

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

Preparazione di water swelling elastomers
innovativi: analisi dell'effetto sinergico tra
filler organici ed inorganici

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea Ruffini

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dr. Giovanni Barbaro

Anno Accademico 2015-2016

Parole chiave

Water Swelling Elastomers

Rigonfiamento in acqua

Gomma naturale – gomma SBR

Idrogel

Bentonite

Sommario

1.	Scopo del lavoro	1
2.	Introduzione	3
2.1	Gli elastomeri	3
2.2	Lavorazione delle mescole	4
2.3	Compounding	4
2.3.1	Elastomero di base o matrice elastomerica	5
2.3.2	Cariche o filler organici e inorganici	11
2.3.3	Plastificanti	14
2.3.4	Antiossidanti	15
2.3.5	Additivi vulcanizzanti	15
2.3.6	Altri additivi	19
2.4	Miscelazione	19
2.5	Formatura e vulcanizzazione	20
2.6	Mescole WSE (Water Swelling Elastomer)	22
2.6.1	Filler organici assorbenti (SAP)	24
2.6.2	Filler inorganici assorbenti (Bentonite)	25
2.7	Bibliografia	26
3.	Materiali e Metodi	27
3.1	Strumentazione utilizzata per la caratterizzazione	27
3.1.1	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	27
3.1.2	Analisi termogravimetrica (TGA)	29
3.1.3	Spettroscopia infrarossa / riflettanza totale attenuata IR/ATR	31
3.1.4	Dinamometro	32
3.1.5	Viscosimetro Mooney	35
3.1.6	Reometro a camera oscillante MDR (Moving Die Rheometer)	37

3.1.7	Durometro	40
3.1.8	SEM-EDS (Microscopio Elettronico a Scansione – Spettroscopia a raggi X a Dispersione di Energia)	41
3.1.9	Bilancia analitica con kit di determinazione densità	42
3.2	Strumentazione utilizzata per la preparazione delle mescole	43
3.2.1	Mescolatore Banbury	43
3.2.2	Mescolatore aperto a rulli.....	44
3.2.3	Pressa di vulcanizzazione	45
3.3	Materie prime	45
3.3.1	Gomma naturale	46
3.3.2	Gomma SBR	47
3.3.3	Carbon black	48
3.3.4	Olio paraffinico	48
3.3.5	Ossido di calcio: CaO.....	48
3.3.6	Attivanti di vulcanizzazione	49
3.3.7	Vulcanizzanti e acceleranti di vulcanizzazione.....	49
3.3.8	Cariche inorganiche assorbenti: Bentonite.....	50
3.3.9	Cariche organiche assorbenti: Idrogel.....	51
3.3.10	Prodotti compatibilizzanti di carica.....	63
3.4	Metodologia di lavorazione delle mescole	64
3.5	Prove Rigonfiamento	64
3.5.1	Prove di rigonfiamento cicliche	66
3.6	Bibliografia	66
4.	Risultati e discussione	67
4.1	Mescola di riferimento.....	67
4.1.1	Formulazione.....	67

4.1.2	Caratterizzazione reologica e meccanica.....	68
4.1.3	Prove di rigonfiamento	69
4.2	Valutazione dell'effetto di aggiunta di bentonite.....	71
4.2.1	Prima formulazione	71
4.2.2	Caratterizzazione reologica e meccanica.....	71
4.2.3	Prove di rigonfiamento	73
4.3	Valutazione dell'effetto sinergico tra bentonite e idrogel.....	79
4.3.1	Seconda formulazione	79
4.3.2	Caratterizzazione reologica e meccanica.....	80
4.3.3	Prove di rigonfiamento	82
4.3.4	Analisi morfologica SEM.....	87
4.4	Compatibilizzazione tra matrice elastomerica e filler.....	99
4.4.1	Terza formulazione.....	99
4.4.2	Caratterizzazione reologica e meccanica.....	100
4.4.3	Prove di rigonfiamento	101
4.4.4	Analisi morfologica SEM.....	106
4.4.5	Variazione delle principali proprietà meccaniche in funzione del tempo di immersione	109
4.5	Preparazione di un manufatto accoppiato	110
4.6	Bibliografia	113
5.	Conclusioni.....	114

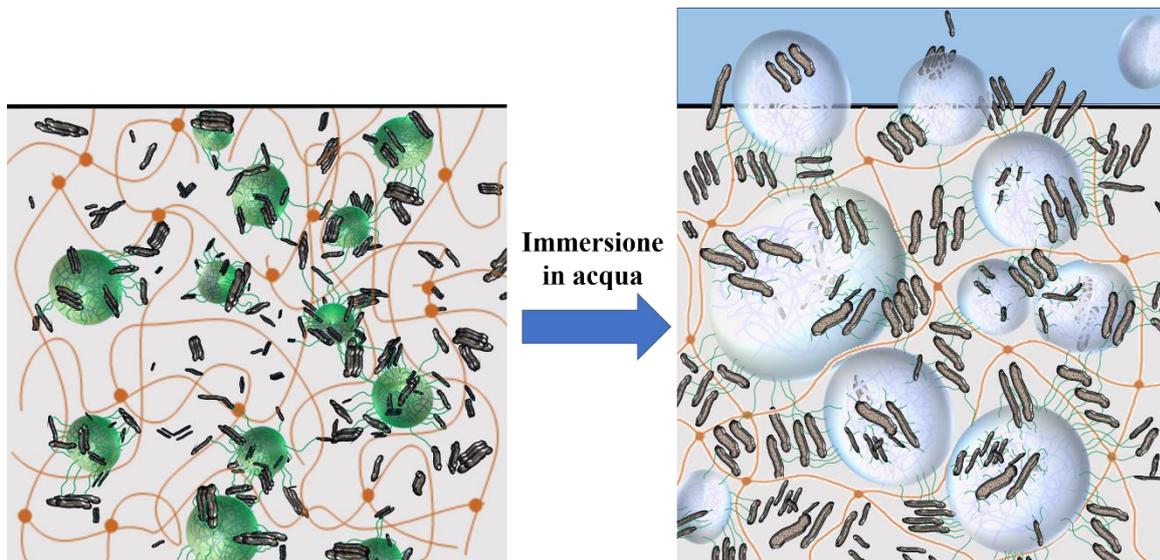
1. Scopo del lavoro

Il compounding è il processo fondamentale a monte della realizzazione di qualsiasi manufatto elastomerico che consente di conferire determinate proprietà meccaniche e resistenze chimiche ai prodotti finiti, andando a miscelare nella matrice polimerica cariche organiche e inorganiche, oli e additivi con specifiche funzioni; l'insieme di questi materiali miscelati prende il nome tecnico di “mescola” o “mescolanza”. Durante la lavorazione delle mescole vengono inoltre aggiunti tutti gli additivi utili alla reticolazione del materiale (vulcanizzazione), necessaria per conferire al prodotto finale le caratteristiche di elasticità conosciute.

In questo lavoro di tesi sperimentale è stata sviluppata una formulazione di WSE (Water Swelling Elastomer) in grado di rigonfiarsi in presenza di acqua, mantenendo ugualmente determinate proprietà meccaniche e strutturali. Con il termine WSE si fa riferimento ad una tipologia di elastomeri generalmente additivati con cariche (filler) organiche o inorganiche idrofiliche, capaci di assorbire acqua aumentando il loro volume e peso.

Per le loro proprietà rigonfianti, gli elastomeri Water Swelling vengono spesso utilizzati come materiali sigillanti per prevenire la perdita d'acqua da tubature o da giunzioni di blocchi per la costruzione di gallerie e tunnel subacquei.

Lo studio sperimentale può essere suddiviso in tre parti principali: durante il primo step sono stati analizzati unicamente gli effetti dell'aggiunta di due tipologie di filler inorganici assorbenti a base di bentonite, valutando le loro proprietà di rigonfiamento in soluzioni acquose a differente forza ionica. Successivamente è stato determinato l'effetto sinergico di assorbimento creato dall'aggiunta di quattro tipologie di filler organici a base di idrogel; in questo secondo step è stata nuovamente determinata la capacità di rigonfiamento in differenti soluzioni e si è valutato il grado di interazione tra le varie cariche e la matrice elastomerica. Come step finale, al fine di migliorare le proprietà meccaniche, alle mescole sono stati aggiunti additivi in grado di compatibilizzare al meglio i vari componenti delle nuove formulazioni.



Lo scopo di questo lavoro è stato quindi finalizzato alla preparazione, ottimizzazione e caratterizzazione di una miscela WSE che fornisca il maggior rigonfiamento possibile cercando di mantenere buone proprietà meccaniche e stabilità strutturali. La caratterizzazione effettuata sulle diverse mescole realizzate ha permesso di individuare come i singoli componenti della formulazione influenzassero le prestazioni finali, e come l'interazione sinergica tra filler organici e inorganici migliorasse le capacità di assorbimento dei campioni.

2. Introduzione

2.1 Gli elastomeri

Si definisce con il termine elastomero, un materiale capace di deformarsi sotto l'azione di sforzi, anche piccoli, e recuperare rapidamente forma e dimensioni originali una volta cessata la forza applicata. L'elevata proprietà estensibile della gomma è attribuibile al fatto che le catene delle singole macromolecole assumono, in assenza di sollecitazione esterne, una conformazione casuale raggomitolata che può essere notevolmente deformabile, mediante applicazione di una forza applicata. La differenza sostanziale tra un elastomero e un polimero viscoelastico è riportata in Figura 2.1.

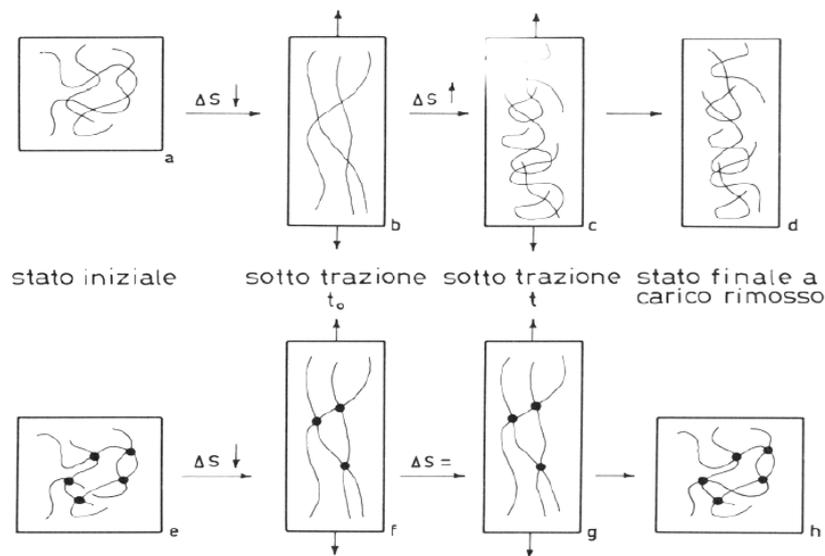


Figura 2.1 Confronto tra un polimero viscoelastico (sopra) e un elastomero (sotto) sottoposti a deformazione

In un materiale polimerico viscoelastico le catene macromolecolari sono raggomitolate casualmente con massimo valore di entropia (a); applicando al sistema una forza, le macromolecole si allungano in una conformazione meno disordinata orientando le catene nella direzione dello sforzo applicato comportando una diminuzione dell'entropia (b). Se il sistema si trova a una temperatura superiore a quella di transizione vetrosa, le macromolecole possono compiere piccoli movimenti andandosi a riarrangiare ripristinando la conformazione raggomitolata casuale con conseguente aumento di entropia (c); a seguito della rimozione del carico applicato il sistema non cambia la sua forma, rimanendo deformato in modo permanente dal momento che l'energia fornita è stata dissipata completamente nello scorrimento viscoso delle macromolecole (d).

Un elastomero, invece, possiede un sistema di macromolecole legate le une alle altre tramite legami chimici instaurati durante processi di reticolazione. Pur partendo da uno stato iniziale raggomitolato (e), una volta applicata una forza di trazione, le macromolecole si allungano orientandosi nel verso dell'applicazione dello sforzo (f); queste però, anche trovandosi al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, non possono scorrere le une sulle altre ripristinando l'entropia iniziale ma rimangono deformate per via delle reticolazioni (g). Una volta cessato il carico applicato, il sistema ritorna allo stato iniziale ripristinando lo stato iniziale raggomitolato e l'entropia del sistema (h).

Un elastomero, perciò, deve possedere le seguenti caratteristiche:

- Lunghe catene molecolari raggomitolate casualmente, che non formino fasi cristalline;
- Catene sufficientemente flessibili in modo da consentire rotazioni libere attorno ai legami covalenti consentendo ampia libertà di movimento (l'elastomero deve possedere temperature di transizione vetrosa inferiori a -40°C);
- Punti di giunzione tra le macromolecole in modo da impedire lo scorrimento viscoso (vulcanizzazione).¹

2.2 Lavorazione delle mescole

Nell'industria della gomma, per la realizzazione di un materiale che soddisfi specifiche esigenze applicative e possieda determinate proprietà meccaniche, è necessario compiere una serie di operazioni, dalla scelta delle materie prime alla lavorazione finale, che impartiscano alla mescola finale i requisiti richiesti. La lavorazione della gomma è perciò suddivisa in quattro principali stadi: compounding, ovvero la formulazione delle mescole e la scelta dei vari componenti; miscelazione, fase in cui vengono incorporati e dispersi i vari additivi e cariche nella matrice elastomerica mediante uso di macchinari; formatura, per conferire alla mescola una specifica geometria; vulcanizzazione, in cui avviene la reticolazione del materiale conferendo stabilità dimensionale e le proprietà finali.

2.3 Compounding

Una volta specificato l'insieme di caratteristiche da conferire al prodotto finito, si procede individuando la matrice elastomerica più adatta e l'insieme di ingredienti

necessari per ottenere le proprietà indicate. La lista e l'ordine di aggiunta dei vari componenti assieme alle indicazioni sulle modalità di preparazione e lavorazione, vengono elencati nella ricetta della miscela (formulazione); gli ingredienti della ricetta vengono espressi in phr, ovvero parti da aggiungere per 100 parti di gomma. Questo semplifica le operazioni di aggiunta di materiali potendo facilmente adattare le quantità da produzioni di laboratorio a produzioni industriali.

I principali ingredienti utilizzati nella formulazione delle mescole e il loro utilizzo viene elencato di seguito:

2.3.1 Elastomero di base o matrice elastomerica

L'elastomero di base o la miscela di elastomeri viene scelta in base ad esigenze di resistenza chimica, proprietà meccaniche e compatibilità con altri componenti. I principali elastomeri utilizzati possono essere suddivisi in due macrofamiglie: elastomeri naturali ed elastomeri sintetici.

Elastomeri naturali

Gli elastomeri naturali, più comunemente conosciuti con il nome di gomma naturale, derivano da composti polimerici contenuti nel lattice ricavato da piante che crescono nelle foreste equatoriali ("albero della gomma" Figura 2.2); il lattice si presenta come un fluido viscoso bianco lattiginoso, composto da una sospensione colloidale di particelle di gomma in un mezzo acquoso contenente proteine, acidi grassi, zuccheri e sali minerali.



