

SCUOLA DI SCIENZE  
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Deidrofluorurazione di copolimeri di  
VDF/HFP in presenza di alcali

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATA**

Sofia Jiang

**RELATORE**

**Prof.** Massimiliano Lanzi

**CORRELATORI**

Sig. Alessandro Cervellati

Dott. Francesco Paolo Di Nicola

Dott.ssa Luisa Paganin

Dott. Gian Tommaso Viola

Sessione II

---

Anno Accademico 2014-2015

---



# INDICE

INTRODUZIONE	1
Fluoroelastomeri	1
Storia dello sviluppo dei fluoroelastomeri	4
Sintesi del copolimero VDF/HFP	6
Vulcanizzazione dei fluoroelastomeri	12
Applicazioni dei fluoroelastomeri	15
SCOPO	23
RISULTATI E DISCUSSIONE	25
Reazione di deidrofluorurazione bifasica	25
Deidrofluorurazione in fase omogenea	28
Analisi spettroscopiche NMR	30
Analisi spettroscopiche IR	39
Test di reticolazione per fotirraggiamento	41
Test di vulcanizzazione per via termica	45
CONCLUSIONI	47
PARTE SPERIMENTALE	48
Solventi e materiali	48
Caratterizzazione dei prodotti	48
Reazione di deidrofluorurazione bifasica	49
Reazione di deidrofluorurazione in fase omogenea	50
Preparazione dei campioni per la fotoreticolazione	51
Preparazione di una miscela per la vulcanizzazione	52
BIBLIOGRAFIA	53



# INTRODUZIONE

## Fluoroelastomeri

Negli ultimi anni i fluoroelastomeri hanno ricoperto una crescente importanza, soprattutto in settori con esigenze molto restrittive come le industrie automobilistiche, aeronautiche e dei processi chimici. Essi presentano, infatti, una resistenza superiore a molti solventi ad elevate temperature rispetto agli elastomeri tradizionali che stanno gradualmente sostituendo in applicazioni che richiedono condizioni di utilizzo estreme.

Le caratteristiche di un elastomero sono la flessibilità e la capacità di tornare allo stato originale a seguito di deformazioni significative a temperature superiori a 0°C; perciò i polimeri che entrano in questa categoria devono essere amorfi al di sopra della temperatura di transizione vetrosa (Tg), in modo che i segmenti delle catene abbiano abbastanza mobilità da tornare allo stato iniziale nel momento in cui si rimuove lo sforzo. Inoltre, questi polimeri vengono spesso reticolati per minimizzare lo scorrimento irreversibile delle catene.

Generalmente i fluorocarburi sono più rigidi degli idrocarburi, perciò normalmente i fluoroelastomeri mostrano tempi di rilassamento e recupero più lunghi dopo lo stiramento, per questo vengono adoperati in applicazioni statiche piuttosto che dinamiche.

I fluoroelastomeri sono polimeri composti da almeno due monomeri principali: uno costituisce i segmenti lineari, che cristallizzerebbero se fossero abbastanza lunghi, mentre l'altro possiede un gruppo laterale ingombrante, che viene incorporato a intervalli più o meno regolari per interrompere la tendenza alla cristallizzazione e produrre un elastomero sostanzialmente amorfo. I fluoroelastomeri commerciali vengono prodotti mediante polimerizzazione radicalica libera di monomeri vinilici. Tra i monomeri usati per i segmenti lineari vi sono: vinilidene fluoruro (VDF), tetrafluoroetilene (TFE), ed etilene (E). I monomeri che portano un gruppo ingombrato sono: esafluoropropene (HFP), perfluorometil vinil etere (PMVE), e propilene (P).

Tutti i fluoroelastomeri contenenti VDF come monomero (80% dei fluoroelastomeri) ricevono la designazione ASTM di FKM.

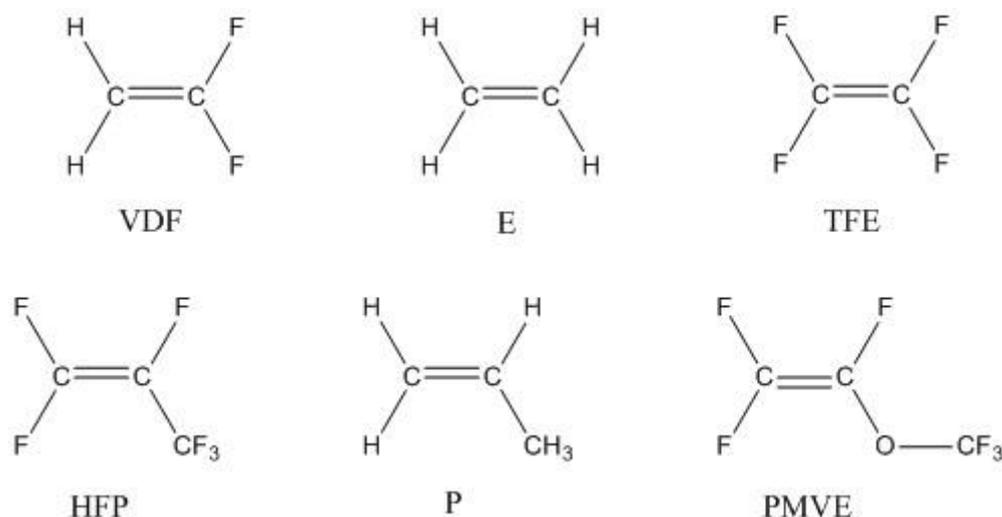


Figura 1: Monomeri da cui si ottengono i fluoroelastomeri.

La composizione dei fluoroelastomeri viene scelta in base alle proprietà che si desiderano ottenere. Le principali proprietà influenzate dalla composizione sono: la resistenza ai solventi, la stabilità ad alte temperature, la flessibilità a basse temperature e la facilità di lavorazione e di vulcanizzazione. Ovviamente, come succede per qualsiasi materiale, per avere caratteristiche migliori da una parte, bisogna rinunciare ad un'alta performance in un altro ambito (per esempio, se si vuole una composizione che abbia una maggiore resistenza agli oli, si perde un po' di flessibilità a basse temperature). La gamma delle variazioni di proprietà dei fluoroelastomeri è più ampia di quella degli elastomeri a base di idrocarburi, poiché sono possibili un maggior numero di strutture polimeriche..

Tabella 1: Contributi dei monomeri alle proprietà del fluoroelastomero.<sup>[1]</sup>

Monomero	Formula	Contributo				
		Tg	Cristallinità	Resistenza a:		
				Idrocarburi	Solventi polari	Basi
VDF	CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	↓	↑	↓	↓	↓
HFP	CF <sub>2</sub> =CF-CF <sub>3</sub>	↑	↓	↑	↑	-
TFE	CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	↑	↑	↑	↑	-
PMVE	CF <sub>2</sub> =CF-O-CF <sub>3</sub>	↓	↓	↑	↑	-
E	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	↑	↑	↓	↑	↑
P	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	↑	↓	↓	↑	↑

I copolimeri di VDF con HFP, con un rapporto molare di circa 80:20, rappresentano i fluoroelastomeri maggiormente prodotti. Vengono facilmente reticolati con bisfenoli per

dare proprietà eccellenti nell'intervallo di temperatura utile tra  $-18^{\circ}\text{C}$  e  $250^{\circ}\text{C}$ . Tali copolimeri trovano principalmente uso negli o-ring con un buon valore di compression set. In questi polimeri si possono incorporare unità di TFE (fino al 30%) ottenendo terpolimeri VDF/HFP/TFE con migliore resistenza ai fluidi, ma minore flessibilità alle basse temperature. Elastomeri con alta quantità di fluoro possono contenere monomeri aggiuntivi con siti per permettere una reticolazione radicalica iniziata da perossidi (CSM: Cure Site Monomer).

I fluoroelastomeri a base di VDF sono resistenti a una vasta gamma di fluidi. Tuttavia, a causa della natura polare del VDF, i polimeri sono solubili in esteri e chetoni mentre i vulcanizzati vengono molto rigonfiati da questi stessi solventi; inoltre questi polimeri possono essere attaccati anche da basi inorganiche forti e ammine ad alte temperature. Nonostante questi limiti, questi fluoroelastomeri hanno mostrato una buona performance anche nelle parti di automobili a contatto con oli caldi che contengono gruppi funzionali amminici.

A causa della suscettibilità dei fluoroelastomeri VDF/HFP all'attacco di solventi polari e basi, sono stati sviluppati elastomeri non polari a base di TFE e olefine: principalmente copolimeri di TFE e propilene, che sono più difficili da processare e hanno una  $T_g$  vicina a  $0^{\circ}\text{C}$ , e terpolimeri con unità di VDF, che presentano una maggiore flessibilità a basse temperature.

Altri fluoroelastomeri usati sono: terpolimeri di etilene, TFE, e PMVE, che mostrano una resistenza eccezionale alle basi e discrete capacità alle basse temperature e vengono usati in presenza di solventi dove altri fluoroelastomeri presentano difficoltà; i tetrapolimeri E/VDF/HFP/TFE, in cui l'etilene sostituisce parzialmente il VDF, che hanno una elevata resistenza a basi e ammine. Inoltre, vi sono i perfluoroelastomeri: copolimeri di TFE e PMVE, o di TFE e un perfluoroalcolossil alchil vinil etere, i quali sono particolarmente performanti alle basse temperature piuttosto che a quelle alte.

## Storia dello sviluppo dei fluoroelastomeri

Nel 1955 vennero descritti copolimeri elastomerici di vinilidene fluoruro e clorotrifluoroetilene, prodotti da M. W. Kellogg Co.<sup>[2]</sup>. Questi fluoroelastomeri avevano una migliore resistenza al calore e ai solventi rispetto agli altri elastomeri allora conosciuti.

La DuPont si concentrò invece sulla copolimerizzazione di monomeri che non contenessero cloro<sup>[3]</sup>, per avere una migliore stabilità al calore. Nel 1956 venne descritto un copolimero di VDF e HFP e furono pubblicati poco dopo dettagli sulle sue proprietà e sulla sua vulcanizzazione<sup>[4]</sup>, mentre la preparazione del polimero fu brevettata<sup>[5]</sup>. DuPont commercializzò il copolimero VDF/HFP con il nome di Viton A nel 1958. Un terpolimero con TFE, chiamato Viton B, venne introdotto nel 1960; esso aveva una maggiore resistenza al calore e ai solventi rispetto al copolimero<sup>[6]</sup>.

3M Co., che aveva acquisito la produzione di fluoropolimeri di Kellogg, introdusse un copolimero simile, con il nome di Fluorel, sotto la licenza di DuPont.

In Europa, Montecatini-Edison S.p.A sviluppò i copolimeri<sup>[7]</sup> e terpolimeri<sup>[8]</sup> Tecnoflon, a base di 1-idropentafluoropropilene ( $\text{CHF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ ) al posto dell'esafuoropropene. Con un tenore di fluoro minore questi polimeri avevano minore stabilità, quindi vennero sostituiti con quelli contenenti HFP una volta che i brevetti furono scaduti.

In Giappone, Daikin Kogyo cominciò a vendere Dai-el (fluoroelastomeri VDF/HFP/(TFE)) nel 1970, sotto licenza di DuPont.

I processi di produzione differiscono a seconda dei fornitori. I brevetti DuPont descrivono un processo di polimerizzazione in emulsione in continuo, con un processo di separazione continuo adoperando centrifughe<sup>[9]</sup>, che permette elevate produzioni senza interruzioni. Altri fornitori usano processi di polimerizzazione in semibatch, in cui vengono caricati nel reattore acqua, agenti disperdenti, iniziatore, e la miscela di monomeri iniziale. In seguito, i monomeri vengono caricati alla velocità e composizione corrispondente alla composizione del polimero voluta. Quando viene ottenuta la quantità di emulsione solida desiderata, l'alimentazione dei monomeri viene interrotta e l'emulsione viene scaricata per isolare il polimero.

Negli anni Sessanta, i fluoroelastomeri a base di VDF venivano vulcanizzati con diammine, e il vulcanizzante principalmente usato era esametildiammina carbammato ( $^+\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}_2^-$ ). Questa diammina deidrofluorura le sequenze HFP-VDF per formare doppi legami a cui si aggiungono i gruppi funzionali amminici per formare

reticolazioni. L'HF formato viene neutralizzato con ossido di magnesio, formando acqua che viene rimossa in un forno post-vulcanizzazione. Tuttavia, in fase di stampaggio, questo sistema di vulcanizzazione presenta problemi di reazione prematura e vulcanizzazioni lente negli stampi, dando quindi un'alta percentuale di scarto che si cerca di evitare per questo tipo di materiali costosi.

Nel 1970, DuPont e 3M svilupparono sistemi di vulcanizzazione più efficaci basati su bisfenoli. La vulcanizzazione con i bisfenoli ha permesso lo sviluppo di prodotti per la fabbricazione di materiali ad alta performance con una maggiore resistenza al compression set. Verso la fine degli anni Settanta, DuPont introdusse polimeri vulcanizzabili con perossidi, per rendere i prodotti meno suscettibili alla degradazione da vapore d'acqua e acidi, grazie all'aggiunta di monomeri contenenti bromo. Questo metodo di vulcanizzazione è stato particolarmente utile per polimeri ad alto tenore di fluoro difficili da reticolare con bisfenoli.

## Sintesi del copolimero VDF/HFP

In questo lavoro di tesi verranno trattati principalmente i copolimeri composti da vinilidene fluoruro (VDF) ed esafluoropropene (HFP), che costituiscono il più consistente volume di vendita dei fluoroelastomeri al mondo.

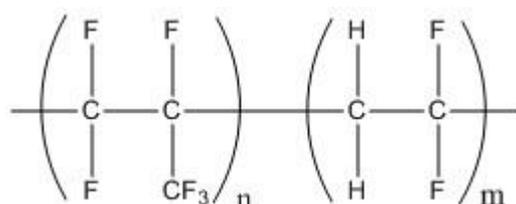


Figura 2: Struttura generica del copolimero VDF/HFP.

Una sola composizione è di interesse commerciale (VDF/HFP in rapporto molare 78:22), ma viene offerta con una vasta gamma di viscosità e numerose formulazioni per la preparazione di compound (o mescole) per applicazioni specifiche. Possono anche essere sintetizzati polimeri con composizione differente, ma un maggior tenore di VDF porterebbe a una più elevata cristallinità, mentre minori livelli di VDF darebbero una temperatura di transizione vetrosa più alta; entrambe le situazioni sarebbero sfavorevoli per la flessibilità alle basse temperature. I terpolimeri che includono anche tetrafluoroetilene (TFE) danno maggior resistenza ai fluidi, senza diminuire troppo le caratteristiche alle basse temperature. La determinazione della composizione dei fluoroelastomeri è piuttosto difficile; per i copolimeri VDF/HFP la composizione viene determinata mediante  $^{19}\text{F-NMR}$ <sup>[10]</sup>.

Il vinilidene fluoruro (VDF) viene incorporato al 50-80% molare in gran parte dei fluoroelastomeri e contribuisce ad abbassare la temperatura di transizione vetrosa, per avere un buon comportamento elastomerico. E' un gas incolore e inodore a temperatura ambiente, con una temperatura di ebollizione di  $-84^\circ\text{C}$  e forma miscele esplosive con l'aria; la sua polimerizzazione è altamente esotermica ed è molto reattivo, facilitando la produzione di fluoroelastomeri contententi VDF.

L'esafluoropropilene (HFP) viene incorporato al 15-25% molare nei copolimeri e terpolimeri per aggiungere irregolarità nelle sequenze monomeriche che altrimenti cristallizzerebbero quindi, nonostante l'HFP tende ad alzare significativamente la temperatura di transizione vetrosa, questo monomero permette la formazione di

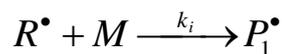
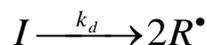
elastomeri amorfi. E' un gas incolore, inodore, è termicamente stabile fino a 400-500°C e non tende ad omopolimerizzare.

Il processo di produzione del copolimero viene effettuato mediante polimerizzazione radicalica in emulsione. La polimerizzazione può essere condotta in reattori continui o semibatch, in presenza di acqua, un iniziatore radicalico e un tensioattivo solubili in acqua.

