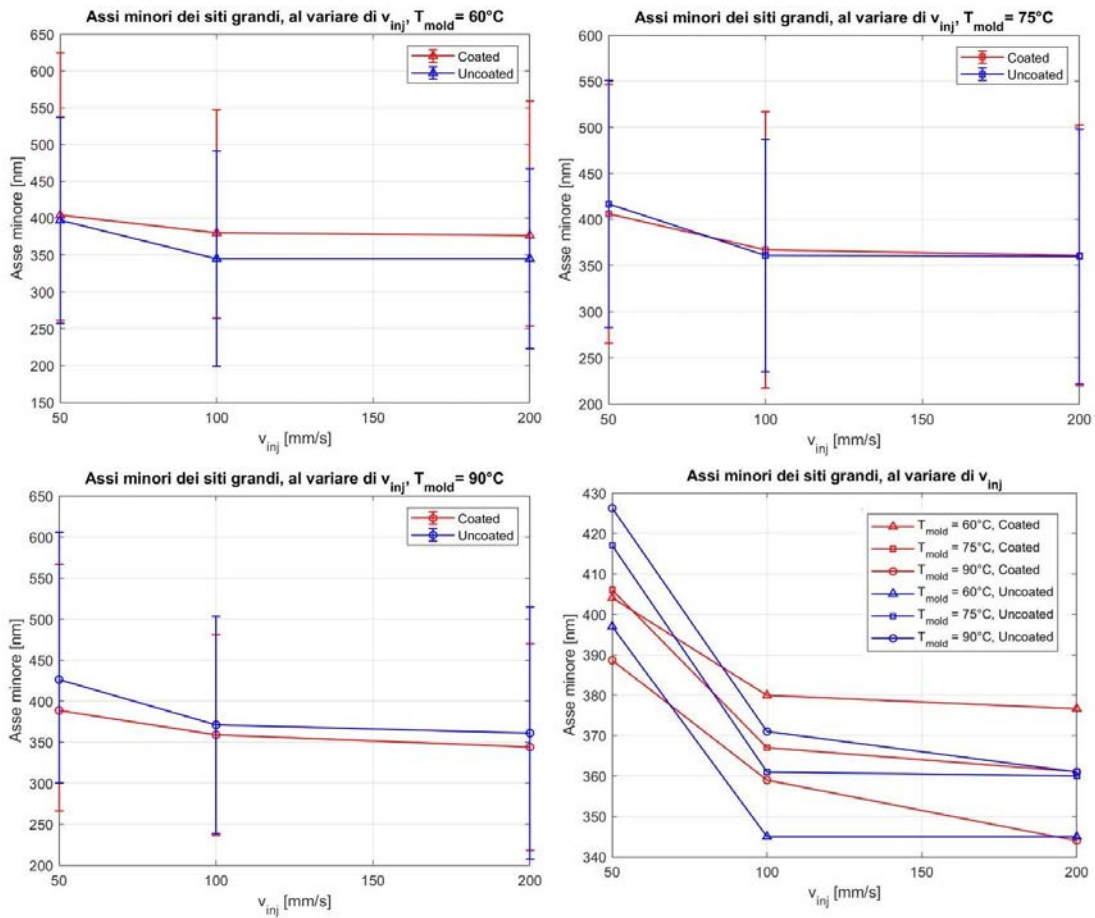


Figura 42.3: Andamento degli assi maggiori dei siti butadienici grandi, al variare dei parametri di processo.

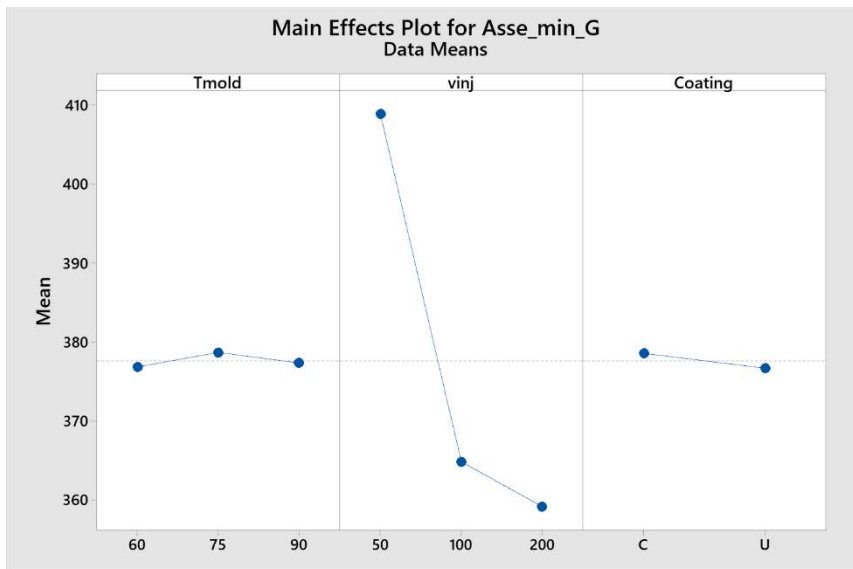


Figura 44.3: Main effects plot per gli assi minori dei siti grandi. Unità di misura dell'asse delle temperature:  $[\text{C}]$ , unità di misura dell'asse delle velocità:  $[\text{mm/s}]$ , e unità dell'asse delle medie:  $[\text{nm}]$

T<sub>0</sub>.

Si può ipotizzare come per temperature stampo maggiori, e in presenza del coating, la temperatura di contatto superi la temperatura di transizione vetrosa, andando così a ridurre l'effetto di restringimento dell'asse minore.

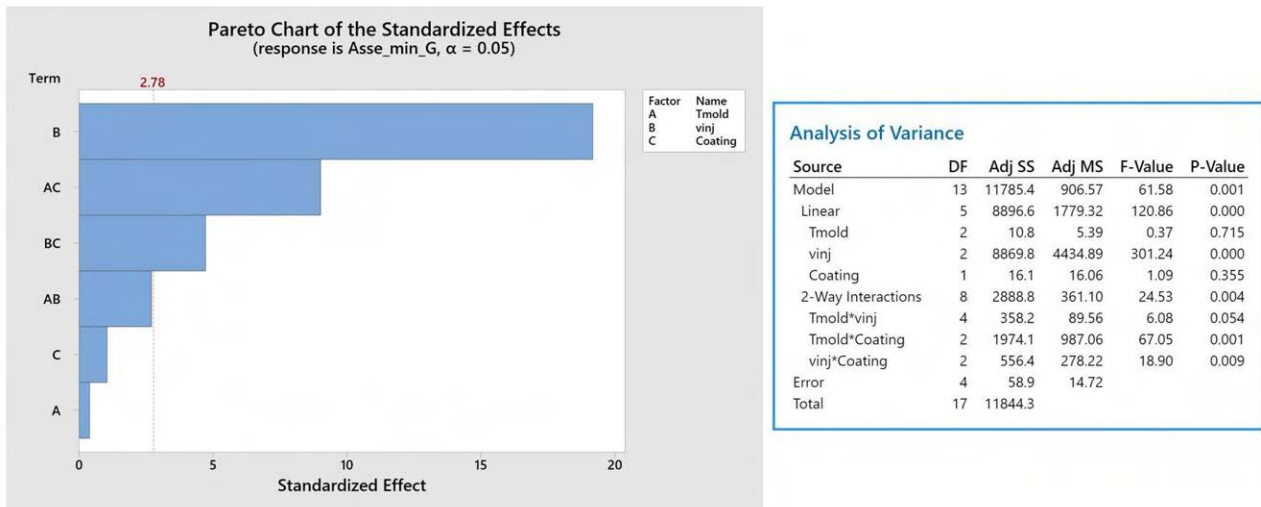


Figura 43.3: Diagramma di Pareto ed analisi della varianza per gli assi minori dei siti grandi.

Nonostante questo effetto combinato, però, nemmeno nei riguardi dell'asse minore dei siti grandi, la semplice presenza dei coating causa un effetto significativamente apprezzabile. Si può però osservare, graficando l'andamento delle medie degli assi minori contro le medie degli assi maggiori (in figura 46.3), al variare dei parametri di processo, come la presenza di un coating, così come la temperatura stampo, cambino forma a tali curve: se per basse temperature stampo, nello stampo in acciaio si assiste, passando da velocità d'iniezione a 50mm/s, a velocità d'iniezione a 100mm/s, solo ad un restringimento dell'asse minore, e solamente passando a velocità di 200mm/s, ad un sensibile aumento dell'asse maggiore.

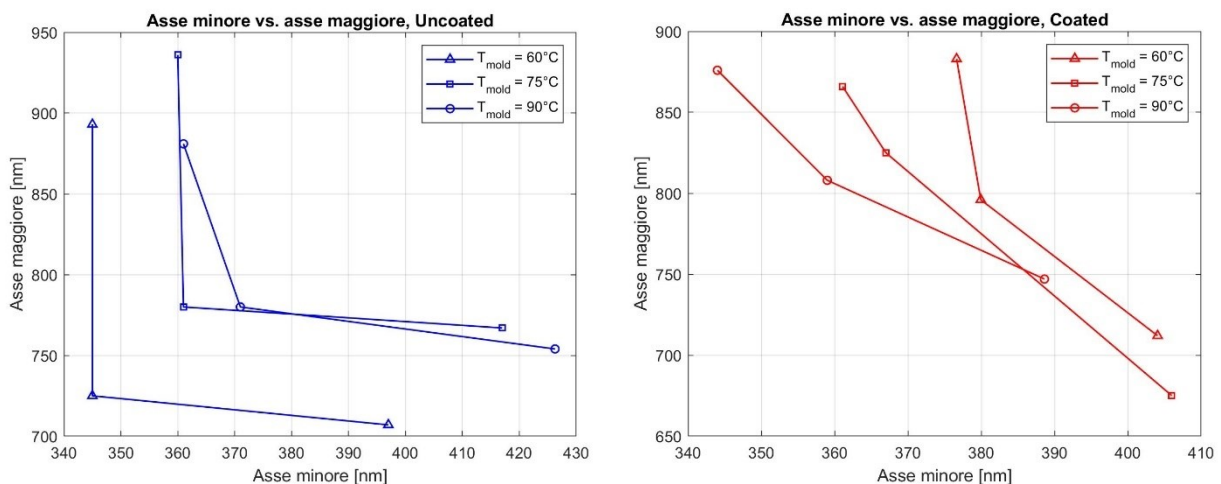


Figura 46.3: Assi minori (sull'asse delle ascisse) vs. assi maggiori. A sinistra il grafico per i valori dello stampo convenzionale, a destra per lo stampo rivestito. Valori medi riportati, privi di intervalli di confidenza.

A parità di temperatura stampo, ma nello stampo rivestito, si assiste invece ad una più graduale riduzione dell'asse minore, assieme ad un allungamento dell'asse maggiore. All'aumentare la temperatura stampo, inoltre, sembra ancor più aumentare questa gradualità. Questa può essere l'espletazione degli effetti combinati: sotto questa luce il

coating, assieme ai due parametri di processo, ha influenza su come la fase dispersa si deforma: se utilizzando uno stampo convenzionale la deformazione è fortemente non lineare (almeno per quanto riguarda i valori medi), aumentando la temperatura stampo, e passando a stampi rivestiti, la linearità aumenta. In letteratura, Zhang et al. [113] hanno osservato un andamento di particelle sotto deformazione e successivo rilassamento simile: una volta interrotto il campo di velocità, la particella deformata è libera di rilassarsi per tornare, nel tempo, ad una configurazione sferoidale. Tale rilassamento però, è stato osservato agire dapprima sugli assi minori, e solo in un secondo momento sugli assi maggiori: il primo passo per il rilassamento è dunque l'ottenimento di sezioni trasversali circolari. Maggiori temperature stampo, e di contatto possono permettere un rilassamento maggiore, che può dunque dar credito a quanto osservato nei riguardi della morfologia in esame. Bisogna infine ribadire come le distribuzioni degli assi maggiori, variando stampo, e a parità di velocità d'iniezione, siano praticamente equivalenti. Lo stesso si può dire delle distribuzioni degli assi minori. Osservando una superficie mordenzata, i siti superficiali sono comunque posti a profondità diverse l'uno dall'altro, causando dunque dispersioni maggiori nelle misure di parametri geometrici, soprattutto all'aumentare della concentrazione di particelle in superficie.

### 3.4.4 Eccentricità delle particelle grandi

Il parametro che più di tutti misura il grado di deformazione delle particelle gommose, e dunque dei siti lasciati dal processo di mordenatura, è l'eccentricità. Nell'ipotesi di modello ellissoidale, si è già visto al capitolo 2 come tale parametro varia con il variare del rapporto della lunghezza degli assi, e come assuma valori tendenti ad 1 tanto più l'ellisse studiata è allungata. Come visto, inoltre, per poter ben assimilare le distribuzioni ottenute dell'eccentricità, si sono trattate le distribuzioni complementari, per poter utilizzare dei fit lognormali e trattare statisticamente tali distribuzioni. Per questo motivo, in tabella 7.3 e 8.3 si riportano i risultati dell'analisi statistica riguardanti il complementare dell'eccentricità dei siti di butadiene grandi.

$T_{mold}$	$v_{inj}$	Coating	AD value	p-value	Distribuzione	$\mu$	$\sigma$
60	50	Coated	0.344	0.483	Lognormale	-1.74939	0.35087
60	100	Coated	0.385	0.388	Lognormale	2.07888	0.36704
60	200	Coated	0.469	0.245	Lognormale	-2.29350	0.38194
75	50	Coated	0.418	0.325	Lognormale	-1.84203	0.26599
75	100	Coated	0.238	0.779	Lognormale	-2.12449	0.29375
75	200	Coated	0.648	0.089	Lognormale	-2.38500	0.36932
90	50	Coated	0.407	0.345	Lognormale	-1.87013	0.35045
90	100	Coated	0.333	0.508	Lognormale	-2.25004	0.33504
90	200	Coated	0.672	0.078	Lognormale	-2.50870	0.32787

**Tabella 7.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "1-eccentricità" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene grandi, da provini provenienti da stampo rivestito in DLC.

Dalle tabelle si può notare come tutte le distribuzioni del complementare dell'eccentricità delle particelle grandi possano essere modellate con distribuzioni lognormali: per tale motivo gli intervalli di confidenza di tale parametro non saranno simmetrici rispetto al valore medio. In figura 47.3 sono riportati gli andamenti dell'eccentricità (per facilità d'interpretazione si è provveduto ad invertire il complementare dell'eccentricità). Per prima cosa si osserva come l'intervallo di confidenza è più ristretto verso i valori maggiori rispetto al valore medio, mentre per valori minori, si estende in misura maggiore. Per quanto concerne l'influenza dei parametri di processo, si nota come ancora la velocità d'iniezione sembri il fattore maggiormente influenzante l'eccentricità: come prevedibile, per maggiori valori di tale parametro di processo, la deformazione subita dalla fase secondaria aumenta. Interessante è inoltre il restringimento dell'intervallo di confidenza all'aumentare della velocità d'iniezione: l'intervallo degli insiemi probabili dell'intera "popolazione" si restringe, causando distribuzioni sempre più strette, all'aumentare della velocità d'iniezione. Nonostante ciò, si può osservare, come fatto per gli assi maggiori e

gli assi minori, come anche per l'eccentricità, a parità di velocità d'iniezione, le distribuzioni tra stampo rivestito e non siano praticamente equivalenti. È comunque interessante notare come a temperature stampo pari a 60°C e 75°C, l'intervallo di confidenza delle distribuzioni complementari all'eccentricità dei siti da provini da stampo rivestito sia più abbassato rispetto al caso da stampo in acciaio, indicando una maggiore presenza di siti meno allungati.

$T_{mold}$	$v_{inj}$	Coating	AD value	p-value	Distribuzione	$\mu$	$\sigma$
60	50	Uncoated	0.284	0.623	Lognormale	- 1.76761	0.35889
60	100	Uncoated	0.522	0.180	Lognormale	- 2.12617	0.40785
60	200	Uncoated	0.260	0.704	Lognormale	- 2.54242	0.36604
75	50	Uncoated	0.688	0.071	Lognormale	- 1.81121	0.34858
75	100	Uncoated	0.288	0.611	Lognormale	- 2.17229	0.32711
75	200	Uncoated	0.248	0.744	Lognormale	- 2.55218	0.36221
90	50	Uncoated	0.224	0.819	Lognormale	- 1.75067	0.34597
90	100	Uncoated	0.451	0.269	Lognormale	- 2.11317	0.34362
90	200	Uncoated	0.263	0.659	Lognormale	- 2.53084	0.33875

**Tabella 8.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "1-eccentricità" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene grandi, da provini provenienti da stampo non rivestito.

In figura 48.3 si riporta un confronto tra due condizioni di eccentricità dei siti opposte. Si può notare come l'effetto della velocità d'iniezione sia evidente.



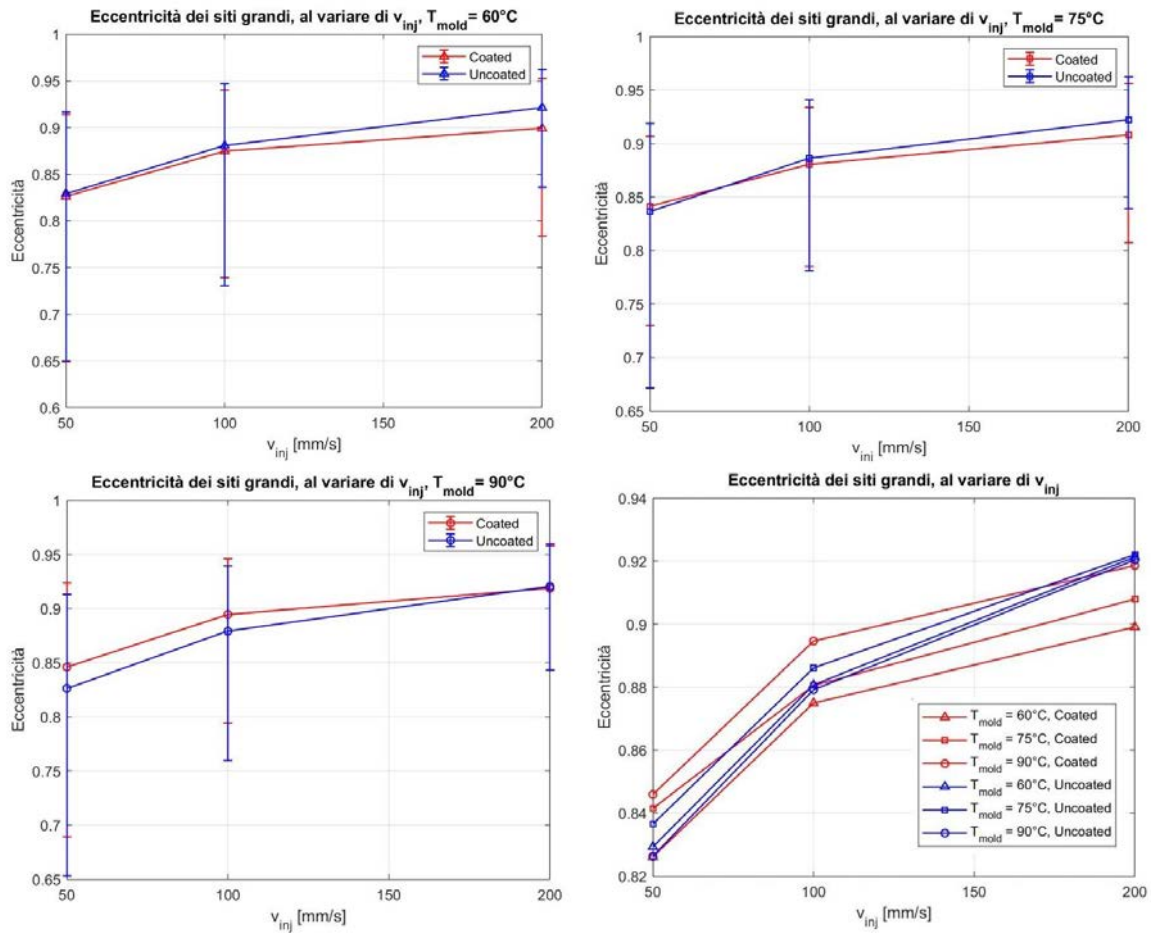


Figura 47.3: Andamento del complementare dell'eccentricità dei siti butadienici.