Figura 2.2 Estrazione del lattice mediante incisione sulla corteccia degli alberi della gomma (*Hevea Brasiliensis*)²

Per ottenere il polimero dal lattice estratto, è necessario aggiungere un agente coagulante, solitamente acido formico o acetico, necessario per annullare le cariche superficiali delle particelle di gomma in sospensione, facendole agglomerare e precipitare. Il lattice coagulato viene poi formato in fogli e destinato a essiccazione e a differenti lavorazioni successive in base ai gradi di qualità che si vogliono conferire. Le tipologie di gomme naturali ottenute vengono generalmente identificate e classificate secondo lo standard SMR (Standard Malaysian Rubber), uno schema tecnico riconosciuto a livello mondiale che ne indica le principali proprietà di: colore, percentuali di impurità, componenti volatili, viscosità Mooney a 100°C e altre specifiche^{3,4}.

La gomma naturale è costituita da catene polimeriche di 1,4 *cis*-isoprene (Figura 2.3); oltre che per via naturale, la gomma può anche essere prodotta industrialmente per via sintetica mediante catalizzatori Ziegler-Natta, ottenendo catene polimeriche isopreniche ad alto contenuto di unità *cis* (96-98%), o con catalizzatori litio-alchili, ottenendo catene a basso contenuto di unità *cis* (90-92%)⁴. Per le elevate proprietà di elasticità, deformazione a compressione, buona resistenza alla lacerazione all'abrasione, elevata adesione ai substrati e media resistenza chimica, la gomma naturale viene utilizzata principalmente per la realizzazione di guarnizioni, pneumatici e materiali ammortizzanti. Le limitazioni al suo impiego in altre applicazioni sono derivate dalla scarsa resistenza a oli paraffinici, olefinici e aromatici, scarsa resistenza alla degradazione da ozono e radiazioni UV, e massima temperatura di utilizzo tra 80 e 100°C circa.

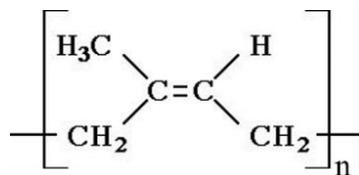


Figura 2.3 Gomma naturale, 1,4 cis-poliisoprene

Elastomeri sintetici

- **Gomma poliisoprenica:**

Come descritto in precedenza, è il corrispettivo della gomma naturale e presenta proprietà analoghe

- **Gomma polibutadienica (BR):**

Il polibutadiene è un elastomero insaturo prodotto dalla polimerizzazione del 1,3-butadiene, che può addizionarsi in 2 differenti stereoisomeri: poli(1,4-

butadiene) in configurazione *cis* o *trans* e poli(1,2-butadiene) (Figura 2.4). In base alle proprietà che si vogliono conferire al BR, monomero è polimerizzato con differenti catalizzatori che influenzano la percentuale dei differenti isomeri.

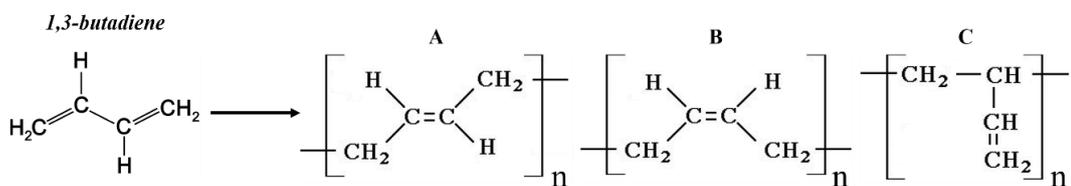


Figura 2.4 polibutadiene con addizione 1,4-*trans* (A); 1,4-*cis* (B); addizione 1,2 (C)

Grazie ad una buona resistenza all'abrasione, resistenza alla deformazione permanente, temperatura di transizione vetrosa molto bassa (-85°C circa) ed elevata adesione ai substrati, il BR viene utilizzato generalmente per la realizzazione di nastri trasportatori, cinghie ecc. ma anche come matrice a cui aggraffare stirene ed i copolimeri acrilonitrile-stirene, per la realizzazione di gomme SBR, resine ABS e polistireni antiurto (HIPS). Le limitazioni dell'utilizzo della gomma polibutadienica sono legate ad una scarsa resistenza chimica, soprattutto agli idrocarburi e oli minerali, e alla bassa resistenza all'ozono e radiazioni UV.

- **Gomma stirene-butadiene (SBR)**

La gomma SBR viene ottenuta dalla copolimerizzazione dello stirene con l'1,3-butadiene (Figura 2.5) per dare un polimero composto da circa il 25% di stirene, e il 75% di polibutadiene, suddiviso in: 70% di 1,4-*trans*, 15 % di 1,4-*cis* e 15% di 1,2. Principalmente la polimerizzazione di SBR commerciale può avvenire in soluzione o in emulsione; quest'ultima può essere condotta a 50°C per la produzione di gomma definita commercialmente SBR "calda" (SBR serie 1000) o a 5°C per la produzione di SBR "fredda". Anche le gomme SBR fredde vengono suddivise in categorie (es. 1500, 1600, 1700, ecc.) in base alla presenza o meno di carbon black, oli, additivi e differenti percentuali di stirene.

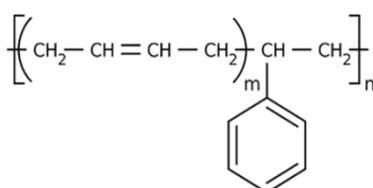


Figura 2.5 Gomma SBR, copolimero Stirene-Butadiene random

L'SBR possiede proprietà analoghe alla gomma naturale, con una migliore resistenza all'abrasione e minori costi di produzione; per questi motivi viene utilizzata maggiormente per la realizzazione di soles per le scarpe e battistrada dei pneumatici.

- **Gomma policloroprenica o Neoprene (CR)**

Il policloroprene, più comunemente conosciuto come Neoprene, è ottenuto industrialmente dalla polimerizzazione in emulsione del 2-cloro-1,3-butadiene (Figura 2.6). Le gomme CR di impiego commerciale vengono generalmente suddivise in tre categorie: G, per le tipologie modificate con zolfo; W per le tipologie modificate con mercaptani e T, per polimeri contenenti catalizzatori in grado di estendere le catene in fase di vulcanizzazione.

Le principali caratteristiche sono l'elevata elasticità e adesione ai substrati, resistenza a lacerazione, elevata resistenza all'invecchiamento atmosferico e alla fiamma, buona resistenza all'abrasione e media elevata inerzia ad agenti chimici, olii (non aromatici) e solventi. Per questi motivi la gomma CR trova ampio utilizzo nel settore chimico, navale, automobilistico, nella produzione di guarnizioni, rivestimenti protettivi (mute), ecc.

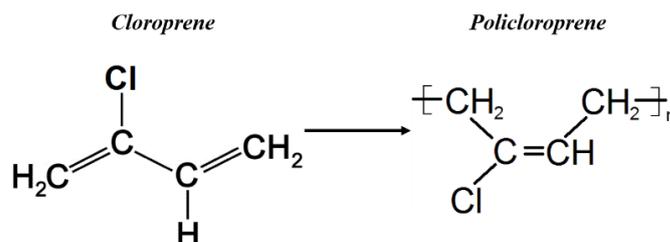


Figura 2.6 reazione del 2-cloro-1,3-butadiene a policloroprene in configurazione cis e trans

- **Gomma nitrile (NBR)**

Le gomme nitriliche sono prodotte industrialmente dalla polimerizzazione in emulsione dell'acrilonitrile con l'1,3-butadiene (Figura 2.7). Le principali tipologie di gomma NBR commerciali differiscono tra loro per il contenuto di acrilonitrile, variabile tra 20% e 58%, e per la temperatura di polimerizzazione: all'aumentare del contenuto di acrilonitrile si migliorano la resistenza a lacerazione, all'abrasione, al calore, all'ozono e raggi UV, agli oli e prodotti petroliferi, caratteristica peculiare di queste gomme, mentre diminuiscono il

ritorno elastico e la resistenza alle basse temperature (la Tg aumenta); variando la temperatura di polimerizzazione, invece, si vanno ad influenzare le proprietà connesse alla lavorazione della gomma: ad alta temperatura si ottengono polimeri più ramificati, mentre a basse temperature si ottengono gomme più lineari con viscosità minori che favoriscono i processi di calandratura ed estrusione.

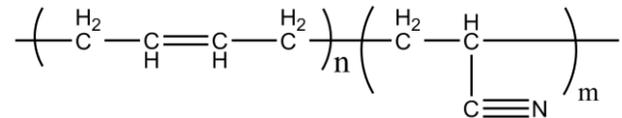


Figura 2.7 Gomma nitrile NBR, copolimero Acrilonitrile-Butadiene

Per le sue peculiari caratteristiche, la gomma NBR viene utilizzata nel settore automobilistico ed aeronautico per la realizzazione di tubi, guarnizioni e giunti per oli e carburanti; viene inoltre utilizzata per calzature, adesivi, rivestimenti superficiali, e per la realizzazione di guanti da laboratorio usa e getta.

- **Gomma butile (IIR), Clorobutile (CIIR) e Bromobutile (BIIR)**

Gli elastomeri butilici sono ottenuti per copolimerizzazione cationica in cloruro di metile dell'isobutene o 2-metilpropene con quantità variabili di isoprene (tra 0,5% e 2,5% in moli). Introducendo invece piccole quantità di cloro o bromo (1% - 2,5%) nella gomma butilica, si possono ottenere alogenuri in posizione allilica al doppio legame ottenendo le gomme cloro e bromobutile (Figura 2.8). L'aumento della percentuale di isoprene negli elastomeri butilici comporta un incremento delle proprietà meccaniche a discapito della resistenza agli agenti atmosferici, all'ozono e alla deformazione permanente. Le gomme cloro e bromobutiliche mostrano una maggior velocità di vulcanizzazione dovuta all'aumento di reattività dei doppi legami e alla presenza dell'alogeno che prende parte al processo di reticolazione, in più, la maggiore polarità permette una migliore compatibilizzazione con gomme insature (non possibile con la gomma butile) consentendone la covulcanizzazione.

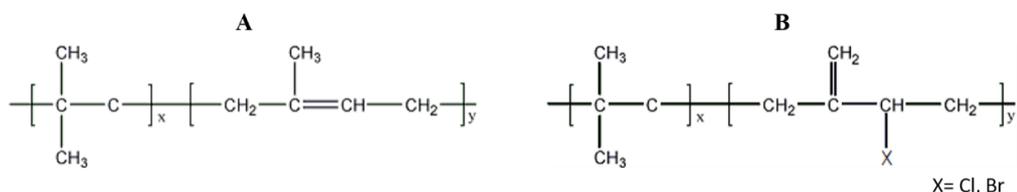


Figura 2.8 Gomma butile IIR (A); gomma cloro CIIR e bromobutile BIIR (B)

Le principali caratteristiche delle gomme butiliche sono l'elevata impermeabilità ai gas, l'elevato effetto smorzante delle vibrazioni e allungamento a rottura, una buona resistenza all'invecchiamento e all'ozono, una bassa temperatura di transizione vetrosa (-80°C circa), e una scarsa resistenza all'abrasione. Per queste loro peculiarità i principali utilizzi delle gomme butiliche sono finalizzati alla produzione di rivestimenti interni per pneumatici "tubeless" e camere d'aria, per la realizzazione di tubi, tappi farmaceutici e guarnizioni e, grazie alla buona resistenza chimica, vengono utilizzate anche come rivestimenti protettivi per vasche e contenitori.

- **Gomma etilene-propilene (EPM) ed etilene-propilene-diene (EPDM)**

Industrialmente le gomme etilene-propilene vengono polimerizzate in soluzione con catalizzatori Ziegler-Natta in due tipologie principali: EPM, copolimero saturo ed EPDM, terpolimero insaturo.

L'EPDM viene copolimerizzato con un terzo monomero insaturo di tipo dienico; le tipologie di dieni maggiormente utilizzati sono: dicitlopentadiene (DCPD); 5-etilidene-2-norbornene (ENB); 1,4-esadiene (Figura 2.9).

Le principali differenze strutturali nelle gomme EPDM commerciali sono dovute a diversi rapporti etilene/propilene che ne variano le proprietà meccaniche e la facilità di lavorazione; differenti tipologie e quantità di diene che ne variano il contenuto di insaturazioni influenzando sulla compatibilità con altri polimeri insaturi e sulla velocità di vulcanizzazione; differenti sequenze di distribuzione dei monomeri etilene e propilene che influenzano le proprietà meccaniche.

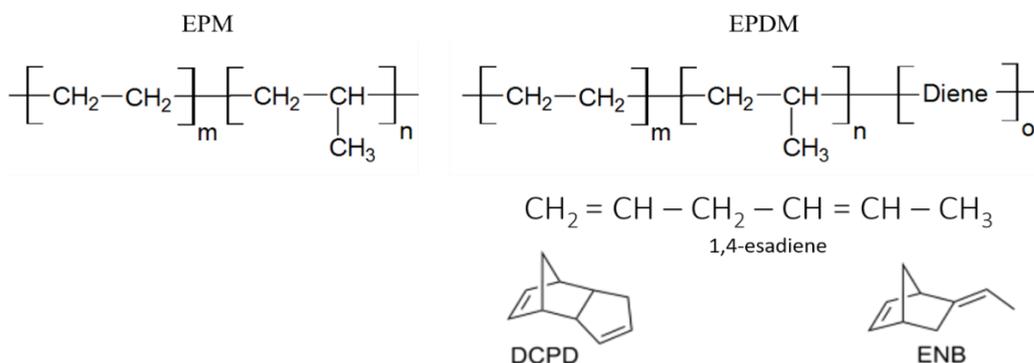


Figura 2.9 Copolimero gomma EPM; terpolimero gomma EPDM e dieni utilizzati (1,4-esadiene, dicitlopentadiene, 5-etilidene-2-norbornene)

Le gomme EPM / EPDM presentano elevate resistenze alla deformazione permanente, all'abrasione e all'invecchiamento da agenti atmosferici, radiazioni

UV e all'ozono, buona resistenza al calore ed elevata resistenza ad acqua e oli minerali. Per le loro proprietà, le gomme EPDM trovano largo impiego come rivestimenti di cavi elettrici a bassa tensione, guarnizioni sigillanti per auto, porte e finestre, o-ring, tubi e manicotti (non per carburanti), oblò per lavatrici, ecc.

2.3.2 Cariche o filler organici e inorganici

Durante la fase di compounding, le gomme vengono addizionate con cariche organiche e inorganiche per conferire alla miscela un effetto rinforzante, una migliore resistenza all'abrasione e alla lacerazione incrementando moduli elastici e carichi di rottura, ma anche per abbassare i costi del prodotto. Di seguito vengono riportate le principali cariche inerti e rinforzanti impiegate nelle formulazioni di elastomeri.

Carbon black

Il carbon black o nerofumo, è una delle cariche essenziali, addizionate per conferire rinforzo alle mescole, migliorando le proprietà meccaniche, resistenza all'abrasione e alla lacerazione. Il carbon black è essenzialmente costituito da carbonio elementare derivato dalla combustione incompleta di oli e prodotti petroliferi a alto peso molecolare. Quello che viene distribuito commercialmente si presenta sotto forma di agglomerati sferici composti da aggregati di particelle altamente porose; in base alla dimensione degli aggregati si otterranno capacità di rinforzo più o meno efficaci (Figura 2.10).