La polimerizzazione radicalica risulta una delle tecniche più conosciute e più applicate industrialmente per i monomeri vinilici; è una polimerizzazione a catena in cui i centri attivi sono rappresentati da specie radicaliche. Tali radicali si formano dalla scissione omolitica di un legame covalente di un iniziatore, dove l'elettrone spaiato non partecipa ad alcun legame, ma rende il frammento molecolare altamente reattivo, quindi in grado di addizionarsi a molecole contenenti legami multipli.

Il meccanismo della polimerizzazione radicalica può essere suddivisa in tre fasi distinte:

- Inizio: avviene la scissione omolitica di un iniziatore (generalmente per via termica), dando origine al radicale primario, il quale si addiziona al monomero insaturo, formando un nuovo radicale che costituisce il centro attivo per la polimerizzazione.



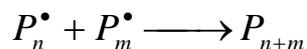
- Propagazione: le molecole di monomero si addizionano alla catena radicalica in accrescimento, spostando il centro attivo all'estremità della catena stessa, dando luogo a una serie di reazioni di crescita.



.....

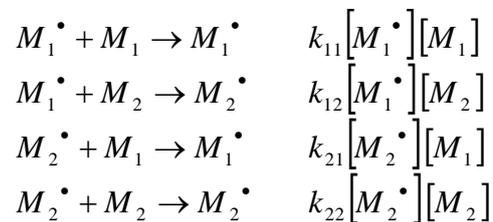


- Terminazione: la catena in crescita reagisce con un'altra catena radicalica o un radicale primario, formando un'unica catena priva di centro attivo.



Dismutazione e trasferimenti possono, inoltre, contribuire ai processi di terminazione.

Dato che i fluoroelastomeri sono copolimeri di due o più monomeri, per avere un buon controllo sulla polimerizzazione è necessario capire la relazione tra composizione del polimero e composizione della miscela dei monomeri alimentata. Assumendo che l'addizione a una catena radicalica dipenda solo dalla natura dell'ultima unità sulla catena, Dostal<sup>[11]</sup> dimostrò che solo quattro reazioni di propagazione avrebbero descritto la copolimerizzazione di due monomeri:



Quindi la velocità di incorporamento di ciascun monomero è data da:

$$\begin{aligned} r_{p1} &= k_{11} [M_1 \cdot] [M_1] + k_{21} [M_2 \cdot] [M_1] \\ r_{p2} &= k_{12} [M_1 \cdot] [M_2] + k_{22} [M_2 \cdot] [M_2] \end{aligned}$$

La relazione per la composizione del copolimero viene descritta nel modo seguente:

$$Y = X \frac{(r_1 X + 1)}{(r_2 + X)}$$

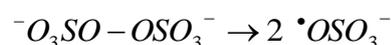
dove  $Y = r_{p1}/r_{p2}$ ;  $X = [M_1]/[M_2]$ ;  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ;  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ .

Mantenendo costante la composizione di polimero e di monomero non reagito è possibile determinare sperimentalmente i rapporti di reattività. Le relazioni di composizione per sistemi a più di due monomeri sono molto più complesse <sup>[12]</sup>; tuttavia, risultano essere comunque funzione dei rapporti di reattività delle diverse coppie di monomeri nel sistema.

Nella copolimerizzazione VDF/HFP, il rapporto di reattività  $r_2(\text{HFP})$  può essere assunto come zero; in altre parole, l'HFP non si addiziona a un radicale HFP in presenza di VDF.

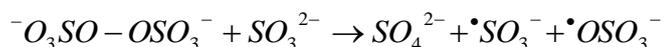
In generale si osserva che la reattività dell'HFP è molto bassa nelle polimerizzazioni.

Il processo di polimerizzazione in emulsione avviene nelle particelle di polimero in crescita, in cui è solubilizzato il monomero, di 100-1000 nm di diametro, che sono stabilizzate da un tensioattivo aggiunto nella fase acquosa. Un iniziatore radicalico solubile genera radicali liberi in acqua: tipicamente, si tratta di una decomposizione termica di un persolfato.



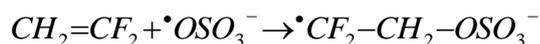
La velocità di decomposizione è principalmente determinata dalla temperatura e, in maniera marginale, dal pH, che per le polimerizzazioni di fluoroelastomeri varia da ~3 a

~6. A temperature inferiori a 80°C, la decomposizione di persolfato è lenta, perciò sarebbe necessaria una concentrazione più alta per avere una quantità di radicali sufficiente. In alternativa, vengono usati dei sistemi redox in cui uno ione solfito reagisce con il persolfato per generare due tipi di radicali:



A temperature inferiori a 60°C, una piccola quantità di catalizzatore (per esempio un sale di rame) può essere aggiunta per aumentare la velocità della reazione.

Il monomero che più probabilmente si addiziona al radicale primario è il VDF:



Successivamente, questi piccoli radicali si propagano nella fase acquosa, reagendo con la piccola quantità di monomero presente. Dopo che la catena ha inglobato alcune unità di monomero, il sistema diventa abbastanza idrofobico da generare delle particelle, all'interno delle quali il polimero continua a propagare.

Nella maggior parte delle copolimerizzazioni con VDF, viene aggiunto poco emulsionante per avere una piccola popolazione di particelle grandi (500-1000 nm di diametro), che hanno una concentrazione relativamente bassa di monomero (circa 10%). In queste particelle altamente viscosi, la mobilità delle lunghe catene radicaliche è così bassa che la velocità di terminazione (per accoppiamento o disproporzionamento) è ridotta drasticamente. In questi sistemi la vita media dei radicali può risultare, perciò, piuttosto alta, quindi le velocità di polimerizzazione e i pesi molecolari possono essere alti.

I saponi usati nelle polimerizzazioni in emulsione di fluoroelastomeri sono solitamente tensioattivi anionici completamente o parzialmente fluorurati. Le caratteristiche richieste da questi composti sono: elevata solubilità in acqua e alta efficacia anche a basse concentrazioni, per avere meno residuo nel polimero isolato; essi devono anche essere inerti ai radicali nelle condizioni di polimerizzazione, per evitare che si attacchino come gruppo terminale. I perfluoroalchil carbossilati o solfonati con catene alchiliche di otto o nove carboni sono inerti ed efficienti agenti di dispersione stabilizzanti, in particolare l'ammonio perfluoro-ottanoato è stato il favorito per molti sistemi di emulsione di fluoroelastomeri; tuttavia questo sapone è difficile da eliminare e persiste nell'ambiente. Alcuni saponi parzialmente fluorurati sono efficaci specialmente per i copolimeri con VDF, e hanno solitamente la struttura:



con  $n=2-8$  (principalmente 3-4);  $X^-$  può essere un solfato, fosfato o solfonato, mentre  $M^+$  può essere  $H^+$ ,  $NH_4^+$  o uno ione metallico alcalino. Recentemente un particolare alchil solfonato parzialmente fluorurato,  $F-(CF_2-CF_2)_3-CH_2-CH_2-SO_3^-Na^+$ , si è dimostrato un buon sostituto per l'ammonio perfluoro-ottanoato in molti sistemi di polimerizzazione in emulsione di fluoroelastomeri, sia in semibatch sia in continuo [13]. Questo tensioattivo è efficace come stabilizzante di dispersione, inerte all'attacco di radicali, e rimovibile durante la separazione del polimero.

La velocità di polimerizzazione in un sistema a emulsione può essere descritta nel modo seguente:

$$R_p = \frac{k_p [M] N_p n_r M_o}{N_A}$$

dove  $k_p$  è il coefficiente globale della velocità di propagazione nelle particelle;  $[M]$  è la concentrazione molare di monomero in una particella;  $N_p$  è il numero totale di particelle;  $n_r$  è il numero medio di radicali per particella;  $M_o$  è il peso molecolare medio di monomero;  $N_A$  è il numero di Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$ ). Per molti sistemi di interesse, i dati disponibili sono insufficienti per valutare i parametri chiave dell'espressione, in particolare, il numero di particelle e il numero medio di radicali per particella.

Per i copolimeri con VDF, le polimerizzazioni sono caratterizzate dall'utilizzo di basse quantità di tensioattivo e da alte velocità di propagazione a basse concentrazioni di monomero. In questi sistemi, la formazione delle particelle avviene per nucleazione omogenea, ovvero i piccoli radicali formati inizialmente si propagano e addizionano le poche unità monometriche che incontrano nella fase acquosa, finché non diventano abbastanza grandi da entrare in una particella o precipitare, per formare un precursore di particella, in cui entreranno i monomeri per continuare la crescita della catena. Molti radicali piccoli vengono persi nella fase iniziale per via di reazioni di terminazione tra di loro e, a seconda delle loro dimensioni, possono fungere da tensioattivi per la stabilizzazione delle particelle che si formeranno.

Negli anni Cinquanta, DuPont fu il pioniere del processo industriale di polimerizzazione di VDF/HFP/(TFE) in reattore continuo. Tale tipo di processo consente di avere dei vantaggi, quali una produzione costante in stato stazionario, la rimozione del calore di polimerizzazione con una semplice alimentazione di acqua fresca e, una volta che sono state sistemate le impostazioni iniziali, è possibile avere una produzione costante a lungo periodo di un medesimo prodotto; si tratta quindi di un processo ideale per la produzione di larghi volumi di fluoroelastomeri. Tuttavia, dato che i fluoroelastomeri vengono

venduti soprattutto come specialty polymers (polimeri per usi speciali), quindi in quantità ridotte, molti altri produttori utilizzano sistemi di semibatch, che sono più versatili, poiché permettono di avere agevolmente un'ampia gamma di polimeri dalle diverse caratteristiche. La limitazione più significativa di questi sistemi è il fatto di dover rimuovere il calore di polimerizzazione con un sistema refrigerante (camicia), e ciò non permette di condurre le polimerizzazioni ad alta velocità per grossi volumi come nei reattori in continuo.

La procedura operativa generale per il reattore semibatch è la seguente: il reattore viene caricato con acqua, una soluzione di tensioattivo e con i monomeri nella composizione necessaria a ottenere il polimero desiderato. Il reattore viene quindi portato alla temperatura e pressione di esercizio desiderata. La reazione viene avviata per aggiunta dell'iniziatore persolfato e di un agente trasferitore di catena. Durante la polimerizzazione, oltre ai monomeri che vengono alimentati per mantenere la pressione nel reattore, si possono alimentare dell'ulteriore iniziatore, trasferitore, o altri componenti necessari per ottenere il polimero desiderato. Infine, per terminare il processo si interrompe l'alimentazione di tutti i componenti, e il monomero non reagito viene rimosso e recuperato in un serbatoio.

Il polimero ottenuto viene poi raccolto dopo l'aggiunta di un agente coagulante, come sali di alluminio, calcio, o magnesio. La scelta del coagulante dipende dalla sua efficacia a bassa concentrazione e dal fatto che non sia in grado di determinare la precipitazione del tensioattivo in modo che il polimero possa essere agevolmente lavato. Le condizioni di coagulazione (temperatura, concentrazione, ecc.) vengono controllate per ottenere grani (crumbs) di materiale di dimensioni idonee al lavaggio, separazione ed essiccamento.

## Vulcanizzazione dei fluoroelastomeri

I sistemi di vulcanizzazione degli elastomeri sono studiati per dare prodotti reticolati con buone proprietà meccaniche e di resistenza termica e chimica. Le cinetiche di vulcanizzazione devono essere tali anzitutto da non indurre la reticolazione durante la preparazione della miscela stessa che viene effettuata tra i 100 e 140°C. Inoltre, alle temperature di stampaggio di 160-200°C è necessario un ritardo appropriato per permettere lo scorrimento del materiale e il completo riempimento dello stampo prima della rapida reticolazione. I compound devono essere studiati per facilitare miscelazione, stampaggio e rapida rimozione dallo stampo dei pezzi vulcanizzati.

Il compounding dei fluoroelastomeri è piuttosto complicato proprio per l'elevata stabilità e inerzia dei polimeri. In una matrice fluorurata la maggior parte dei componenti per la vulcanizzazione hanno scarsa solubilità e la reattività è spesso molto diversa rispetto agli elastomeri idrocarburici.

Il primo sistema di vulcanizzazione per copolimeri VDF/HFP si basava su derivati diamminici in associazione a ossido di magnesio: la diammina serviva sia da agente deidrofluorurante, eliminando HF dalla catena polimerica e formando dei doppi legami, sia da reticolante, in quanto i gruppi nucleofili reagivano con i doppi legami per formare reticolazioni <sup>[14]</sup>. L'ossido di magnesio, invece, neutralizzava l'HF formatosi; l'acqua risultante dalla neutralizzazione doveva essere rimossa tramite una procedura di post-vulcanizzazione in forno. Per via della presenza di acqua nel vulcanizzato, ad alte temperatura si potevano verificare reazioni di idrolisi dei punti di reticolazione, dando origine a strutture carboniliche sulla catena polimerica e rigenerazione dell'ammina. Questo sistema non viene molto usato attualmente, poiché ha diverse carenze: dà luogo a reticolazione prematura (scorch) a 100-140°C, vulcanizzazioni relativamente lente a 160-180°C e i vulcanizzati mostrano scarse proprietà meccaniche ad alte temperature.

Dal 1970, il sistema di vulcanizzazione con diammine fu sostituito da quello con bisfenolo, che presenta un'eccellente sicurezza di processo, veloci vulcanizzazioni ad alta conversione, ottime proprietà finali, specialmente bassi valori di compression set ad alte temperature. Si possono usare diversi composti aromatici diidrossilici come agenti di reticolazione, ma il favorito è il Bisfenolo AF (2,2-bis-(4-idrossifenil)-esafluoropropano)<sup>[15]</sup>. Sono necessari inoltre un sale di ammonio o fosfonio quaternario come accelerante (il più comunemente usato è il benziltrifenilfosfonio cloruro <sup>[16]</sup>

(BTPPCl)), e una base inorganica (solitamente idrossido di calcio e/o ossido di magnesio).

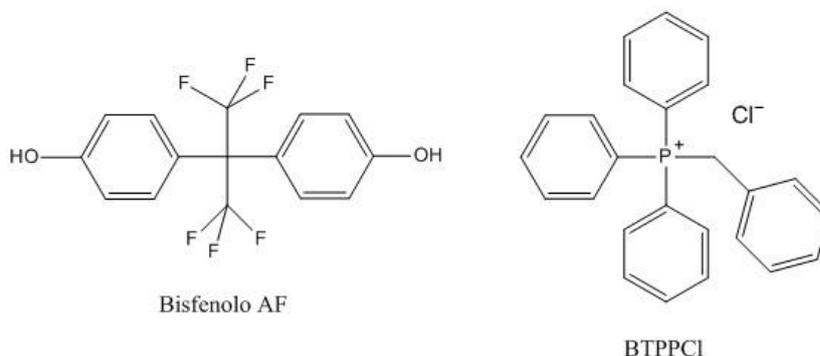


Figura 3: Vulcanizzante e accelerante per vulcanizzazione con bisfenolo.

Dosando le quantità di bisfenolo e accelerante, la velocità di vulcanizzazione può essere agevolmente regolata in funzione del ciclo di produzione.

Il meccanismo di vulcanizzazione con bisfenolo è stato studiato da W. W. Schmiegel in una serie di studi con vari copolimeri di VDF fatti reagire con una base ossidrilica, ammine, e fenoli in soluzione, usando la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al nucleo di fluoro (<sup>19</sup>F-NMR) per determinare le variazioni nella struttura del polimero [17][18]. Dai suoi studi, Schmiegel concluse che un bisfenolato, derivato dal corrispondente bisfenolo, attacca la struttura dienica formatasi dalla deidrofluorurazione, dando reticolazioni di-fenil etere. Quando un sale di fosfonio come il BTPPCl viene usato come accelerante, si suppone che lo ione fosfonio venga sottoposto a diversi cicli di conversione da fluoruro, a idrossido, a fenossido, a fluoruro, fino all'esaurimento del fenolo. Alla fine, lo ione benziltrifenilfosfonio viene convertito a ossido di trifenilfosfina, che viene probabilmente rimosso nel forno post-vulcanizzazione.