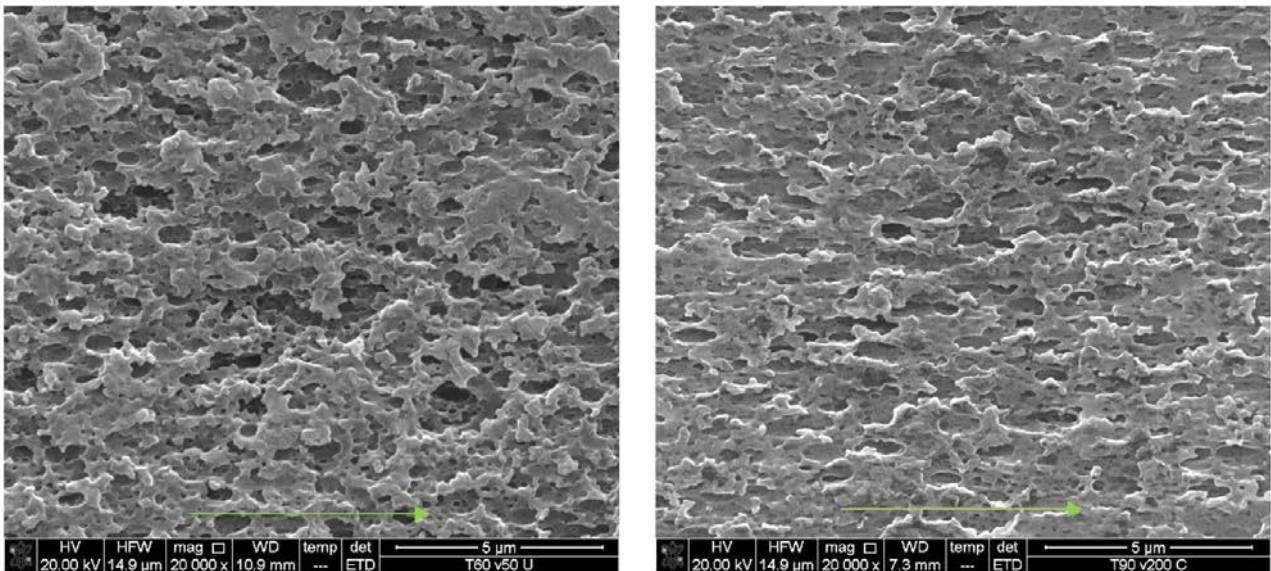


Figura 48.3: Confronto tra eccentricità delle particelle. A sinistra, una delle condizioni di stampaggio che causano un maggiore valore medio di eccentricità:  $T_{mold} = 90^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 200mm/s$ , stampo Uncoated. A destra, una delle condizioni di stampaggio che causano un maggiore valore medio di eccentricità:  $T_{mold} = 60^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 50mm/s$ , stampo rivestito.

Inoltre, si può notare come in entrambi i casi, nonostante la diversa eccentricità, la morfologia sia ricca di sottosquadri e siti potenziali per l'adesione della cromatura. Per studiare gli effetti dei vari fattori nei riguardi dell'eccentricità, si riporta in figura 49.3 si riporta il *main effects plot* nei riguardi dell'eccentricità delle particelle grandi, ottenuto da analisi ANOVA.

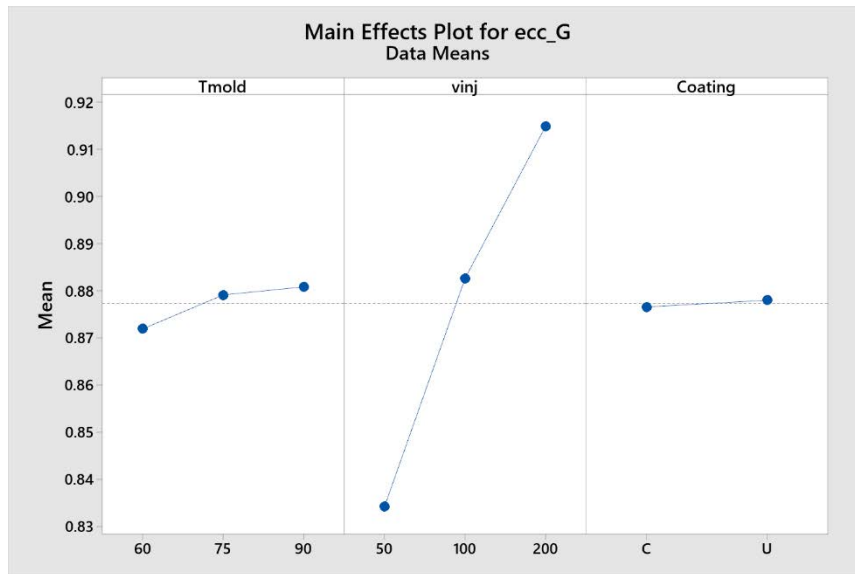


Figura 49.3: Main effects plots dell'eccentricità dei siti grandi. Unità di misura dell'asse delle temperature: [°C], unità di misura dell'asse delle velocità: [mm/s].

Si può notare, come la velocità d'iniezione sia ancora il fattore preponderante, con un leggero effetto della temperatura stampo. Ciò è compatibile con le osservazioni precedenti, dato che anche per gli effetti sull'asse maggiore e sull'asse minore (dal quale rapporto dipende l'eccentricità), la velocità era preponderante. Per quanto riguarda l'effetto dei rivestimenti, il main effects plot riporta come l'utilizzo di coatings DLC non influenzi l'eccentricità. Per capire quali parametri (e combinazioni di parametri) sono statisticamente rilevanti, si riporta in figura 50.3 il diagramma di Pareto relativo all'eccentricità dei siti grandi.



Figura 50.3: Diagramma di Pareto ed analisi della varianza per l'eccentricità dei siti grandi.

Come per i parametri precedenti, è la velocità d'iniezione ad essere l'effetto preponderante sull'eccentricità: come già discusso, all'aumentare di essa, aumenterà anche l'allungamento della fase dispersa lungo la direzione del flusso. Inoltre, nel caso dell'eccentricità si può notare, come tra i singoli parametri influenzanti tale grandezza, figurano anche la temperatura stampo. Risulta che all'aumentare di tale parametro di processo, l'eccentricità aumenta: ciò può essere causato dal fatto che temperature stampo maggiori diminuiscono la viscosità a parete delle fasi continua e dispersa, rendendole più prone a deformarsi sotto l'azione dello shear rate. Se così fosse, indicherebbe che temperature stampo maggiori hanno un effetto negativo: invece di aumentare il tempo disponibile della fase dispersa per rilassarsi, ne aumentano il tempo e la predisposizione alla deformazione a taglio. Per quanto concerne il butadiene superficiale dell'ABS, poco è stato indagato in letteratura. Nel caso in esame però, i parametri in gioco che determinano la morfologia dei siti, sono parametri di scala microscopica, legati ai parametri di processo da relazioni di interdipendenza. Come già illustrato nell'analisi della letteratura, l'eccentricità dei siti butadienici risulta dunque essere dipendente da tutti i parametri precedentemente citati, tra cui alcuni di difficile stima (come, per esempio, il rapporto tra le viscosità o la tensione superficiale): la deformazione finale sarà un compromesso tra le diverse forze agenti in gioco. Se la velocità d'iniezione agisce con la stessa intensità ad ogni temperatura stampo, è quest'ultimo parametro a decidere se la deformazione riesce a rilassarsi (mediante tensioni superficiali elevate e tempi di rilassamento lunghi) o resta permanente (nel caso in cui le tensioni superficiali siano basse e i tempi di rilassamento molto brevi). Temperature stampo elevate causeranno minori tensioni all'interfaccia, ma al contempo tempi di rilassamento lunghi. L'utilizzo di rivestimenti che alterano il gradiente di temperatura può far tendere la temperatura stampo ad agire più su di un effetto che sull'altro. Discussi i singoli effetti che influenzano statisticamente la viscosità, si passa dunque alle interazioni tra i parametri. Per analizzare gli effetti dei parametri combinati (in questo caso sono influenti sull'eccentricità gli effetti combinati di velocità d'iniezione e presenza di coating, e in misura ancora maggiore, temperatura stampo e presenza di coating), si ricorre agli interaction plots fattoriali, in figura 51.3.

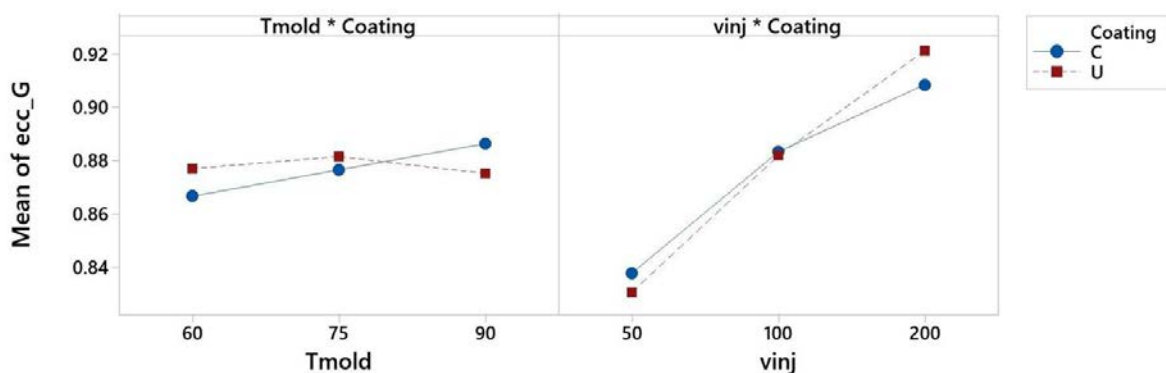


Figura 51.3: Interaction plot delle interazioni significative nei riguardi dell'eccentricità dei siti grandi. Unità di misura dell'asse delle temperature: [°C], unità di misura dell'asse delle velocità: [mm/s].

Partendo dall'interazione tra temperatura stampo e presenza od assenza del rivestimento, si osserva come, in stampi non rivestiti, all'aumentare della temperatura stampo, la media delle eccentricità (tra le diverse velocità d'iniezione), rimanga pressoché costante. Per quanto riguarda invece l'andamento in stampi rivestiti, all'aumentare della temperatura stampo, la media delle eccentricità aumenta. Tale

andamento, alla luce di quanto detto in precedenza, può essere un indice che utilizzando dei rivestimenti in DLC, tali coatings influiscano in misura maggiore sulla riduzione della tensione superficiale tra le fasi, piuttosto che sul tempo di rilassamento. Ciò causerebbe dunque l'andamento che si nota nell'interactions plot: utilizzando i coatings ed aumentando la temperatura stampo, l'eccentricità aumenta. Per quanto concerne l'interazione tra velocità d'iniezione e la presenza del coating sembra leggermente smorzare velocità d'iniezione maggiori. In questo caso, la temperatura di contatto maggiore offerta dal rivestimento, assieme ad una diversa bagnabilità della superficie rivestita in DLC, può causare tale interazione. Si ricorda comunque che i grafici visti sono riferiti ai valori medi. Inoltre, è utile far notare che l'effetto preponderante nei riguardi dell'eccentricità resta la velocità d'iniezione, indipendentemente dagli altri parametri di processo.

### 3.4.5 Correlazione tra $L^*$ dei provini dopo la mordenzatura e l'eccentricità dei siti grandi

Si è visto come l'eccentricità dei siti grandi dipende in gran parte dalla velocità d'iniezione. Un altro parametro superficiale che si è dimostrato essere fortemente dipendente dalla velocità d'iniezione è stata la luminosità  $L^*$ : per valori maggiori del parametro di processo, tale coordinata dello spazio colore cala in valore, facendo tendere il colore misurato verso tonalità più scure. Se il fascio di luce che colpisce il provino per misurarne lo spettro di riflessione, nel caso di provino non mordenzato colpisce una superficie liscia, nel caso di provini mordenzati, investe una superficie ricca di sottosquadri, e in generale, di morfologia complessa. A fronte di tale diversità di superfici, la luminosità dei provini pre-mordenzatura dovrebbe essere maggiore, data una superficie più liscia. Le misure ottenute confutano l'ultima affermazione: nonostante i sottosquadri, e dunque una superficie dove la luce si dissipa in misura maggiore, la luminosità dei provini mordenzati risulta essere visibilmente maggiore, con provini mordenzati tendenti al bianco. Tale evidenza sperimentale può essere data da 4 ragioni diverse, ma che possono concorrere assieme al risultato della campagna sperimentale:

1. Le misure effettuate, sia su superfici non mordenzate che mordenzate, sono state condotte in modalità SCE (specular component excluded). Tale modalità, come già detto, esclude la componente speculare della misura, di modo da ottenere come output un colore più rappresentante la realtà. Tale scelta è stata eseguita poiché la superficie dei provini pre-mordenzatura qualitativamente si presentava con un elevato gloss, che avrebbe potuto alterare la misura di colore. Per questo motivo si è scelto di procedere in modalità SCE anche per i provini post-etching, che a differenza dei precedenti, sono risultati opachi, e, sempre a livello qualitativo, con un basso gloss.
2. I provini pre-mordenzatura sono risultati traslucidi: dato il colore chiaro e lo spessore non elevato, una componente della luce viene rifratta. La relazione tra  $L^*$  e la velocità d'iniezione in tali provini è dunque legata alla densità. Ciò non vale per i provini post-mordenzatura, nonostante risultino ancor più densi all'aumentare della velocità d'iniezione. Essendo questi ultimi opachi, la densità non ne influenza in maniera evidente il colore misurato.
3. L'opacità e il valore maggiore di  $L^*$  sono causati dal processo di mordenzatura, che corrode selettivamente, andando ad agire sui siti butadienici superficiali, ossidando la fase gommosa e rimuovendola. Tale processo avviene in bagno acido a temperature fino a  $70^\circ\text{C}$ , e come visto dalla letteratura, agisce in misura maggiore sulle superfici con maggiori tensioni residue (stampate quindi a velocità d'iniezione maggiori). Tale osservazione si combina con la forte relazione tra eccentricità e velocità d'iniezione.
4. Serve ricordare infine che i provini post-mordenzatura sono stati misurati giorni dopo quelli pre-mordenzatura. Essendo la misura di colore di solito molto variabile anche per provini stampati a parità di condizioni di stampaggio, può darsi che eseguire le misure in giorni diversi (ma non in orari del giorno diversi) può causare una fonte, seppur ridotta, di errore.

Si riportano quindi in figura 52.3 gli andamenti di  $L^*$ , in provini pre-mordenzatura e post-mordenzatura, contro il valore medio dell'eccentricità.

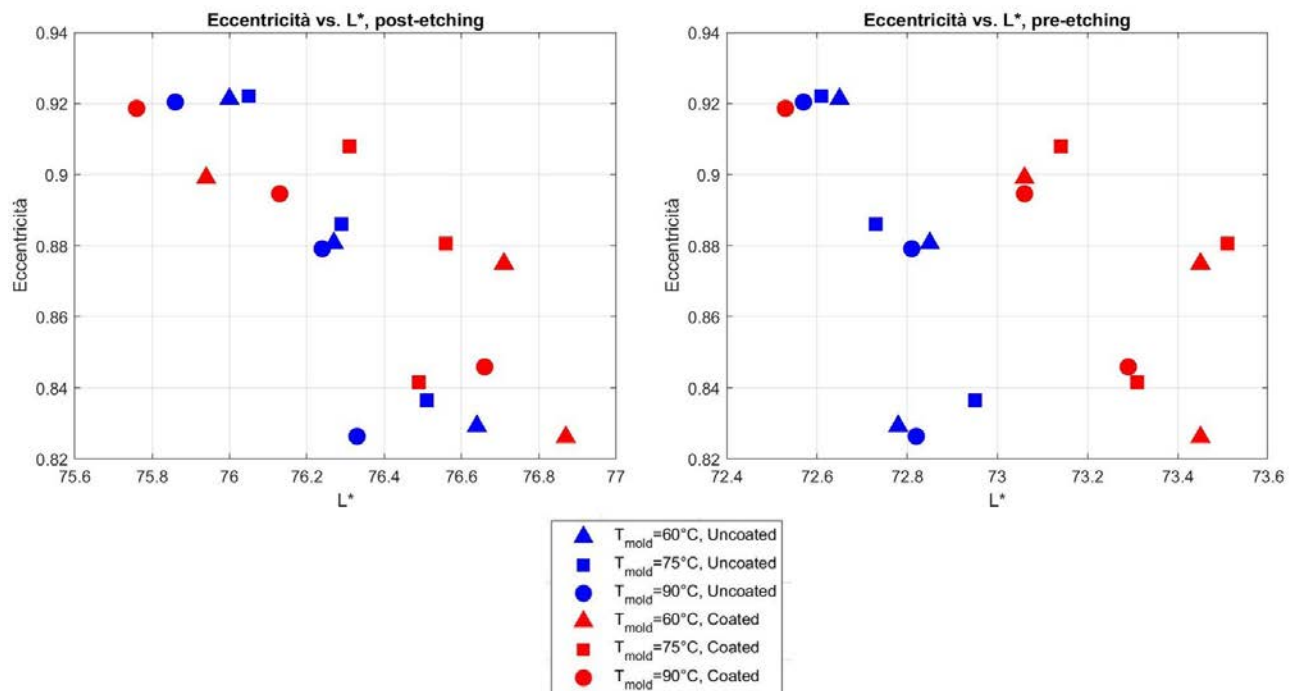
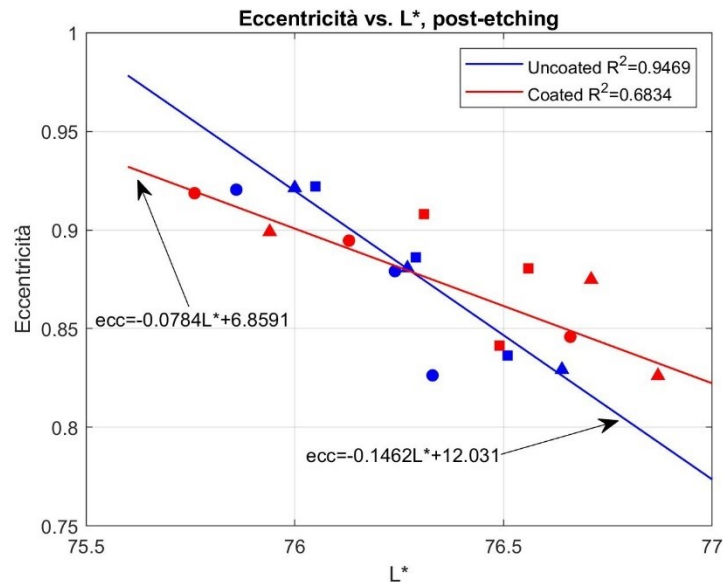


Figura 44.3:  $L^*$  al variare dell'eccentricità, nei provini post-mordenzatura a destra, e nei provini pre-mordenzatura, a sinistra. La legenda è comune ad entrambi i grafici.