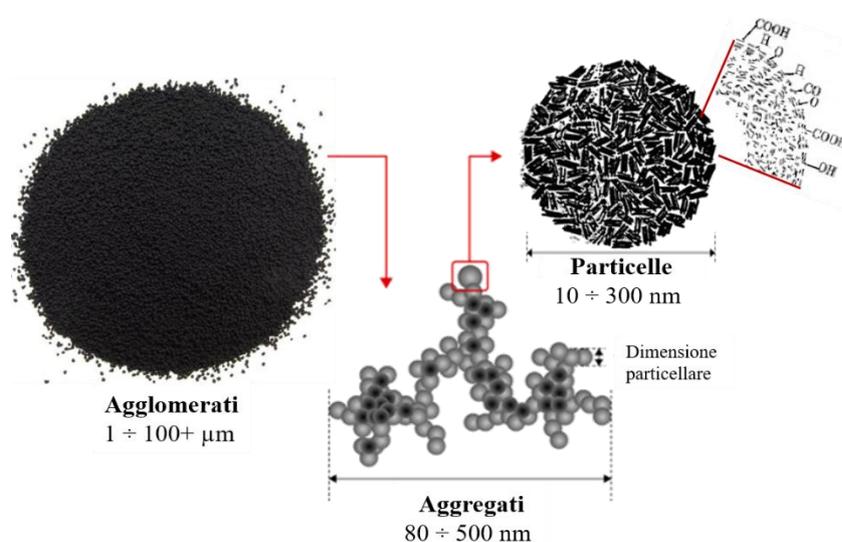


Figura 2.10 struttura del carbon black e caratteristiche superficiali delle particelle

Gli aggregati di carbon black interagiscono con le gomme mediante i gruppi funzionali presenti sulla superficie delle particelle e soprattutto permettendo alle catene polimeriche di intercalarsi nei suoi pori fungendo da reticolante fisico. Il nerofumo viene inoltre utilizzato nelle mescole come pigmento e come carica protettiva contro le radiazioni UV.

In commercio sono presenti numerose tipologie di nerofumo, classificate in base al processo produttivo, dimensione degli aggregati (e quindi efficacia di rinforzo), area superficiale, presenza di oli residui, umidità e altri componenti.

Cariche inorganiche

Alle mescole possono inoltre essere aggiunte cariche inorganiche per migliorare le proprietà meccaniche, per abbassare i costi del prodotto, per necessità di colorazione e per conferire specifiche proprietà. Le caratteristiche di dimensione e distribuzione particellare, area superficiale, struttura, forma e porosità delle particelle delle cariche, influiscono sulla lavorazione e sulle proprietà meccaniche delle mescole. Le principali cariche utilizzate sono:

- **Allumina idrata ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)**

È una polvere bianca ottenuta industrialmente mediante reazioni di precipitazione, usata come carica rinforzante nelle suole delle scarpe e per la realizzazione di articoli tecnici resistenti al calore grazie all'azione ritardante di fiamma.

- **Triossido di Antimonio (Sb_2O_3)**

Polvere bianca utilizzata in prevalenza in mescole che necessitano alta resistenza al calore. Il triossido di antimonio, assieme a composti alogenati, crea un efficiente sistema ritardante di fiamma. Per la sua pericolosità è stato bandito dal REACH a partire dal 2018.

- **Bariti o solfato di bario ($BaSO_4$)**

Viene introdotto nelle formulazioni per facilitare le lavorazioni per calandratura e trafilatura, e possedendo una buona inerzia chimica, viene utilizzato nelle mescole resistenti ad acidi e in generale in articoli di uso farmaceutico.

- **Carbonato di calcio ($CaCO_3$) e carbonato di magnesio ($MgCO_3$)**

Il carbonato di calcio è una polvere bianca di origine naturale, derivata dalla fine macinazione di calcare e dolomite, o di origine sintetica, derivata da reazioni di precipitazione. È una carica semi-rinforzante addizionata alle mescole

dove il basso costo è una caratteristica rilevante. In commercio sono presenti anche particelle trattate con stearati al fine di agevolare la dispersione nella matrice.

Il carbonato di magnesio, invece, è ottenuto industrialmente mediante reazioni di precipitazione e viene utilizzato come carica rinforzante migliore rispetto al CaCO_3 .

- **Ossido di calcio (CaO)**

Solitamente l'ossido di calcio viene aggiunto alle mescole non come polvere ma disperso in oli o esteri plastificanti, e viene impiegato come disidratante per prevenire la formazione di porosità e difetti dovuti alla presenza di umidità residua.

- **Caolini ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e caolini calcinati ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)**

Sono allumino silicati idrati, derivati da depositi naturali di argille. I caolini vengono commercialmente suddivisi in: caolini “morbidi”, costituiti da polveri chiare ed utilizzati come cariche semi-rinforzanti in prodotti a basso costo; caolini “duri”, costituiti da polveri più bianche e con un effetto rinforzante migliore rispetto ai caolini morbidi; vengono utilizzate come cariche a medio costo per tubi, pavimenti e soles delle scarpe.

I caolini calcinati, invece, sono ottenuti per calcinazione dei caolini duri rimuovendo l'acqua di struttura; sono cariche rinforzanti migliori delle altre tipologie di caolino e, grazie ad una buona colorazione bianca vengono utilizzati in articoli colorati.

- **Litopone ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$)**

È una miscela estremamente bianca ottenuta per coprecipitazione e calcinazione in assenza di aria di zinco solfuro e bario solfato. Per l'elevato potere coprente viene utilizzato in articoli chiari o tenuemente colorati.

- **Ossido di magnesio (MgO)**

Viene utilizzato nelle mescole resistenti al calore fungendo principalmente da accettore di acidi derivanti dalla decomposizione di polimeri alogenati.

- **Mica**

È una carica naturale di tipo lamellare appartenente alla famiglia dei fillosilicati e utilizzata per conferire alle mescole buona resistenza al calore e impermeabilità ai gas.

- **Silici (SiO_2)**

Le silici commerciali vengono utilizzate principalmente come cariche economiche per mescole resistenti al calore. Sulla base della tipologia di silice (naturale o di sintesi per precipitazione) vengono utilizzate come cariche rinforzanti, migliorando resistenza a rottura, lacerazione e abrasione.

- **Talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)**

È un silicato di magnesio idrato naturale e viene utilizzato come carica inerte in mescole resistenti al calore e/o come carica rinforzante per mescole chiare. Nell'industria della gomma, il talco viene ampiamente utilizzato come distaccante tra i fogli di mescole non vulcanizzati.

2.3.3 Plastificanti

I plastificanti sono prodotti liquidi alto bollenti o solidi basso fondenti che vengono addizionati alle mescole per migliorarne la lavorabilità, diminuirne la durezza ed incrementarne l'elasticità e la flessibilità alle basse temperature. La loro azione consiste nel minimizzare le forze di interazione elettrostatica tra le molecole elastomeriche agendo come lubrificante, consentendo una maggior facilità di scorrimento tra le catene. I plastificanti vengono principalmente utilizzati come: coadiuvanti di lavorazione, facilitando l'incorporazione delle cariche nelle mescole e migliorandone la dispersione; plastificanti, aumentando sia le proprietà plastiche che l'adesività delle mescole e migliorandone la lavorabilità; additivi estensori per regolare la viscosità Mooney delle gomme ad elevato peso molecolare.

In base alla loro origine, i plastificanti si possono suddividere in quattro gruppi principali:

- Prodotti di origine animale o vegetale: oli vegetali (oli di cotone, laurico, ecc.), acidi grassi (acido stearico, oleico, ecc.) e derivati del pino (resine, colofonia e derivati terpenici vari).
- Prodotti derivanti dal catrame: resine cumaroniche, oli di antracene, ecc.
- Prodotti derivati dal petrolio: bitumi, oli minerali (a diversa concentrazione di contenuti paraffinici, naftenici ed aromatici) e paraffine (costituite principalmente da idrocarburi saturi).
- Prodotti di origine sintetica: alchilbenzeni, plastificanti a base di eteri e/o di esteri, polimeri a basso peso molecolare.

2.3.4 Antiossidanti

Gli elastomeri insaturi, o parzialmente insaturi, sono soggetti a degradazione per via dei fenomeni ossidativi causati dall'esposizione agli agenti atmosferici, radiazioni UV e dall'ozono. Per proteggere le gomme da deterioramenti strutturali, vengono addizionati alle mescole prodotti protettivi denominati antiossidanti e antiozonanti. Gli antidegradanti disponibili in commercio vengono suddivisi principalmente in: ammine, fenoli, fosfiti e derivati del benzimidazolo.

2.3.5 Additivi vulcanizzanti

La mescola non vulcanizzata, definita anche mescola "cruda" è una massa visco-elastica con una maggiore prevalenza di componente viscosa, che non possiede proprietà ed è facilmente deformabile. Per conferire alle mescole le caratteristiche meccaniche e di elasticità volute, è necessario andare a creare un sistema di reticolazioni tra le catene polimeriche mediante un processo denominato: Vulcanizzazione.

Di seguito vengono elencati e spiegati gli utilizzi dei principali additivi vulcanizzanti; essendo presenti in commercio numerosi prodotti specifici per ogni tipologia di gomma e di proprietà che si vogliono conferire al materiale finito, verranno descritti più dettagliatamente quelli utilizzati in questo lavoro di tesi.

Vulcanizzanti

La vulcanizzazione di un elastomero dienico viene effettuata a caldo in presenza di zolfo, acceleranti e/o donatori di zolfo, andando a creare un network tridimensionale tra le molecole della gomma, con legami covalenti di zolfo, a ponte tra le catene polimeriche (Figura 2.11). L'introduzione delle reticolazioni tra le molecole comporta variazioni fisiche dell'elastomero, trasformandolo da un materiale viscoso solubile in solventi, in un solido elastico insolubile dimensionalmente stabile con proprietà meccaniche tecnologicamente utili.

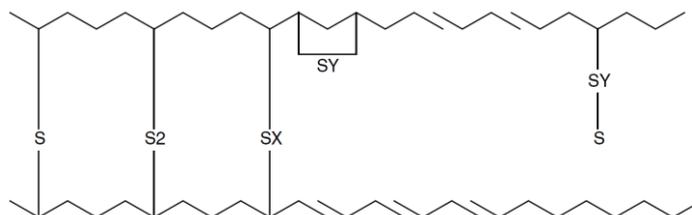


Figura 2.11 Tipologie di legami contenenti zolfo in seguito a vulcanizzazione di elastomeri insaturi dienici⁴

I legami tra le catene possono essere monosolfurici (R-S-R), disolfurici (R-S₂-R) o polisolfurici (R-S_x-R); inoltre si possono formare gruppi solfurici ciclici legati intramolecolarmente e gruppi solfurici pendenti.

Le proprietà degli elastomeri vulcanizzati dipendono dalla tipologia e dalla densità di ponti solfurei tra le macromolecole; all'aumentare del numero di reticolazioni, aumentano le proprietà meccaniche di modulo elastico, durezza, carico di rottura e resistenza alla lacerazione. Anche la tipologia dei legami va ad influire sulle proprietà finali dell'elastomero in base a: legami corti, che diminuiscono i valori di deformazione permanente, migliorano la stabilità termica e le proprietà dinamiche; legami lunghi polisolfurei che migliorano i carichi di rottura, la resistenza alla lacerazione e il comportamento a fatica.

Le tipologie di zolfo utilizzate industrialmente sono principalmente:

- Zolfo cristallino (ortorombico) costituito da anelli ad 8 atomi. È stabile fino a 95°C e per riscaldamento a temperature superiori si trasforma prima in cristalli monoclini e successivamente fonde.
- Zolfo amorfo costituito da lunghe catene lineari, ottenuto per rapido raffreddamento dallo zolfo fuso. Questa tipologia viene utilizzata per evitare fenomeni di efflorescenza nelle mescole crude, ma a temperature attorno a 118°C tende a trasformarsi in zolfo ortorombico, perciò è importante non superare questa soglia in fase di lavorazione.

Acceleranti

Nella vulcanizzazione a zolfo vengono solitamente aggiunti agenti acceleranti con lo scopo di velocizzare la vulcanizzazione, aumentare l'efficienza e la densità di reticolazione e conferire determinate caratteristiche fisico-meccaniche in base alle tecnologie di lavorazione delle mescole. Il sistema accelerante non deve presentare fenomeni di vulcanizzazione alle temperature di lavorazione della mescola cruda, deve avere una buona efficienza e velocità di reticolazione durante la vulcanizzazione, non deve dare fenomeni di efflorescenza e deve rispettare criteri di economicità.

Gli acceleranti industrialmente utilizzati per la vulcanizzazione di gomme dieniche si possono suddividere in base alla natura chimica e in base all'influenza esercitata sulla velocità di reticolazione:

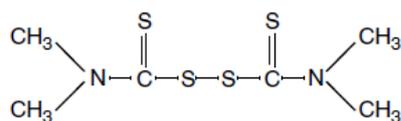


Figura 2.13 Tetrametiltiurame disolfuro (TMTD)

- **Ditiocarbammati e xantogenati – vulcanizzazione ultrarapida**

I ditiocarbammati ed i loro sali di zinco sono gli acceleranti più utilizzati durante la formulazione delle mescole. Per la loro elevata velocità di vulcanizzazione, consentono alle mescole di essere vulcanizzate in tempi brevi e a basse temperature. Con questa tipologia di additivi è necessario controllare temperatura e tempi di reticolazione per non incorrere in fenomeni di sovravulcanizzazione. In Figura 2.14 si riporta il ditiocarbammato di zinco (ZDEC) utilizzato nella preparazione delle mescole di questo lavoro.

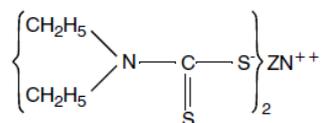


Figura 2.14 Ditiocarbammato di zinco (ZDEC)

Gli xantogenati sono acceleranti ultrarapidi utilizzati industrialmente per produrre polimeri espansi; la reticolazione estremamente rapida consente di condurre il processo di vulcanizzazione a temperature minori rispetto agli altri additivi.

Attivanti

Gli attivanti sono costituiti da ossidi di metalli come Mg, Pb e Zn, da carbonati ed idrossidi alcalini; questi formano complessi chimici con gli additivi acceleranti, modificando la velocità di vulcanizzazione ed il numero dei legami a zolfo tra le macromolecole. I principali attivanti utilizzati industrialmente sono l'ossido di zinco (ZnO) e acidi organici come acido stearico, oleico, laurico e palmitico; quest'ultimi formano complessi con i sali di zinco degli acceleranti favorendone la solubilità nella gomma e migliorandone la reattività. Nella Figura 2.12B viene mostrato l'effetto attivante dello ZnO; la presenza del catione Zn^{2+} (generato dalla reazione tra ossido di zinco e acido stearico), forma un complesso con l'accelerante MBTS maggiormente reattivo verso lo zolfo, dando un polisolfuro lineare il quale, a sua volta, si addiziona più rapidamente all'insaturazione delle macromolecole, con formazione dell'intermedio gomma- S_x -attivante. Successivamente lo Zn^{2+} , mediante meccanismo radicalico, consente

l'omolisi del gruppo S_n in $S_x\cdot$ e $S_y\cdot$ i quali, a loro volta, possono reagire con le insaturazioni della gomma.