L'ultimo metodo per la vulcanizzazione dei fluoroelastomeri è quello con i perossidi, ovvero con radicali liberi, che dà origine a vulcanizzati con migliore resistenza a vapore, acqua bollente, e acidi acquosi rispetto ai vulcanizzati con bisfenoli. I composti reticolati con perossidi generalmente non contengono insaturazioni o basi inorganiche, quindi sono meno suscettibili a reazioni di idrolisi. D'altro canto, l'agente di reticolazione ("radical trap") usato conferisce una minore stabilità termica rispetto ai bisfenoli. Per potersi vulcanizzare per via perossidica, il fluoroelastomero deve contenere un sito suscettibile ad attacco radicalico: di solito vengono introdotti gruppi bromo o iodio sulla catena per mezzo di un monomero aggiuntivo (CSM) o come gruppi terminali mediante un

trasferitore di catena. Nei reattori in continuo, le condizioni di polimerizzazione possono essere regolate per minimizzare trasferimenti indesiderati, per evitare eccessive ramificazioni, mentre si aggiunge l'unità contenente bromo. Nei processi in semibatch è più difficile minimizzare le reazioni di ramificazione, in quanto tutto il polimero formato rimane nel reattore esposto ai radicali liberi, fino alla fine della polimerizzazione.

I perossidi generalmente usati sono il 2,5-dimetil-2,5-di-*t*-butilperossiesano e il 2,5-dimetil-2,5-di-*t*-butilperossies-3-ino, poiché i perossidi più volatili vengono persi durante la miscelazione. Gli agenti reticolanti efficaci per queste vulcanizzazioni sono: triallil isocianurato (TAIC), trimetallil isocianurato (TMAIC), e triallil cianurato (TAC).

## Applicazioni dei fluoroelastomeri

I fluoroelastomeri vengono adoperati principalmente in applicazioni che richiedono il contatto con fluidi aggressivi e/o alte temperature di esercizio. Circa un terzo dei fluoroelastomeri prodotti vengono usati nel settore automotive, soprattutto nei motori (Figura 4). Le quantità per veicolo sono modeste: meno di 500 g con una media di 100-200 g, ma le parti di fluoroelastomero sono fondamentali per un funzionamento sicuro e affidabile e per la protezione dell'ambiente. Altre applicazioni si trovano in diversi ambiti: aerospaziale, industria chimica, fabbricazione di semiconduttori, apparecchi vari, ecc.

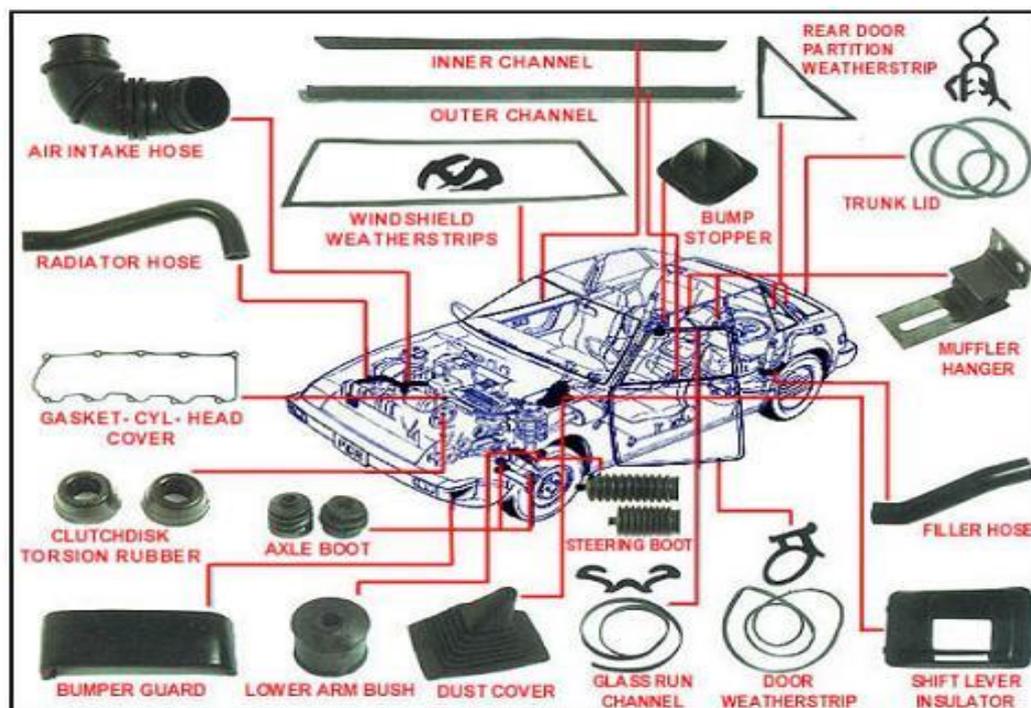


Figura 4: Componenti elastomeriche di un'automobile.

Gran parte della produzione dei fluoroelastomeri è rivolta allo stampaggio di o-ring e guarnizioni, utilizzati per lo più per gli alberi motore e le valvole; altre applicazioni in tubi e giunture della canna fumaria rappresentano un volume inferiore (Figura 5). I fluoroelastomeri stanno sostituendo altri tipi di elastomeri, per via dei requisiti di performance sempre più stringenti, in quanto possono essere adoperati in tempi più lunghi, senza manutenzione. Vista la richiesta di materiali più performanti, i fornitori di fluoroelastomeri hanno dovuto sviluppare polimeri ad alto contenuto di fluoro più resistenti e migliori sistemi di vulcanizzazione.

Il metodo più usato per fabbricare manufatti di fluoroelastomeri è lo stampaggio. Lo stampaggio a compressione è largamente usato, quello a iniezione e per trasferimento stanno acquisendo notevole importanza, in quanto permettono una produzione a basso costo e largo volume di pezzi piccoli. Data la diversità dei tipi di stampaggio, i fornitori devono spesso sviluppare diversi polimeri e compound in funzione delle tecniche di produzione, con brevi cicli di stampaggio e un buon rilascio dei pezzi. Per alcune parti, come sigilli per l'albero motore, è richiesta una buona affinità con substrati metallici o termoplastici, quindi si necessita di formulazioni speciali con agenti leganti.



Figura 5: Diversi tipi di elastomeri stampati.

L'estrusione è ampiamente usata per costruire preforme per lo stampaggio a compressione; i compound devono dare estrusi con sezioni di dimensioni riproducibili per una gamma di condizione di estrusione. Gli estrusori sono, inoltre, parti importanti degli apparati per lo stampaggio per trasferimento e a iniezione; in questo caso, ciò che viene considerato maggiormente è il trasferimento di iniezioni riproducibili di compound nello stampo.

Una grossa fetta di produzione dei fluoroelastomeri è dedicata agli o-ring, usati per chiusure ermetiche di molte industrie, quali automobilistica, aeronautica, aerospaziale, processi e trasporto chimici, produzione di oli e gas, alimentare e farmaceutica, e fabbricazione di semiconduttori. I compound di copolimeri VDF/HFP vulcanizzati con bisfenolo soddisfano la maggior parte delle applicazioni degli o-ring. Questi composti mostrano buone capacità sigillanti per un ampio range di temperatura, da circa -20°C a

250°C, e sono resistenti a molti fluidi. Compound a base di terpolimeri VDF/HFP/TFE con alto contenuto di fluoro vengono usati negli o-ring per isolare fluidi polari che potrebbero causare eccessivo rigonfiamento per i compound a base copolimerica. Invece, i fluoroelastomeri vulcanizzabili con perossidi vengono utilizzati in ambienti acquosi caldi, mentre i polimeri VDF/PMVE/TFE danno una migliore performance a basse temperature, nonché un'ottima resistenza ai fluidi ad alte temperature.

Per soddisfare le specifiche finali richieste, sono stati sviluppati svariati precompound dal marchio registrato, contenenti l'agente reticolante, l'accelerante, ed eventuali additivi per migliorare la processabilità. Tali specifiche riguardano, tra le altre, la stabilità al calore, il compression set, e la resistenza a carburanti e lubrificanti. La richiesta di flessibilità a basse temperature può essere soddisfatta da copolimeri VDF/HFP, ma non da terpolimeri VDF/HFP/TFE con un contenuto di fluoro più alto. I compound vulcanizzati con bisfenoli sono in grado di passare il test di invecchiamento a caldo a 275°C, mentre quelli reticolati con perossidi di solito non sono abbastanza stabili.

Le prove di compression set, insieme a tutti i test relativi alla resistenza meccanica e chimica, vengono dettate da procedure ASTM e sono generalmente usate come misura della capacità sigillante di un o-ring. Tali procedure prevedono che o-ring di dimensioni standard, o tasselli cilindrici, siano posti in mezzo a due piatti che esercitano una compressione uniforme definita sul materiale. L'apparato viene poi sottoposto a una determinata temperatura per un intervallo di tempo specifico, dopodiché gli o-ring vengono rimossi e lasciati a temperatura ambiente per un certo periodo (30 minuti) prima di misurarne lo spessore finale e il compression set, espresso come percentuale di deformazione permanente. Le specifiche degli o-ring richiedono solitamente un compression set minore del 20% per test a 200°C in aria per 70 ore. La maggior parte dei sistemi di vulcanizzazione danno reticolazioni stabili in tali condizioni, quindi questi test a breve termine non comportano una degradazione significativa del materiale.

Tutti i copolimeri VDF/HFP contengono circa 60% di VDF, e vengono prodotti in condizioni che permettono di avere una distribuzione di pesi molecolari con bassa polidispersità e basso contenuto di gruppi ionici finali; i livelli di sali, saponi e oligomeri a basso peso molecolare vengono tenuti bassi. I precompound vengono formulati con una concentrazione relativamente alta di bisfenolo per ottenere un'alta densità di reticolazione e una bassa quantità di accelerante ammonio o fosfonio per un compression set migliore. In alcuni precompound vengono aggiunti additivi per la processabilità per migliorarne l'estrusione e l'espulsione dallo stampo; tuttavia, si cerca di averne una

quantità minima per evitare un eccessivo ritiro dopo il forno di post-vulcanizzazione. Esiste una classificazione piuttosto arbitraria di polimeri e precompound che li divide in quelli con viscosità media o alta destinati allo stampaggio a compressione e quelli con viscosità bassa per stampaggio a iniezione o per trasferimento; con gli equipaggiamenti moderni, i prodotti di media viscosità possono essere sottoposti a stampaggio a iniezione. Le cariche influenzano notevolmente la viscosità del compound e le proprietà dei vulcanizzati. Per fluoroelastomeri neri, viene usato un certo tipo di carbon black, MT Black (N990); aumentando la quantità di carbon black, aumenta il valore della viscosità, e si ottiene un vulcanizzato con maggiore durezza, modulo e carico di rottura, ma minore allungamento a rottura. I vulcanizzati con più nero si rigonfiano di meno nei fluidi, con conseguente minor deterioramento delle proprietà meccaniche.

Per molte applicazioni degli o-ring è necessario che i sigillanti fluoroelastomerici siano facilmente identificabili per distinguerli da quelli fatti con altri materiali; questo è importante soprattutto quando vengono montati sulle automobili e nelle apparecchiature dell'industria chimica. Pertanto, viene spesso richiesto che gli o-ring fatti con fluoroelastomeri abbiano determinati colori (Figura 6). Per mantenere il colore, si devono usare cariche minerali, che possono essere utilizzate nei fluoroelastomeri senza una significativa perdita di proprietà.



Figura 6: O-ring di dimensioni e colori diversi.

Per quanto riguarda gli effetti delle quantità di reticolante sul comportamento di vulcanizzazione e sulle proprietà finali dei compound a base di fluoroelastomeri, in passato sono stati effettuati studi sugli effetti di quantità variabili di reticolante Bisfenolo AF (BAF) e accelerante benziltrifenilfosfonio cloruro (BTPPCI) su copolimeri VDF/HFP.

Questi studi hanno mostrato che la velocità di vulcanizzazione dipende principalmente dalla quantità di accelerante: con le quantità più basse di BTPPCI si hanno vulcanizzazioni molto lente. I gruppi terminali ionici potrebbero associarsi agli ioni fosfonio con abbastanza forza da impedire a una frazione di BTPPCI di partecipare come accelerante. Questo effetto viene minimizzato nei polimeri sviluppati recentemente, in quanto hanno meno gruppi terminali ionici, cosicché con basse concentrazioni di accelerante si possono ottenere veloci vulcanizzazioni.

La quantità di reticolante, invece, influisce sulle proprietà del vulcanizzato: alti livelli di BAF comportano un modulo e una durezza più alti, minore allungamento a rottura, e compression set più basso. Nei prodotti vulcanizzati con bisfenolo, per avere un compression set molto basso è necessaria una densità di reticolazione molto alta, che porta ad avere un allungamento a rottura del 200% o meno a temperatura ambiente. Per sigillanti sotto compressione ad alta temperatura, l'allungamento a rottura diminuisce notevolmente, perciò si deve prestare particolare attenzione per evitare rotture localizzate.

I produttori di fluoroelastomeri offrono un'ampia gamma di precompound di VDF/HFP/TFE, con quantità di VDF variabile dal 60% al 30%. I terpolimeri possono essere vulcanizzati con bisfenolo, ma per via dell'alto tenore di fluoro sono necessarie concentrazioni più elevate di accelerante o acceleranti più attivi rispetto a quelli usati per i copolimeri. I polimeri contenenti bromo o iodio come siti di reticolazione possono essere vulcanizzati con perossidi, in modo da ottenere materiali più resistenti a fluidi acquosi caldi, sebbene con una minore stabilità al calore di quelli vulcanizzati con bisfenolo. Come per i copolimeri, vi sono precompound di terpolimeri VDF/HFP/TFE contenenti bisfenoli, acceleranti, ed eventuali additivi di processo.

I polimeri a base di VDF/PMVE/TFE possiedono migliori caratteristiche a basse temperature rispetto ai polimeri a base di VDF/HFP/TFE, in quanto hanno temperature di transizione vetrosa di circa 12-15°C, inferiori a parità di contenuto di VDF. I compound preparati con questi polimeri possono essere buoni sigillanti a -40°C. I fluoroelastomeri VDF/PMVE/TFE commerciali contengono siti di reticolazione con bromo e/o iodio per permettere vulcanizzazioni con perossidi, effettuati in maniera analoga ai terpolimeri VDF/HFP/TFE.

Nella produzione di pezzi per chiusure ermetiche, oltre alla scelta del fluoroelastomero appropriato, bisogna tenere in considerazione le temperature e gli ambienti fluidi che si verranno affrontati. Nelle applicazioni ad alte temperature, si deve tenere conto in

particolare dell'espansione termica dei fluoroelastomeri e della loro tendenza a rammollire, mentre a temperature inferiori a  $-20^{\circ}\text{C}$ , si deve prestare particolare attenzione alla composizione del fluoroelastomero, visto che la flessibilità a basse temperature è una caratteristica limite per molti polimeri.

Diverse regole generali si applicano ai sigillanti elastomerici <sup>[19]</sup>, basate su analisi ed esperienza pratica: la compressione o lo stiramento non devono eccedere il 25%, poiché per valori superiori si possono verificare fenomeni di cricca e rottura. Per le applicazioni degli o-ring è sufficiente una compressione nominale del 18%; una compressione di circa 11% è adeguata per le guarnizioni.

I fluoroelastomeri vengono usati in numerosi componenti dei sistemi carburanti delle automobili moderne: nel serbatoio, incluso il sistema di riempimento e la pompa, nelle sezioni dei tubi, negli iniettori del motore, e nei componenti di controllo delle emissioni. Gli altri elastomeri non sono abbastanza resistenti a molte composizioni di carburante, la loro alta permeabilità porterebbe ad emissioni eccessive; inoltre, non hanno la durata necessaria per queste applicazioni.

I carburanti sono miscele di idrocarburi che possono avere diversi rapporti di composti alifatici e aromatici, con volatilità variabile a seconda della stagione. A differenza degli elastomeri idrocarburici, i fluoroelastomeri sono generalmente resistenti a tutte le composizioni di idrocarburi. I carburanti ossigenati che contengono alcoli (metanolo o etanolo) o eteri (metil tert-butil etere o etil t-butil etere) potrebbero richiedere l'uso di fluoroelastomeri ad alto contenuto di fluoro per una resistenza adeguata.