Nella figura 52.3 il valore della velocità d'iniezione per ogni punto è implicita: maggiori velocità d'iniezione implicano maggiori valori medi dell'eccentricità. Si nota come i valori di  $L^*$  siano molto più dispersi prima della mordenzatura. Ciò è causato dall'influenza della densità nei riguardi delle misure di colore, e dalla traslucenza dei provini. Dopo il processo di mordenzatura, invece, i valori di  $L^*$  misurata in provini da stampo rivestito e da stampo in acciaio si avvicinano, a causa dell'ossidazione della superficie. Maggiori valori di  $L^*$  si traducono in minori valori dell'eccentricità. Mediante regressione lineare, si possono ottenere due rette, una riguardante gli stampi rivestiti, e una riguardante gli stampi convenzionali, che modellano tale andamento. Tale regressione si può osservare in figura 53.3. Dalla figura 53.3 si nota come la retta di regressione per provini da stampo non rivestito ben descrive la variazione di eccentricità al variare di  $L^*$ . Per quanto riguarda invece la retta di regressione dei provini da stampo DLC, il valore di  $R^2$  suggerisce una tendenza decrescente, ma il modello lineare non approssima al meglio tale trend. La maggiore variabilità presente nei provini da stampo rivestito può essere causata da un numero maggiore di siti butadienici in superficie; tale modello di regressione lineare vuole comunque essere un metodo qualitativo per permettere di capire l'eccentricità dei siti butadienici mediante un parametro superficiale, ossia la tendenza dei provini verso il bianco ( $L^*$  maggiori, dunque eccentricità minori) o verso il nero ( $L^*$  minori, dunque eccentricità maggiori). L'utilizzo di microscopi elettronici a scansione per la determinazione della deformazione della fase dispersa, può essere dispendioso, e non richiede solo la disposizione di un microscopio SEM: data la natura isolante dell'ABS, è necessario il rivestimento dei pezzi da analizzare. Un metodo qualitativo semplice e veloce come quello della valutazione del colore permette di evitare l'uso di attrezzature dispendiose e non spesso utilizzate in ambito industriale.

Un legame tra deformazione e una caratteristica visuale della superficie di maggiore fondamento fisico può essere trovato utilizzando i valori del gloss piuttosto che di  $L^*$ . È infatti noto in letteratura come, all'aumentare della quantità di fase dispersa in superficie, nei riguardi dell'ABS, il gloss tenda a diminuire (Jeong et al.[114]). Inoltre, essendo la misura di gloss monodirezionale, dato che si basa su di un unico raggio di luce incidente ad un angolo noto, si può sfruttare tale proprietà, misurando i provini in direzione parallela e perpendicolare al flusso, per poterne discernere la deformazione della fase gommosa.



**Figura 53.3:** Rette di regressione per  $L^*$  vs. eccentricità, misurata dopo mordenzatura. Valori di  $R^2$  ed equazioni delle rette indicate in figura. Gli indicatori rossi indicano provini da stampo rivestito, quelli blu da stampo in acciaio. Gli indicatori ( $\blacktriangle$ ) indicano provini stampati a  $T_{mold} = 60^\circ C$ . Gli indicatori ( $\blacktriangleleft$ ) indicano provini stampati a  $T_{mold} = 75^\circ C$ , e gli indicatori ( $\bullet$ ) indicano provini stampati a  $T_{mold} = 90^\circ C$ .

### 3.4.6 Eccentricità dei siti piccoli

Riguardo i parametri geometrici, si riportano solamente i risultati inerenti l'eccentricità e la concentrazione di siti in superficie. La scelta di omettere i risultati di assi maggiori e minori è dettata dal fatto che tali valori, data la dimensione media dei siti piccoli, comportano incertezze di misura elevate, ed errori di misurazione frequenti. Ricorrere ad una variabile che combina i valori di assi maggiori e minori, permette un filtro a tali problematiche, rendendo l'andamento di tale parametro, quantomeno qualitativo. Nelle tabelle 9 e 10 si riportano dunque i dati riassuntivi dell'analisi statistica nei riguardi dell'eccentricità dei siti piccoli.

$T_{mold}$	$v_{inj}$	Coating	AD value	p-value	Distribuzione	$\mu$	$\sigma$
60	50	Coated	0.346	0.478	Lognormale	-1.08455	0.54199
60	100	Coated	0.274	0.656	Lognormale	-1.42474	0.59764
60	200	Coated	0.266	0.686	Lognormale	-1.55560	0.52441
75	50	Coated	0.466	0.247	Lognormale	-1.11202	0.59536
75	100	Coated	0.477	0.233	Lognormale	-1.31996	0.55364
75	200	Coated	0.717	0.060	Lognormale	-1.63253	0.60878
90	50	Coated	0.255	0.726	Lognormale	-1.25097	0.55192
90	100	Coated	0.791	0.039	/	0.2862	0.3682
90	200	Coated	0.201	0.879	Lognormale	-1.57961	0.57055

**Tabella 9.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "1-eccentricità" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene piccoli, da provini provenienti da stampo rivestito in DLC.

Come per le distribuzioni dei complementari dell'eccentricità dei siti grandi, anche i parametri analoghi riferiti ai siti piccoli dimostrano tutti di poter essere descritti da distribuzioni lognormali (tranne che un caso). In figura 54.3 sono riportati gli andamenti dell'eccentricità dei siti piccoli al variare dei parametri di processo. Si nota come la velocità d'iniezione, ancora, sia di grande influenza nei riguardi di questo parametro. Si nota inoltre come l'intervallo di confidenza rispetto ai valori medi sia molto più esteso, soprattutto dal lato dell'estremo inferiore, rispetto a quanto visto per i siti grandi: ciò è dovuto sia da errori di misura più frequenti, che dal fatto che le particelle piccole, possedendo una maggiore tensione superficiale, tendono sia a deformarsi in misura minore, che a recuperare più in fretta la forma originaria, risultando in eccentricità minori. Sempre riguardo gli intervalli di confidenza, si può notare anche come l'estremo inferiore degli intervalli dei siti di provini provenienti da stampo rivestito, sia in media molto minore rispetto al corrispettivo da stampo in acciaio. Per capire se vi è un significativo effetto del coating bisogna comunque ricorrere ai *main effects plots* (figura 55.3). Un motivo per la differenza tra intervalli può essere spiegato dal fatto che le superfici dei provini da stampo rivestito possiedono una maggiore concentrazione di siti, grandi e



piccoli, soprattutto all'aumentare della velocità d'iniezione. Ciò può causare ulteriori interferenze ed errori nella misura.

$T_{\text{mold}}$	$v_{\text{inj}}$	Coating	AD value	p-value	Distribuzione	$\mu$	$\sigma$
60	50	Uncoated	0.271	0.663	Lognormale	0.99063	0.46712
60	100	Uncoated	0.428	0.304	Lognormale	-1.15677	0.48465
60	200	Uncoated	0.419	0.321	Lognormale	-1.35266	0.59815
75	50	Uncoated	0.554	0.148	Lognormale	-1.16093	0.48788
75	100	Uncoated	0.299	0.579	Lognormale	-1.55836	0.43564
75	200	Uncoated	0.410	0.340	Lognormale	-1.86931	0.45678
90	50	Uncoated	0.185	0.905	Lognormale	-1.17040	0.50560
90	100	Uncoated	0.545	0.159	Lognormale	-1.33526	0.54096
90	200	Uncoated	0.261	0.700	Lognormale	-1.42870	0.62920

**Tabella 10.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "1-eccentricità" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene piccoli, da provini provenienti da stampo in acciaio non rivestito

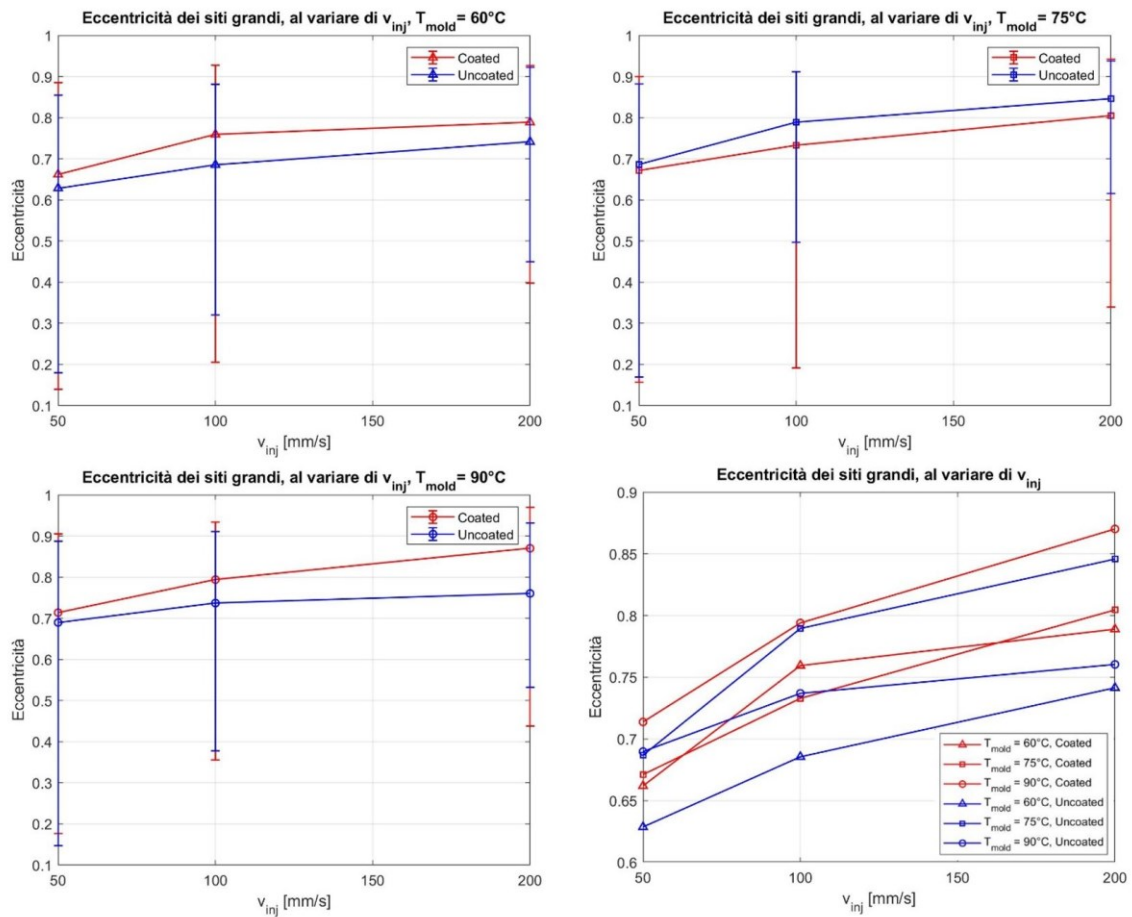


Figura 54.3: Andamento del complementare dell'eccentricità dei siti butadienici piccoli, al variare dei parametri di processo.

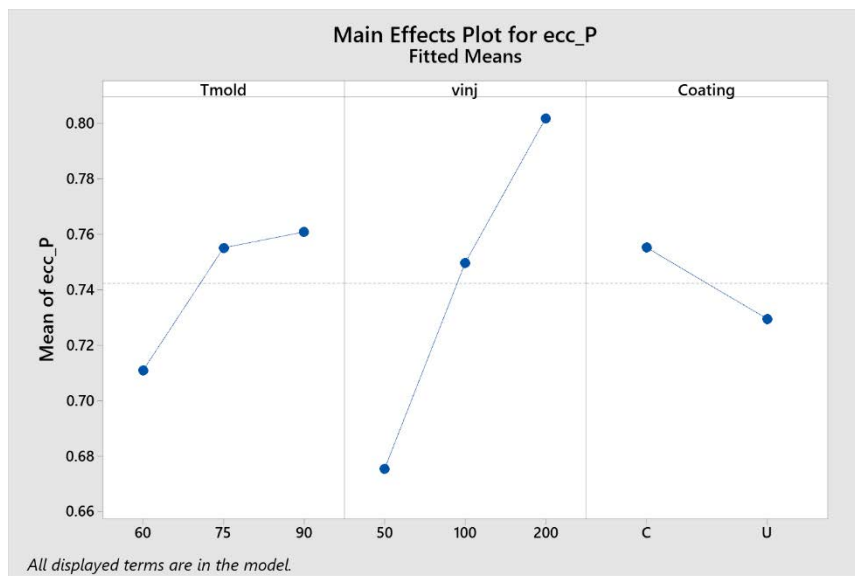


Figura 55.3: Main effects plots dell'eccentricità dei siti piccoli. Unità di misura dell'asse delle temperature:  $[\text{C}]$ , unità di misura dell'asse delle velocità:  $[\text{mm/s}]$ .

Per capire quantitativamente se i fattori studiati sono statisticamente significativi o trascurabili, si ricorre ancora all'analisi della varianza ed al diagramma di Pareto, riportati in figura 56.3.

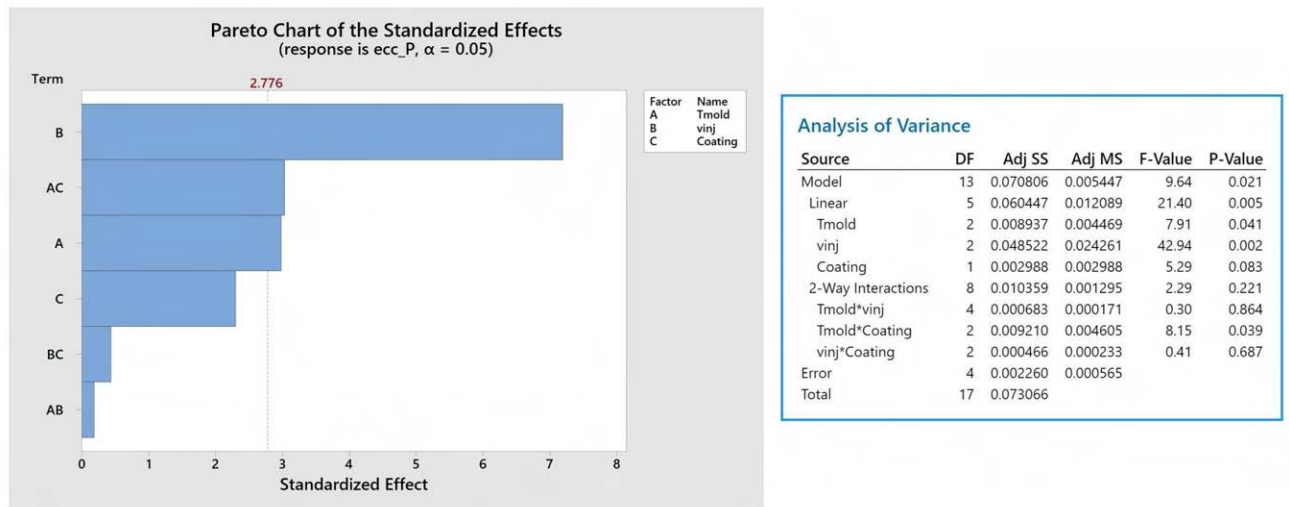


Figura 56.3: Diagramma di Pareto ed analisi della varianza per l'eccentricità dei siti grandi.

A differenza dell'eccentricità dei siti grandi, per i siti piccoli non è rilevante l'effetto dell'interazione velocità d'iniezione/coating. L'effetto più rilevante è ancora la velocità d'iniezione, seguito dall'interazione tra temperatura stampo e coating. Anche la temperatura stampo è rilevante statisticamente per questo parametro: si vede come all'aumentare di quest'ultimo parametro l'eccentricità aumenti. Come già discusso per l'eccentricità dei siti grandi, l'effetto causato da maggiori temperature stampo è quello di aumentare il tempo fornito al butadiene per rilassarsi. Al contempo, si assiste ad una diminuzione della tensione superficiale. Essendo le particelle piccole di minori dimensioni, l'effetto della velocità d'iniezione è meno marcato: a parità di condizioni di processo, infatti, data la minore dimensione, il numero capillare relativo alle particelle piccole risulterà sempre minore rispetto al numero capillare delle particelle grandi, risultando dunque in un minore valore medio di eccentricità.

### 3.4.7 Concentrazione dei siti butadienici grandi in superficie

Un ulteriore risultato dall'analisi delle immagini delle superfici mordenzate è il numero dei siti in superficie, e dunque della concentrazione (definita come numero di siti per unità di area). Come visto al capitolo 2, si considerano siti butadienici superficiali, tutti i siti con dei bordi abbastanza netti da poter essere identificati. Si dividono inoltre i siti in base alla dimensione delle particelle rimosse dagli stessi: si assisterà infatti ad una suddivisione di siti grandi e di siti piccoli, come fatto per l'eccentricità. Nella tabella 11.3 si riportano i dati riguardanti le misure della quantità di siti.

$T_{mold}$	$v_{inj}$	Coating	Media [N°part/ $\mu m^2$ ]	Incertezza [N°part/ $\mu m^2$ ]	Media [N°part]	Incertezza [N°part]
60	50	Coated	0.8133	$\pm 0.0149$	163	$\pm 3$
60	100	Coated	0.8678	$\pm 0.0099$	175	$\pm 2$
60	200	Coated	0.7984	$\pm 0.0099$	158	$\pm 2$
75	50	Coated	0.8083	$\pm 0.0149$	163	$\pm 3$
75	100	Coated	0.8877	$\pm 0.0149$	179	$\pm 3$
75	200	Coated	0.7935	$\pm 0.0248$	160	$\pm 5$
90	50	Coated	0.8962	$\pm 0.0099$	180	$\pm 2$
90	100	Coated	0.9621	$\pm 0.0050$	194	$\pm 1$
90	200	Coated	0.8530	$\pm 0.0149$	172	$\pm 3$
60	50	Uncoated	0.7042	$\pm 0.0248$	142	$\pm 5$
60	100	Uncoated	0.7488	$\pm 0.0298$	151	$\pm 6$
60	200	Uncoated	0.6893	$\pm 0.0198$	139	$\pm 4$
75	50	Uncoated	0.7835	$\pm 0.0149$	158	$\pm 3$
75	100	Uncoated	0.8530	$\pm 0.0149$	172	$\pm 3$
75	200	Uncoated	0.7687	$\pm 0.0248$	155	$\pm 5$
90	50	Uncoated	0.7984	$\pm 0.0099$	161	$\pm 2$
90	100	Uncoated	0.8926	$\pm 0.0149$	180	$\pm 3$
90	200	Uncoated	0.7835	$\pm 0.0198$	158	$\pm 4$

**Tabella 11.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "concentrazione di siti butadienici" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene grandi.