Ritardanti di vulcanizzazione

I ritardanti di vulcanizzazione sono additivi che interagiscono con il sistema composto da vulcanizzanti, acceleranti ed attivatori, consentendo un ritardo nella reticolazione per un periodo di tempo necessario al completamento delle varie operazioni di lavorazione delle mescole crude, riducendone il rischio di prevulcanizzazione. L'additivo più rappresentativo che viene utilizzato industrialmente è l'N-cicloesiltio-ftalimmide (CTP).

2.3.6 Altri additivi

Alle mescole possono essere additate sostanze di varia natura in quantità e proporzioni variabili in base a specifiche proprietà che si vogliono conferire al prodotto finito; tra questi si possono citare:

- Coloranti e pigmenti di ossidi metallici come Sb_2S_3 (rosso), CdS (giallo-arancio), Cr_2O_3 (verde), blu oltremare, ossidi di ferro (giallo bruno), ecc.
- Peptizzanti utilizzati per facilitare la rottura delle macromolecole migliorando la lavorazione delle mescole.
- Silani con differenti sostituenti per migliorare la compatibilizzazione tra le cariche e la matrice.

2.4 Miscelazione

Le caratteristiche finali di un elastomero vulcanizzato non dipendono solamente dalle proprietà intrinseche e dalla formulazione, ma anche dal grado di omogeneità e l'efficienza di dispersione delle cariche al suo interno. La miscelazione perciò è una fase fondamentale nella realizzazione delle mescole e consiste principalmente in tre stadi successivi: incorporazione, dispersione e distribuzione, come riportato in Figura 2.15.

Durante la prima fase (A) avviene l'incorporazione dei vari componenti della mescola; in questo stadio le macromolecole elastomeriche avvolgono la superficie libera delle cariche andandole ad inglobare nella matrice principalmente come aggregati; successivamente a questa fase, avviene la dispersione (B) dei vari agglomerati per azione degli sforzi di taglio applicati dai macchinari. In questo stadio le macromolecole si vanno ad intercalare

alle cariche andandole ad esfoliare o aumentando la distanza tra le particelle; una dispersione non ottimale comporta una diminuzione della lavorabilità delle mescole, aumentando la viscosità e, di conseguenza, peggiorando l'eliminazione di bolle d'aria e vuoti inglobati. Nella fase finale (C), avviene la distribuzione delle varie cariche precedentemente disperse in tutte le zone della mescola.

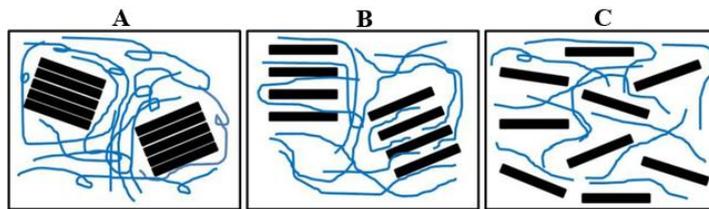


Figura 2.15 Schema delle fasi di miscelazione delle cariche all'interno di una mescola elastomerica: A) incorporazione; B) dispersione; C) distribuzione⁶

I principali macchinari (mescolatori) utilizzati per la lavorazione delle mescole crude sono riportati dettagliatamente nei paragrafi 3.2.1 e 3.2.2.

2.5 Formatura e vulcanizzazione

Successivamente alla fase di miscelazione, le mescole crude vengono solitamente formate (confezionate) attraverso apposite calandre e trafilè, in fogli di circa 1.5 cm di spessore e dimensioni variabili, ripiegati su sé stessi o in pellet, come riportato in Figura 2.16; le lastre possono venire ulteriormente ritagliate e distribuite sotto forma di nastri di qualche centimetro. Tutte le mescole così confezionate, vengono cosparse solitamente con talco e agenti distaccanti per evitare l'adesione tra i vari fogli o pellet durante il periodo di stoccaggio.



Figura 2.16 Tipologie di confezionamento delle mescole crude: A) lastre di circa 1,5 cm di spessore e lunghezza variabile; B) strisce ottenute dal taglio delle lastre; C) pellet.

Spesso la fase di formatura può coincidere con quella di vulcanizzazione dove vengono conferite le dimensioni finali del materiale mediante opportuni macchinari (presse, trafilè

e stampi ad iniezione), riscaldandolo contemporaneamente alla temperatura di reticolazione. I principali metodi di vulcanizzazione sono:

- Vulcanizzazione in autoclave: questo processo sfrutta l'utilizzo di vapore saturo ad altra pressione e temperatura in un recipiente a tenuta stagna le cui pareti fungono da stampo. Questa metodologia viene prevalentemente utilizzata per la realizzazione di manufatti di grandi dimensioni con geometrie semplici.
- Vulcanizzazione in stampo: rappresenta il sistema industrialmente più utilizzato per la realizzazione di articoli in gomma; questo processo consiste nella compressione di una determinata quantità di gomma, all'interno di uno stampo metallico riscaldato, per un opportuno tempo di vulcanizzazione e sotto pressione. Le due principali tecnologie di vulcanizzazione in stampo (Figura 2.17) si suddividono in: stampatura per compressione (A), dove una determinata quantità di miscela cruda viene posta in una pressa tra due semigusci metallici (o stampi più complessi) riscaldati e vulcanizzata a seguito della chiusura dello stampo sotto pressione; stampatura a iniezione (B), processo maggiormente automatizzato rispetto al precedente, che consiste nell'iniezione in pressione della miscela all'interno di uno stampo chiuso riscaldato alla temperatura di reticolazione; successivamente all'avvenuta vulcanizzazione lo stampo viene aperto e mediante appositi estrattori vengono espulsi i prodotti finiti.

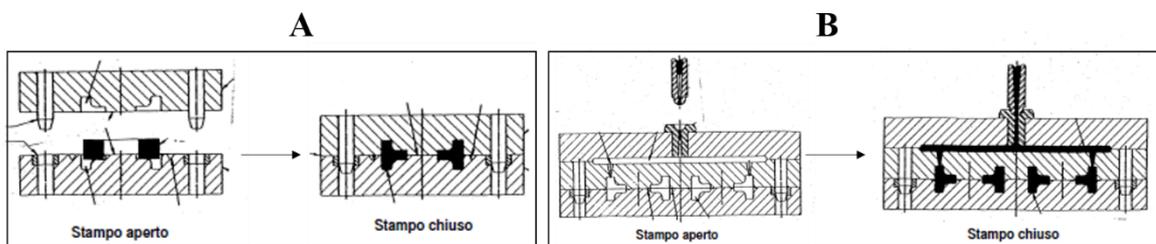


Figura 2.17 Tipologie di vulcanizzazione in stampo: A) per compressione; B) ad iniezione⁴

- Vulcanizzazione in continuo: a seguito della formatura per estrusione di profilati semplici, guarnizioni, tubi o nastri si può effettuare una vulcanizzazione in continuo facendo passare i prodotti crudi attraverso tunnel ad aria calda, in bagni ad alta temperatura, in forni a microonde o su tamburi metallici riscaldati.

2.6 Mescole WSE (Water Swelling Elastomer)

Nonostante le classiche gomme vengano utilizzate frequentemente per applicazioni sigillanti, queste possiedono degli svantaggi intrinseci a causa della loro idrofobicità; per questi motivi risultano di particolare interesse le gomme in grado di fungere da sigillanti capaci anche di assorbire l'acqua circostante.

Con il termine WSE si fa riferimento ad una tipologia di elastomeri generalmente additivati con cariche (filler) organiche o inorganiche idrofiliche, capaci di assorbire acqua aumentando il loro volume (più di 1,5 volte rispetto a quello originale) e peso. Per le loro proprietà rigonfianti, gli elastomeri Water Swelling vengono spesso utilizzati come materiali sigillanti per prevenire la perdita d'acqua da tubature o da giunzioni di blocchi per la costruzione di gallerie e tunnel subacquei; inoltre possono essere utilizzati anche nei pozzi petroliferi come guarnizioni per isolare le zone contenenti acqua dalle zone contenenti il petrolio (Figura 2.18).

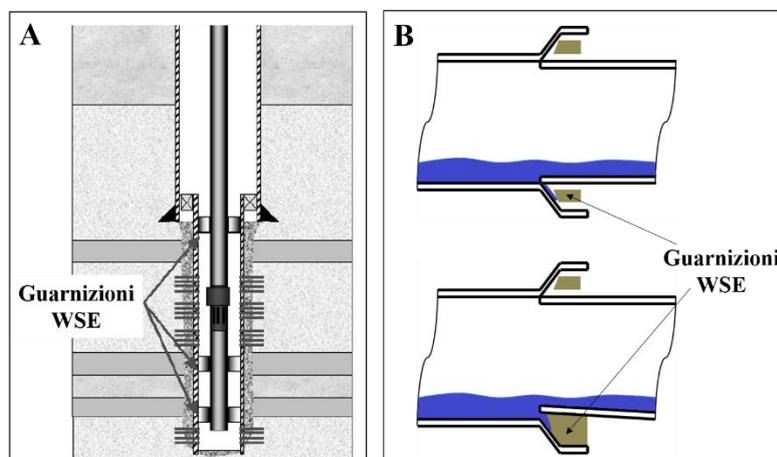


Figura 2.18 Esempi di applicazioni dei polimeri WSE: A) nei pozzi petroliferi; B) nelle tubazioni⁷

La proprietà fondamentale che devono possedere i WSE riguarda il loro riutilizzo; ad esempio, in applicazioni sigillanti in edilizia, devono poter assorbire umidità nelle stagioni più umide e fredde rigonfiandosi e desorbire acqua nelle stagioni calde ripristinando le dimensioni iniziali. Questo ciclo deve potersi effettuare più volte, ma attualmente le mescole in commercio presentano grosse limitazioni dovute a una sostanziale perdita di efficienza a seguito dei primi cicli di rigonfiamento.

I WSE sono normalmente preparati disperdendo varie tipologie di polimeri superassorbenti (SAP) e altri additivi in comuni gomme idrofobiche come gomma cloroprenica, SBR, EPDM e gomma naturale.^{8,9,10} L'aggiunta dei SAP nelle gomme

favorisce l'introduzione di acqua nel network tridimensionale e la ritenzione della stessa da parte della struttura, forzando la gomma a rigonfiarsi. Le mescole WSE possono rigonfiarsi nelle tre dimensioni e la velocità e capacità di assorbimento è proporzionale alla superficie di contatto; generalmente i due principali meccanismi che agiscono sul rigonfiamento sono: la driving-forces di assorbimento d'acqua da parte delle particelle di SAP mediante l'interazione con l'acqua con legami a idrogeno, e la resistenza all'espansione esercitata dalle reticolazioni delle macromolecole. Queste due forze vengono ad eguagliarsi all'equilibrio termodinamico in medi-lunghi periodi di assorbimento. La Figura 2.19 mostra schematicamente l'assorbimento dell'acqua da parte dei WSE; in particolare si possono osservare le particelle (riportate in rosso) di SAP dispersi nelle macromolecole (A) che aumentano le loro dimensioni all'aumentare dell'assorbimento di acqua del provino (B) fino al raggiungimento di massima espansione del network polimerico (C).

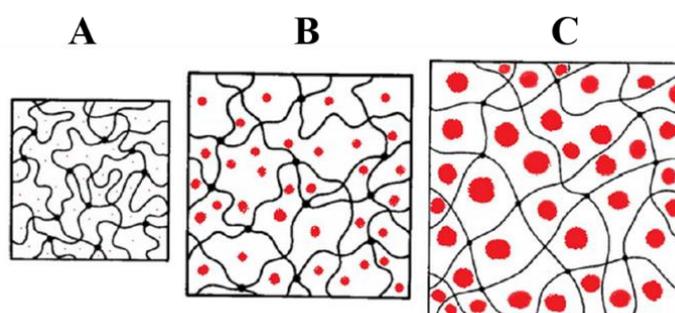


Figura 2.19 Schema di assorbimento dell'acqua nei WSE¹¹

Il prolungato contatto delle mescole con l'acqua causa la migrazione delle particelle di SAP dall'interno della gomma verso l'esterno fino alla fuoriuscita causando una diminuzione della capacità di assorbimento del WSE; questa migrazione è causata sia dall'elevata tensione superficiale tra le due fasi polimeriche (SAP e matrice elastomerica) immiscibili tra loro sia da inefficienti interazioni chimiche e fisiche, portando ad una instabilità strutturale. L'incremento delle quantità di SAP nelle mescole comporta una diminuzione delle proprietà meccaniche che devono essere compensate aumentando la densità di reticolazione; questa però, aumentando la rigidità della struttura, influisce negativamente sulle proprietà di rigonfiamento. È perciò importante trovare il giusto bilanciamento tra la quantità di gomma e di particelle di SAP da introdurre nelle mescole per ottenere buone caratteristiche meccaniche e sufficienti proprietà assorbenti.

2.6.1 Filler organici assorbenti (SAP)

I polimeri super assorbenti (SAP) maggiormente utilizzati nella realizzazione di mescole WSE sono poliacrilati, poliacrilati-co-acrilammidi, polivinil alcol, polietilen ossido, copolimeri amido-acrilati, carbossimetilcellulosa e molti altri;¹⁰ questi appartengono alla categoria degli idrogel reticolati e possiedono capacità di assorbimento da 100 fino a 2000 g_{H2O}/g_{idrogel} e buona ritenzione anche se sottoposti a pressione. Questi idrogel si possono rigonfiare grazie alle interazioni elettrostatiche e ai legami a idrogeno creati tra i gruppi funzionali del polimero e le molecole d'acqua (Figura 2.20).

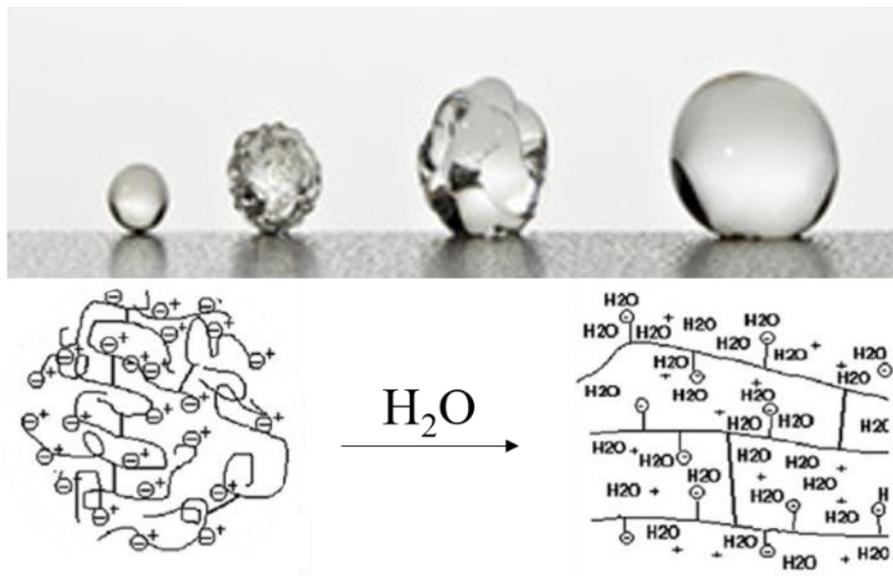


Figura 2.20 Rappresentazione schematica del rigonfiamento delle catene di idrogel¹¹

Le tipologie di idrogel utilizzate in questo lavoro (poliacrilato di sodio e poliacrilato-co-acrilammide) e la loro metodologia di sintesi sono riportate in Figura 2.21.