Una delle prime applicazioni dei fluoroelastomeri nei sistemi carburanti fu nei tubi della linea di alimentazione, costituiti da un materiale composito con una vernice interna di fluoroelastomero come strato protettivo (Figura 7). Il costo di costruzione è relativamente alto, perciò la maggior parte della linea è composta da metallo o termoplastici, con piccole sezioni di tubo con vernice di fluoroelastomero. Le chiusure delle giunzioni tra le sezioni metalli e termoplastiche sono anch'esse costituite da fluoroelastomeri.

Molti componenti fluoroelastomerici vengono usati nei moderni serbatoi di carburante, inclusi o-ring e altri sigillanti, diaframmi, isolatori di vibrazione, e tubi. Il requisito più importante per gli elastomeri dentro il serbatoio è la resistenza al rigonfiamento e agli attacchi chimici del carburante. Le parti fluoroelastomeriche devono rimanere funzionali per tutta la vita del veicolo. Per componenti come le chiusure delle pompe sono raccomandati materiali a base di copolimeri e terpolimeri reticolati con bisfenolo, mentre i tubi all'interno del serbatoio richiedono terpolimeri a più alto contenuto di fluoro. I tubi

per i colli di riempimento devono avere una bassa permeabilità a liquidi e vapori del carburante per minimizzare le emissioni; il tubo deve, inoltre, essere flessibile e abbastanza forte da assorbire scosse e resiste alla rottura in caso di incidente.



Figura 7: Sezioni di tubi in materiale elastomerico.

Diverse composizioni di elastomeri vengono utilizzati nei sistemi di propulsione degli autoveicoli come sigillanti per ritenzione di oli e altri lubrificanti nei motori e nei collegamenti. La tendenza è stata quella di andare verso lubrificanti più aggressivi, temperature più alte e tempi di vita più lunghi dei sigillanti, per cui i fornitori hanno dovuto sviluppare fluoroelastomeri adatti a questo tipo di utilizzo.

I fluoroelastomeri standard a base di terpolimeri VDF/HFP/TFE con il 68-69% di contenuto di fluoro sono performanti in olio fino a circa 160°C, ma per condizioni a lungo termine più severe sono necessari FKM più resistenti.

Una importante considerazione per la fabbricazione di sigillanti per alberi consiste nell'aver un'adeguata adesione del fluoroelastomero con gli inserti metallici. Sistemi adesivi studiati per gli elastomeri costituiti da VDF/HFP/TFE reticolati con bisfenoli spesso non sono abbastanza performanti per i fluoroelastomeri vulcanizzati con perossidi. Gli inserti metallici devono essere attentamente preparati con procedure di pulizia ed irruvidimento della superficie, applicazione della base e sua reticolazione. Il metallo trattato deve essere utilizzato entro un tempo limitato (di solito un giorno o meno), in modo che la funzionalizzazione non venga persa per reazione con l'umidità dell'aria.

Per migliorare l'adesione agli inserti metallici, i materiali a base di VDF/HFP/TFE vulcanizzati con bisfenoli dovrebbero avere basse concentrazioni di idrossido di calcio e

alte concentrazioni di ossido di magnesio. Il carbon black e le cariche minerali danno generalmente una buona adesione. Per molti sistemi di adesione è necessario limitare il massimo delle temperature di post-vulcanizzazione a circa 200°C [20].

Gli attuali oli motore contengono una larga frazione di additivi, molti dei quali sono dannosi per i fluoroelastomeri. La funzione primaria dei pacchetti oli-additivi è di proteggere le parti metalliche per evitare depositi nel motore, minimizzare la degradazione degli oli e regolare la viscosità del fluido; viene posta poca attenzione nell'evitare danni ai sigillanti di gomma, anzi, viene richiesto che i produttori di elastomeri provvedano a fornire nuovi prodotti resistenti. Tra gli additivi che potrebbero attaccare i fluoroelastomeri vi sono i detergenti (fenolati), i disperdenti (succinimidi, alchilfenol ammine), e gli antiossidanti (ammine, solfuri, fenoli stericamente impediti) [21]. Molti di questi componenti sono multifunzionali e contengono gruppi fenolici o amminici che possono deidrofluorurare e reticolare i fluoroelastomeri contenenti VDF, portando a una perdita dell'allungamento e a un'eventuale fragilità del materiale; tuttavia, la velocità di queste reazioni è influenzata da molti fattori, compresa la presenza di aria nel sistema, poiché in aria gli additivi potrebbero subire notevoli cambiamenti.

I fluoroelastomeri raccomandati per essere usati come sigillanti per oli sono di due categorie: gli elastomeri FKM, che sono suscettibili agli attacchi degli additivi presenti negli oli ad elevate temperature e sono adatti all'uso fino a 160°C, mentre gli elastomeri FEPM (Aflas) sono più resistenti all'attacco chimico degli additivi, quindi possono fornire performance adeguate a lungo termine anche in condizioni più rigide.

Oltre che in altri impianti industriali, i fluoroelastomeri vengono utilizzati come sigillanti negli apparati di generazione di energia dove si riscontrano elevate temperature e la perdita di fluidi deve essere minimizzata; soprattutto negli impianti a combustibile fossile, i fluoroelastomeri vengono applicati specialmente nelle canne fumarie che portano i gas dalle fornaci agli apparati di controllo degli inquinanti. Infatti, per le canne fumarie in metallo sono necessarie sezioni elastiche che permettano l'espansione e la contrazione, durante il trasporto di gas caldi e corrosivi; negli impianti a combustibili fossili, i fumi contengono acidi di diversi tipi, vapori, anidride carbonica, aria, e particolato (cenere). Gli elastomeri adoperati sono terpolimeri VDF/HFP/TFE ad alto contenuto di fluoro (69%) vulcanizzati con bisfenoli, che sono resistenti alle alte temperature e ai vapori e acidi.

## SCOPO

Negli ultimi anni, i fluoroelastomeri hanno ricoperto una crescente importanza per via della loro capacità di soddisfare le severe esigenze in ambiti come l'automobilistica e l'aeronautica, perciò la ricerca scientifica mira a migliorarne ulteriormente le qualità. Questi materiali devono la loro inerzia chimica e fisica alla presenza di legami C-F chimicamente molto forti che, d'altro canto, ne rendono difficile l'eventuale funzionalizzazione.

In generale, i fluoroelastomeri sono copolimeri o terpolimeri costituiti da diversi tipi di monomeri fluorurati e non: vinilidene fluoruro (VDF), etilene (E), tetrafluoroetilene (TFE), propilene (P), esafluoropropilene (HFP), perfluorometil vinil etere (PMVE). Il più consistente volume di fluoroelastomeri usati al mondo è costituito dal copolimero VDF/HFP in composizione molare percentuale di circa 80:20.

Attualmente la ricerca si sta focalizzando sull'ottenimento di materiali elastomerici dalle performance sempre migliori, perciò vi è la necessità di poter formulare meglio i compound (mescole) di fluoroelastomeri, in modo da renderli ancora più efficienti per i diversi tipi di utilizzo. In particolare, uno degli aspetti più studiati è il processo di vulcanizzazione insieme alle proprietà del corrispondente materiale vulcanizzato. Ciò che interessa, infatti, non sono solo le caratteristiche finali del prodotto finito, ma anche le condizioni del processo di vulcanizzazione (temperatura, tempo, ecc.)

Il sistema di vulcanizzazione attualmente più usato è quello bisfenolico (o ionico), che richiede l'aggiunta di diversi componenti nella mescola; tuttavia, la reticolazione con perossido (sistema radicalico) sta acquisendo sempre maggiore interesse, poiché rende l'elastomero meno suscettibile a reazioni di idrolisi. Per quest'ultimo processo è necessario che il fluoroelastomero sia stato precedentemente funzionalizzato con siti suscettibili ad attacco radicalico.

In questo lavoro di tesi, perciò, si cerca di studiare una reazione in grado di generare doppi legami sulla catena polimerica di un fluoroelastomero e analizzare le caratteristiche del polimero così ottenuto. I siti di insaturazione generati potranno essere sfruttati per successive reazioni di funzionalizzazione del polimero o per un eventuale processo di vulcanizzazione radicalico. La reazione utilizzata consiste in una deidrofluorurazione in ambiente alcalino di un copolimero VDF/HFP di produzione industriale. Essa è stata condotta sia in un sistema bifasico, sia in una fase omogenea, a

tempi e temperature diversi. La formazione dei doppi legami è stata analizzata tramite spettroscopia di risonanza magnetica al nucleo di fluoro ( $^{19}\text{F}$ -NMR) e spettroscopia infrarossa.

La possibilità di poter sfruttare le insaturazioni generate è stata studiata mediante prove di reticolazione via perossido indotta da radiazione UV, radiazione visibile ed energia termica. Nei primi due casi, il fenomeno è stato monitorato con spettri IR e UV-Vis, nel secondo caso la reazione è stata seguita per via reometrica (ODR: Oscillating Disk Reometer).

Il lavoro è stato svolto in collaborazione con Elastomers Union srl, azienda con stabilimento di produzione a Castel Guelfo, specializzata nella preparazione di compound a base fluoroelastomerica e fluorosiliconica.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Reazione di deidrofluorurazione bifasica

Per ottenere dei doppi legami su una catena macromolecolare composta da unità di vilinidene fluoruro (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-) ed esafluoropropene (-CFCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-), allo scopo di funzionalizzare e/o reticolare il polimero stesso, è necessario effettuare una reazione di deidrofluorurazione, ossia eliminare dalla catena principale molecole di HF mediante attacco basico. Tale reazione è possibile solo nelle zone in cui è presente almeno un idrogeno, che nel caso dei fluoroelastomeri in esame, è caratteristico solamente dalle unità di vilinidene fluoruro.

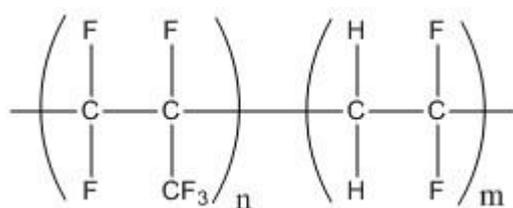


Figura 8: struttura generica di una catena VDF/HFP.

In letteratura sono riportati diversi esempi di deidrofluorurazione: in particolare si può trovare un brevetto in cui viene utilizzato un sistema bifasico costituito da un solvente organico nel quale viene sciolto il polimero, una fase acquosa contenente una base inorganica e un agente trasferitore di fase<sup>[22]</sup>.

Per questo lavoro di tesi, si è scelto come solvente organico il metiltertbutil etere (MTBE), come base inorganica l'idrossido di sodio (NaOH) e come trasferitore di fase il tetrabutylammonio bromuro (TBAB). È necessario impiegare una elevata concentrazione di base in quanto essa viene sciolta in acqua (che non è un solvente per il polimero) e un trasferitore di fase per facilitare il passaggio degli ossidrili dalla fase acquosa a quella organica.

Una volta che sono state preparate sia la soluzione organica che la soluzione acquosa (in cui viene sciolto anche il trasferitore di fase), esse vengono miscelate in un pallone termostato alla temperatura richiesta dalla reazione. Lo schema della sintesi è riportato nella figura 9.

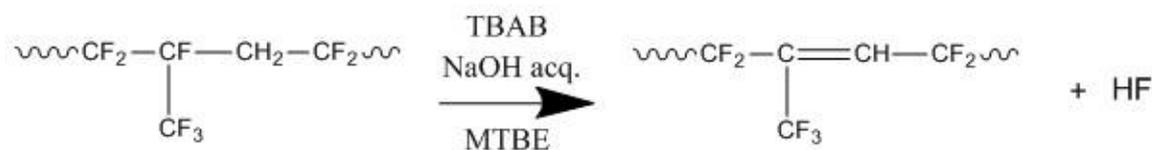


Figura 9: Schema della reazione di deidrofluorurazione bifasica.

Da una prova preliminare è stato osservato che, al momento dell'aggiunta della soluzione di NaOH, si viene a formare del precipitato scuro e la soluzione tende ad imbrunire; ciò può essere dovuto alla formazione di doppi legami e alla conseguente formazione di zone reticolate, a causa anche della presenza del trasferitore di fase che potrebbe fungere da accelerante di reticolazione. Potrebbero inoltre formarsi, se il numero di insaturazioni è elevato, dei cicli aromatici o sistemi policoniugati (responsabili del colore) o delle ossidazioni dei doppi legami, tenendo anche conto del fatto che non si opera in atmosfera inerte. Inoltre, dopo aver terminato la reazione, la separazione delle due fasi si dimostra alquanto difficile da effettuare, presumibilmente a causa della presenza del TBAB, che impedisce la rottura dell'emulsione a pH neutro. Solo grazie all'aggiunta di HCl è possibile eseguire la separazione, mantenendo inoltre la soluzione acquosa a pH acidi in modo da rendere inefficiente l'attività del TBAB. Una volta separata, la fase organica viene anidrificata, filtrata ed essiccata in stufa.

Al fine di ottimizzare la reazione di deidrofluorurazione sono state effettuate diverse prove variando le condizioni di reazione, come la concentrazione di NaOH, la temperatura e il tempo di reazione, come viene riassunto nella tabella 2.

Tabella 2: Polimeri ottenuti tramite deidrofluorurazione bifasica.

Prodotto	Conc. NaOH (w/w in H <sub>2</sub> O)	Temperatura	Tempo	Resa <sup>a</sup>
SJ14/01	23%	50°C	2h	69,4%
SJ14/03	23%	25°C	24h	82,2%
SJ15/04	46%	50°C	2h	87,0%

<sup>a</sup>Resa calcolata come (g di prodotto) / (g di copolimero reagente)\*100

ottenuti Tutte le prove hanno fornito dei materiali gommosi di colore scuro, come quello riportato nella figura 10.

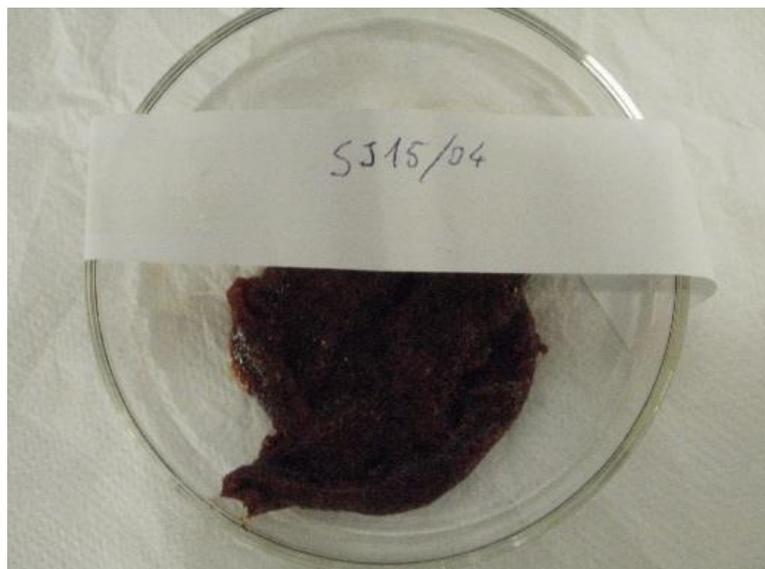


Figura 10: Prodotto finale SJ15/04.

I prodotti così ottenuti sono stati quindi analizzati tramite spettroscopia NMR al fluoro per determinare in maniera quantitativa il risultato della reazione.

## Deidrofluorurazione in fase omogenea

Il problema principale riscontrato applicando la procedura precedente è insito nella presenza stessa di due fasi: queste infatti risultano difficili da separare al termine della reazione a causa dell'emulsione che si viene a formare durante l'agitazione, soprattutto a causa dell'agente trasferitore di fase che funge da tensioattivo. Oltre alla difficoltà di separazione delle fasi, si è anche osservata una non trascurabile perdita di materiale che rende tale sistema poco adatto per un successivo scale-up verso una applicazione industriale.

Si è quindi pensato di studiare un sistema di reazione in fase omogenea che contemplasse l'impiego di un unico solvente in grado di sciogliere sia il polimero che la base inorganica, con lo scopo di facilitare il contatto tra i due reagenti e contemporaneamente di evitare la formazione di emulsioni, che si sono rivelate di difficile gestione nella fase di separazione finale. La scelta del solvente di reazione è ricaduta sul metanolo poiché esso solubilizza bene l'idrossido di sodio e, in tempi più lunghi, anche il copolimero di partenza.