A differenza dei parametri precedenti, trattati in maniera statistica, per quanto concerne la quantità di siti, le incertezze verranno assegnate grazie alle differenze riscontrate tra diverse misure delle stesse immagini. Inoltre, queste grandezze non verranno fittate con modelli di distribuzioni. Gli andamenti delle concentrazioni di siti grandi sono riportati in figura 57.3.

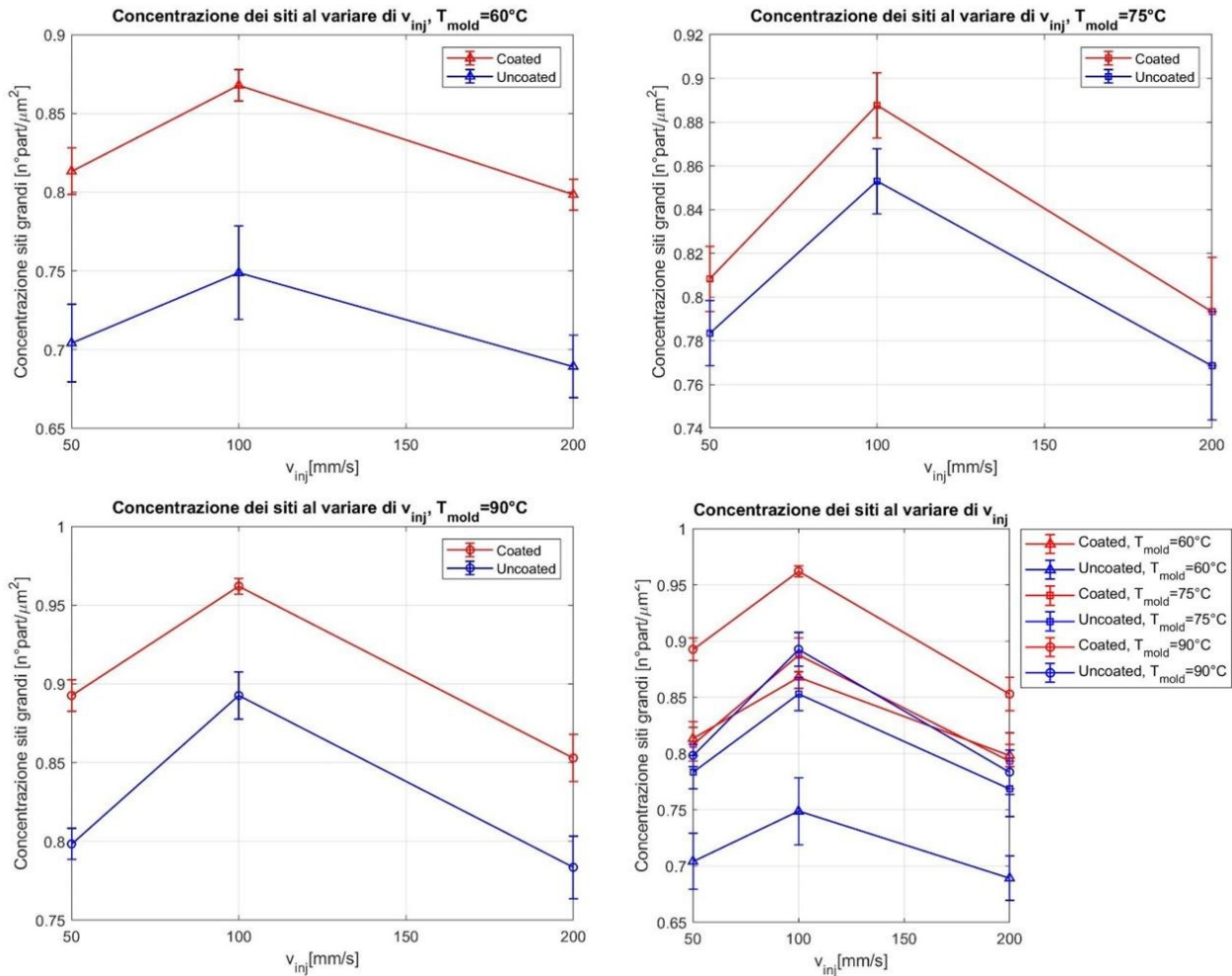
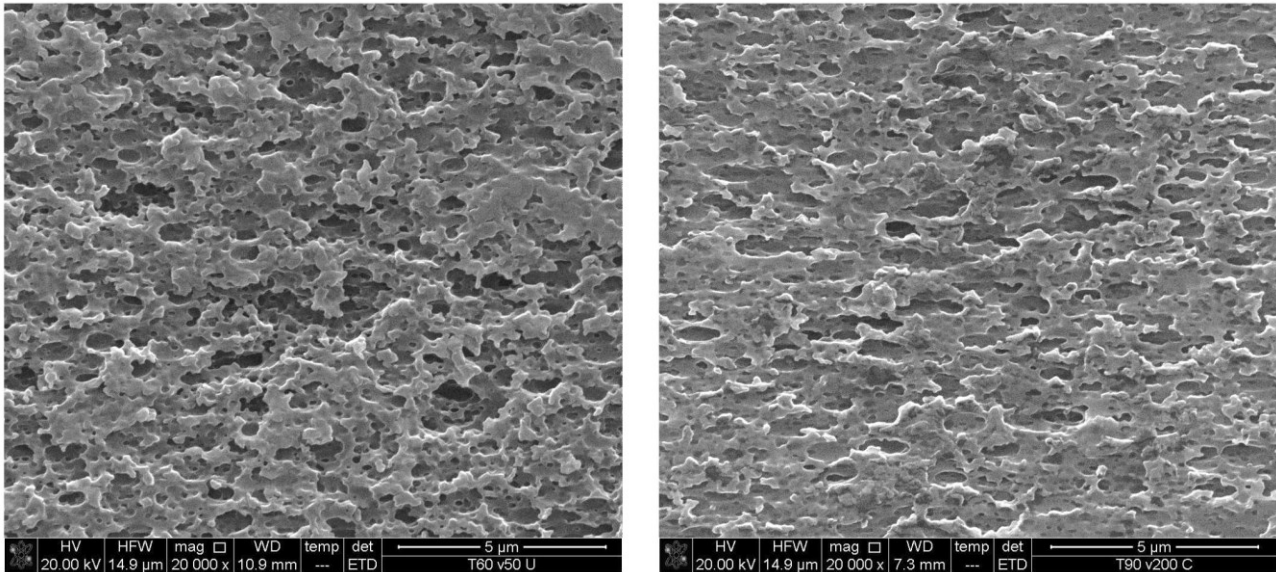
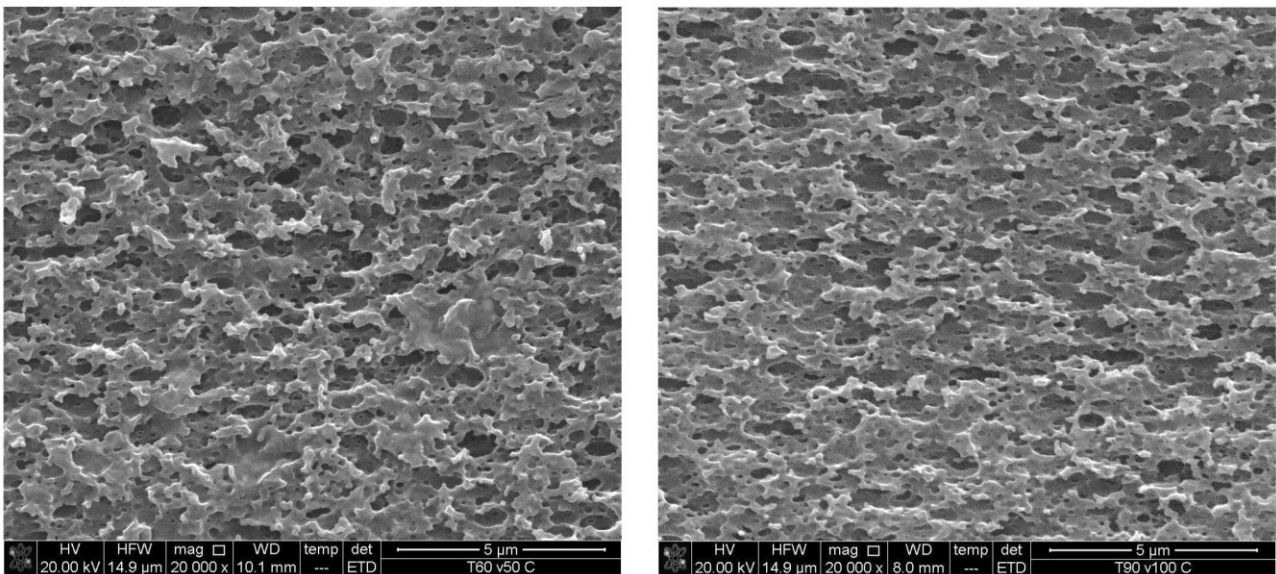


Figura 57.3: Andamento della concentrazione di siti butadienici grandi al variare dei parametri di processo.

Si può notare come per ogni temperatura stampo, e a tutte le velocità d'iniezione indagate, la concentrazione di siti butadienici in provini da stampo rivestito è sempre maggiore. Inoltre, per ogni temperatura stampo, la concentrazione di particelle è massima per velocità d'iniezione pari a 100  $\text{mm/s}$ . Anche la temperatura stampo sembra avere effetti sulla concentrazione: maggiori temperature stampo permettono concentrazioni maggiori di siti in superficie. Per osservare meglio la diversa concentrazione di siti superficiali si riportano in figura 58.3 e in figura 59.3 alcuni confronti delle immagini al SEM, a condizioni diverse di stampaggio. In figura 58.3, nell'immagine a destra, è di notevole interesse come la superficie appaia molto mordenzata, con i vari siti butadienici che spesso si intersecano tra loro, rendendo meno netti i bordi dei siti. Ciò si può osservare anche in figura 59.3, sebbene in misura minore. Inoltre, si nota ancora l'effetto della velocità nei riguardi della deformazione dei siti.



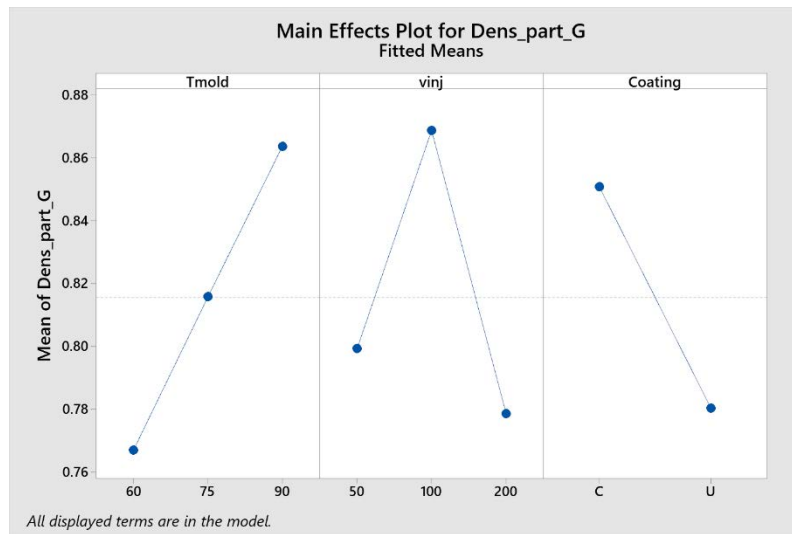
**Figura 58.3:** Confronto tra concentrazioni di siti grandi. A sinistra, le condizioni di stampaggio per cui si è misurata la minore concentrazione:  $T_{\text{mold}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{inj}} = 50\text{mm/s}$ , stampo non rivestito. A destra le condizioni che riportano la maggiore concentrazione:  $T_{\text{mold}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{inj}} = 200\text{mm/s}$ , stampo rivestito.



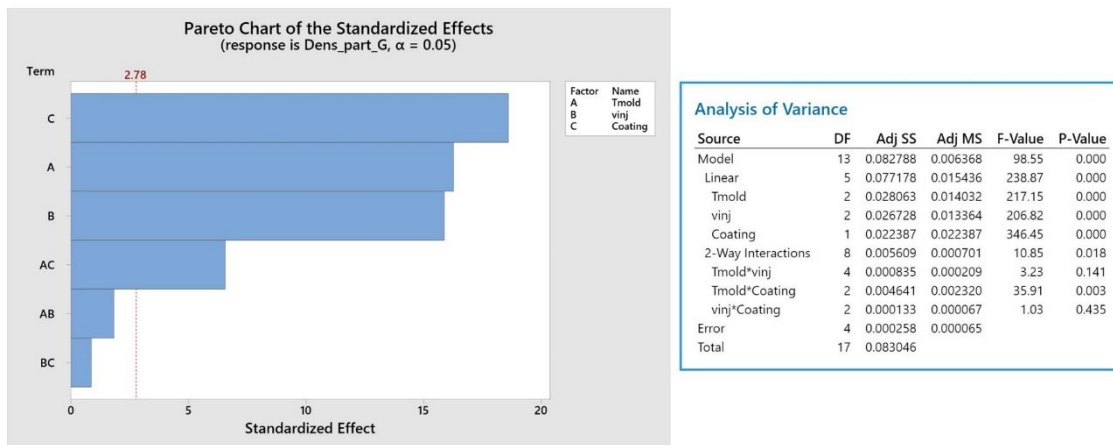
**Figura 59.3:** Confronto tra concentrazione di siti grandi, in stampo rivestito: a sinistra le condizioni di stampaggio che causano la minore concentrazione ( $T_{\text{mold}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{inj}} = 50\text{mm/s}$ ), a destra quelle che causano la maggiore concentrazione ( $T_{\text{mold}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{inj}} = 100\text{mm/s}$ ).

Come è stato fatto per i parametri geometrici analizzati, per capire i fattori più influenzanti la concentrazione di siti butadienici, si procede con un'analisi ANOVA, e con la visualizzazione del relativo diagramma di Pareto. In figura 60.3 si riporta il *main effects plot*, mentre in figura 61.3 si riporta il diagramma di Pareto e relativa analisi della varianza. Dal *main effects plot* si può notare quanto già detto: tutti i fattori sembrano avere un effetto importante sulla concentrazione dei siti grandi in superficie. Inoltre, il fatto che all'aumentare della temperatura stampo, e con la presenza del coating, i siti aumentino, fa presupporre un'interazione tra tali fattori, che, come nel caso dell'eccentricità può essere legata alla temperatura di contatto maggiore offerta dal rivestimento. Per

determinare tale interazione, e quanto i vari effetti sono significativi, si rimanda al diagramma di Pareto per la concentrazione dei siti butadienici. Come previsto, tutti i fattori singoli sono statisticamente significativi, e, assieme ad essi, anche l'interazione tra temperatura stampo e presenza del coating.



**Figura 60.3:** Main effects plot della concentrazione dei siti butadienici grandi in superficie. Unità di misura dell'asse delle temperature: [°C], unità di misura dell'asse delle velocità: [mm/s], e unità dell'asse delle medie: [N°particelle/μm²].



**Figura 61.3:** Diagramma di Pareto ed analisi della varianza per la grandezza "Concentrazione dei siti butadienici grandi".

Per capire la modalità d'azione dell'interazione significativa, si può ricorrere all'interpretazione del grafico delle interazioni fattoriali, riportato in figura 62.3. L'interazione tra temperatura stampo e presenza del rivestimento cambia radicalmente le curve: nello stampo in acciaio, all'aumentare della temperatura stampo si assiste ad una crescita della concentrazione sempre meno intensa, mentre per lo stampo rivestito accade il contrario: a temperature stampo basse la concentrazione cresce poco, ma passando alla massima temperatura, si assiste ad una crescita repentina. Da un punto di vista di interazioni tra polimero e stampo, temperature stampo maggiori permettono maggiori temperature di contatto, così come l'utilizzo di rivestimenti con proprietà isolanti. A tal riguardo, le simulazioni di calore condotte, per quanto semplificative della realtà, e basate su proprietà ottenute dalla letteratura, hanno dimostrato un effetto isolante del DLC, con

una temperatura di contatto addirittura superiore della temperatura di transizione vetrosa, utilizzando stampo rivestito, e impostando una temperatura stampo di 90°C.

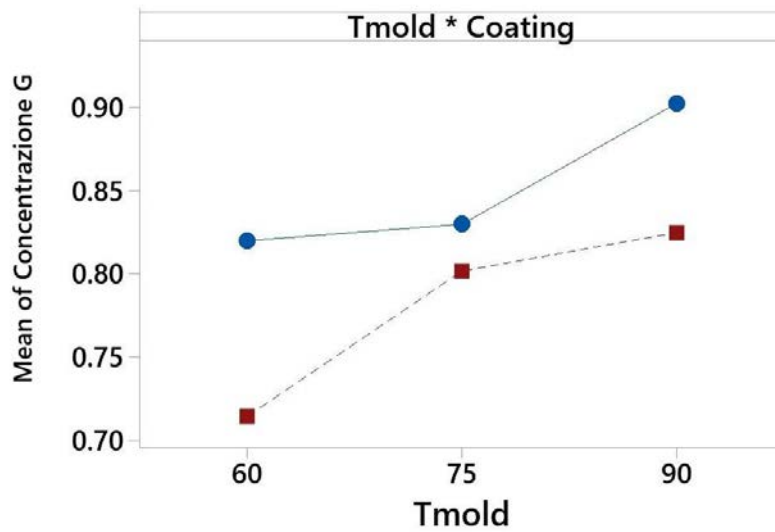


Figura 62.3: Grafico di interazione fattoriale statisticamente significativa per la grandezza "Concentrazione dei siti butadienici grandi in superficie".

Ciò potrebbe spiegare il motivo per cui, per tali parametri di processo la concentrazione subisca un innalzamento evidente. Se per tutte le altre combinazioni di processo la temperatura di contatto minore della temperatura di transizione causava una solidificazione istantanea della pelle, per il caso analizzato, essendo il polimero a parete non ancora solido (ma in uno stato semi-liquido, detto anche *leathery-like*), i fenomeni che determinano la concentrazione superficiale di butadiene cambiano radicalmente. Data dunque l'importanza dell'interazione tra due parametri di processo legati alla temperatura di contatto, si può osservare l'andamento delle concentrazioni dei siti butadienici al variare della  $T_0$  stimata dalle simulazioni, in figura 63.3. I grafici in figura 63.3 rappresentano l'interazione osservata nel grafico d'interazioni fattoriali: per ogni velocità d'iniezione, infatti, si ha un andamento della concentrazione, dapprima di crescita, fino ad un plateau tra le temperature di contatto di circa 75°C fino a 95°C, per poi ricrescere per temperature di contatto maggiori. Osservando inoltre come le curve riferite ai provini provenienti da stampo rivestito paiano spostate rispetto a quelle riferite a stampi non rivestiti, si può procedere con una calibrazione del modello numerico di simulazione di calore; nonostante il modello si basi su diversi parametri liberi (primi tra tutti le proprietà del film DLC, tratte dalla letteratura, e lo spessore stesso del film, di difficile determinazione), la calibrazione verrà eseguita variando solamente la conducibilità termica del layer DLC. Si ricorda che la conducibilità termica del DLC utilizzata in precedenza è stata imposta pari a 2.1 W/mK. Mediante un processo iterativo, diminuendo la conducibilità del film DLC e dunque aumentando la temperatura di contatto, si è ottenuto l'andamento in figura 64.3.