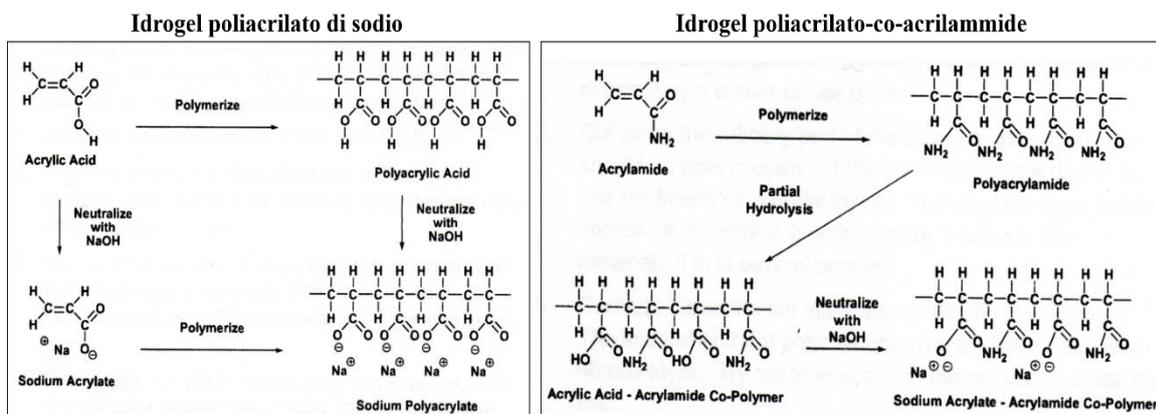


Figura 2.21 Metodologie di sintesi degli idrogel poliacrilato di sodio (sx) e poliacrilato-co-acrilammide (dx)

2.6.2 Filler inorganici assorbenti (Bentonite)

La bentonite è un minerale argilloso appartenente alla famiglia dei fillosilicati composto per la maggior parte da montmorillonite (Figura 2.22) intercalata con ioni calcio o sodio con formula generica: $\text{Na}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_3,5\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$.

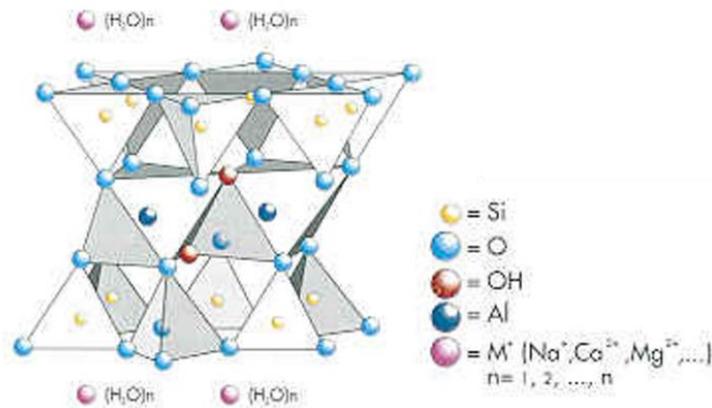


Figura 2.22 Struttura della montmorillonite¹²

La componente montmorillonitica è caratterizzata da un aggregato di particelle di forma lamellare riunita in pacchetti mediante interazioni elettrostatiche. Ogni unità lamellare è costituita principalmente da tre strati paralleli: uno strato centrale di forma ottaedrica costituito da allumina (Al_2O_3) e due strati esterni a forma tetraedrica costituiti da silice (SiO_2); solitamente in questi materiali gli ioni Si e Al subiscono sostituzioni con altri metalli di valenza inferiore (Mg e Fe), generando eccessi di cariche negative che vengono bilanciate interagendo con cationi scambiabili come Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ . Questi ioni non vengono intercalati all'interno della struttura reticolare ma occupano posizioni sugli strati esterni di silice e sono i principali responsabili dell'effetto di rigonfiamento della bentonite (Figura 2.23).

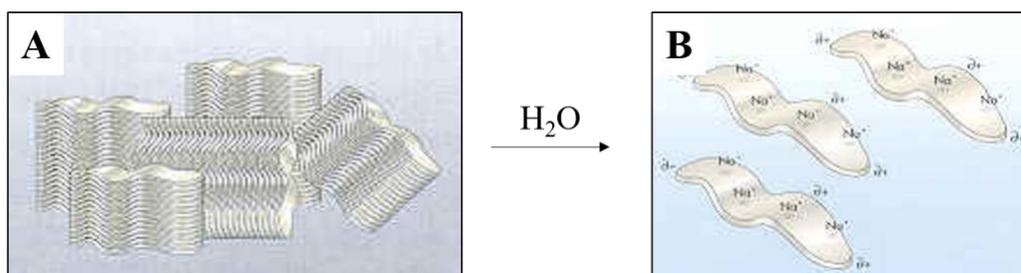


Figura 2.23 Schema di esfoliazione della bentonite in acqua: A) lamelle di bentonite non idratate; B) lamelle di bentonite esfoliate in acqua

2.7 Bibliografia

¹ E. Pedemonte; Tesi AIM; “Fondamenti di struttura, proprietà e tecnologia dei polimeri”, Edizioni Nuova Cultura, Roma; Anno 2011, Vol 4

² <http://industrialatex.com/natural-and-synthetic-rubber/>

³ C.M. Blow, C. Hepburn, F. Casa; Assogomma; “Manuale di tecnologia della gomma”, Gesto Editore, Milano; Anno 1993

⁴ I quaderni di Servitec: “Tecnologia della gomma” n°7, Servitec (2000)

⁵ http://www.treccani.it/portale/opencms/handle404?exporturi=/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Sienze_applicate/enciclopedia/italiano_vol_2/789-836ITA3.pdf&%5D

⁶ http://www.researchgate.net/figure/265426550_fig5_Figure-5-Filler-dispersion-in-graphene-based-nanocomposites-a-separated-b

⁷ M. Kleverlaan, R.H. van Noort, I. Jones; “Deployment of swelling elastomer packers in shell E&P”; Shell International Exploraion & Production; 2005, SPE/IADC92346

⁸ Choi, S.; Justice, L. J. Water swellable rubber composition having stable swelling property at high temperatures. US patent No.: 20130269787 A1, 2013.

⁹ Korte, J. R.; Thurston, J. J.; Goodson, J. E. Water swelling rubber compound for use in reactive packers and other downhole tools. U.S. Pat. 20,090,084,550 A1, 2012.

¹⁰ Park, J. H. and Kim, D. Preparation and characterization of water-swellable natural rubber. Journal of Applied Polymer Science. 80, 115-121, 2001.

¹¹ N.Dehbari, Y. Tang; “Water swellable rubber composites: An update review from preparation to properties”, J.Appl. Polym. Sci., Anno 2015; 42786, 1-11; DOI: 10.1002/APP.42786

¹² <http://www.bentonite.it/struttura-della-bentonite.php>

3. Materiali e Metodi

3.1 Strumentazione utilizzata per la caratterizzazione

In questa sezione sono riportate le varie strumentazioni utilizzate per la caratterizzazione delle materie prime e delle mescole prima e dopo vulcanizzazione.

3.1.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Durante gli studi preliminari condotti sulle materie prime è stato utilizzato uno strumento della SII NanoTechnology Inc. modello X-DSC7000

La Calorimetria Differenziale a Scansione: DSC, è una tipologia di analisi termica che registra come la capacità termica di un materiale o calore specifico (C_p), varia in base ad una programmata di temperatura in atmosfera controllata; durante l'analisi, un campione di massa nota viene riscaldato o raffreddato e le variazioni del C_p (transizioni di fase, reazioni chimiche, vulcanizzazione, ecc.) vengono registrate come cambiamenti nel flusso di calore in base ad una sostanza di riferimento che non presenta transizioni nel range di temperatura di svolgimento dell'analisi. Come sopra scritto, questo metodo permette di determinare le temperature e le entalpie, indicando se la transizione è esotermica o endotermica, di reazioni chimiche, reazioni di reticolazione o vulcanizzazione, transizioni di fase come: fusione, evaporazione, cristallizzazione, transizione vetrosa, ecc.

Lo strumento fornisce un termogramma (Figura 3.1) del calore in funzione della temperatura e registra le varie transizioni mediante picchi o flessi; è necessario definire in precedenza se l'orientazione del flusso nelle ordinate è esotermico o endotermico, in modo da poter analizzare ed assegnare i vari picchi del termogramma alle relative variazioni di calore specifico.

- Transizione vetrosa - è la temperatura o, come nel caso degli elastomeri, un range di temperatura sotto il quale si bloccano le rotazioni delle catene polimeriche e il materiale passa da uno stato gommoso ad uno stato vetroso: rigido e fragile. Questa transizione viene identificata con un cambiamento di C_p e graficamente si presenta come un flesso
- Cristallizzazione - è un range di temperatura nel quale un materiale, se presenta regolarità strutturale, può organizzarsi in strutture ordinate nelle tre dimensioni (cristalliti o sferuliti per i polimeri), liberando calore. La transizione si presenta graficamente con un picco esotermico

- Fusione - è la temperatura o il range di temperatura nel quale si vincono le forze di coesione di un materiale e questo fonde comportandosi come un liquido. Nel caso dei polimeri, in questo range le macromolecole hanno sufficiente energia e sono completamente libere di muoversi; si ha perciò perdita di cristallinità e il materiale si comporta come un fluido viscoso. La transizione si presenta con un picco endotermico.
- Reticolazione o vulcanizzazione - un materiale termoindurente o una gomma cruda presentano un picco esotermico allargato dovuto alla reazione di cross linking di un agente reticolante o vulcanizzante
- Ossidazione - normalmente la prova viene condotta in atmosfera inerte (N_2) ma, se il metodo lo prevede, si può condurre l'ultima parte dell'analisi in presenza di aria o ossigeno in modo da poter osservare la temperatura a cui il materiale inizia a degradarsi. Questo fenomeno viene registrato con un aumento della pendenza, più o meno rapido, della linea di base.

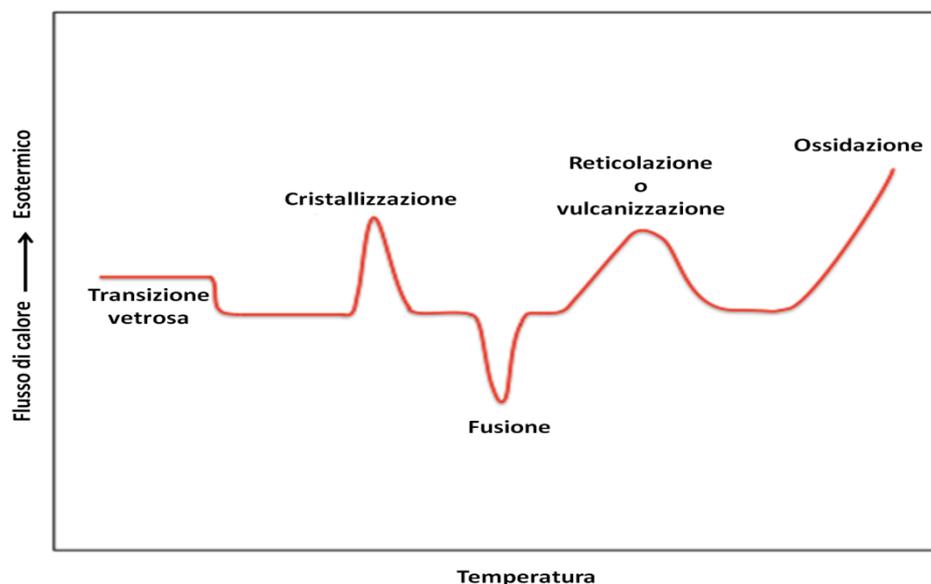


Figura 3.1 Termogramma di un polimero generico con le principali transizioni di fase

Lo strumento utilizzato è un DSC a flusso di calore (Figura 3.2) quindi il calore fluisce contemporaneamente nel campione e nel riferimento attraverso una piattaforma termoelettrica di costantana. La differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento, o flusso differenziale, è direttamente proporzionale alla differenza dei segnali in uscita dalle termocoppie.

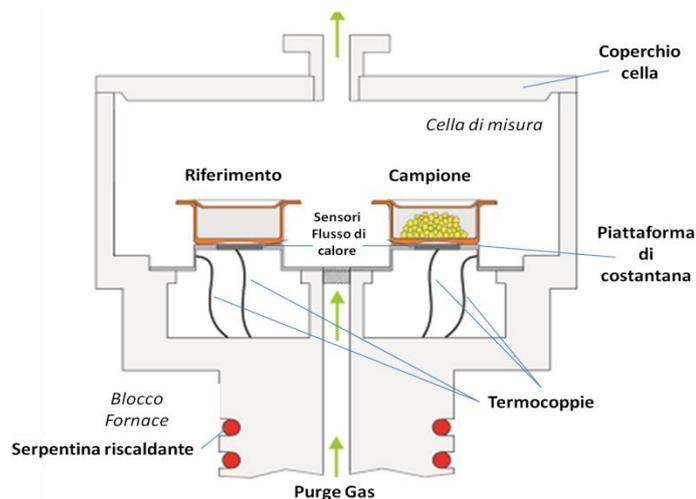


Figura 3.2 Schema della cella di misura di una DSC a flusso di calore

Essendo una tecnica molto versatile che fornisce numerose informazioni sul comportamento dei materiali in funzione della temperatura, la DSC è ampiamente utilizzata in svariati settori tra cui: farmaceutico, polimerico, alimentare e agroalimentare, elettronico, ecc.; nel settore polimerico ed in particolare nel compounding di elastomeri, è una tecnica molto sfruttata per determinare il range di utilizzo delle mescole formulate, analizzare l'effetto di plastificanti e altri additivi sulla transizione vetrosa, verificare se durante il processo di formatura la miscela vulcanizza completamente, ecc..

3.1.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

Per la determinazione delle temperature di degradazione delle materie prime si è utilizzata una bilancia termo gravimetrica TGA/DTA6200 della SII NanoTechnology Inc. modello EXSTAR 6000.

L'analisi termogravimetrica consente di determinare le variazioni della massa di un campione in funzione della temperatura e del tempo, in condizioni di atmosfera controllata. Lo scopo principale di questa analisi è lo studio e la determinazione delle composizioni dei vari materiali e della loro stabilità termica; con questa tecnica è possibile sfruttare una programmata di temperatura in un'atmosfera inerte o ossidante in modo da poter individuare e quantificare fenomeni come: degradazione termica, ossidazione, perdita di solventi e/o acqua, ecc.

Lo strumento è composto da un sistema di iniezione e spurgo per due differenti gas: inerte (N_2) e ossidante (O_2 /aria), una bilancia a due braccetti: uno contenente il riferimento

(crogiolo ceramico vuoto) e uno contenente il crogiolo col campione e una camera di combustione che si muove orizzontalmente su una slitta (Figura 3.3).