La nuova procedura comprende perciò i seguenti step:

- 1) dissoluzione del copolimero in metanolo (che richiede più tempo rispetto all'impiego del MTBE);
- 2) preparazione di una soluzione di NaOH in metanolo;
- 3) aggiunta della soluzione di NaOH alla soluzione di polimero;
- 4) reazione sotto agitazione nelle condizioni desiderate;
- 5) acidificazione della soluzione risultante, per terminare la reazione, con HCl in metanolo e conseguente precipitazione del polimero;
- 6) lavaggio ed essiccamento del polimero ottenuto.

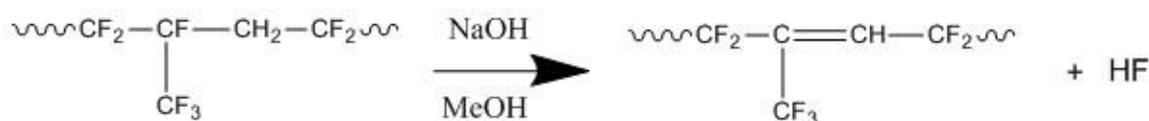


Figura 11: Schema della reazione di deidrofluorurazione monofasica.

Anche in questo caso si può osservare che, all'aggiunta della soluzione di NaOH, la soluzione di polimero si scurisce sebbene si ottenga una tonalità più chiara, tendente all'arancio (figura 12) e non ci sia più la formazione di particolato scuro insolubile.



Figura 12: Prodotto finale SJ15/07.

La reazione termina neutralizzando la soluzione alcalina, aggiungendo HCl, in soluzione di MeOH, in eccesso; inoltre contemporaneamente si ha anche la precipitazione immediata del polimero che si aggrega in una massa unica

Anche per questo metodo sono state effettuate diverse prove, variando le condizioni di reazione, come riportato nella tabella 3.

Tabella 3: Polimeri ottenuti tramite deidrofluorurazione monofasica.

<b>Prodotto</b>	<b>NaOH (w/w rispetto al polimero)</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>	<b>Resa<sup>a</sup></b>
SJ15/05	12%	50°C	2h	94,6%
SJ15/06	24%	50°C	2h	94,0%
SJ15/07	12%	50°C	4h	94,5%
SJ15/08	24%	25°C	24h	96,9%

<sup>a</sup>Resa calcolata come (g di prodotto) / (g di copolimero reagente)\*100

Dai risultati ottenuti si può osservare che le rese di reazione risultano significativamente più alte rispetto a quelle del procedimento precedente. Il copolimero viene recuperato in modo quantitativo senza perdita di materiale che rimane, invece, “intrappolato” nell’emulsione della prima procedura. Il mancato impiego dell’agente trasferitore di fase (TBAB) evita il verificarsi di reazioni indesiderate e non compromette la stabilità del materiale nel tempo.

## Analisi spettroscopiche NMR

I fluoroelastomeri vengono facilmente caratterizzati tramite spettrometria NMR al fluoro, grazie all'elevata concentrazione di questo elemento. Gli spettri  $^{19}\text{F}$ -NMR risultano facili da acquisire, al pari di quelli al protone, in quanto, in natura, l'isotopo più abbondante di questo elemento, il  $^{19}\text{F}$ , è presente quasi al 100%. Esso risulta essere particolarmente adatto per essere esaminato via NMR poiché possiede uno spin nucleare di  $1/2$  e un rapporto giromagnetico elevato. Dal momento che il fluoro è l'elemento più elettronegativo della tavola periodica (4.0 secondo Pauling), lo spettro risulterà spostato, rispetto al TMS, verso chemical shift negativi.

Nelle figure 13 e 14 sono illustrati lo spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR del copolimero pristino e una sua espansione, in cui si possono distinguere abbastanza facilmente i diversi segnali che ricadono nelle tre zone principali di uno spettro tipico di questi materiali:

- da -50 a -75 ppm si trovano i segnali relativi ai i gruppi  $-\text{CF}_3$ , appartenenti alle sole unità di HFP;
- da -80 a -120 ppm si trovano i picchi dei gruppi  $-\text{CF}_2$ , appartenenti sia alle unità HFP che VDF;
- da -120 a -180 ppm si trovano i picchi dei gruppi  $-\text{CF}$ , appartenenti alle sole unità HFP.

Vista la presenza di segnali molto diversi tra di loro, si può dedurre che ogni atomo di fluoro risente dell'intorno chimico nelle sue vicinanze, come avviene per gli spettri al nucleo di idrogeno, e perciò si osservano picchi dalle intensità e dai chemical shift diversi.

Data la struttura del polimero analizzato, costituito solamente da unità ripetenti di vinilidene fluoruro ed esafluoropropene, è necessario effettuare delle attribuzioni dei singoli picchi, per capire a quali sequenze si riferiscono. Le sequenze sono generalmente costituite da triadi o pentadi, ovvero serie di tre o cinque carboni in cui quello corrispondente al segnale è quello centrale. In letteratura sono riportati lavori che hanno permesso l'attribuzione delle sequenze ai singoli picchi NMR, grazie al controllo incrociato di spettri bidimensionali <sup>[23]</sup>; facendo riferimento a questi lavori sono state assegnate le sequenze dello spettro acquisito, come riportato nella tabella 4.

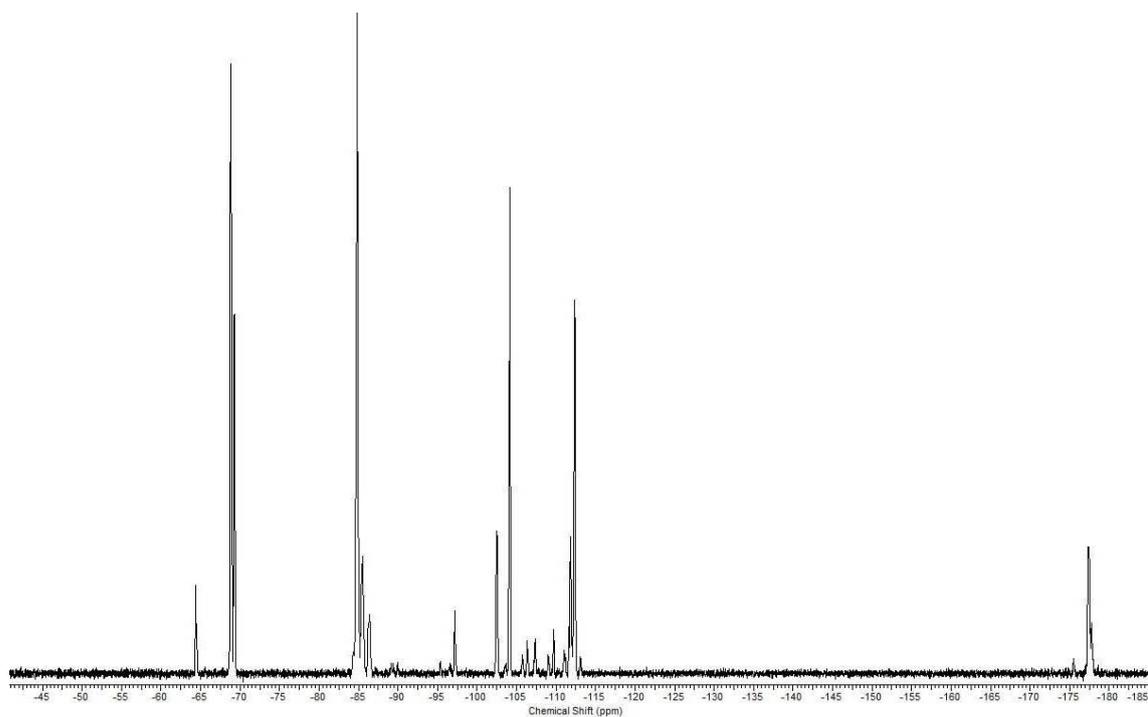


Figura 13: Spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR del copolimero pristino.

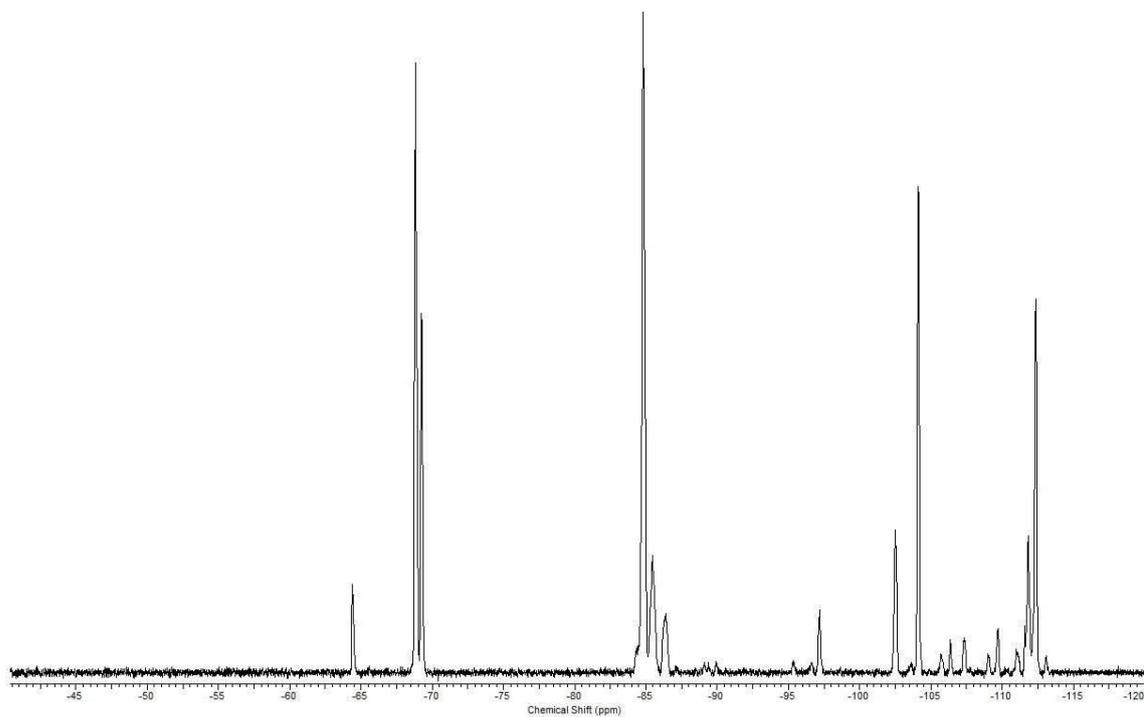


Figura 14: Espansione della zona spettrale caratteristica dei gruppi  $-\text{CF}_3$  e  $-\text{CF}_2$ .

Tabella 4: Attribuzione dei picchi dello spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR.

Chemical shift (ppm)	Sequenze <sup>a</sup>
-64,5	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF( <u>CF<sub>3</sub></u> )CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF( <u>CF<sub>3</sub></u> )CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-69	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF( <u>CF<sub>3</sub></u> )CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-69,5	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF( <u>CF<sub>3</sub></u> )CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-84,5	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-85	-CF <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-86,5	-CFCH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>
-89	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-90	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-95,5	-CFCH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CF <u>CF<sub>2</sub></u> -
-96,5	-CF <sub>2</sub> CF <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-97	-CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CF <u>CF<sub>2</sub></u> -
-102,5	-CFCH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CF <sub>2</sub> CF-
-103,5	-CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CF <sub>2</sub> CF-
-104	-CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CF <sub>2</sub> CF-
-106	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CF <sub>2</sub> CF-
-106,5	-CFCH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
-107,5	-CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
-109	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -
-109,5	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
-112	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CFCH <sub>2</sub> -
-112,5	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <u>CF<sub>2</sub></u> CFCH <sub>2</sub> -
-175,5	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <u>CF</u> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
-177,5	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <u>CF</u> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -

<sup>a</sup>l'unità sottolineata contiene il fluoro corrispondente al segnale riportato

È inoltre possibile risalire alla composizione molare del copolimero tramite il calcolo degli integrali dei picchi  $-\text{CF}_3$  e  $-\text{CF}_2$ , sapendo che i gruppi  $-\text{CF}_3$  sono presenti solo nelle unità di HFP; mentre i gruppi  $-\text{CF}_2$  sono caratteristici di entrambi i comonomeri e rappresentano quindi il 100% del copolimero. Si calcolano pertanto le percentuali molari dei due comonomeri secondo le seguenti formule:

$$\% \text{ HFP} = \frac{2(\Sigma CF_3)}{3(\Sigma CF_2)} \times 100$$

$$\% \text{ VDF} = 100 - \% \text{ HFP}$$

dove  $\Sigma CF_3$  e  $\Sigma CF_2$  sono rispettivamente le sommatorie degli integrali dei picchi dei gruppi  $-CF_3$  e  $-CF_2$ .

In seguito, si registrano gli spettri  $^1H$ - e  $^{19}F$ -NMR dei prodotti ottenuti dalle due procedure di deidrofluorurazione. Dagli spettri al nucleo di idrogeno si può dedurre la presenza dei doppi legami, ma non è possibile trarne un'analisi quantitativa, data l'impossibilità di integrare segnali singoli ben definiti.

Confrontando gli spettri al nucleo di fluoro del polimero pristino e di quello sottoposto a defluorurazione, invece, si osserva una notevole differenziazione dei segnali presenti in alcune zone spettrali, la più rilevante delle quali risulta essere quella dei picchi attribuibili ai gruppi  $-CF_3$ : in questa zona, infatti, compaiono due nuovi segnali ben distinti rispettivamente a -44.5 e -52.3 ppm che non erano presenti nello spettro del polimero di partenza. Un'ulteriore differenza sostanziale è costituita dalla diminuzione di intensità di alcuni picchi dei gruppi  $-CF_2$ , in particolare quello a -69 e quello a -102,5 ppm che addirittura scompare. Queste variazioni sono da attribuire al fatto che i siti passibili di deidrofluorurazione sono quelli in cui è presente un atomo di idrogeno di un VDF, che può essere legato o a un'unità  $-CF(CF_3)$  oppure a un'unità  $-CF_2$ .

In base a dove viene estratto l'atomo di fluoro si può formare un doppio legame in  $\alpha$  a un gruppo  $CF_3$  oppure vicino a un gruppo  $-CF_2$  come riportato schematicamente nella figura 15.

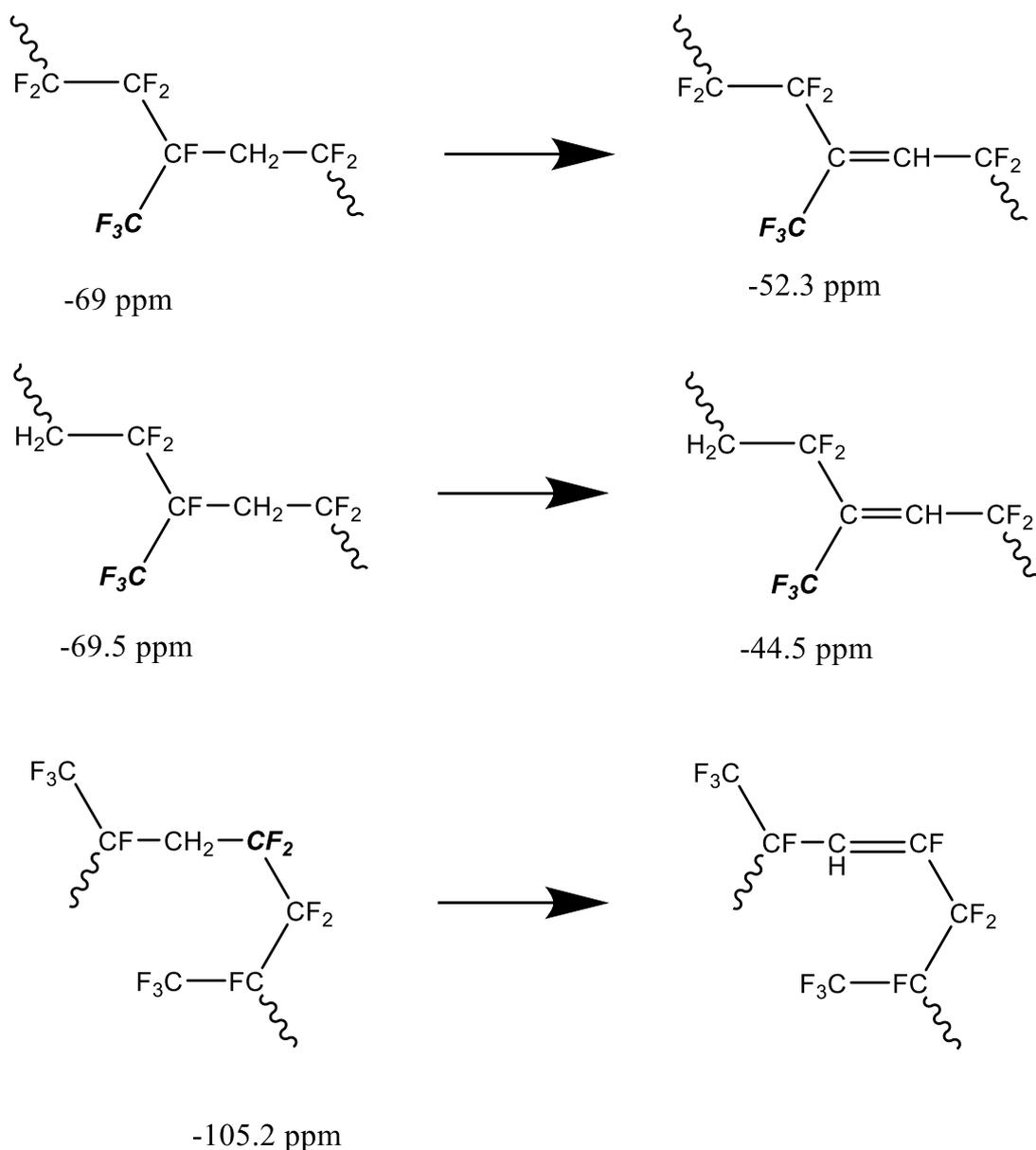


Figura 15: Possibili meccanismi di reazione dedotti dall'analisi NMR.