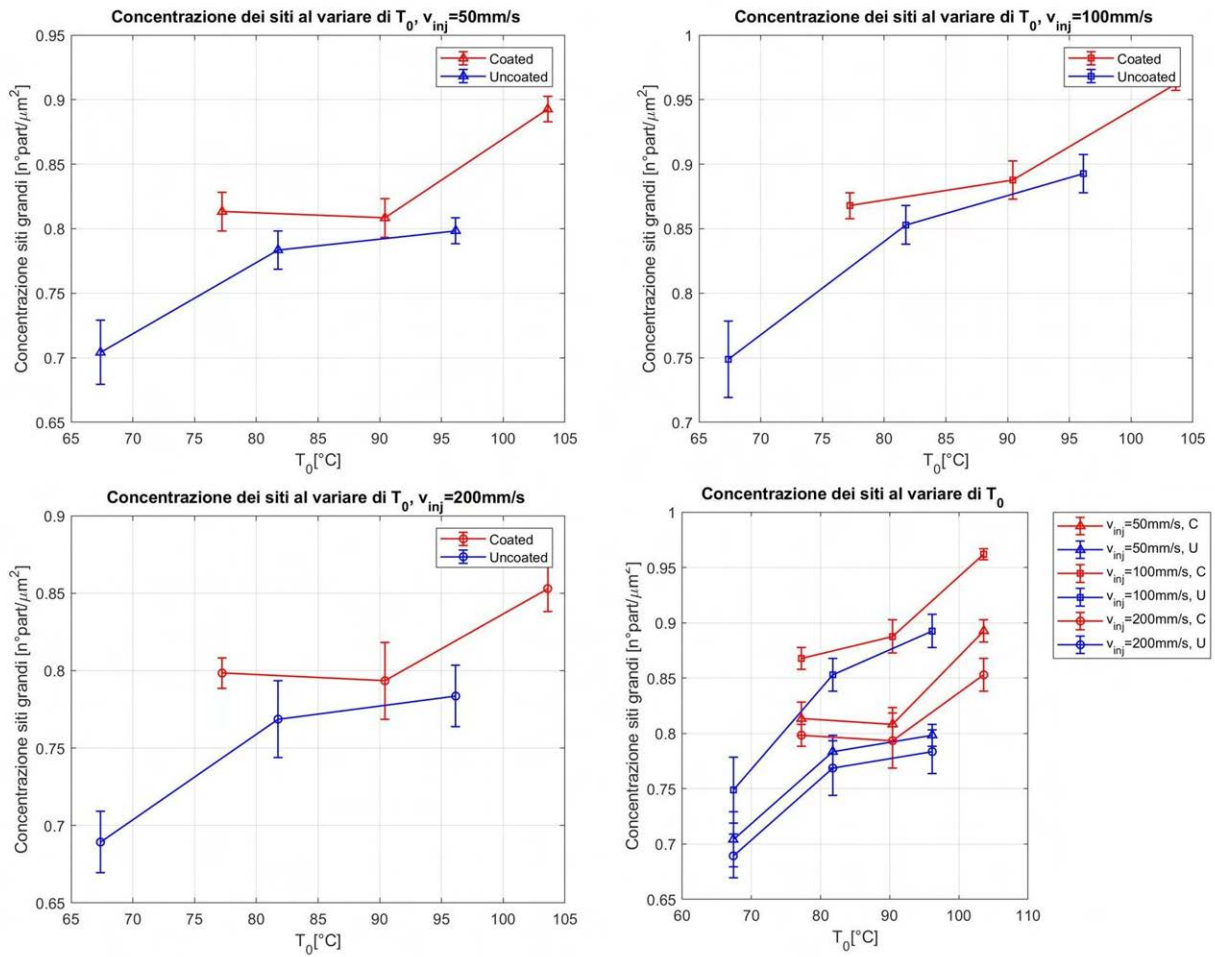


Figura 63.3: Andamento della concentrazione di siti butadienici grandi al variare della velocità d'iniezione e  $T_0$ .

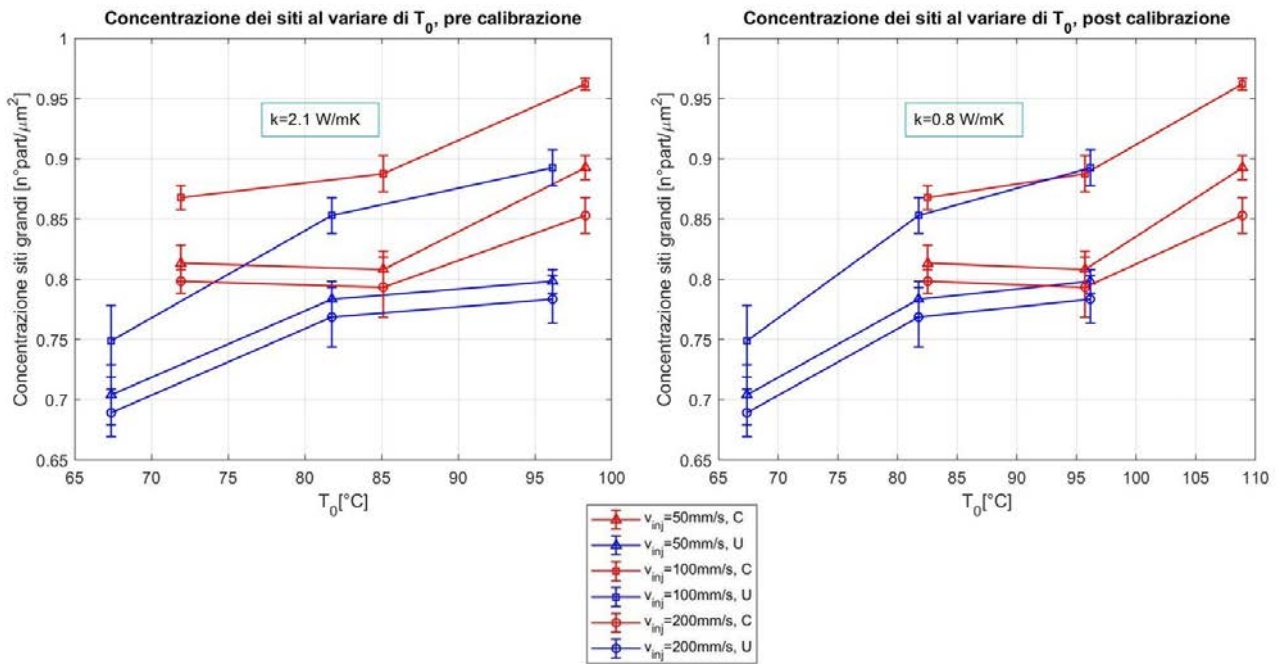
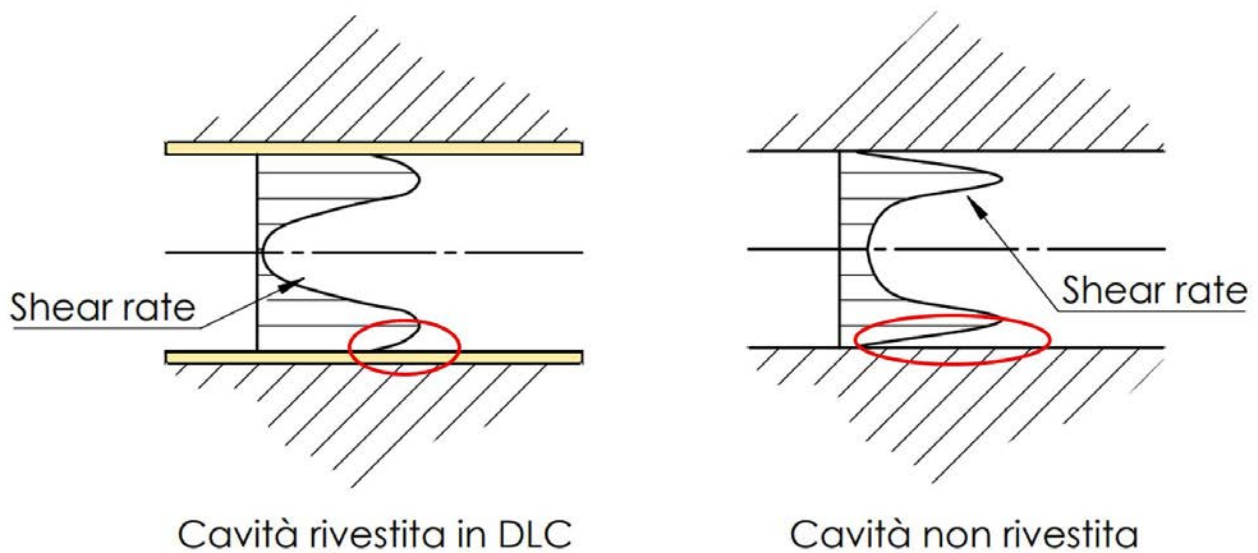


Figura 64.3: Andamento della concentrazione dei siti grandi, pre-calibrazione del modello di simulazione (a sinistra) e dopo la calibrazione (a destra). Nella legenda in figura, C indica lo stampo rivestito in DLC (Coated), mentre U lo stampo uncoated.

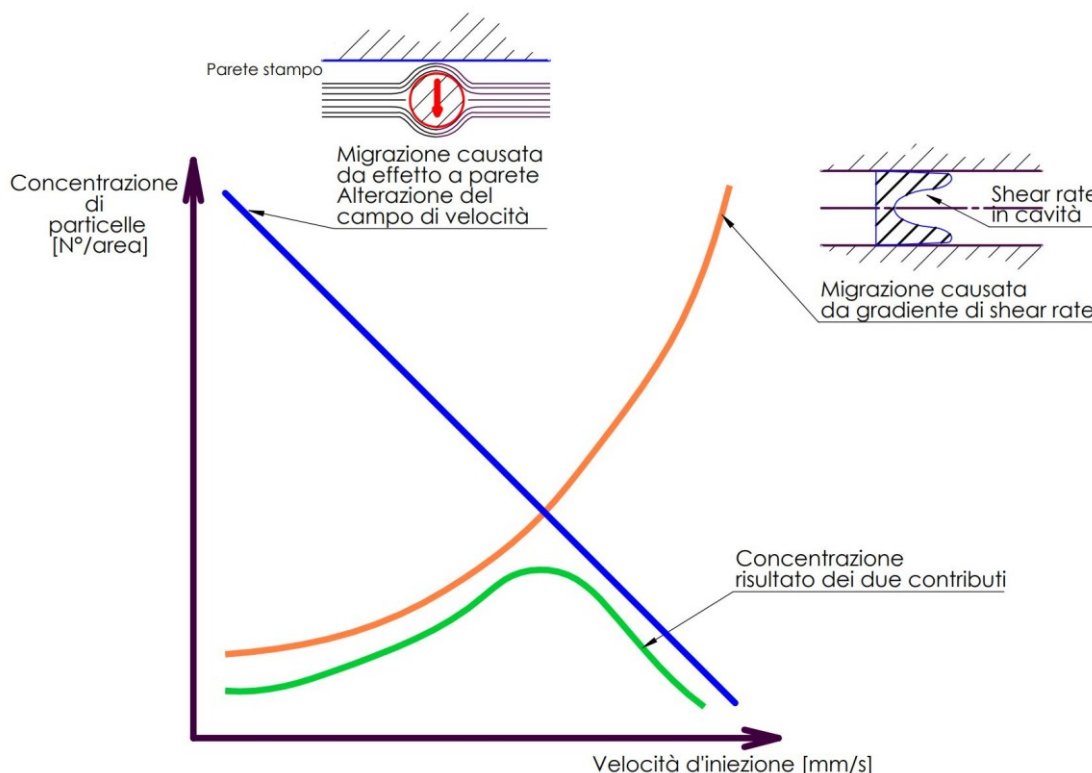
La calibrazione permette di osservare come vi sia un trend di crescita della concentrazione dei siti butadienici grandi all'aumentare della temperatura di contatto. Si ha, curiosamente, un plateau, come già osservato in precedenza, seguito da un aumento della concentrazione oltre la temperatura di transizione. Il fenomeno di variazione della concentrazione di una fase dispersa lungo lo spessore, e al variare di parametri di processo, o termici e cinematici, è conosciuto in letteratura come migrazione. Attingendo all'analisi della letteratura al capitolo 1, il fatto che la migrazione possa dipendere dal gradiente di shear rate avvertito dal polimero, è compatibile con quanto trovato nei riguardi dell'effetto della temperatura stampo e del coating: l'utilizzo di temperature stampo maggiori permette infatti un minore gradiente di temperatura in cavità, data la maggiore temperatura di contatto. Gradienti di temperatura minori in cavità, permettono una maggiore fluidità del polimero in prossimità della parete dello stampo. Il polimero a parete, all'aumentare della temperatura di contatto, avverte dunque uno shear rate maggiore, e al contempo possiede una viscosità minore. Il valore maggiore di shear rate è dato dalla maggiore facilità delle catene polimeriche di svolgersi. Un esempio qualitativo del cambiamento del profilo degli shear rates al variare del rivestimento utilizzato è indicato in figura 65.3.



**Figura 65.3:** Andamento qualitativo dei gradienti in cavità rivestite e non rivestite.

Se l'unico fattore influenzante fosse il gradiente di shear rate, però, si dovrebbero osservare concentrazioni minori all'aumentare della velocità d'iniezione, e dunque del gradiente di shear rate. Sia per stampo rivestito che per stampo in acciaio si è osservato però che la maggiore concentrazione di siti butadienici grandi si ottiene per velocità d'iniezione pari a 100 mm/s. Come si è osservato nell'analisi della letteratura, grazie al modello suggerito da Mason [34], a velocità d'iniezione elevate, le particelle, si deformano lungo la direzione del flusso, alterando in misura minore il campo di velocità e dunque risentendo di una minore migrazione causata da tale effetto. Sotto questa luce, la migrazione a basse velocità stampo risente in misura maggiore del fatto che le particelle sono un maggiore ostacolo al campo di velocità, creando un maggiore effetto con la parete, che causa migrazioni verso il centro della cavità. Invece, ad alte velocità risente in misura maggiore del gradiente di shear rate. Ciò potrebbe essere una ragione per cui si sono osservate concentrazioni più elevate per velocità intermedie. Un grafico qualitativo

che illustra la competizione tra questi due effetti causanti la migrazione, al variare della velocità d'iniezione, è illustrato in figura 66.3.



**Figura 66.3:** Contributi alla concentrazione, e variazione della concentrazione al variare della velocità d'iniezione.

Come si può osservare dalla figura 66.3, a basse velocità d'iniezione, la bassa concentrazione in superficie è causata da un maggiore effetto del campo di velocità alterato, mentre ad alte velocità d'iniezione, il gradiente di shear rate domina i fenomeni migratori. A velocità d'iniezione intermedie, dove le particelle sono abbastanza deformate da alterare poco il campo di velocità, e al contempo i gradienti di shear rates non sono troppo pronunciati, si ha la massima concentrazione. Un altro possibile motivo di tali risultati può essere dovuto al processo di mordenzatura: durante le misure, infatti, non si osserva il butadiene superficiale, bensì la morfologia lasciata dal processo di mordenzatura. Ciò può, soprattutto per superfici che prima della mordenzatura risultavano ricche di butadiene, portare ad osservare superfici mordenzate in misura maggiore, dando dunque l'impressione di essere povere di siti butadienici, quando invece, prima della mordenzatura possedevano alte concentrazioni di gomma superficiale.

### 3.4.8 Concentrazione dei siti butadienici piccoli

Assieme ai siti butadienici di dimensioni maggiori, si sono contati anche i siti delle particelle più piccole, ottenendo dunque le concentrazioni superficiali. La dimensione dei siti, come per i parametri geometrici, ha posto maggiori difficoltà nel conteggio. In tabella 12.3 si riportano medie ed incertezze delle concentrazioni.

$T_{mold}$	$v_{inj}$	Coating	Media [N°part/ $\mu m^2$ ]	Incertezza [N°part/ $\mu m^2$ ]	Media [N°part]	Incertezza [N°part]
60	50	Coated	9.14	$\pm 0.2240$	204	$\pm 5$
60	100	Coated	11.2906	$\pm 0.2240$	252	$\pm 5$
60	200	Coated	12.3659	$\pm 0.3136$	276	$\pm 7$
75	50	Coated	11.6490	$\pm 0.3136$	260	$\pm 7$
75	100	Coated	12.9035	$\pm 0.3136$	288	$\pm 7$
75	200	Coated	13.7548	$\pm 0.3584$	307	$\pm 8$
90	50	Coated	12.1866	$\pm 0.2240$	272	$\pm 5$
90	100	Coated	13.4411	$\pm 0.3584$	300	$\pm 8$
90	200	Coated	13.5756	$\pm 0.4032$	303	$\pm 9$
60	50	Uncoated	5.5109	$\pm 0.3584$	123	$\pm 8$
60	100	Uncoated	7.4822	$\pm 0.3584$	167	$\pm 8$
60	200	Uncoated	8.8712	$\pm 0.3136$	198	$\pm 7$
75	50	Uncoated	7.7511	$\pm 0.4480$	173	$\pm 10$
75	100	Uncoated	9.4984	$\pm 0.4032$	212	$\pm 9$
75	200	Uncoated	10.4841	$\pm 0.2240$	234	$\pm 5$
90	50	Uncoated	6.9894	$\pm 0.4032$	156	$\pm 9$
90	100	Uncoated	10.3497	$\pm 0.2688$	231	$\pm 6$
90	200	Uncoated	11.1113	$\pm 0.3584$	248	$\pm 8$

**Tabella 11.3:** Risultati riassuntivi dell'analisi statistica riguardante la grandezza "concentrazione di siti butadienici" dei siti lasciati dalle particelle di butadiene piccole.

Come per la concentrazione dei siti grandi, anche per i siti piccoli, l'incertezza di misura è stata assegnata mediante le varie misurazioni effettuate. Si può notare come l'incertezza

sia maggiore rispetto a quella ottenuta per i siti grandi. Ciò è dovuto sia dalla maggiore concentrazione dei siti lasciati dalle particelle piccole, sia dalla maggiore difficoltà a misurare tali siti. Si può inoltre notare come la quantità dei siti delle particelle piccole sia molto maggiore di quella relativa ai siti delle particelle grandi. In figura 67.3 si può osservare l'andamento delle concentrazioni al variare dei parametri di processo.