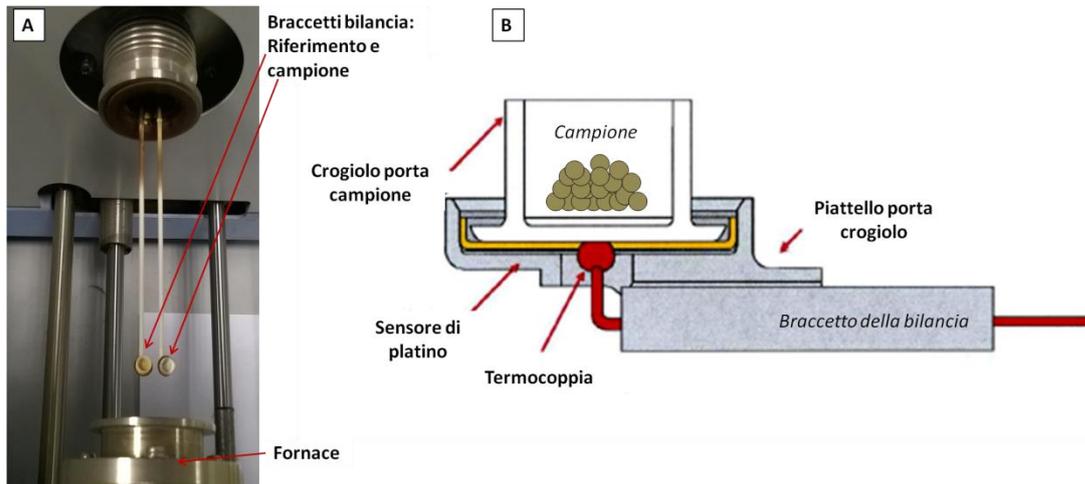


Figura 3.3 A) immagine del blocco bilancia-fornace dello strumento presente in laboratorio; B) schema dei braccetti della bilancia

Nel settore del compounding di elastomeri, questa analisi è frequentemente utilizzata perché permette di determinare le composizioni principali di mescole e materie prime come: la quantità di componente organica (oli volatili, polimeri, additivi vari, carbon black) e la quantità di carica inorganica (carbonati, silicati e altri filler). Lo strumento fornisce un termogramma a gradini (Figura 3.4 linea verde) con la perdita in peso percentuale in funzione della temperatura. La linea rossa è la rispettiva derivata prima e viene utilizzata per individuare con più precisione i cambi di pendenza nel segnale registrato.

Il grafico riportato in Figura 3.4 rappresenta il termogramma di una generica mescola nera; la prima parte dell'analisi viene condotta in atmosfera inerte (azoto) per evitare processi ossidativi, mentre l'ultima parte viene condotta in aria per bruciare tutta la componente organica residua.

Le principali perdite in peso possono essere individuate in differenti range di temperatura:

- 20-150°C: perdita di acqua come umidità residua
- 40-400°C: perdita di additivi volatili come olefine e paraffine
- 350-600°C: degradazione della componente polimerica e altri additivi ad alto peso molecolare
- 550-850°C: perdita di CO₂ se sono presenti carbonati
- 850-1000°C: combustione dei residui organici e del carbon black

- 1000°C: le ceneri rimaste rappresentano la percentuale di componente inorganica presente nella mescola.

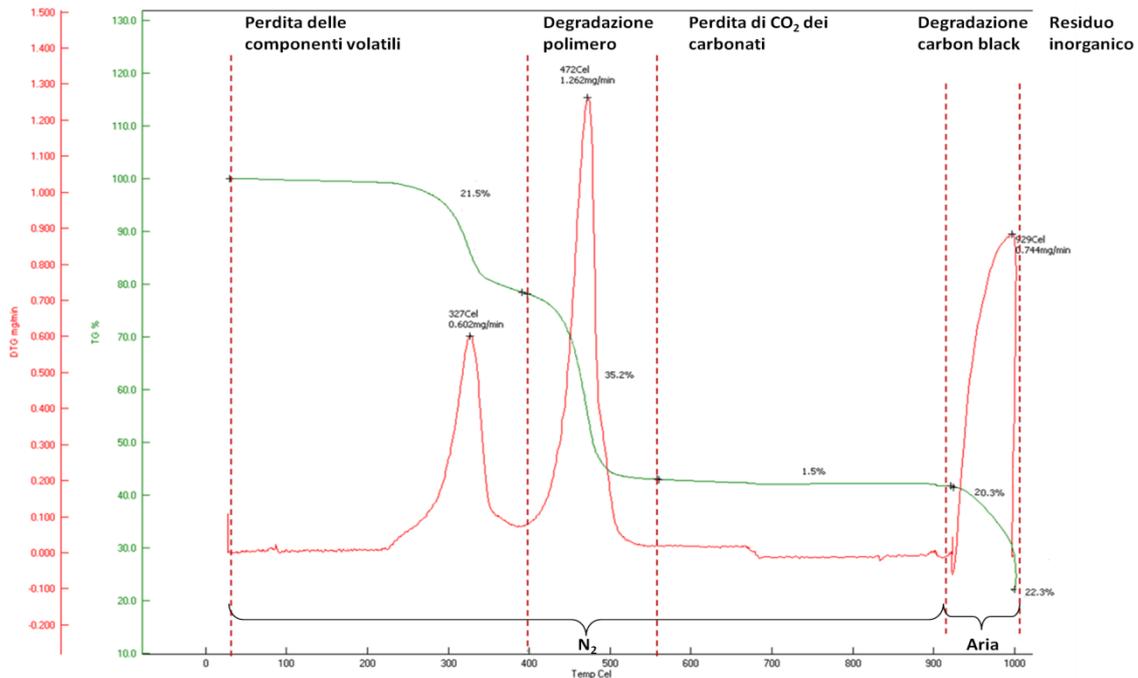


Figura 3.4 Termogramma generico per una mescola contenente nerofumo (carbon black)

Analizzando le perdite sopra elencate è possibile determinare con buona approssimazione la formulazione percentuale di una mescola.

3.1.3 Spettroscopia infrarossa / riflettanza totale attenuata IR/ATR

Per controllare la purezza e la natura chimica di alcune materie prime è stato utilizzato uno spettrometro FT-IR operante in riflettanza totale attenuata, smart iTR™ Thermo Scientific modello Nicolet e uno spettrometro FT-IR PerkinElmer.

La spettroscopia IR è una tecnica strumentale di caratterizzazione molecolare che sfrutta l'interazione tra radiazione e materia. Quando una radiazione infrarossa colpisce una molecola, questa può assorbirla passando dal suo stato fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato a più alta energia. La teoria che sta alla base di questa analisi considera il legame chimico come un oscillatore armonico e la frequenza di oscillazione viene descritta secondo la legge di Hooke:

$$\nu_{vibr} = \frac{1}{2\pi c} * \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν_{vibr} = frequenza di vibrazione come numero d'onda

c = velocità della luce

μ = massa ridotta

k = forza del legame

Ne deriva che, a parità di massa, la frequenza di vibrazione per un determinato livello vibrazionale aumenta in maniera proporzionale all'aumentare della forza del legame e viceversa. Una radiazione infrarossa deve indurre una variazione del momento di dipolo nella molecola per generare una transizione vibrazionale. Le variazioni del momento di dipolo si hanno principalmente quando avvengono due tipi di vibrazioni: lo stretching (stiramento del legame) ed il bending (variazione dell'angolo di legame), pertanto, le molecole biatomiche omonucleari come O₂, N₂, ecc. essendo apolari, non possono essere rivelate all'IR perché non presentano un momento di dipolo; queste infatti non assorbono radiazioni e non oscillano. Molecole poliatomiche o polari (CO, H₂O, O₃) invece, possono vibrare in maniera asimmetrica generando una variazione del momento di dipolo.

La spettroscopia in riflettanza totale attenuata (ATR = Attenuated Total Reflectance) è una tecnica di caratterizzazione IR che sfrutta la riflessione del raggio che colpisce il campione. Il raggio emesso passa attraverso un cristallo ad elevato indice di rifrazione, noto come elemento di riflessione interna, su cui viene posto a stretto contatto il campione. Quando il raggio raggiunge il cristallo con un determinato angolo di incidenza, questo può dare origine al fenomeno della riflessione totale; tuttavia la radiazione non viene riflessa completamente ma, una piccola parte definita onda evanescente, penetra nell'interfaccia cristallo-campione per circa 2 μm attenuando il segnale. La radiazione riflessa viene perciò attenuata ad ogni passaggio dall'interazione tra l'onda evanescente e il campione in analisi e grazie a questo fenomeno lo strumento può registrare lo spettro. Nel settore del compounding di elastomeri, i materiali più utilizzati come elementi di riflessione interna sono il germanio (per la determinazione di mescole contenenti nerofumo), il seleniuro di zinco (per la determinazione di mescole colorate) ed il diamante.

3.1.4 Dinamometro

Le proprietà meccaniche delle mescole formulate sono state determinate mediante un dinamometro Alpha Technologies modello T2020 (Figura 3.5).

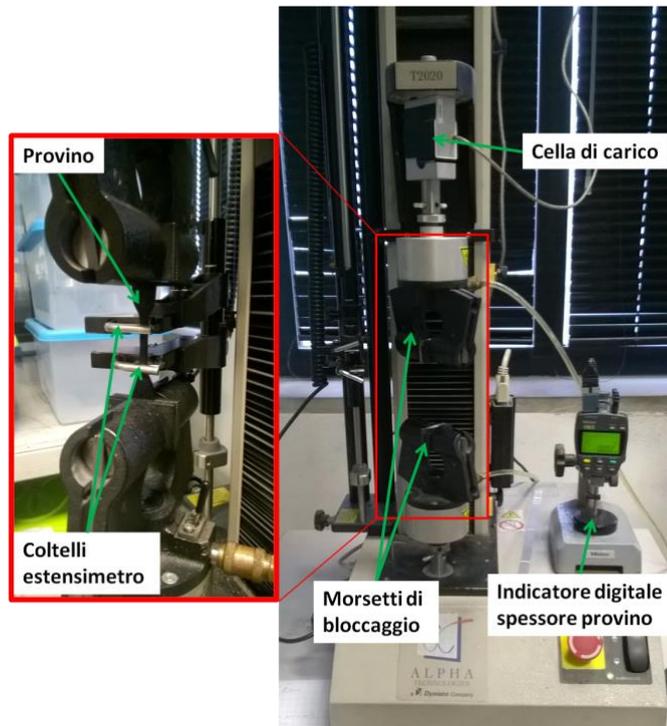


Figura 3.5 Dinamometro utilizzato per le prove di trazione

Le prove meccaniche eseguite sui campioni sono state: allungamento a rottura secondo la normativa ASTM D412 C¹ e prove di lacerazione secondo normativa ASTM D624 B²

Le prove di trazione sono tecniche di caratterizzazione che consentono di determinare il comportamento dei materiali sottoposti ad un carico monoassiale che induce un allungamento progressivo fino alla rottura; da queste analisi è possibile ottenere:

- Sforzo massimo a trazione o carico a rottura, ovvero la forza massima applicata al provino fino alla rottura $\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A} \left[\frac{N}{mm^2} = MPa \right]$
- Allungamento percentuale a rottura, $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} * 100 = \frac{L_i - L_0}{L_0} * 100$ con L_0 , allungamento iniziale e L_i , allungamento finale
- Carico ad allungamenti prefissati, per esempio carico al 100-200-300% di allungamento del provino.
- Il modulo di Young, ovvero lo sforzo necessario per imporre al provino una deformazione unitaria $E = \frac{\sigma}{\epsilon} [MPa]$

Lo strumento registra un diagramma dello sforzo applicato in funzione dell'allungamento come raffigurato in Figura 3.6

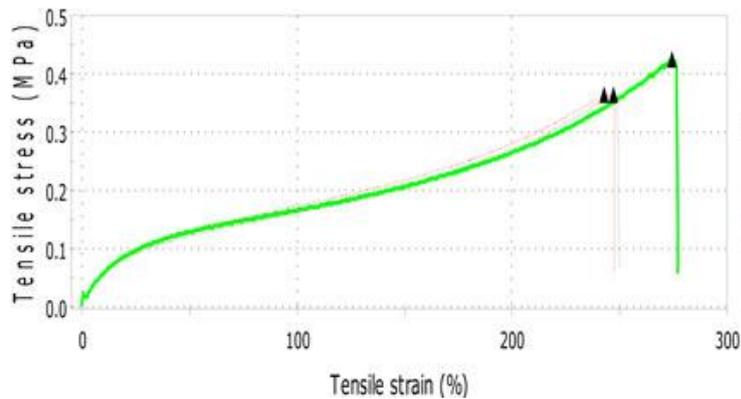


Figura 3.6 Esempio dell'andamento di una curva sforzo-allungamento di un provino elastomerico

Le prove di allungamento a rottura vengono eseguite su un provino di geometria ben precisa e con dimensioni definite dalla norma ASTM. La forma di provino utilizzata è rappresentata in Figura 3.7 A.

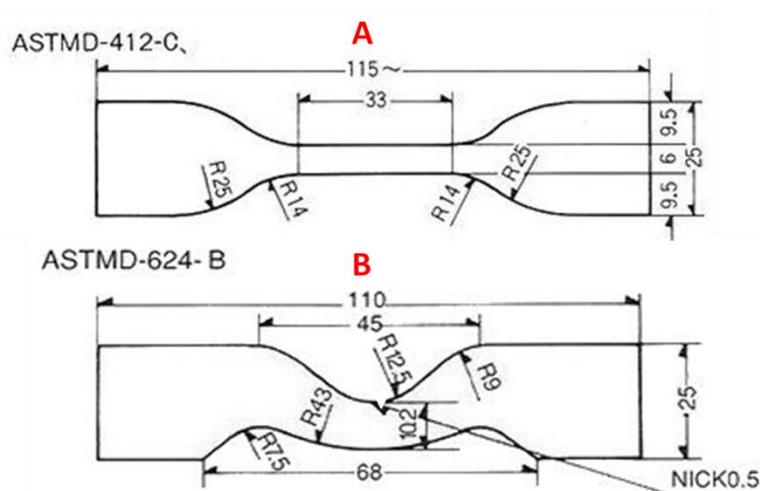


Figura 3.7 Geometria e dimensionamento, secondo normativa ASTM, dei provini utilizzati per: A) prove di allungamento a rottura; B) prove di lacerazione

Cambiando geometria del provino (Figura 3.7 B) è inoltre possibile effettuare prove di lacerazione per determinare la capacità di un materiale di resistere alla propagazione di una frattura. Il provino presenta una incisione nella parte centrale che funge da fattore di concentrazione degli sforzi e da cui si innescherà la frattura in direzione normale rispetto allo sforzo applicato. Lo strumento registra lo sforzo massimo da applicare per lacerare completamente il provino.

Per i test di trazione e lacerazione è necessario considerare che durante la lavorazione della mescola per calandratura (vedi capitolo 3.2.2 mescolatore aperto a rulli) si imprime una parziale orientazione alle catene polimeriche che si mantiene anche dopo la vulcanizzazione; bisogna perciò tener conto di questo fattore in quanto, trazionare un

provino perpendicolarmente al verso di calandratura, può andare a influenzare sensibilmente le proprietà meccaniche, anche di un ordine di grandezza. Per ovviare questo problema, si vulcanizzano delle lastre rettangolari orientando il verso di calandratura parallelamente al lato corto; in questo modo si può identificare con certezza l'orientazione delle catene e fustellare i provini nel verso corretto.