Dato che gli spettri di tutti i prodotti deidrofluorurati risultano essere simili tra di loro, si può concludere che le variazioni che si osservano confrontando lo spettro di un prodotto rispetto a quello del reagente (polimero pristino) siano indubbiamente conseguenti al trattamento di deidrofluorurazione effettuato. Quindi, osservando che le differenze più evidenti sugli spettri riguardano la zona dei gruppi  $-CF_3$  e alcuni picchi dei  $-CF_2$ , se si identificano le sequenze corrispondenti a questi ultimi dalla mappatura dello spettro NMR del reagente fatta in precedenza, si può notare che queste variazioni riguardano sequenze in cui è presente almeno un'unità di HFP vicinale al VDF che deidrofluorura; si può perciò supporre che l'HFP sia coinvolto nel meccanismo della reazione.

Nelle figure 16 e 17 sono riportati gli spettri  $^{19}\text{F}$ -NMR e relativa espansione di uno dei prodotti maggiormente deidrofluorurati; gli spettri degli altri prodotti risultano essere del tutto analoghi, a meno delle intensità integrate.

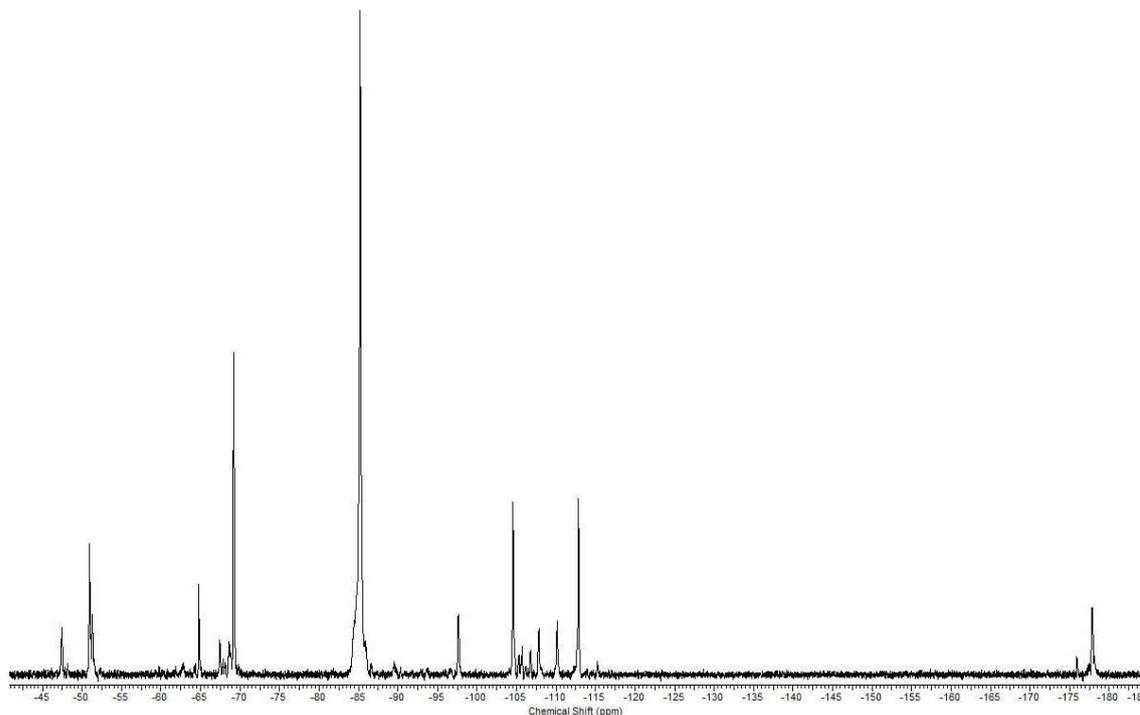


Figura 16: Spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR di un prodotto deidrofluorurato.

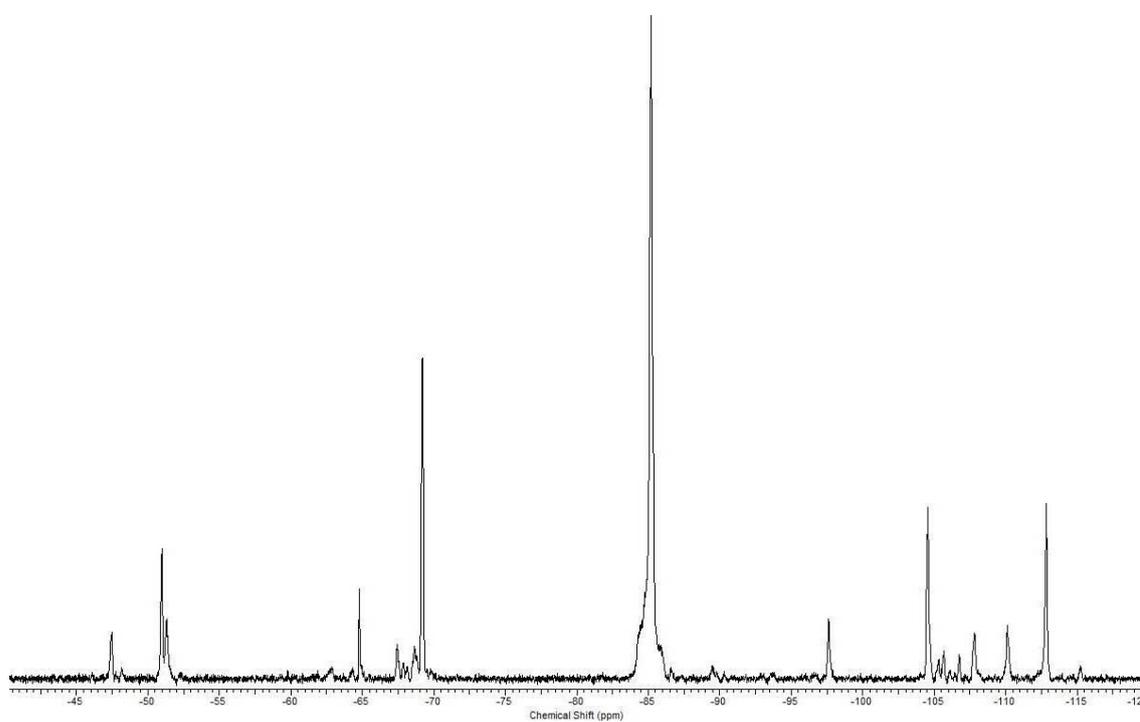


Figura 17: Espansione della zona spettrale dei gruppi  $-\text{CF}_3$  e  $-\text{CF}_2$ .

Dagli spettri di risonanza magnetica nucleare al nucleo di fluoro si può estrapolare un'ulteriore informazione che ci aiuterà ad effettuare un'analisi quantitativa dei risultati ottenuti, ovvero l'integrazione dei picchi. Quest'ultima, infatti, ci permette di calcolare la concentrazione molare dei doppi legami ottenuti.

Considerando che:

- le variazioni negli spettri (aumento/diminuzione di intensità e spostamento dei chemical shift) rispetto a quello del reagente sono avvenute per effetto della reazione di deidrofluorurazione;
- la composizione molare del polimero di partenza è stata precedentemente calcolata;

è possibile ricavare la percentuale molare di doppi legami ottenuti, grazie alla presenza dei due segnali nuovi nella zona dei gruppi  $-CF_3$ ; l'integrazione di questi segnali è "pulita", ovvero non sovrapposta ad altri segnali già presenti, quindi essi sono probabilmente quelli che offrono la rappresentazione migliore dell'avanzamento della reazione di deidrofluorurazione.

Il calcolo viene effettuato secondo la seguente formula:

$$\% \text{ doppi legami} = \frac{\Sigma CF_3 \text{ nuovi}}{\Sigma CF_3} \times \% HFP$$

In questo modo, sono state calcolate le concentrazioni molari dei doppi legami per ciascuno dei prodotti a partire dal relativo spettro  $^{19}F$ -NMR. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 5.

Tabella 5: Risultati dei doppi legami ottenuti da NMR.

<b>Prodotto</b>	<b>Procedura</b>	<b>NaOH<sup>a</sup></b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>	<b>% molare di doppi legami</b>
SJ14/01	Bifasica	12%	50°C	2h	1,1%
SJ14/03	Bifasica	12%	25°C	24h	0,7%
SJ15/04	Bifasica	24%	50°C	2h	0,6%
SJ15/05	Monofasica	12%	50°C	2h	4,0%
SJ15/06	Monofasica	24%	50°C	2h	8,5%
SJ15/07	Monofasica	12%	50°C	4h	4,4%
SJ15/08	Monofasica	24%	25°C	24h	9,4%

<sup>a</sup>Concentrazioni w/w rispetto al polimero

Dai risultati ottenuti si può osservare che il metodo di deidrofluorurazione in fase omogenea ha dato origine a prodotti con una percentuale di doppi legami notevolmente maggiore rispetto al procedimento in due fasi; questo, in aggiunta alla maggiore resa di reazione e alla facilità di separazione del prodotto dalla soluzione di reazione, rende questo procedimento molto più favorevole a livello applicativo.

È evidente che, nonostante la concentrazione di NaOH sia la medesima per entrambi i sistemi, il trasferitore di fase non è in grado di garantire un'efficace migrazione della specie attiva verso la soluzione di polimero. A supporto di ciò, anche l'osservazione per cui, sempre nel caso della deidrofluorurazione bifasica, non sembra esserci alcuna dipendenza tra il numero di doppi legami ottenuti e la concentrazione di soda utilizzata; mentre per i prodotti della deidrofluorurazione monofasica è indubbiamente evidente che esiste una proporzionalità tra i due dati.

Un'ulteriore informazione di interesse che si può ricavare dalla tabella 5 è il fatto che non sembra esserci dipendenza tra il tempo di reazione e il numero di doppi legami ottenuti. Questo suggerisce che la reazione sia molto veloce e che comunque avvenga entro il tempo minimo in cui sono state effettuate le prove.

A conferma di ciò, è stata effettuata un'ulteriore prova con questo procedimento, prelevando aliquote della soluzione di reazione a intervalli regolari: 15, 30, 45, 60 minuti. A ciascun prelievo è stato immediatamente aggiunto un eccesso di acido, in modo da interrompere la reazione e poter registrare lo spettro NMR relativo alle specie presenti in quel preciso istante. Tutti gli spettri mostrano integrali dei segnali aggiuntivi che si formano nella zona dei  $-CF_3$ , dai quali si evince che le concentrazioni dei doppi legami sono essenzialmente le medesime ai diversi tempi di prelievo. Dai risultati di questa prova si è potuto dedurre che la reazione è probabilmente istantanea e raggiunge rapidamente un plateau che potrebbe dipendere dalla concentrazione di NaOH, come mostrato nella figura 18.

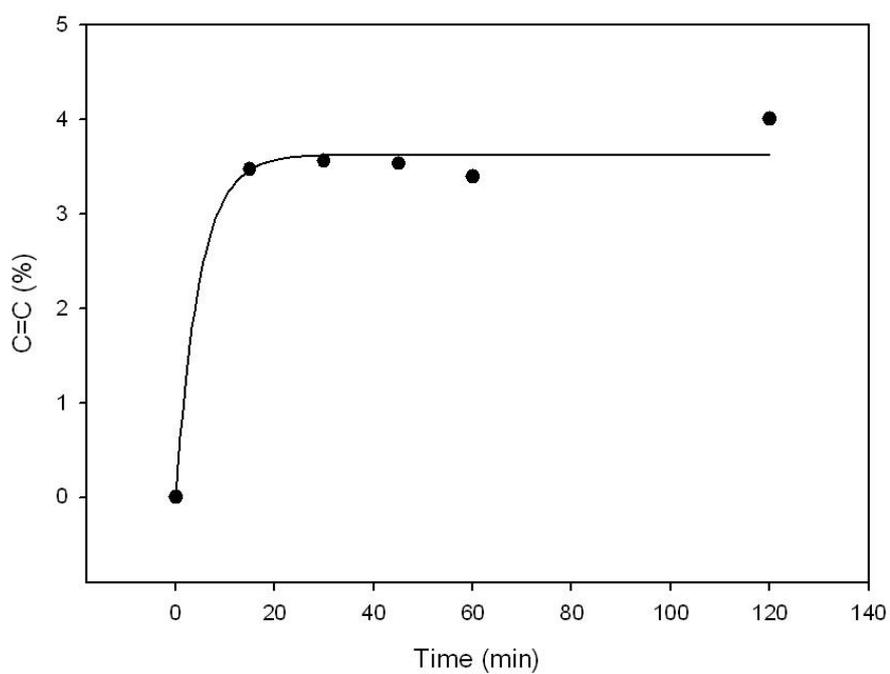


Figura 18: Percentuale di doppi legami formati in funzione del tempo di reazione.

Durante lo svolgimento della presente tesi non è stato tuttavia possibile effettuare studi cinetici più dettagliati.

## Analisi spettroscopiche IR

Sono stati anche registrati gli spettri FT-IR del polimero di partenza e di uno dei prodotti. Da questi spettri si può trovare un'ulteriore conferma alla formazione dei doppi legami; infatti, essi mostrano i segnali corrispondenti ai doppi legami formati, oltre alle bande attribuibili ai legami C-F.

La seguente tabella riassume le attribuzioni ai corrispondenti segnali:

Tabella 6: Attribuzione dello spettro FT-IR di un prodotto deidrofluorurato.