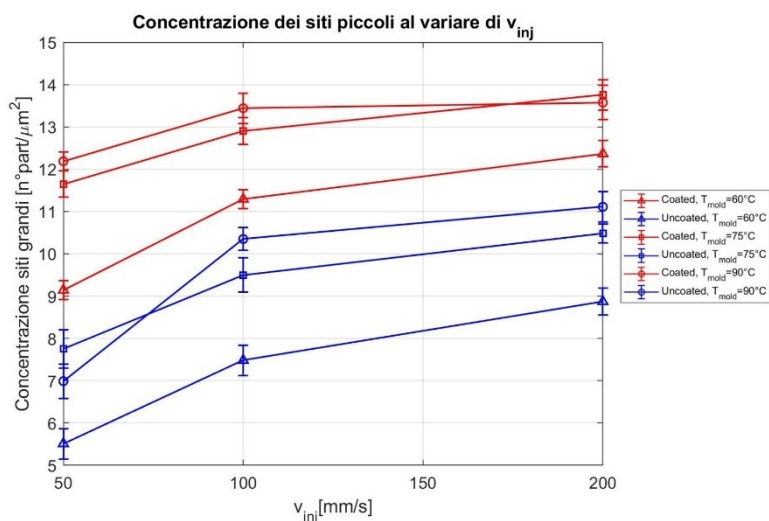


Figura 67.3: Andamento della concentrazione dei siti piccoli superficiali al variare dei parametri di processo.

Dalla figura 67.3 si può subito notare come in questo caso velocità d'iniezione maggiori permettano una maggiore concentrazione. Ciò, rispetto a quanto detto per i siti, e dunque per le particelle grandi, è un andamento inaspettato: maggiori velocità d'iniezione, nei riguardi delle particelle piccole, che sono poco deformabili, dovrebbe causare una migrazione verso il cuore dei provini. Le dimensioni piccole delle particelle, inoltre, dovrebbero ridurre i fenomeni migratori. Al contempo, dimensioni minori delle particelle causano maggiori tensioni all'interfaccia, e dunque migrazioni ancora meno accentuate. Si riportano in figura 68.3 le immagini acquisite al SEM che mostrano la differenza di concentrazioni al variare della velocità d'iniezione.

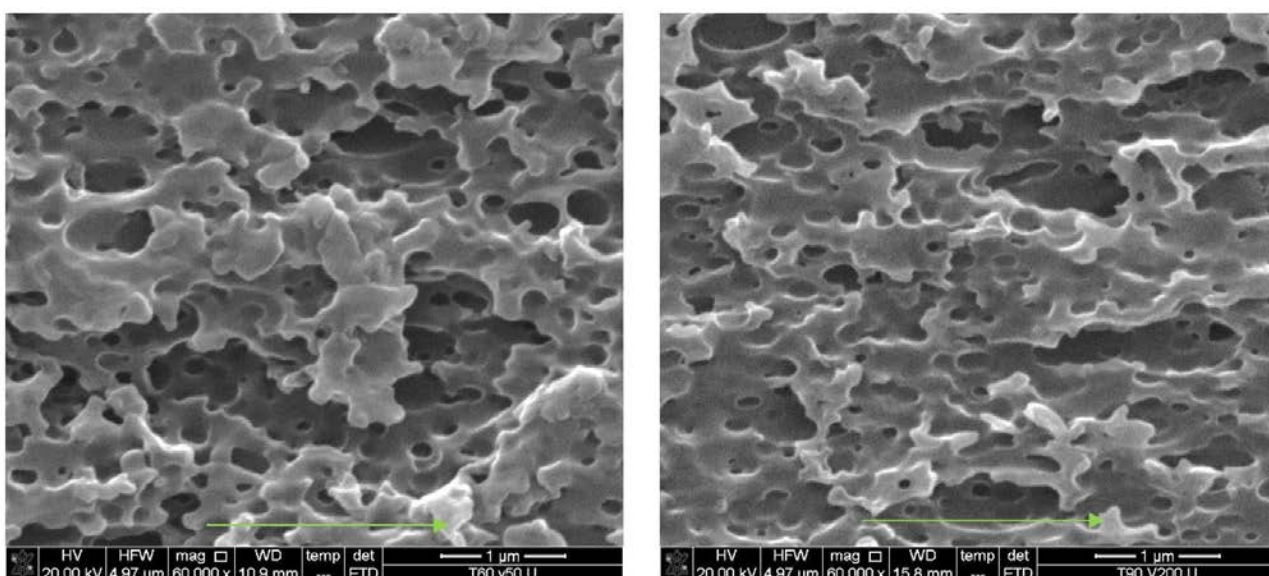
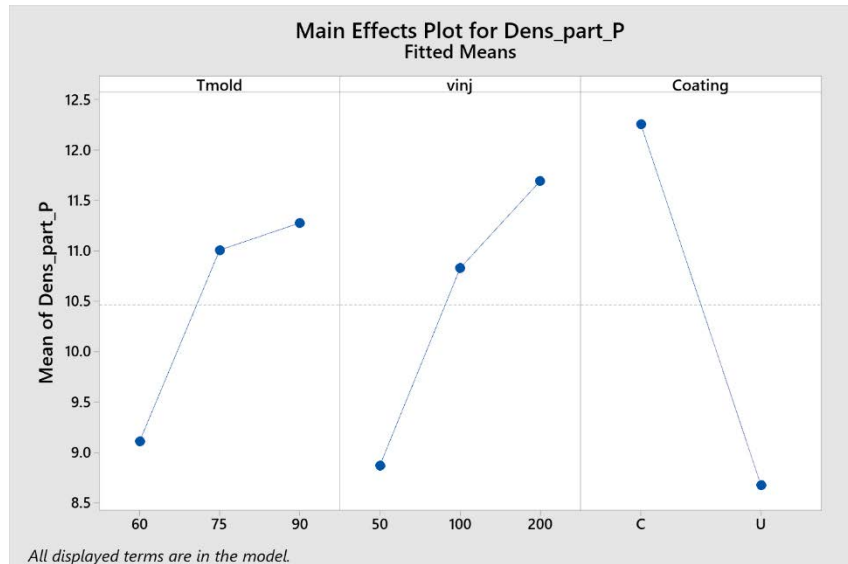


Figura 68.3; Concentrazione dei siti piccoli, a sinistra in stampo non rivestito, condizioni di stampaggio:  $T_{mold} = 60^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 50mm/s$ . A destra in stampo non rivestito, condizioni di stampaggio:  $T_{mold} = 90^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 200mm/s$ .

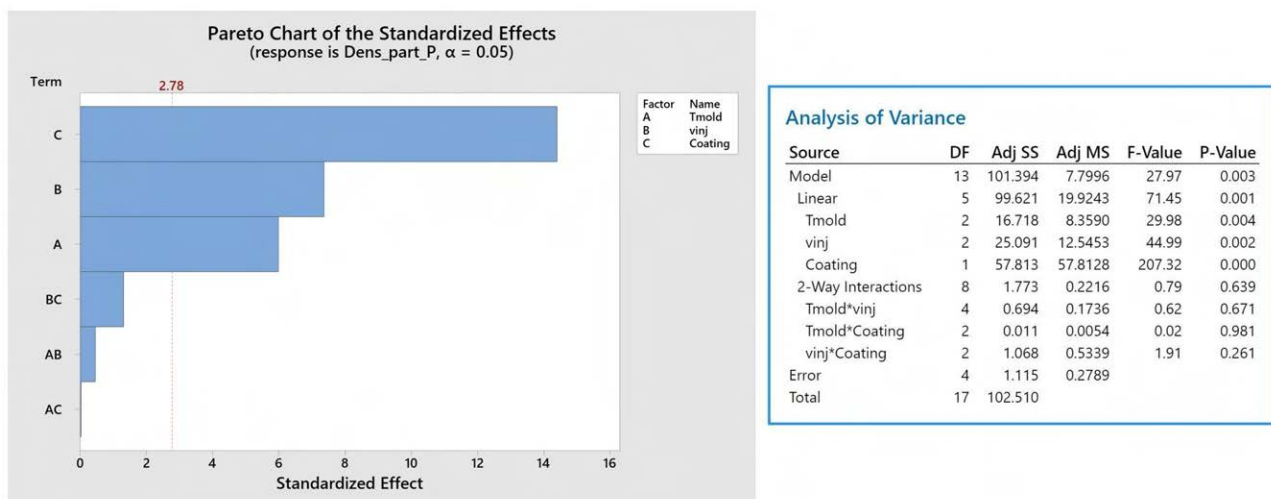
Si può osservare soprattutto la disposizione dei siti piccoli: essi si trovano spesso nelle vicinanze di siti butadienici grandi. Inoltre, si può notare come la superficie del provino a destra in figura 68.3 sia soggetta a mordenatura più in profondità.

Per capire la rilevanza statistica dei fattori, e l'eventuale importanza di interazioni tra fattori, si riportano in figura 69.3 i *main effects plots*, e in figura 70.3) il diagramma di Pareto con relativa analisi della varianza nei riguardi della concentrazione dei siti piccoli.



**Figura 69.3:** Main effects plot riguardante la concentrazione dei siti butadienici piccoli. Unità di misura dell'asse delle temperature: [°C], unità di misura dell'asse delle velocità: [mm/s], e unità dell'asse delle medie: [N°particelle/μm<sup>2</sup>].

Dal *main effects plot* si nota che tutti i fattori della DOE hanno un effetto sulla concentrazione dei siti piccoli: temperature stampo maggiori, così come velocità d'iniezione maggiori causano concentrazioni maggiori, così come l'utilizzo dei rivestimenti DLC. Il diagramma di Pareto invece fa notare come nessuna interazione tra i singoli fattori sia statisticamente rilevante ai fini della concentrazione.



**Figura 70.3:** Diagramma di Pareto ed analisi ANOVA della concentrazione di siti piccoli.

Il diagramma di Pareto elimina l'interazione tra temperatura stampo e coating, presente per i siti grandi, ma statisticamente non significativa per i siti in esame. Alla luce di quanto

visto, il comportamento della concentrazione dei siti piccoli è quantomeno peculiare: all'aumentare della velocità d'iniezione, e dunque, dello shear rate, infatti, non solo non migrano dalla superficie, ma aumentano in concentrazione. La dimensione minore delle particelle piccole dovrebbe inoltre smorzare la migrazione, come previsto da Mason [34]. Dimensioni minori, inoltre, ostacolano in misura minore il campo di velocità. In base a quanto visto per le particelle grandi, ciò dovrebbe ulteriormente ridurre la migrazione. Se la concentrazione di siti grandi, però, soprattutto a velocità d'iniezione elevate non fosse rappresentativa della concentrazione di particelle grandi (ossia assumendo che nei provini stampati a velocità d'iniezione elevate la mordenzatura agisca in misura maggiore, dando l'impressione che i provini stampati a tale velocità possiedano minori concentrazioni di particelle), si potrebbe assumere che tanto più la superficie è ricca di particelle di butadiene grandi, tanto più lo sarà di particelle piccole, data la tendenza a creare strutture a network, come visto nell'analisi della letteratura.

### 3.5 Adesione

Come visto al capitolo 2, il test dell'adesione della cromatura è stato effettuato mediante un banco di prova traslante, a cui è stato fissato un invito di strappo della cromatura: procedendo in avanti, il banco strappa sempre più metallo dalla superficie. Una cella di carico misura la forza necessaria per lo strappo, per unità di spessore. Il tipico output di una prova di peeling di questo tipo è rappresentato in figura 71.3.

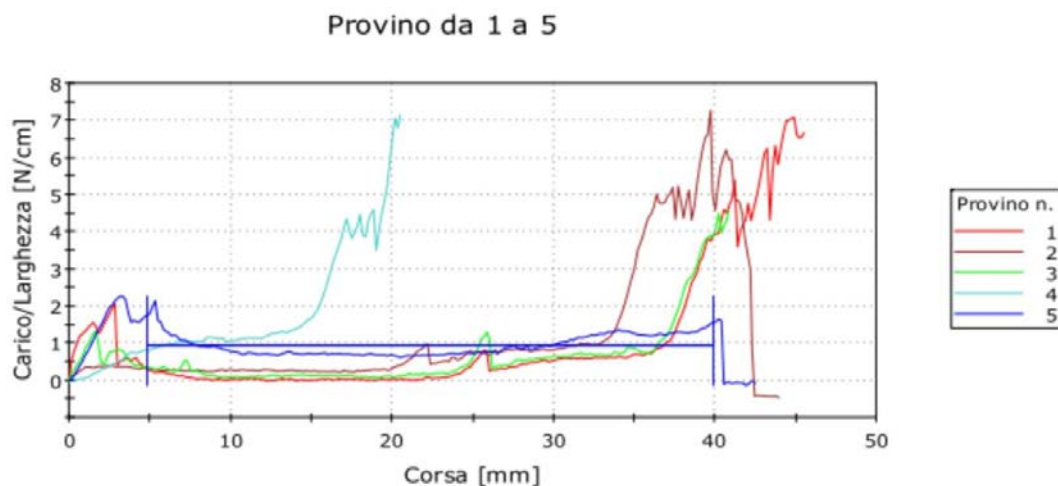


Figura 71.3: Peeling test relativo a provini stampati in stampo rivestito,  $T_{mold} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 200\text{mm/s}$

Si ottengono due misure utili per la stima della forza di adesione, misurata in N/cm:

- Media della forza di adesione: si calcola la media della forza di adesione nell'intervallo indicato da una barra orizzontale blu in figura 71.3.
- Picco della forza di adesione: il punto di massimo della curva di output. Nel caso in esame tale risultato è di minore importanza rispetto alla media della forza, in termini di stima dell'efficacia della morfologia, e dunque non verrà trattato.

Di seguito, in tabella 13.3, si riportano i risultati del peeling test per eseguito per tutti i provini. Cinque provini per ogni set di parametri di processo, sono stati testati. Per ogni set di parametri di processo si è inoltre proceduto a mediare i risultati. Si può subito osservare dalla tabella 13.3 come molte delle prove siano fallite (la centralina ha misurato valori negativi della forza di adesione). Inoltre, si può notare come anche i test positivi riguardanti provini stampati a condizioni uguali, riportino risultati molto dispersi. Bisogna però anche osservare come un test fallito non implichi una cattiva adesione, quanto piuttosto la possibile presenza di difetti (come, ad esempio, le zone di transizione osservate in precedenza). Di fronte a risultati tanto dispersi, però, non si riesce a discernere quantitativamente la bontà dell'adesione al variare dei parametri di processo, e soprattutto tra provini stampati tra stampi rivestiti e stampi in acciaio convenzionale. Il motivo della dispersione dei risultati quantitativi del peeling test è dovuto al fatto che i provini stampati, non possiedono una geometria ottimale per essere testati al peeling: oltre ad essere corti (riducendo così la corsa disponibile al banco di prova), non sono abbastanza larghi, facilitando dunque il peeling stesso. Infine, anche la presenza di difetti superficiali, come già accennato, può influire sull'adesione.



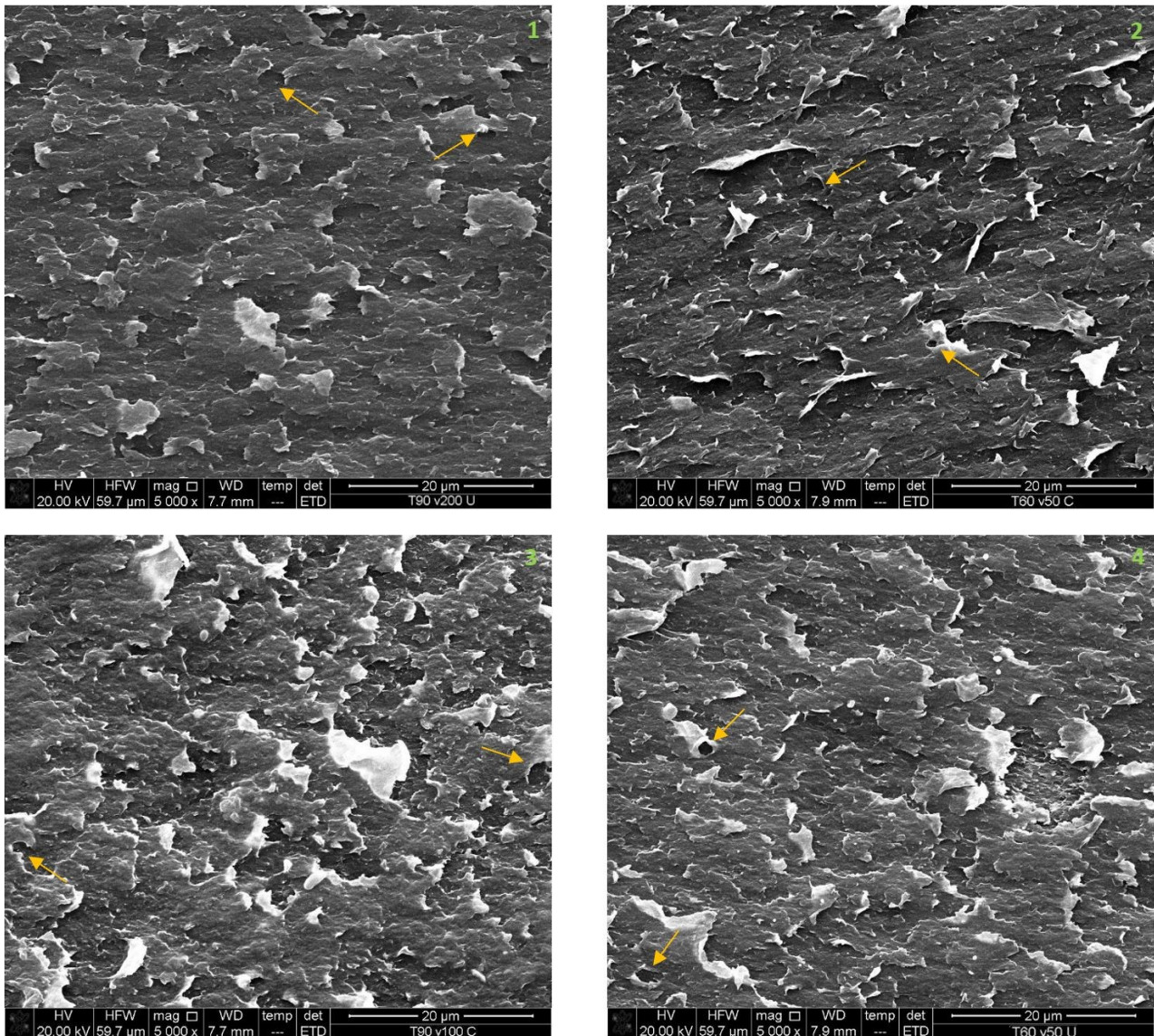
Andando ad analizzare la superficie dei provini a cui è stato eseguito il test, e la superficie della cromatura che è stata staccata dalla superficie dei provini, si possono comunque ottenere delle informazioni qualitative sulla bontà dell'interfaccia resa disponibile dai siti butadienici. Sono state osservate le superfici post peeling di diversi provini, ottenuti a condizioni di stampaggio diverse, per entrambi gli stampi.