3.1.5 Viscosimetro Mooney

Durante lo studio di nuove formulazione e come controllo di produzione, sono sempre condotti studi reologici sulle mescole al fine di determinarne almeno la viscosità. Quest'ultimo parametro indica la resistenza che un materiale oppone quando viene sottoposto ad uno sforzo di taglio; in particolare, nel caso degli elastomeri, la viscosità indica la resistenza che le catene polimeriche oppongono allo scorrimento tra loro.

Per esprimere quantitativamente la viscosità, si suppone di applicare una forza F in maniera tangenziale alla superficie del campione (Figura 3.8); le catene polimeriche superficiali inizieranno a muoversi con una certa velocità v , trasmettendo il loro movimento alle catene sottostanti che inizieranno a muoversi con velocità decrescenti.

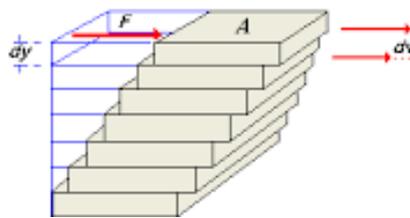


Figura 3.8 Rappresentazione degli sforzi tangenziali agenti su un campione

Indicando con:

F = forza applicata tangenzialmente alla superficie [N]

A = area superficiale [m^2]

v = velocità di scorrimento [m/s]

y = distanza tra il piano superiore e quello inferiore [m]

È possibile ricavare la viscosità dinamica (μ), definita come rapporto tra sforzo di taglio (τ) e velocità di scorrimento (D).

Lo sforzo di taglio è dato dal rapporto tra la forza impressa sulla superficie e l'area sulla quale agisce

$$\tau = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{m^2} = Pa \right]$$

La velocità di scorrimento è ricavata dal rapporto tra: la differenza di velocità tra due piani e la loro distanza

$$D = \frac{\partial v}{\partial y} \left[\frac{\text{m/s}}{\text{m}} = \frac{1}{\text{s}} \right]$$

La viscosità dinamica è perciò

$$\mu = \frac{\tau}{D} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$$

La viscosità può anche essere espressa come viscosità cinematica (ν), ed è ricavata dal rapporto tra la viscosità dinamica e la densità (ρ) del campione.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

Per la determinazione della viscosità delle mescole formulate è stato utilizzato un viscosimetro MOONEY Alpha technology, modello MV2000 (Figura 3.9).

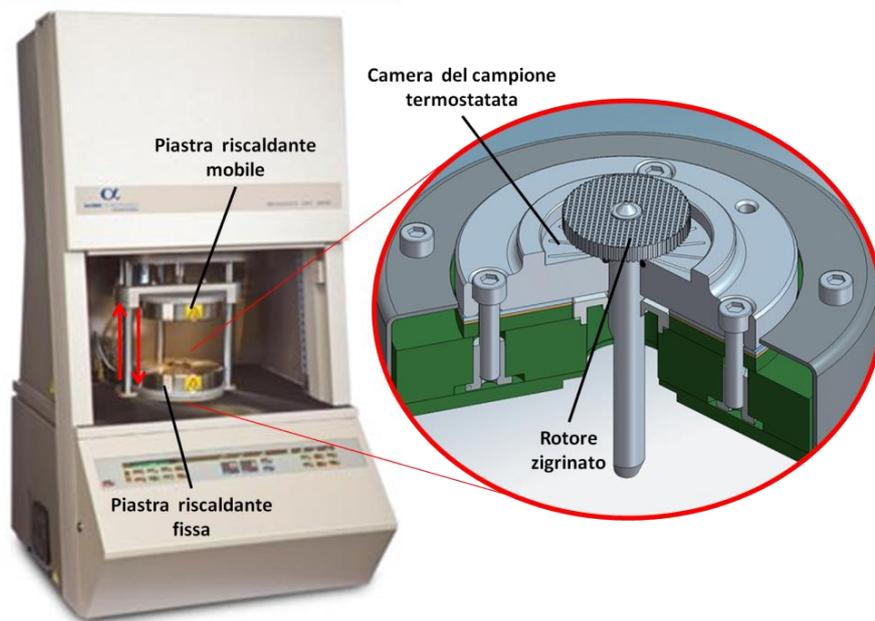


Figura 3.9 Viscosimetro Mooney e schema dei componenti³ principali

Questo strumento permette di determinare la viscosità Mooney, definita come: la resistenza allo scorrimento durante una torsione di un disco metallico o rotore immerso completamente in una mescola elastomerica confinata in una camera cilindrica a temperatura controllata. Il dato fornito non è la misura di una vera e propria viscosità, ma rappresenta la coppia che è necessario applicare al rotore, in condizioni definite di pressione e temperatura, per mantenere una velocità di rotazione di 2 giri/minuto. La resistenza che il campione elastomerico oppone alla rotazione viene espressa come viscosità Mooney [MU].

Da normativa ASTM, lo strumento viene mantenuto a 100°C ed esegue le letture di viscosità dopo 1 minuto di preriscaldamento (viscosità iniziale) e dopo ulteriori 4 minuti (viscosità finale). La prova dura in totale 5 minuti e fornisce come risultato la viscosità: iniziale, finale e media; quest'ultima è il dato che viene solitamente fornito.

Il viscosimetro Mooney può anche essere impostato per fornire anche il tempo di scottatura o pre-vulcanizzazione di una miscela detto "scorch".

La prova, rappresentata schematicamente in Figura 3.10⁴, inizia con un preriscaldamento di un minuto, dopo il quale inizia la rotazione, che viene protratta finché non si registra un aumento di viscosità dovuto all'inizio della vulcanizzazione. Lo strumento fornisce come risultato finale il tempo necessario per avere un incremento di 5 punti Mooney rispetto alla viscosità minima.

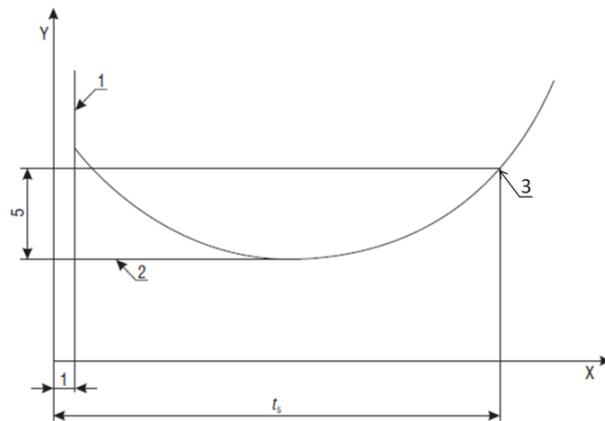


Figura 3.10 Determinazione dello scorch di una miscela; X tempo [min]; Y viscosità Mooney; 1 avviamento rotore; 2 valore di viscosità minimo; 3 tempo di pre-vulcanizzazione

Questa prova viene condotta sulle mescole non vulcanizzate per valutare come tempi, temperature e metodologie di lavorazione, possano influire sulla reticolazione del materiale.

3.1.6 Reometro a camera oscillante MDR (Moving Die Rheometer)

Questa particolare tipologia di reometri viene utilizzata specificatamente per la caratterizzazione delle mescole elastomeriche e, a differenza del viscosimetro Mooney, consente di determinare la cinetica completa di vulcanizzazione. Lo strumento lavora in condizioni di pressione e temperatura definiti e registra l'andamento della coppia di un rotore oscillante in funzione del tempo; la misura della coppia è correlata al grado di vulcanizzazione.

Per le prove in laboratorio è stato utilizzato un reometro a piastra oscillante Alpha technology modello MDR2000 (Figura 3.11).

Lo strumento consiste in una camera stagna formata da due piastre coniche riscaldate: una superiore, fissa e una inferiore, oscillante. Nella posizione di misura, le due piastre si trovano in condizioni di temperatura stabile, definita in base al polimero analizzato (temperature tipiche 100-200°C), e ad una distanza di 0,45mm; il campione viene posto tra le due piastre e compresso una forza di circa 11KN.

La piastra inferiore è direttamente collegata ad un motore che impone un'oscillazione di $\pm 1^\circ$ o $\pm 3^\circ$ ad una frequenza fissa che può variare da 0,03Hz a 30Hz.

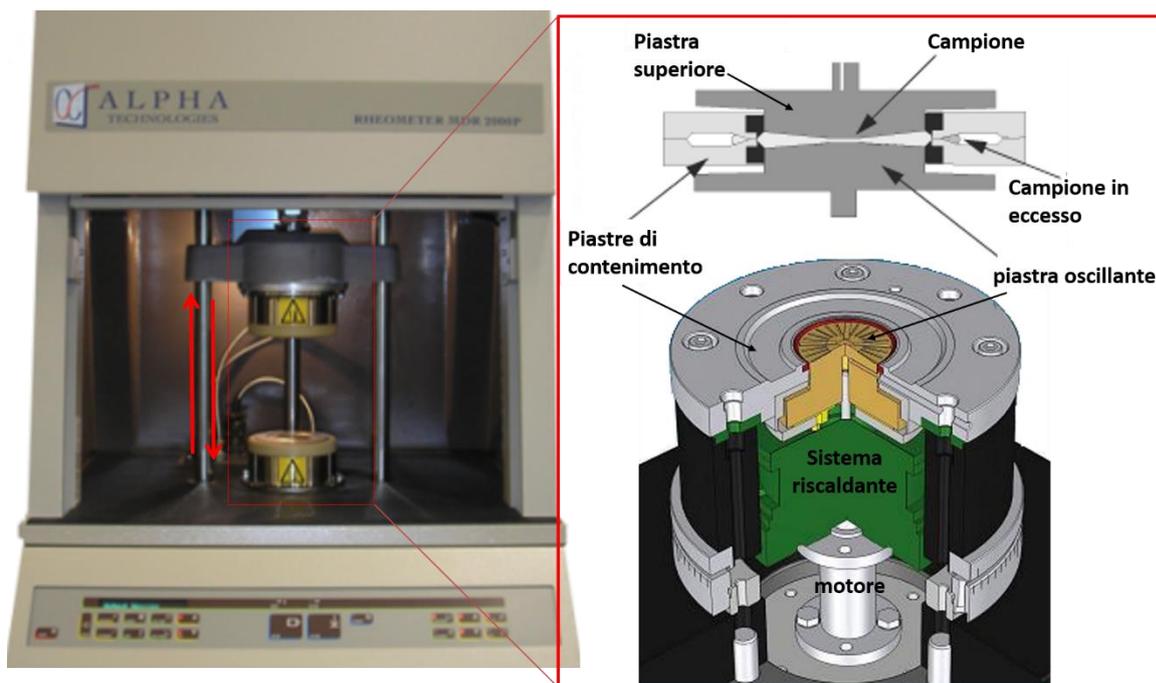


Figura 3.11 Reometro a piastra oscillante e schema dei componenti³ principali

Il reometro registra il segnale di coppia del rotore agli istanti di massima deformazione, cioè al massimo angolo di oscillazione; questo dato è un indice del modulo elastico ed è proporzionale al grado di vulcanizzazione della miscela; ne deriva che la coppia registrata aumenta all'aumentare del grado di vulcanizzazione.

Lo strumento fornisce una curva della variazione di forza torsionale ($dN \times m$) in funzione del tempo (min), come mostrato in Figura 3.12⁵

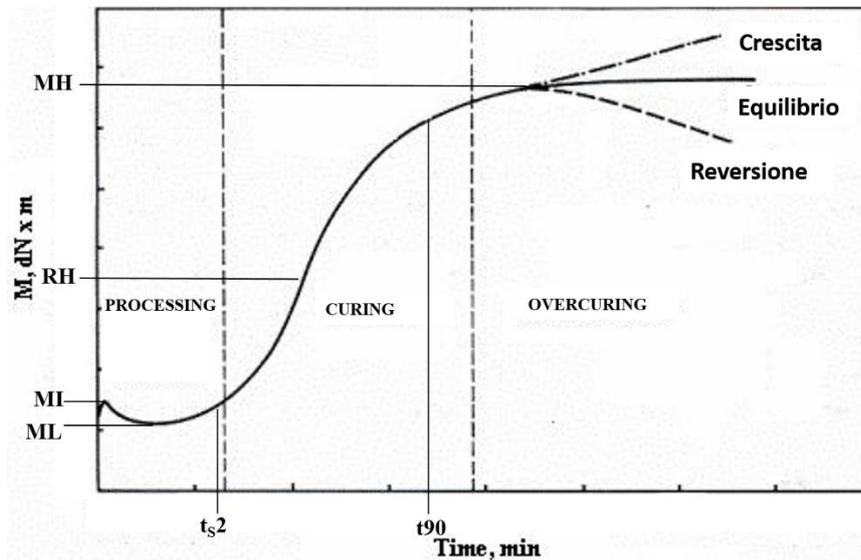


Figura 3.12 Rappresentazione e andamento di una generica curva reometrica

Grazie alla curva reometrica è possibile distinguere e conoscere le tempistiche delle varie fasi di vulcanizzazione. Il grafico può essere suddiviso in tre zone principali:

- Processing** – definita come zona di inizio vulcanizzazione in cui si identificano i primi parametri di:
 - MI = coppia iniziale all'avvio del rotore;
 - ML = coppia minima;
 - t_{s2} = tempo di scottatura o inizio reticolazione, ovvero il tempo necessario per avere un incremento di due unità di forza torsionale rispetto quella minima ML.
- Curing** – è la fase che riguarda in maniera specifica la vulcanizzazione, e in questa fase la miscela passa da un comportamento plastico a un comportamento elastico. I parametri registrati in questa fase sono:
 - t_{50} = tempo necessario per ottenere il 50% di reticolazione, ovvero l'aumento di 50 unità di forza torsionale rispetto ML;
 - t_{90} = tempo necessario per ottenere il 90% di reticolazione, ovvero l'aumento di 90 unità di forza torsionale rispetto ML;
 - RH = coppia registrata nel punto di massima pendenza.
- Overcuring** – è la zona in cui avviene il completamento del processo di vulcanizzazione, e viene registrato il parametro di coppia massima MH. In questa fase la curva di una miscela può:
 - continuare a salire, indice di una miscela che può raggiungere gradi di reticolazione maggiori;
 - arrivare all'equilibrio, che conferma la completa reticolazione

- diminuire a causa di fenomeni di sovravulcanizzazione che vanno a deteriorare la mescola, diminuendo le sue proprietà. Questo fenomeno viene definito “reversione” e si identifica con una diminuzione della forza torsionale.

3.1.7 Durometro

Questo strumento viene utilizzato per la determinazione della durezza di mescole vulcanizzate; il metodo è basato sulla misura della resistenza che un materiale oppone alla penetrazione di una specifica punta, detta indentatore, quando questa viene spinta all'interno di un materiale con una determinata forza.

Il risultato ottenuto è il parametro fisico denominato durezza ed è inversamente proporzionale alla penetrazione della punta all'interno del campione e proporzionale al modulo elastico ed alla viscoelasticità del materiale.

La forma dell'indentatore utilizzato e la forza con cui questo viene spinto nel campione influenzano la misura; non esistono perciò relazioni tra le misure ottenute con differenti tipologie di durometro, in quanto, variando la geometria della punta, si ottengono risultati non confrontabili.