<b>Frequenze (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attribuzioni</b>
2960, 2859	v C-H
1722, 1686, 1637	v C=C
1398, 1074	v C-F
1306, 1198, 1134, 1111	v C-F <sub>2</sub>
884, 834	v C-F <sub>3</sub>

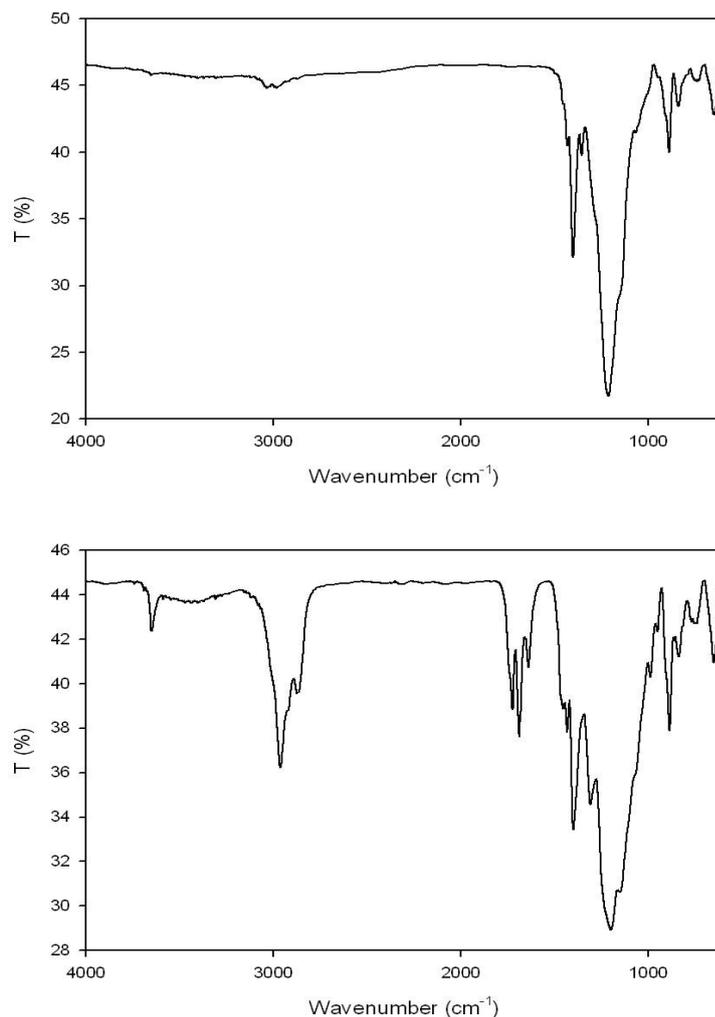


Figura 19: Spettri IR del copolimero prima (in alto) e dopo (in basso) la reazione di deidrofluorurazione.

Confrontando i due spettri riportati in figura 19, si osserva in quello relativo al prodotto deidrofluorurato la comparsa delle bande a 2960, 1722, 1686 e 1637 cm<sup>-1</sup> attribuibili alla formazione dei doppi legami sul backbone polimerico.

## Test di reticolazione per fotoirraggiamento

Avendo trovato un metodo soddisfacente per deidrofluorurare i copolimeri VDF/HFP, il passo successivo è verificare se gli elastomeri ottenuti possano effettivamente trovare applicabilità in campo industriale, ovvero se i doppi legami formati siano effettivamente utili per le attività di interesse pratico, come la reticolazione e la vulcanizzazione.

A tale scopo, vengono effettuate prove di reticolazione per fotoirraggiamento, preparando due campioni di SJ15/06 con alta concentrazione di doppi legami, aggiungendovi quantità diverse di un iniziatore radicalico (1-idrossicicloesilfenilchetone) e di un reticolante (TGDM: trietilenglicole dimetacrilato). In particolare, il campione 1 contiene il 2% w/w di iniziatore e il 1.5% w/w di reticolante, mentre il campione 2 ne contiene rispettivamente il 4% e il 3%.

Il polimero è stato solubilizzato in THF e addizionato delle necessarie quantità di iniziatore e TGDM. I campioni sono stati ottenuti per deposizione della soluzione su vetrini di quarzo e su dischi di KBr e irraggiati con una lampada UV per 24h. L'avvenuta reticolazione e il suo procedere nel tempo viene seguito tramite spettroscopia UV-Vis e FT-IR.

La reticolazione avviene in maniera efficace già per i campioni con minore quantità di reagenti reticolanti. L'avvenuta reticolazione può essere fisicamente osservata nei campioni di polimero irraggiati sotto la lampada, che non si dissolvono più nei solventi e formano una pellicola compatta sul vetrino di analisi. Una conferma dell'avvenuta reticolazione si può ritrovare negli spettri registrati. Sia gli spettri IR che quelli UV-Vis mostrano evidenti variazioni ai diversi tempi di registrazione, come si osserva dalle figure 20, e 22. Negli spettri FT-IR sono identificabili le bande dei doppi legami e la loro progressiva diminuzione, rapportata a una banda  $\nu$ C-F<sub>3</sub> di intensità costante, può dare una rappresentazione della progressione della reticolazione. In particolare viene calcolato il rapporto tra le intensità delle bande a 883 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-F<sub>3</sub>) e a 1637 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C=C); quest'ultima come è possibile osservare, decresce notevolmente di intensità col procedere della reticolazione (figura 21).

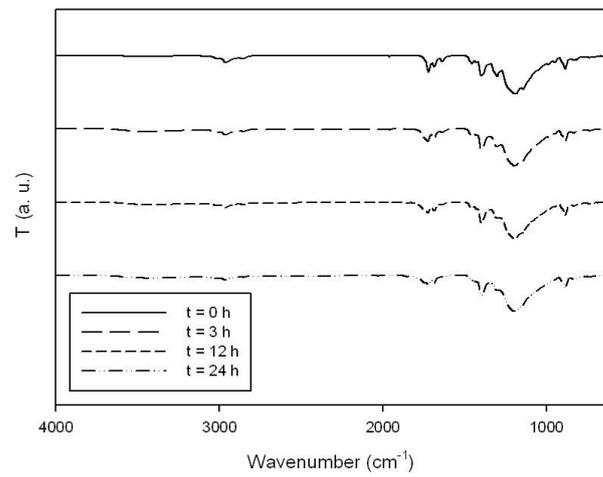
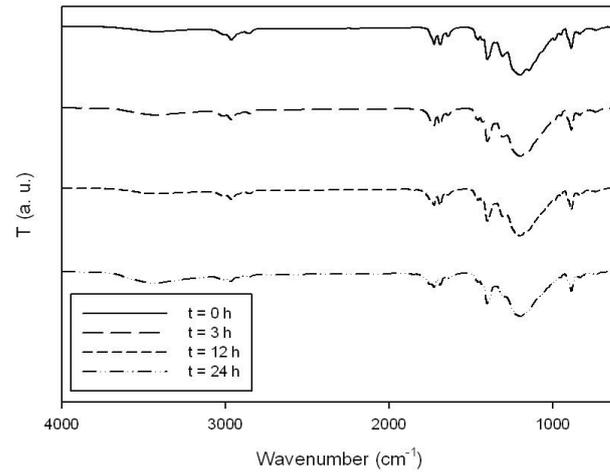


Figura 20: Spettri IR del campione 1 (in alto) e 2 (in basso) sottoposti a fotoreticolazione registrati a tempi diversi.

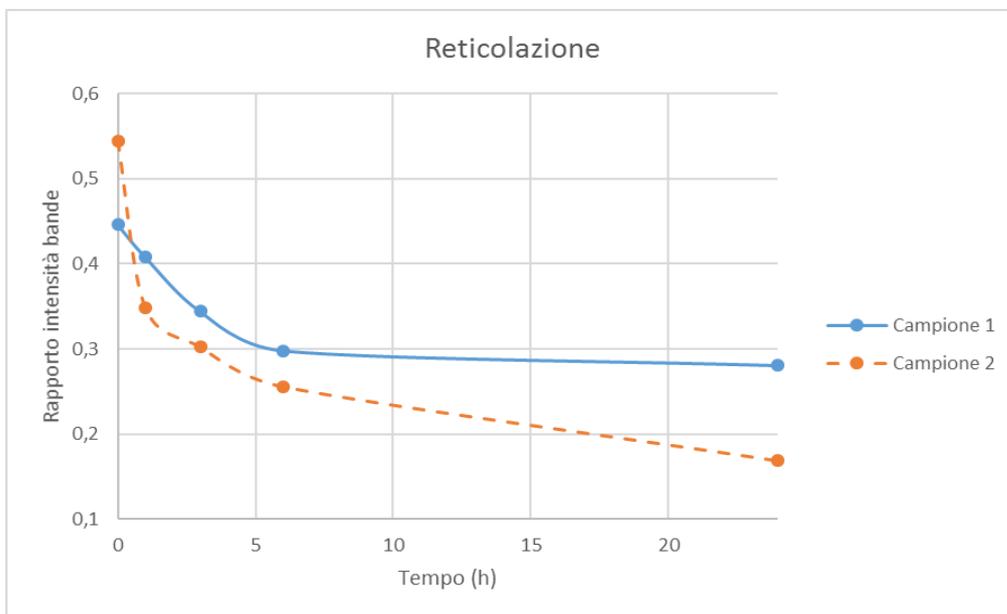


Figura 21: Rapporto di intensità delle bande in funzione del tempo di reticolazione.

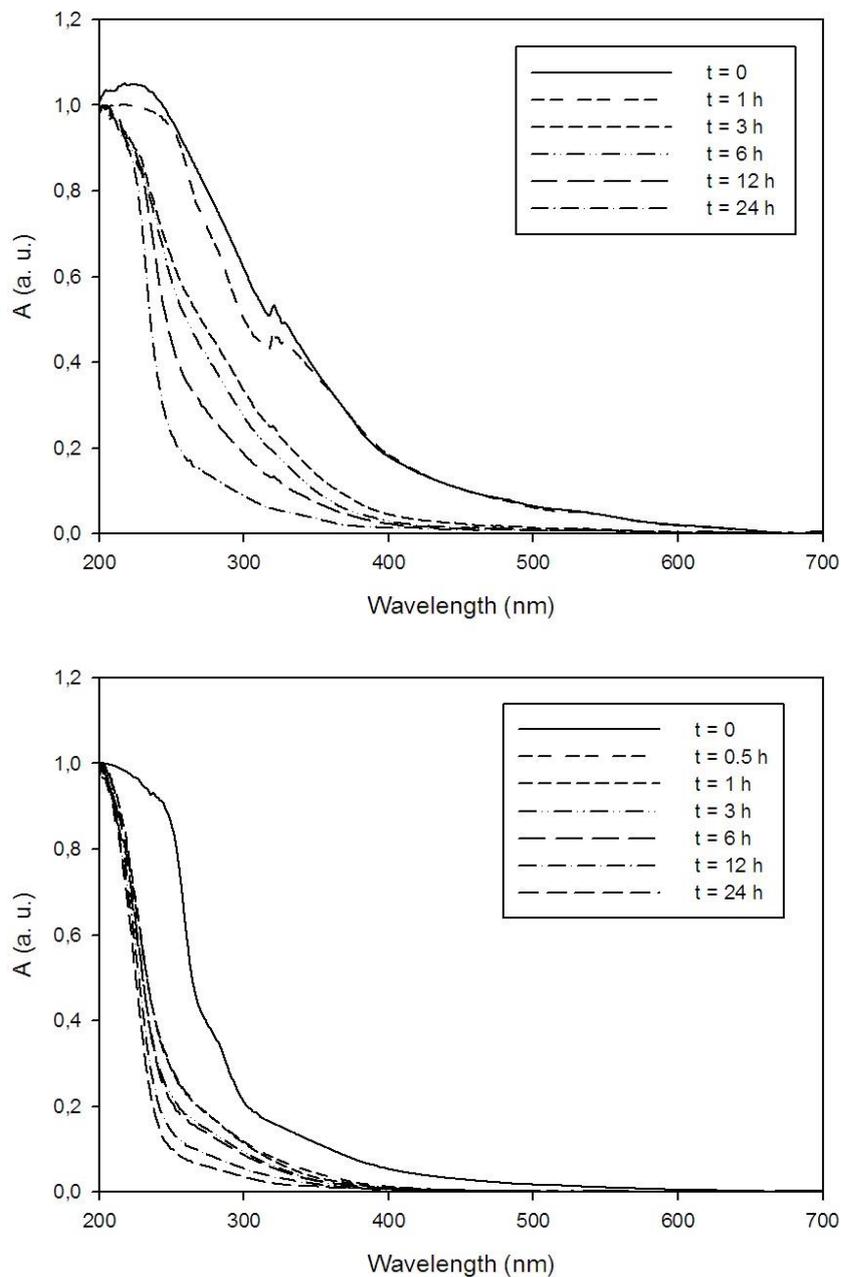


Figura 22: Spettri UV-Vis in film del campione 1 (in alto) e 2 (in basso) sottoposti a fotoreticolazione registrati a tempi diversi.

Dagli spettri UV-Vis dei campioni 1 e 2 in film su vetrino di quarzo, si nota la progressiva diminuzione della banda tra i 200 e i 300 nm, attribuibile ai doppi legami C=C, per effetto dell'irraggiamento UV ad indicare il progredire della reazione di reticolazione.

Viene effettuata un'ulteriore prova di reticolazione, questa volta per irraggiamento solare, preparando un campione di fluoroelastomero deidrofluorurato con le quantità minime dello stesso iniziatore radicalico e reticolante adoperati per l'irraggiamento con la lampada UV (campione 1). Tale provino è stato lasciato sotto l'irraggiamento della luce solare per un mese, registrando gli spettri FT-IR a tempi diversi (figura 23).

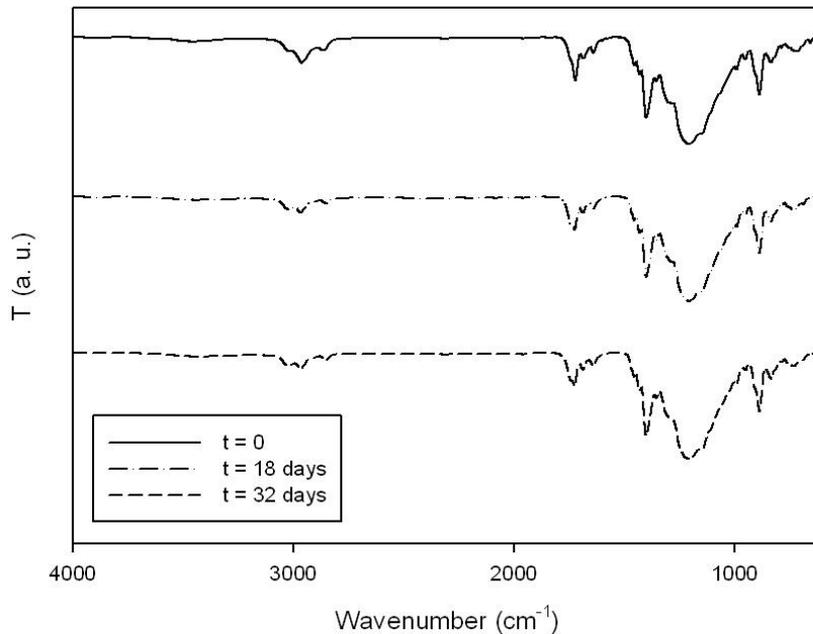


Figura 23: Spettri FT-IR in film di un campione di polimero defluorurato sottoposto a fotoreticolazione al sole registrati a tempi diversi.

In questo caso, si può notare che la reticolazione si è già pressoché completata dopo 18 giorni, dal momento che lo spettro registrato a oltre 30 giorni appare immutato.

L'esperimento evidenzia come l'iniziatore adottato sia in grado di innescare efficacemente la reticolazione anche in presenza di luce solare. Saranno necessarie ulteriori prove per determinare esattamente il tempo impiegato per la vulcanizzazione, ma questo è già un risultato promettente nella prospettiva di trovare applicazioni più versatili per le gomme esaminate.

## Test di vulcanizzazione per via termica

I doppi legami creati sul backbone polimerico tramite deidrofluorurazione si sono dimostrati accessibili per una reazione di fotoreticolazione, mediante aggiunta di un opportuno iniziatore radicalico e di un coagente. Alla luce di questi risultati incoraggianti, è stata valutata la possibilità di innescare la reticolazione anche per via termica.

La vulcanizzazione delle gomme FKM mediante un iniziatore perossidico è ben diffusa, quindi si è pensato di formulare una miscela utilizzando come gomma di base il campione SJ15/06.

Il polimero viene solubilizzato in THF e aggiunto di 1,5% di t-butil perossido, 2,5% di triallil isocianurato (TAIC) e 30% di carbon black. Il perossido costituisce l'iniziatore termico, il TAIC funge da agente reticolante e il carbon black è il filler rinforzante. Dopo accurata agitazione ed evaporazione del solvente, la miscela ottenuta viene analizzata al reometro ODR (Oscillating Disc Rheometer) e la corrispondente curva reometrica è riportata nella figura 24.