$T_{\text{mold}}$	$v_{\text{inj}}$	Coating	Prova 1 [N/cm]	Prova 2 [N/cm]	Prova 3 [N/cm]	Prova 4 [N/cm]	Prova 5 [N/cm]	Media [N/cm]
60	50	Coated	Fallita	Fallita	Fallita	Fallita	Fallita	/
60	100	Coated	1.48	1.18	0.95	1.02	0.89	1.104
60	200	Coated	0.60	1.06	0.94	0.77	1.23	0.92
75	50	Coated	0.65	0.71	1.74	Fallita	Fallita	1.03
75	100	Coated	1.28	0.28	Fallita	Fallita	Fallita	0.78
75	200	Coated	0.24	0.54	0.43	1.12	0.96	0.658
90	50	Coated	1.44	0.41	1.33	0.96	Fallita	1.035
90	100	Coated	0.63	0.80	0.55	Fallita	Fallita	0.66
90	200	Coated	0.61	0.57	0.37	0.69	Fallita	0.56
60	50	Uncoated	1.06	0.22	0.78	Fallita	Fallita	0.68
60	100	Uncoated	0.65	Fallita	Fallita	Fallita	Fallita	0.65
60	200	Uncoated	0.56	0.52	Fallita	Fallita	Fallita	0.54
75	50	Uncoated	2.70	0.50	Fallita	Fallita	Fallita	1.6
75	100	Uncoated	Fallita	Fallita	Fallita	Fallita	Fallita	/
75	200	Uncoated	1.74	0.43	1.09	Fallita	Fallita	1.08
90	50	Uncoated	Fallita	Fallita	Fallita	Fallita	Fallita	/
90	100	Uncoated	0.97	0.19	1.06	Fallita	Fallita	0.74
90	200	Uncoated	0.62	1.20	0.89	1.93	0.68	1.064

**Tabella 13.3:** Risultati dei peeling tests.

Si riportano, in figura 70.3 alcune di queste superfici. Si può notare come, dopo la cromatura, per tutti i provini in figura 72.3, non vi sia traccia di siti butadienici, a parte alcuni casi sporadici. Ciò indica la bontà dell'interfaccia polimero-cromo: se la superficie mordenzata non avesse offerto una buona adesione, infatti, si potrebbero osservare ancora zone di morfologia mordenzata. Tali osservazioni però, essendo qualitative, restano comunque limitate e non permettono di discernere l'influenza dei parametri di processo,

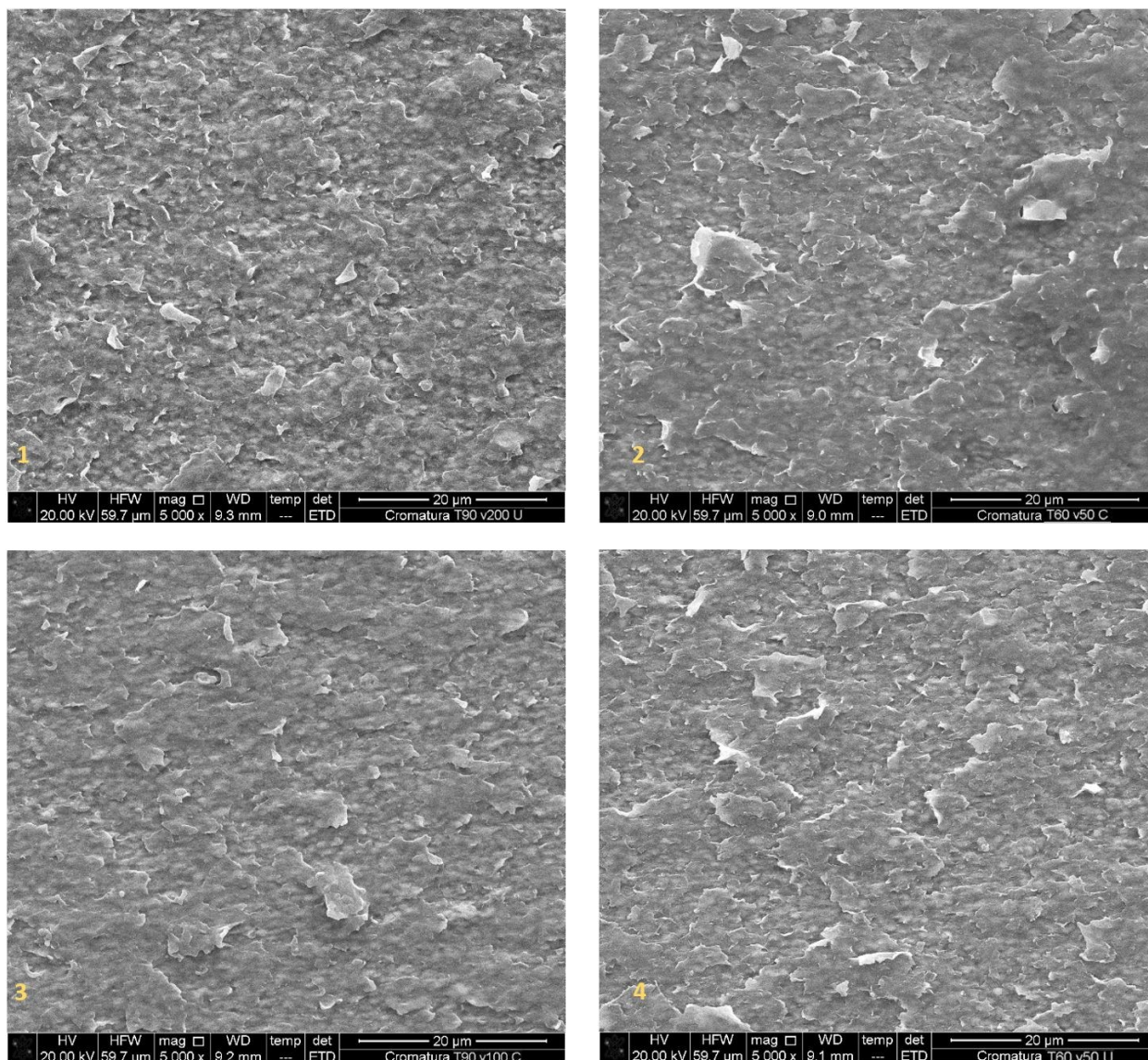
o dei parametri geometrici misurati dei siti, nei riguardi dell'adesione. In figura 73.3 si riportano invece le immagini degli stessi provini in figura 72.3, ottenute però dal lato della cromatura: ciò che si osserva in tali immagini è dunque l'ABS che è rimasto adeso al sottile strato di cromo. Si può notare come anche dal lato della cromatura, sia presente uno strato di ABS, il che indica che durante il peeling, tutti i siti sono stati strappati dalla superficie dei provini. Inoltre, non essendoci evidenza di tracce di siti nemmeno dal lato del cromo, si può ipotizzare come il distacco della cromatura avvenga più in profondità rispetto ai siti butadienici, imputando gran parte del contributo della resistenza al materiale costituente i provini.



**Figura 72.3:** Superficie di peeling, lato provini in ABS. I numeri nelle immagini corrispondono a diversi parametri di processo: 1)  $T_{mold} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 200\text{mm/s}$ , stampo in acciaio. 2)  $T_{mold} = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 50\text{mm/s}$ , stampo in acciaio. 3)  $T_{mold} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 100\text{mm/s}$ , stampo in acciaio. 4)  $T_{mold} = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 50\text{mm/s}$ , stampo in acciaio. Le frecce indicano alcuni possibili siti di butadiene rimasti.

Oltre all'assenza di evidenti siti butadienici in entrambe le superfici di peeling, si può anche osservare una morfologia che suggerisce un'esfoliazione dell'ABS, indicando dunque che l'interfaccia ha subito deformazioni importanti. Nei riguardi degli strati di cromatura visionati, si sono anche ottenute immagini con la modalità BSED (*Back-scattered electrons detector*). L'utilizzo di tale rivelatore permette di distinguere le diverse fasi presenti: le zone più chiare indicano numeri atomici maggiori. In figura 74.3

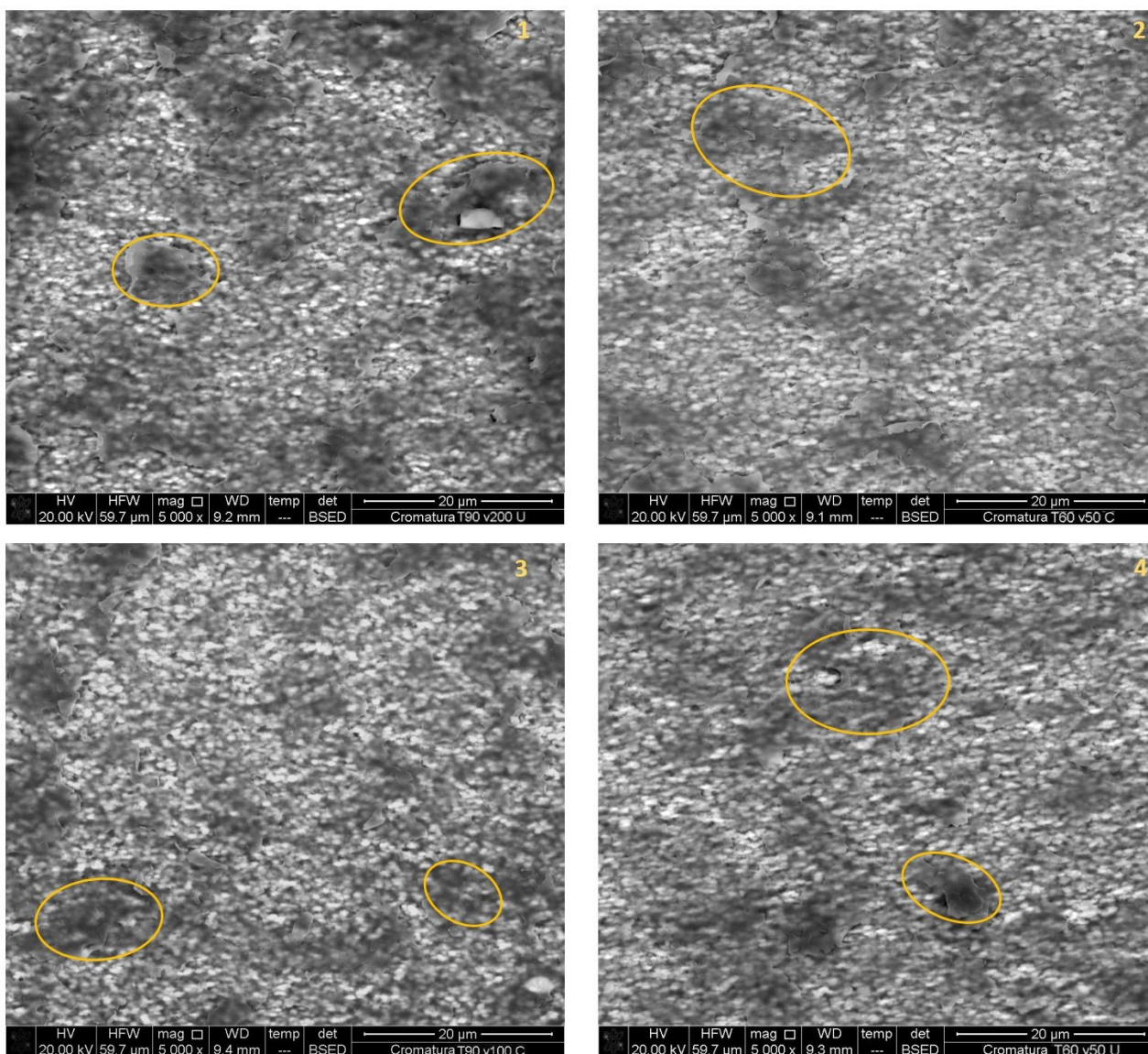
sono riportate le immagini ottenute in modalità BSED. Le zone più chiare in tali immagini indicano dunque le particelle metalliche depositate nei siti butadienici, da cui accrescono i diversi strati di cromatura, mentre le zone più scure rappresentano punti della cromatura a cui è rimasta adesa una quantità maggiore di ABS (composto da elementi con numero atomico minore dei metalli utilizzati per la cromatura). Le particelle metalliche si possono notare, seppur in misura molto minore, anche nelle immagini della superficie lato cromatura ottenute tramite modalità ETD.



**Figura 73.3:** Superficie di peeling, lato cromo. I numeri nelle immagini corrispondono a diversi parametri di processo: 1)  $T_{mold} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 200\text{mm/s}$ , stampo in acciaio. 2)  $T_{mold} = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 50\text{mm/s}$ , stampo in acciaio. 3)  $T_{mold} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 100\text{mm/s}$ , stampo in acciaio. 4)  $T_{mold} = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{inj} = 50\text{mm/s}$ , stampo in acciaio. Le frecce indicano alcuni possibili siti di butadiene rimasti.

Tra le varie superfici, ottenute da provini stampati a diverse condizioni di processo, non si sono osservate qualitativamente differenze importanti: tutte le superfici dal lato dell'ABS risultano esfoliate, e con pochi siti butadienici rimasti. Dal lato della cromatura, si può osservare uno strato adesivo di plastica, e mediante modalità BSED non si sono notate differenze sostanziali nei riguardi delle particelle metalliche osservabili. Tutte queste osservazioni permettono di affermare, che almeno qualitativamente, e per provini di geometria come quelli utilizzati in questo studio, la resistenza della cromatura, e

dunque l'adesione, non varia significativamente al variare dei parametri di processo utilizzati, e non vi è evidenza sperimentale per affermare che uno stampo rivestito in DLC porti a differenze sostanziali.



**Figura 74.3:** Superficie di peeling, lato cromo, in modalità BSED. I numeri nelle immagini corrispondono a diversi parametri di processo: 1)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 200mm/s$ , stampo in acciaio. 2)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 50mm/s$ , stampo in acciaio. 3)  $T_{mold} = 90^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 100mm/s$ , stampo in acciaio. 4)  $T_{mold} = 60^{\circ}C$ ,  $v_{inj} = 50mm/s$ , stampo in acciaio. I cerchi nelle immagini indicano i punti in cui l'ABS è rimasto maggiormente adeso.

Un ultimo test effettuato nei riguardi della resistenza della cromatura è stato un test termico. Mediante le modalità descritte al capitolo 2, i provini sono stati sottoposti a cicli termici in ambienti controllati, di modo da creare tensioni termiche all'interfaccia, dato il differente coefficiente di espansione termica tra metallo e plastica. Una volta conclusi i cicli termici, per osservare qualitativamente la resistenza dell'adesione dopo sollecitazione termica, sono state eseguite incisioni a "X" sulla cromatura. Tutti i provini hanno superato quest'ultimo test, indicando ancora come l'interfaccia sia sufficientemente resistente per tutti i parametri di processo indagati.



## 4. CONCLUSIONI

Mediante osservazione al SEM di provini stampati in ABS, provenienti da stampi in acciaio e stampi rivestiti in DLC, si è potuto concludere come l'utilizzo di rivestimenti isolanti, così come l'utilizzo di temperature stampo maggiori, non influenzano la deformazione della fase di butadiene in superficie: tale deformazione, infatti, descritta con un modello di ellisse (e dunque trattando il parametro eccentricità) è risultata essere infatti dipendente dalla sola velocità d'iniezione. I rivestimenti in DLC causano comunque modifiche apprezzabili della morfologia superficiale: è stato mostrato infatti come stampi rivestiti causino una maggiore concentrazione di siti butadienici in superficie, sia per siti grandi, che per siti piccoli. Anche temperature stampo maggiori hanno mostrato questo andamento, dimostrando dunque l'effetto isolante dei rivestimenti isolanti: tali rivestimenti, infatti, permettono maggiori temperature di primo contatto tra polimero e stampo, ostacolano il fenomeno della migrazione della fase dispersa verso il centro della cavità. Per quanto concerne i siti lasciati dalle particelle grandi, si è infatti proposto un modello qualitativo di migrazione, che spiega il motivo per il quale si assiste a un massimo di concentrazione di siti butadienici per una velocità d'iniezione intermedia. Nei riguardi della concentrazione dei siti superficiali, grazie ai risultati ottenuti si è potuto inoltre calibrare un modello numerico di scambio termico tra polimero e stampo, mediante la variazione della conducibilità termica dello strato di DLC, per poter ottenere profili di concentrazione al variare della temperatura di contatto, principale output di tale modello. I profili di concentrazione aumentano all'aumentare della temperatura di primo contatto, con un plateau tra i 90°C e la temperatura di transizione vetrosa, per poi tornare ad aumentare. Da un punto di vista statistico, si è potuto inoltre notare come le distribuzioni degli assi maggiori e degli assi minori dei siti grandi sono approssimabili, per la maggior parte, a distribuzioni normali, mentre le distribuzioni dei complementari dell'eccentricità sono quasi tutte approssimabili a distribuzioni lognormali. Sono dunque stati eseguiti dei test di peeling sui provini cromati, per discernere l'efficacia della cromatura al variare dei parametri di processo, e dunque della morfologia superficiale (sia in termini di deformazione che di quantità dei siti). Se i risultati dei test quantitativi sono risultati dispersi, mediante osservazione al SEM delle superfici d'interfaccia della cromatura, si è potuto osservare come dal lato della plastica, il peeling avesse strappato la totalità dei siti butadienici, mostrando dunque come la frattura della cromatura fosse profonda nella plastica. Dal lato del cromo, si è dunque potuta notare una presenza di plastica rimasta adesa al sottile strato metallico, mostrando ancora una buona efficacia dell'adesione. Riguardo le modifiche superficiali causate dall'utilizzo di rivestimenti DLC dello stampo, mediante misure spettroscopiche del colore visibile della superficie dei provini, sia in precedenza che dopo la mordenzatura, si è invece dapprima potuto notare come la degradazione del polimero in cavità, soprattutto a velocità e temperature del fuso elevate, faccia tendere il colore dei provini verso il giallo. Si è inoltre potuta notare, soprattutto nei provini mordenzati (la cui superficie è stata ossidata da un bagno chimico), una relazione tra luminosità (ossia tendenza al bianco o al nero) dei provini, ed eccentricità dei siti butadienici grandi. Mediante un modello di regressione lineare, si è potuto dunque mostrare come provini più chiari indichino siti butadienici allungati. Tale relazione permette un'analisi veloce, qualitativa ed economica dell'ABS stampato per successiva cromatura: tale materiale, infatti, se utilizzato per la cromatura, non possiede coloranti, rendendo valida questa regola generale, e fornendo ai produttori un metodo

veloce, senza ricorrere all'uso di apparecchiature costose come il SEM, di stima della deformazione superficiale della fase dispersa.





## BIBLIOGRAFIA

- [1] Peters, Edward N., "Plastics: Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers", Handbook of Materials Selection, New York: John Wiley & Sons, Inc., pp. 363–365
- [2] Aoki, Yuji. "Dynamic viscoelastic properties of ABS polymers in the molten state. 5. Effect of grafting degree." *Macromolecules* 20.9 (1987): 2208-2213.
- [3] Morbitzer, L., et al. "Structure and properties of abs polymers. X. Influence of particle size and graft structure on loss modulus temperature dependence and deformation behavior." *Journal of Applied Polymer Science* 20.10 (1976): 2691-2704.
- [4] YAMANE, Hideki, Zen-ichiro MAEKAWA, and Hajime SAKANO. "Effect of rubber particle size and graft ratio on the morphology and tensile properties of ABS resins." *Journal of the Society of Materials Science, Japan* 49.6Appendix (2000): 104-109.
- [5] Ozcelik, Babur, Alper Ozbay, and Erhan Demirbas. "Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding." *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37.9 (2010): 1359-1365.
- [6] Fink, Johannes Karl. Handbook of engineering and speciality thermoplastics. 3. Polyethers and polyesters. Scrivener Publ., 2011.
- [7] Kubota, Hideo. "Flow properties of ABS (acrylonitrile–butadiene–styrene) terpolymer." *Journal of Applied Polymer Science* 19.8 (1975): 2299-2308.
- [8] Aoki, Yuji, et al. "Nonlinear stress relaxation of ABS polymers in the molten state." *Macromolecules* 34.9 (2001): 3100-3107.
- [9] Münstedt, H. "Rheology of rubber-modified polymer melts." *Polymer Engineering & Science* 21.5 (1981): 259-270.
- [10] Kim, Hyungsu, H. Keskkula, and D. R. Paul. "Toughening of SAN copolymers by an SAN emulsion grafted rubber." *Polymer* 31.5 (1990): 869-876.
- [11] [https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile\\_butadiene\\_styrene](https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile_butadiene_styrene)
- [12] <https://www.plasticseurope.org/it/resources/market-data>
- [13] <https://www.plasticseurope.org/it/resources/market-data>
- [14] Chang, M. C. O., and R. L. Nemeth. "Rubber particle agglomeration phenomena in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers. I. Structure-property relationships study on rubber particle agglomeration and molded surface appearance." *Journal of applied polymer science* 61.6 (1996): 1003-1010.
- [15] Takahashi, Tatsuhiro, et al. "Elongational viscosity of ABS polymer melts with soft or hard butadiene particles." *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 68.2-3 (1997): 259-269.
- [16] Kato, Koichi. "ABS mouldings for electroplating—An electron microscope study." *Polymer* 8 (1967): 33-39.

- [17] Karger-Kocsis, J., and I. Csikai. "Skin-core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends." *Polymer Engineering & Science* 27.4 (1987): 241-253.
- [18] Porfyrakis, K., H. E. Assender, and I. M. Robinson. "The interrelationship between processing conditions, microstructure and mechanical properties for injection moulded rubber-toughened poly (methyl methacrylate)(RTPMMA) samples." *Polymer* 43.17 (2002): 4769-4781.
- [19] Edwards, S. A., N. Roy Choudhury, and M. Provatas. "Visualization of surface and subsurface morphology: The effect of processing on a rubber-modified thermoplastic." *Journal of applied polymer science* 87.5 (2003): 774-786.
- [20] Basurto, Félix Carlos, et al. "Nanocomposites of ABS and sepiolite: Study of different clay modification processes." *Composites Part B: Engineering* 43.5 (2012): 2222-2229.
- [21] Kulich, Donald M., et al. "Acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) polymers." *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2000).
- [22] Weakley-Bollin, Shannon Christine. *The Effect of Injection Molding Conditions on the Near-Surface Rubber Morphology, Surface Chemistry, and Adhesion Performance of Semi-Crystalline and Amorphous Polymers*. Diss. 2010.
- [23] Nysten, Bernard, et al. "Influence of EP/PP viscosity ratio on the surface morphology and elasticity of injection moulded PP/EP." *Polymer international* 48.4 (1999): 334-338.
- [24] Son, Young-Gon. "The Prediction of Phase Morphology of Injection Molded Polymer Blends." *Elastomers and Composites* 39.3 (2004): 193-208.
- [25] Muñoz-Pascual, Santiago, et al. "Effect of Mold Temperature on the Impact Behavior and Morphology of Injection Molded Foams Based on Polypropylene Polyethylene–Octene Copolymer Blends." *Polymers* 11.5 (2019): 894.
- [26] Tucker CL and Moldenaers P., *Annual Rev Fluid Mech* 34:177–210 (2002).
- [27] Taylor, Geoffrey Ingram. "The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 138.834 (1932): 41-48.
- [28] Deng, Lin, et al. "A Novel Multiscale Methodology for Simulating Droplet Morphology Evolution during Injection Molding of Polymer Blends." *Polymers* 13.1 (2021): 133.
- [29] Zhou, Yi, et al. "Morphology evolution of polymer blends under intense shear during high speed thin-wall injection molding." *The Journal of Physical Chemistry B* 121.25 (2017): 6257-6270.
- [30] Segre, G., and A. Silberberg. "Radial particle displacements in Poiseuille flow of suspensions." *Nature* 189.4760 (1961): 209-210.
- [31] Hegler, R. P., and G. Mennig. "Phase separation effects in processing of glass-bead-and glass-fiber-filled thermoplastics by injection molding." *Polymer Engineering & Science* 25.7 (1985): 395-405.

- [32] Ogadhoh, S. O., and T. D. Papathanasiou. "Particle rearrangement during processing of glass-reinforced polystyrene by injection moulding." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27.1 (1996): 57-63.
- [33] Jana, Sadhan C. "Loss of surface and volume electrical conductivities in polymer compounds due to shear-induced migration of conductive particles." *Polymer Engineering & Science* 43.3 (2003): 570-579.
- [34] Bucknall, Clive Brian. *Toughened plastics*. London: Applied Science Publishers, 1977.
- [35] [https://it.wikipedia.org/wiki/Stampaggio\\_a\\_iniezione](https://it.wikipedia.org/wiki/Stampaggio_a_iniezione)
- [36] <https://www.polyplastics.com/en/support/mold/outline/ani1.htm>
- [37] Tadmor, Z. "Molecular orientation in injection molding." *Journal of Applied Polymer Science* 18.6 (1974): 1753-1772.
- [38] Viana, J. C. "Development of the skin layer in injection moulding: phenomenological model." *Polymer* 45.3 (2004): 993-1005.
- [39] Chiu, Cheng Ping, and Min Chin Hsieh. "The correlation between the residual stresses of ABS terpolymers and injection molding conditions." (1987): 171-175.
- [40] Pham, H. T., C. P. Bosnyak, and K. Sehanobish. "Residual stresses in injection molded polycarbonate rectangular bars." *Polymer Engineering & Science* 33.24 (1993): 1634-1643.
- [41] Rudder, David M., and Atotech GMF Worldwide. "Effect of Part Design on Injection-Molding and Plating-on-Plastic Processing." *Plating and Surface Finishing* 95.2 (2008): 8.
- [42] Kalus, Jakub, and Jens Kjær Jørgensen. "Measuring deformation and mechanical properties of weld lines in short fibre reinforced thermoplastics using digital image correlation." *Polymer testing* 36 (2014): 44-53.
- [43] Siegmann, A., A. Buchman, and S. Kenig. "Residual stresses in polymers III: The influence of injection-molding process conditions." *Polymer Engineering & Science* 22.9 (1982): 560-568.
- [44] [https://www.foreshot.com.tw/en/product/RHCM/rhcm\\_rapid-heat-cycle-molding.html](https://www.foreshot.com.tw/en/product/RHCM/rhcm_rapid-heat-cycle-molding.html)
- [45] Chen, S. C., et al. "Dynamic mold surface temperature control using induction and heater heating combined with coolant cooling." *International Polymer Processing* 21.5 (2006): 457-463.
- [46] Sorgato, Marco, and Giovanni Lucchetta. "The evaluation of vacuum venting and variotherm process for improving the replication by injection molding of high aspect ratio micro features for biomedical application." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1664. No. 1. AIP Publishing LLC, 2015.
- [47] Lucchetta, G., M. Fiorotto, and P. F. Bariani. "Influence of rapid mold temperature variation on surface topography replication and appearance of injection-molded parts." *CIRP annals* 61.1 (2012): 539-542.

- [48] Silva, Francisco JG, et al. "Increasing the wear resistance of molds for injection of glass fiber reinforced plastics." *Wear* 271.9-10 (2011): 2494-2499.
- [49] Liou, Ming J., and Nam P. Suh. "Reducing residual stresses in molded parts." *Polymer Engineering & Science* 29.7 (1989): 441-447.
- [50] Chen, Shia-Chung, et al. "Effect of cavity surface coating on mold temperature variation and the quality of injection molded parts." *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36.10 (2009): 1030-1035.
- [51] Hobæk, Thor Christian, et al. "Hydrogen silsesquioxane mold coatings for improved replication of nanopatterns by injection molding." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 25.3 (2015): 035018.
- [52] Lee, Jungjoo, and Lih-Sheng Turng. "Improving surface quality of microcellular injection molded parts through mold surface temperature manipulation with thin film insulation." *Polymer Engineering & Science* 50.7 (2010): 1281-1289.
- [53] Chen, Junxiang, et al. "Improving appearance quality of injection molded microcellular parts through mold coating of PTFE and zirconia." *Journal of Applied Polymer Science* 138.33 (2021): 50828.
- [54] Lucchetta, Giovanni, et al. "Effects of different mould coatings on polymer filling flow in thin-wall injection moulding." *CIRP Annals* 65.1 (2016): 537-540.
- [55] Sorgato, Marco, et al. "Plastic intensity reduction using thermally insulating coatings for injection molds." *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 30 (2020): 79-86.
- [56] [https://www.northeastcoating.com/images/Resized/rsz\\_dlc-structure.jpg](https://www.northeastcoating.com/images/Resized/rsz_dlc-structure.jpg)
- [57] [https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond-like\\_carbon](https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond-like_carbon)
- [58] <https://www.tribology-abc.com/links/bekaert.pdf>
- [59] Griffiths, C. A., et al. "Microinjection moulding: surface treatment effects on part demoulding." *Proc 4M2008 (Cardiff, UK, 9th-11th September 2008)* (2008).
- [60] Silva, Francisco JG, et al. "Increasing the wear resistance of molds for injection of glass fiber reinforced plastics." *Wear* 271.9-10 (2011): 2494-2499.
- [61] Shamsa, Manu, et al. "Thermal conductivity of diamond-like carbon films." *Applied Physics Letters* 89.16 (2006): 161921.
- [62] V. S. Arpaci. "Conduction Heat Transfer," Addison-Wesley (1966)
- [63] Olivera, Sharon, et al. "Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: a review." *Journal of materials science* 51.8 (2016): 3657-3674.
- [64] Yen, Pei-Chi. "Improved ABS plastic activating treatment for electroless copper plating." *Polymer* 36.17 (1995): 3399-3400.
- [65] Beacom, Seward E., and Richard G. Wedel. "Scanning electron microscopy of plastic surfaces as related to metal deposition." *Journal of Colloid and Interface Science* 34.3 (1970): 375-386.

- [66] Kato, Koichi. "ABS mouldings for electroplating—An electron microscope study." *Polymer* 8 (1967): 33-39.
- [67] <http://pdfs.findtheneedle.co.uk/33552.pdf>
- [68] Shaddock, A. W. "Production Problems in the Plating of ABS Plastics and their Solution." *Transactions of the IMF* 47.1 (1969): 217-221.
- [69] Rudder, David M., and Atotech GMF Worldwide. "Effect of Part Design on Injection-Molding and Plating-on-Plastic Processing." *Plating and Surface Finishing* 95.2 (2008): 8.
- [70] Wang, Zenglin, et al. "Study of an environmentally friendly surface etching system of ABS for improving adhesion of electroless Cu film." *Journal of the Electrochemical Society* 158.11 (2011): D664.
- [71] Bucknall, C. B., I. C. Drinkwater, and Wendy E. Keast. "An etch method for microscopy of rubber-toughened plastics." *Polymer* 13.3 (1972): 115-118.
- [72] Yang, Zhifeng, et al. "Adhesion improvement of ABS resin to electroless copper by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–MnO<sub>2</sub> colloid with ultrasound-assisted treatment." *Journal of adhesion science and technology* 25.11 (2011): 1211-1221.
- [73] Jia, Yankun, et al. "Photooxidation of the ABS resin surface for electroless metal plating." *Polymer* 200 (2020): 122592.
- [74] Fitchmun, D. R., S. Newman, and R. Wiggle. "Electroplating on crystalline polypropylene. II. Injection molding and adhesion." *Journal of Applied Polymer Science* 14.10 (1970): 2457-2468.
- [75] Bikerman, J. J., and Ching-Rong Huang. "Polyethylene adhesive joints." *Transactions of the Society of Rheology* 3.1 (1959): 5-12.
- [76] Bikerman, Jacob Joseph. *The science of adhesive joints*. Elsevier, 2013.
- [77] Heymann, Kurt, Wolfgang Riedel, and Günter Woldt. "Electroplating of plastics in theory and practice." *Angewandte Chemie International Edition in English* 9.6 (1970): 425-433.
- [78] Brewis, D. M., and D. Briggs. "Adhesion to polyethylene and polypropylene." *Polymer* 22.1 (1981): 7-16.
- [79] Abu-Isa, Ismat A. "Metal plating of polymeric surfaces." (1973): 29-65.
- [80] Porfyракis, K., H. E. Assender, and I. M. Robinson. "The interrelationship between processing conditions, microstructure and mechanical properties for injection moulded rubber-toughened poly (methyl methacrylate) (RTPMMA) samples." *Polymer* 43.17 (2002): 4769-4781.
- [81] Zamani, A., F. Abbasi, and A. M. Agah. "Characterization of rubber phase in acrylonitrile–butadiene–styrene polymers." *Journal of applied polymer science* 114.3 (2009): 1908-1913.
- [82] [https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_elettronico\\_a\\_scansione](https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_elettronico_a_scansione)

- [83] Bucknall, C. B., I. C. Drinkwater, and Wendy E. Keast. "An etch method for microscopy of rubber-toughened plastics." *Polymer* 13.3 (1972): 115-118.
- [84] Goizueta, Graciela, Tsuneo Chiba, and Takashi Inoue. "Phase morphology of polymer blends: scanning electron microscope observation by backscattering from a microtomed and stained surface." *Polymer* 33.4 (1992): 886-888.
- [85] Sawyer, Linda, David T. Grubb, and Gregory F. Meyers. *Polymer microscopy*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [86] [https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission\\_electron\\_microscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy)
- [8] Sawyer, Linda, David T. Grubb, and Gregory F. Meyers. *Polymer microscopy*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [87] KATO, Koichi. "Electron microscopy of ABS plastics." *Microscopy* 14.3 (1965): 220-221.
- [88] Majumdar, B., H. Keskkula, and D. R. Paul. "Morphology of nylon 6/ABS blends compatibilized by a styrene/maleic anhydride copolymer." *Polymer* 35.15 (1994): 3164-3172.
- [89] Dillon, M., and M. Bevis. "The microstructure and deformation of model ABS compounds." *Journal of Materials Science* 17.7 (1982): 1895-1902.
- [90] Singh, Pradeep K., B. R. Venugopal, and Radha Kamalakaran. "Journal of Modern Materials." (2017).
- [91] Bucknall, Clive Brian. *Toughened plastics*. London: Applied Science Publishers, 1977.
- [92] Taylor, Geoffrey Ingram. "The formation of emulsions in definable fields of flow." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, containing papers of a mathematical and physical character* 146.858 (1934): 501-523.
- [93] Stafford, Christopher M., Thomas P. Russell, and Thomas J. McCarthy. "Expansion of polystyrene using supercritical carbon dioxide: effects of molecular weight, polydispersity, and low molecular weight components." *Macromolecules* 32.22 (1999): 7610-7616.
- [94] Forest, Charlène, et al. "Generation of nanocellular foams from ABS terpolymers." *European Polymer Journal* 65 (2015): 209-220.
- [95] Castellani, L., et al. "Rate and temperature dependence of fracture toughness in ABS resins in relation to dispersed-phase structure." *Polymer* 37.8 (1996): 1329-1338.
- [96] Wu, Souheng. "Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening." *Polymer* 26.12 (1985): 1855-1863.
- [97] [https://en.wikipedia.org/wiki/Gloss\\_\(optics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Gloss_(optics))
- [98] Alexander-Katz, R., and R. G. Barrera. "Surface correlation effects on gloss." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 36.8 (1998): 1321-1334.

- [99] Ignell, Sofie, Ulf Kleist, and Mikael Rigdahl. "Visual perception and measurements of texture and gloss of injection-molded plastics." *Polymer Engineering & Science* 49.2 (2009): 344-353.
- [100] Piscioti, Francesco, et al. "Effects of injection-molding conditions on the gloss and color of pigmented polypropylene." *Polymer Engineering & Science* 45.12 (2005): 1557-1567.
- [101] Oliveira, M. J., et al. "Gloss and surface topography of ABS: A study on the influence of the injection molding parameters." *Polymer Engineering & Science* 46.10 (2006): 1394-1401.
- [102] Lednický, F., and Z. Pelzbauer. "Gloss as an inner morphology characteristic of ABS polymers." *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics* 141.1 (1986): 151-160.
- [103] Koppi, K. "Gloss modeling of injection molded rubber-modified styrenic polymers." ANTEC 2002 Annual Technical Conference. 2001.
- [104] <http://fotoastronomiche.it/wp-content/uploads/2013/10/gamut-base-graphic-lab.jpg>
- [105] Abrams, Richard, et al. "Colouring plastics: fundamentals and trends." *Plastics, Additives and Compounding* 3.7-8 (2001): 18-25.
- [106] [https://en.wikipedia.org/wiki/Illuminant\\_D65](https://en.wikipedia.org/wiki/Illuminant_D65)
- [107] Bociąga, E., and M. Trzaskalska. "Influence of polymer processing parameters and coloring agents on gloss and color of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer moldings." *Polimery* 61 (2016).
- [108] [https://www.wittmanngroup.com/sites/default/files/styles/max\\_1300x1300/public/2020-09/micropower-b8-layer\\_2016-08\\_02\\_web.jpg?itok=gX8pg5rZ](https://www.wittmanngroup.com/sites/default/files/styles/max_1300x1300/public/2020-09/micropower-b8-layer_2016-08_02_web.jpg?itok=gX8pg5rZ)
- [109] [https://www.sensofar.com/wp-content/uploads/2015/07/n5\\_plu\\_neox1\\_500.jpg](https://www.sensofar.com/wp-content/uploads/2015/07/n5_plu_neox1_500.jpg)
- [110] <https://www.elix-polymers.com/uploads/datasheet/DATASHEET-P2MC-20151201--EN.pdf>
- [111] López, A., et al. "Injection moulding parameters influence on weight quality of complex parts by means of DOE application: Case study." *Measurement* 90 (2016): 349-356.
- [112] Hakovirta, M., et al. "Heat capacity of hydrogenated diamond-like carbon films." *Applied physics letters* 77.15 (2000): 2340-2342.
- [113] Zhou, Yi, et al. "Morphology evolution of polymer blends under intense shear during high speed thin-wall injection molding." *The Journal of Physical Chemistry B* 121.25 (2017): 6257-6270.
- [114] Jeong, Yeong-Deug, Si-Hyon Hwang, and Mi-Hye Lee. "The Effects of Molding Conditions on the Surface Gloss of ABS Molding." *Journal of the Korean Society for Precision Engineering* 16.4 (1999): 110-115.