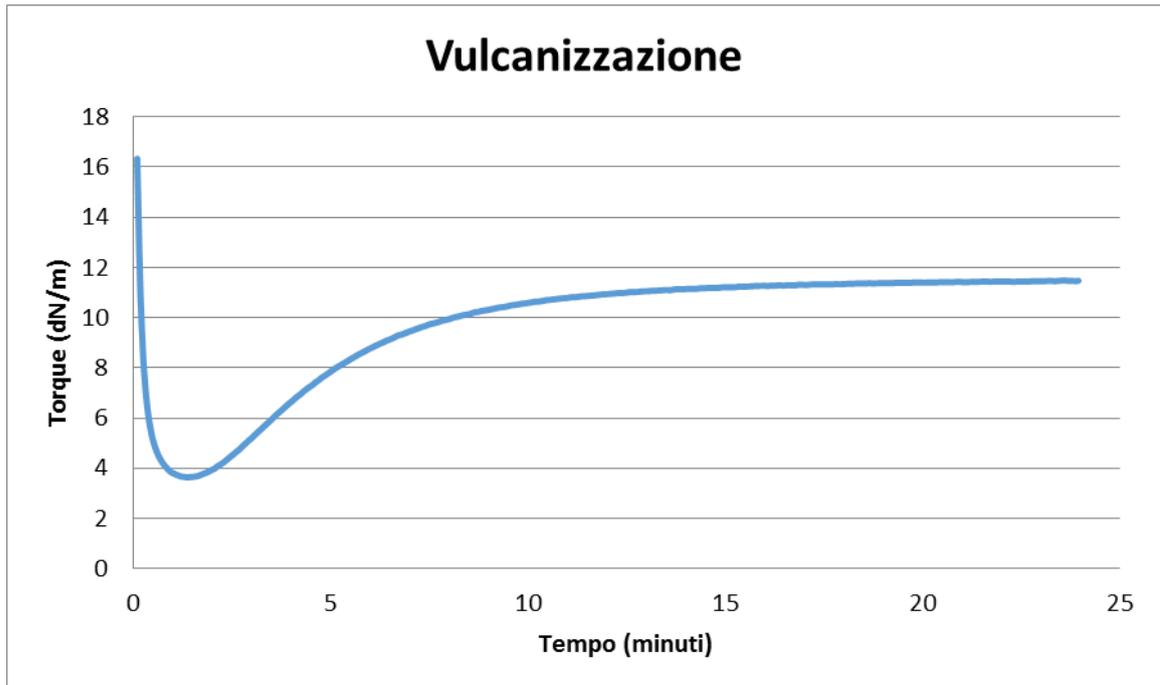


Figura 24: Curva reometrica di vulcanizzazione.

Si registra, in funzione del tempo, lo sforzo compiuto da un rotore immerso nella miscela a 180°C per mantenere un'oscillazione costante di 3°. La coppia all'inizio

diminuisce poiché la mescola, per effetto del riscaldamento, diminuisce la sua viscosità fino al valore minimo ML. Successivamente, inizia ad incrementare poiché, alla temperatura impostata, il compound inizia a vulcanizzare. A reazione conclusa, la coppia si stabilizza al valore di plateau (MH). Normalmente i dati che caratterizzano la mescola sono, oltre ai valori di MH e ML, i tempi Ts1 e Ts2 (tempo dall'inizio della prova, in cui viene misurato un incremento rispettivamente di uno e due punti nel valore di coppia misurata rispetto a ML) e T'90 (il tempo, dall'inizio della prova, in cui viene raggiunto il valore di coppia pari al 90% della differenza MH-ML). I dati sono riportati nella tabella 7.

Tabella 7: Dati caratteristici ricavati dalla curva reometrica.

	ML (dN/m)	MH (dN/m)	Ts1 (min:sec)	Ts2 (min:sec)	T'90 (min:sec)
COMPOUND con SJ15/06	3,64	11,46	3:00	3:18	4:25

I dati ottenuti confermano come il polimero possa essere vulcanizzato con un sistema di tipo perossidico. Il risultato, sebbene denoti un fenomeno di reticolazione di lieve entità dal momento che il modulo massimo registrato risulta piuttosto basso e i tempi di vulcanizzazione siano più lunghi rispetto a un prodotto standard, è di notevole interesse. I copolimeri VDF/HFP non vulcanizzano in queste condizioni poiché sono privi di qualsiasi sito suscettibile ad attacco radicalico, mentre possono essere reticolati per via ionica. Se si necessita di utilizzare una vulcanizzazione perossidica, si devono impiegare prodotti speciali recanti un terzo monomero bromurato o iodurato, ovvero un Cure Site Monomer (CSM), che possa fungere da sito di reticolazione e che viene inserito direttamente in fase di polimerizzazione. La deidrofluorurazione effettuata ha consentito di modificare la struttura del materiale, al fine di creare siti reattivi per una vulcanizzazione iniziata da perossido senza dover ricorrere a un prodotto dedicato.

## CONCLUSIONI

È stata studiata la possibilità di deidrofluorurare un copolimero FKM per poter generare dei doppi legami sul backbone polimerico..

Sono state sviluppate due diverse tecniche di sintesi, impiegando rispettivamente un sistema bifasico e uno in fase omogenea. Quest'ultimo si è rivelato più efficace e più semplice per il recupero del polimero funzionalizzato, consentendo di preparare agevolmente un materiale con un grado di insaturazione accettabile.

La formazione dei doppi legami è stata studiata mediante spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al nucleo di fluoro e spettroscopia infrarossa. La prima tecnica ha consentito di identificare quali sequenze di monomeri sono interessate nella reazione di deidrofluorurazione e ha permesso di valutare l'entità della reazione stessa.

I materiali così preparati, aggiunti di un opportuno iniziatore radicalico, sono stati fotoreticolati sia per irraggiamento UV che con luce solare. In entrambi i casi, la reazione avviene in modo rapido ed efficace, come ha dimostrato il monitoraggio via FT-IR e UV-Vis.

È stato, inoltre, possibile vulcanizzare il polimero deidrofluorurato per via termica, grazie all'aggiunta di un opportuno iniziatore radicalico.

La possibilità di generare con una certa facilità, su un backbone saturo di FKM, dei doppi legami apre la porta alla funzionalizzazione di questi materiali con importati possibilità di sviluppo in ambito tecnico e tecnologico.

Gli obiettivi futuri riguardano, anzitutto, l'ottimizzazione delle condizioni di deidrofluorurazione per modulare l'entità della reazione e lo studio dettagliato delle cinetiche di reazione.

Successivamente, sarà possibile valutare la risposta di questi sistemi a reazioni di vulcanizzazione/reticolazione per un effettivo utilizzo di tali materiali per la produzione di mescole, coating protettivi e tessuti spalmati.

La presenza di siti insaturi potrà, inoltre, essere sfruttata per l'inserimento di specifici gruppi funzionali dotati di proprietà speciali per applicazioni specifiche.

## PARTE SPERIMENTALE

### Solventi e materiali

- I polimeri di partenza per le reazioni di deidrofluorurazione sono copolimeri VDF/HFP provenienti da produzioni industriali: C20 (Sersar srl), Viton® A200 (DuPont), Tecnoflon® N 215/U (Solvay).
- Gli altri reagenti e solventi commerciali (Aldrich) sono stati utilizzati tal quali senza ulteriori purificazioni.

### Caratterizzazione dei prodotti

- Gli spettri NMR sono stati ottenuti a temperatura ambiente con uno spettrometro Varian MercuryPlus VX 400 ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) utilizzando soluzioni al 3-5% m/v in tetraidrofurano deuterato. I chemical shifts per gli spettri al nucleo di idrogeno sono espressi in ppm usando tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno. In quelli al nucleo di fluoro, si utilizza il segnale principale del gruppo  $-\text{CF}_3$  (a 68,8 ppm rispetto al  $\text{CFCl}_3$ )
- Gli spettri UV-Vis nella regione spettrale 200-700 nm sono stati registrati a 25°C con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19 su supporti di quarzo o in soluzioni di THF utilizzando celle di quarzo.
- Gli spettri FT-IR sono stati registrati tramite uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One su pasticca di KBr, su disco di KBr o su disco di germanio.

## Reazione di deidrofluorurazione bifasica

Si effettuano diverse reazioni di deidrofluorurazione in differenti condizioni come riassunto nella tabella sotto riportata. La procedura generale adottata è descritta nel paragrafo seguente.

In un pallone con camicia dotato di agitatore magnetico vengono introdotti 50 ml di soluzione di NaOH in acqua, a cui vengono aggiunti 0,1 g di tetrabutylammonio bromuro (TBAB, 1% in peso rispetto al copolimero). Una volta solubilizzato il trasferitore di fase, si aggiungono la soluzione di copolimero (10 g in 90 ml di metil-t-butil etere, MTBE) e ulteriori 30 ml di MTBE. Si lascia sotto agitazione con refrigerante a ricadere alle temperature e tempi indicati.

Al termine, la miscela di reazione viene travasata in un imbuto separatore e aggiunta di HCl al 2% in acqua fino alla comparsa di due fasi separate. Si recupera la fase organica e la si anidrifca con MgSO<sub>4</sub>. Dopo filtrazione su carta dell'anidrificante, il solvente viene evaporato a pressione ridotta.

<sup>19</sup>F-NMR (d<sub>4</sub>-THF, ppm): δ -54.91; -60.23; -68.80; -73.21; -73.48; -73.67; -74.07; -89.22; -89.84; -90.68; -93.51; -101.61; -106.96; -108.54; -110.79; -111.81; -113.40; -114.11; -116.27; -116.79; -179.90; -181.85; -182.18.

Dati relativi ai prodotti di deidrofluorurazione bifasica

<b>Prodotto</b>	<b>Copolimero</b>	<b>NaOH (w/w)</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>	<b>Resa<sup>a</sup></b>	<b>% molare di doppi legami<sup>b</sup></b>
SJ14/01	C20	23%	50°C	2 h	69,4%	1,1%
SJ14/03	Viton A200	23%	25°C	24 h	87,2%	0,7%
SJ15/04	C20	46%	50°C	2 h	87,0%	0,6%

<sup>a</sup> Calcolata come (g di prodotto / g di copolimero) · 100

<sup>b</sup> Determinata tramite integrazione dello spettro <sup>19</sup>F-NMR (vedi pag. 30)

## Reazione di deidrofluorurazione in fase omogenea

Anche per la reazione di deidrofluorurazione in fase omogenea si effettuano diverse reazioni in differenti condizioni come riassunto nella tabella sotto riportata. La procedura generale adottata è descritta nel paragrafo seguente.

In un pallone con camicia dotato di agitatore magnetico vengono introdotti una soluzione di 5 g di copolimero in 80 ml di metanolo e ulteriori 20 ml di metanolo; viene quindi aggiunta una soluzione di 30 ml di NaOH in metanolo. I tempi, le temperature e le diverse concentrazioni di NaOH impiegati vengono riportati nella tabella sottostante.

Al termine della reazione, si versa la miscela in 100 ml di HCl 5% in metanolo. Il polimero precipitato viene quindi filtrato, lavato con metanolo e successivamente con acqua e infine asciugato in stufa.

Dati relativi ai prodotti di deidrofluorurazione monofasica

Prodotto	Copolimero	NaOH	Temperatura	Tempo	Resa <sup>a</sup>	% molare di doppi legami <sup>b</sup>
SJ15/05	C20	0,6 g	50°C	2 h	94,6%	4,0%
SJ15/06	C20	1,2 g	50°C	2 h	94,0%	9,5%
SJ15/07	C20	0,6 g	50°C	4 h	94,5%	4,4%
SJ15/08	C20	1,2 g	25°C	24 h	96,9%	9,4%

<sup>a</sup> Calcolata come (g di prodotto / g di copolimero) · 100

<sup>b</sup> Determinata tramite integrazione dello spettro <sup>19</sup>F-NMR (vedi pag. 30)

<sup>19</sup>F-NMR (d<sub>4</sub>-THF, ppm): -54.24; -57.76; -58.09; -71.57; -74.22; -74.63; -75.43; -75.98; -91.97; -92.27; -104.41; -111.32; -112.13; -112.46; 113.55; -114.61; -116.91; -119.61; -182.70; -184.63; -184.88.

FT-IR (Disco Ge, cm<sup>-1</sup>): 2960; 2859; 1722; 1686; 1637; 1398; 1306; 1198; 1134; 1111; 1074; 884; 834.

## **Preparazione dei campioni per la fotoreticolazione**

Si preparano due soluzioni di un polimero deidrofluorurato (SJ 15/06) in THF:

1. 1 g di polimero + 2% w/w trietilenglicole dimetacrilato + 1,5% w/w 1-idrossicicloesil-fenilchetone in 5 ml di THF
2. 1 g di polimero + 4% w/w trietilenglicole dimetacrilato + 3% w/w 1-idrossicicloesil-fenilchetone in 5 ml di THF

Le soluzioni ottenute vengono utilizzate per la formazione di un film sottile su vetrini di quarzo per l'analisi UV-Vis e su disco di KBr per l'analisi FT-IR.

I campioni così preparati vengono quindi esposti a una lampada UV Philips PL 11 W e successivamente analizzati a diversi tempi di esposizione: 0 min, 30 min, 1h, 3h, 6h, 12h e 24h.

Sono stati infine preparati analogamente altri campioni per valutarne la reticolazione sotto esposizione della luce solare; di questi sono stati registrati gli spettri a distanza di 18 e 32 giorni.

## **Preparazione di una miscela per la vulcanizzazione**

Viene preparata anche una miscela per valutare la possibilità di vulcanizzazione con perossidi a livello industriale.

Si sciolgono 50 g di polimero deidrofluorurato in 250 ml di THF e si aggiungono 15 g di nero fumo, 1.25 di TAIC (tri-allil-iso-cianurato) e 0.6 g di Luperox (t-butil perossido).

Il solvente viene quindi evaporato a pressione ridotta recuperando il polimero che viene infine seccato in stufa a 60°C.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Moore, Fluoroelastomers Handbook, William Andrew Publishing (2006).
- [2] M. E. Conroy et al., *Rubber Age*, **76**, 543 (1955)
- [3] H. E. Schroeder, Facets of Innovation (Goodyear Medal address), *Rubber Chemistry and Technology*, **57**, G94 (1984)
- [4] S. Dixon, D. Rexford, and J. S. Rugg, *Industrial and Engineering Chemistry*, **49**, 1687 (1957)
- [5] D. R. Rexford, U.S. Patent 3,051,677, assigned to DuPont (1962)
- [6] J. R. Pailthorp and H. E. Schroeder, U.S. Patent 2,968,649, assigned to DuPont (1961)
- [7] D. Sianesi, C. Bernardi, and A. Regio, U.S. Patent 3,331,823 (1967)
- [8] D. Sianesi, C. Bernardi, and G. Diotalleri, U.S. Patent 3,335,106 (1967)
- [9] F. V. Bailor and J. R. Cooper, U.S. Patent 3,536,683, assigned to DuPont (October 27, 1970)
- [10] R. C. Ferguson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2003 (1964)
- [11] H. Dostal, *Monatsh*, **69**, 424 (1936)
- [12] C. Walling, and E. R. Briggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1774 (1945)
- [13] D.F. Lyons, A. L. Moore, P.L. Tang, U.S. Patent 6,774,164, DuPont Dow Elastomers LLC (Aug. 10, 2004)
- [14] R. G. Arnold, A.L. Barney, D. C. Thompson, *Rubber Chemistry and Technology*, **46**, 631 (Jul 1973)
- [15] A. L. Moran, D. B. Pattinson, *Rubber World*, **103**, 37 (1971)
- [16] D. B. Pattinson, US Patent 3,876,654, assigned to DuPont Co. (1975)
- [17] W. W. Schmiegel, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **31**, 137 (1978)
- [18] W. W. Schmiegel, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **76-77**, 39-65 (1979)
- [19] Tecnoflon FOR 4391, Product Data Sheet, Solvay Solexis (December 2002)
- [20] Viton Fluoroelastomer Processing Guide, DuPont Technical Information (July 2003)
- [21] P. F. Vartanian, *Journal of Chemical Education*, **68**, 1018 (December 1991)
- [22] Moggi et al., U.S. Patent 4,742,126 (May 3, 1988)

[23] Tesi di dottorato: Eric B. Twum, University of Akron, *Multidimensional NMR characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) and VDF-based copolymers and terpolymers*, May 2013