Per la determinazione della durezza delle mescole formulate durante lo studio è stato utilizzato un durometro Gibitre, shore A (Figura 3.13)

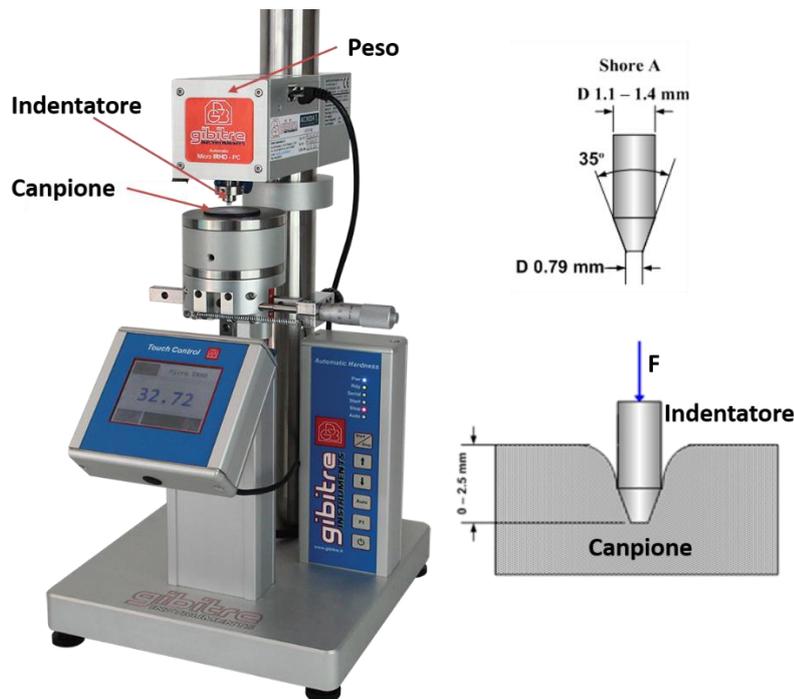


Figura 3.13 Durometro shore A e geometria dell'indentatore

Il durometro shore A consiste in un dispositivo di misura che contiene un penetratore tronco conico con geometria schematizzata in Figura 3.13; questo viene spinto sul campione da una molla calibrata e un peso (1 Kg) che esercitano una forza sufficiente ad avere una penetrazione dell'indentatore 2,5mm nel materiale. Lo spostamento effettivo dipende dalla durezza del materiale, e quest'ultima viene rapportata con una scala in punti shore A in un intervallo da 0 a 100.

Secondo la normativa ASTM D2240⁶ bisogna effettuare le prove di durezza su un provino elastomerico cilindrico di 55mm di diametro e 6mm di spessore che ha subito un ciclo di vulcanizzazione di 6 minuti a 180°C. Per ottenere un dato significativo, è necessario che:

- La lettura della durezza venga eseguita dopo 24h dalla vulcanizzazione per far stabilizzare il campione;
- le superfici del provino siano il più possibile lisce e parallele al piano d'appoggio;
- le misure vengano prese ad almeno 12mm dal bordo del provino;
- vengano effettuate almeno 5 indentazioni mantenendo 6mm di distanza tra loro e venga preso come valore finale la media aritmetica tra le 5 letture di durezza

Lo strumento può determinare la durezza istantanea, registrata nel momento di contatto tra punta e campione (picco di durezza), e la durezza a intervalli di tempo definito (solitamente a 3, 5, 10 o 30 secondi). Solitamente per le prove di laboratorio viene registrata la durezza a 3 s.

3.1.8 SEM-EDS (Microscopio Elettronico a Scansione – Spettroscopia a raggi X a Dispersione di Energia)

La morfologia di alcune materie prime e delle mescole formulate è stata caratterizzata mediante microscopio elettronico (SEM), EVO 50 EP (LEO ZEISS), con microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford Instruments INCA ENERGY 350 equipaggiata di un sistema INCASmartMap.

Lo strumento SEM-EDS fornisce informazioni sulla struttura e sulla composizione di un campione grazie all'interazione con un fascio di elettroni che lo colpisce. Gli elettroni che collidono sul materiale sono generati da una sorgente, solitamente di tungsteno, e vengono accelerati tramite un anodo e focalizzati attraverso lenti elettromagnetiche sulla porzione di campione da analizzare; parte di questi elettroni può penetrare nel materiale trasferendo energia e generando diverse tipologie di segnale.

becker, fornisce un valore di densità in g/cm^3 con precisione di $\pm 0,001 \text{ g/cm}^3$. Le misurazioni devono essere eseguite con acqua demineralizzata a temperatura di $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Da normativa ASTM la prova di densità andrebbe condotta su un provino cilindrico di mescola vulcanizzata di 17mm di diametro e 6mm di spessore, tuttavia la bilancia riesce a misurare anche campioni con differenti geometrie; l'unico limite riguarda le dimensioni dei provini: devono essere inferiori al diametro del becker e tali da non toccare le pareti interne.

3.2 Strumentazione utilizzata per la preparazione delle mescole

Di seguito vengono riportate le strumentazioni da laboratorio utilizzate per la lavorazione e vulcanizzazione delle mescole formulate.

3.2.1 Mescolatore Banbury

Per la miscelazione dei vari componenti delle mescole è stato utilizzato un mescolatore chiuso Banbury da laboratorio, schematizzato in Figura 3.15⁷, con capacità di carico di circa 1200-1400 g

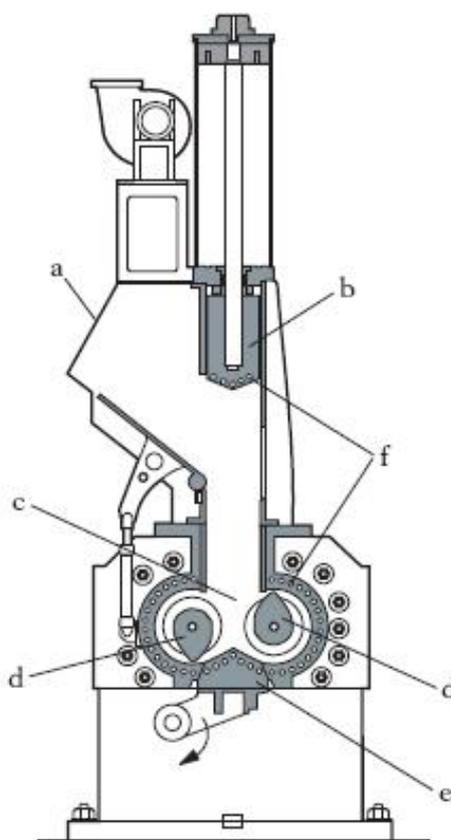


Figura 3.15 Schema di un mescolatore Banbury. a) porta di carico; b) pistone pressatore; c) camera di miscelazione; d) rotori sagomati; e) porta di scarico; f) sistema di raffreddamento

Il mescolatore (Figura 3.15) è costituito da una camera chiusa (c) raffreddata (f), in cui ruotano in senso controrotante due cilindri opportunamente sagomati (d); le materie prime vengono immesse nella camera attraverso un'apertura di carico (a) e vengono lavorate e miscelate attraverso azioni di spatolamento e masticazione fra rotori e pareti della camera. La forma dei rotori è tale da conferire sforzi di taglio necessari per incorporare e distribuire omogeneamente le cariche e gli additivi. In base al ciclo di lavorazione necessario, i cilindri possono operare in un range di velocità tra 30 e 60 giri al minuto, e il sistema di raffreddamento può mantenere la temperatura in un intervallo di 50-100°C. Per migliorare l'efficienza di lavorazione, lo strumento sfrutta l'azione di un pistone pressatore (b) che costringe e confina la mescola all'interno della camera, evitando così zone non omogenee con un differente grado di lavorazione; ultimato il processo, è possibile rimuovere la mescola o da una opportuna porta di scarico (e) posta sotto i rotori, o aprendo una semicamera.

Il prodotto ottenuto dal mescolatore chiuso è una massa di priva di forma non completamente omogenea. La lavorazione della mescola viene perciò continuata sul mescolatore aperto.

3.2.2 Mescolatore aperto a rulli

Successivamente al mescolatore Banbury, per omogeneizzare completamente i componenti, la mescola è stata lavorata su un mescolatore aperto a rulli (calandra), schematizzato in Figura 3.16, ottenendo una lamina di spessore controllato.

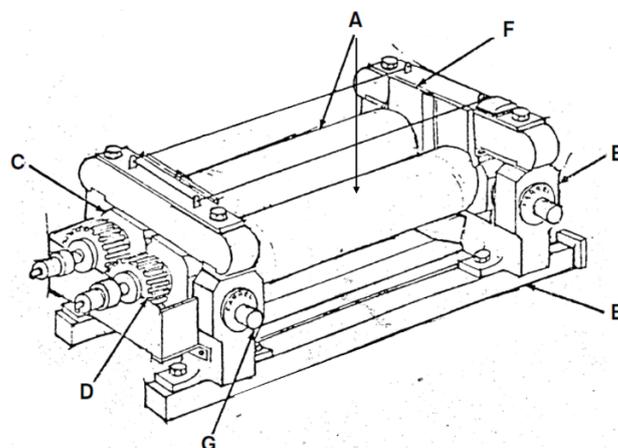


Figura 3.16 Schema di un mescolatore aperto a rulli. A) rulli termostatati; B, C) supporto rulli; D) sistema di movimentazione rulli collegato al motore; E) Basamento di sostegno; F) guide di scorrimento dei rulli; G) sistema regolazione distanza tra i rulli

Il mescolatore aperto (Figura 3.16) utilizzato è costituito da due cilindri di acciaio controrotanti (A) e termostatati; questi possono spostarsi su delle guide (F) attraverso due viti (G) in modo da variare la distanza tra le superfici e regolare lo spessore della lamina che si verrà a formare. I rulli possono lavorare a temperatura controllata in un range tra temperatura ambiente e 80°C, e con una velocità di rotazione di circa 40-50 giri al minuto; le velocità dei due rulli, in realtà, differiscono leggermente in modo da generare sulla mescola uno sforzo di taglio sufficiente per ottenere una migliore miscelazione.

Durante le prove di laboratorio, la mescola è stata posta sopra i rulli e omogeneizzata praticando dei tagli sulla lamina formata sulla superficie del cilindro; raggiunto un grado di miscelazione adeguato, si è effettuato un taglio per tutta la lunghezza del mescolatore ottenendo una lamina di circa 2,5mm di spessore.

In seguito a questa lavorazione, la mescola cruda è pronta per subire il processo di vulcanizzazione.

3.2.3 Pressa di vulcanizzazione

Le mescole laminate sono state vulcanizzate con una pressa da laboratorio Nicem, modello P350 LAB D, in uno stampo di 145mm x 125mm e spessore 2mm. La pressa è formata da due stampi riscaldati: uno superiore, fisso e uno inferiore mobile; quest'ultimo può esercitare una pressione sul campione di circa 250 kg/cm².

Tutte le mescole crude sono state tagliate con dimensioni leggermente superiori allo stampo, in modo da assicurarne un completo riempimento, e sono state posizionate col verso di calandratura parallelo al lato corto.

Tutte le formulazioni realizzate nello studio hanno subito un processo di vulcanizzazione di 15 minuti a 160±1°C con 4 cicli iniziali di degassaggio. I cicli di degassaggio consistono nell'applicazione ripetuta di pressione sulla mescola, per permettere la fuoriuscita di aria eventualmente inglobata durante i precedenti cicli di lavorazione.

3.3 Materie prime

Le materie prime commerciali, utilizzate per le mescole formulate durante questo lavoro di tesi sperimentale sono riportate di seguito, unitamente alle informazioni fornite dai produttori e alla loro caratterizzazione preliminare effettuata mediante DSC, TGA, TGA accoppiata con IR e SEM.:

3.3.1 Gomma naturale

Si è utilizzata una gomma naturale CV 60 (classificazione secondo SMR, Standard Malaysian Rubber⁴, Tabella 3.1).

Tabella 3.1 – dati scheda tecnica gomma naturale CV 60

	<i>Impurità (max)</i>	<i>Ceneri (max)</i>	<i>Azoto (max)</i>	<i>Componenti volatili (max)</i>	<i>Viscosità 100°C</i>	<i>Mooney</i>	<i>Transizione vetrosa</i>
SMR CV 60	0,02%	0,5%	0,6%	0.8%	60 ± 5 MU		-50 ÷ -70 °C

È stata effettuata un'analisi TGA e DSC sulla gomma naturale come controllo dei dati della scheda tecnica fornita dal produttore. Dall'analisi termogravimetrica (Figura 3.17 A) è stata registrata una perdita di componenti volatili dell'1% circa, tra 30°C e 250°C, e una perdita del 99% circa alla temperatura di decomposizione di 393°C, con un residuo finale di ceneri trascurabile.

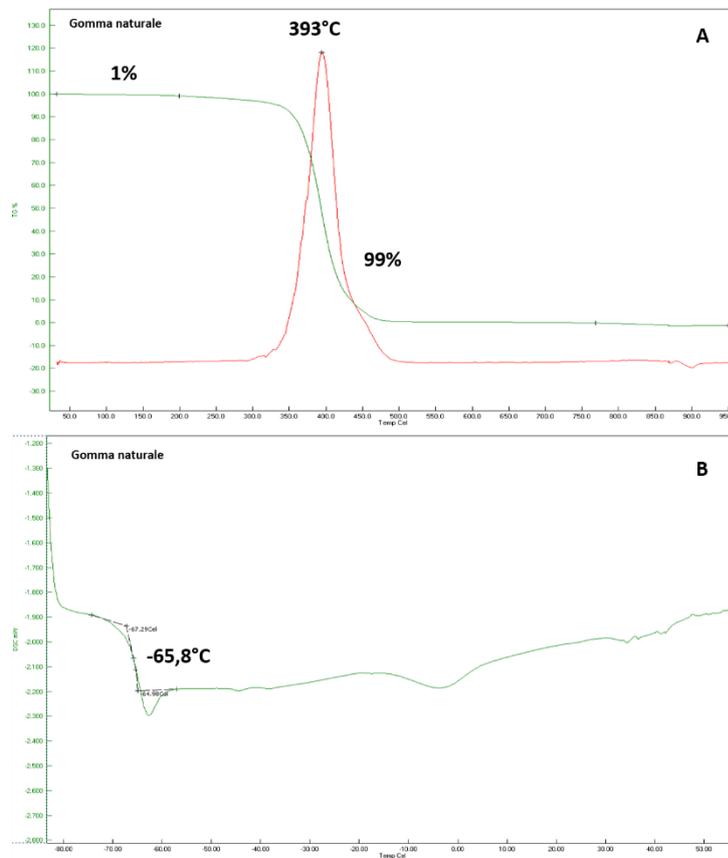


Figura 3.17 Analisi termogravimetrica (A) e analisi calorimetrica (B) di una gomma naturale SMR CV 60

Dal termogramma DSC (Figura 3.17 B) invece, è stata individuata la temperatura di transizione vetrosa nell'intervallo tra $-67,7^{\circ}\text{C}$ e $-63,1^{\circ}\text{C}$. I dati ottenuti dalle analisi rientrano nei parametri indicati dal fornitore e dalle specifiche SMR.

3.3.2 Gomma SBR

La seconda tipologia di elastomero utilizzata è stata una gomma SBR 1500; la cifra finale indica una tipologia gomme non pigmentate che vengono ottenute per polimerizzazione in emulsione a 5°C ⁴. Questa categoria contiene più tipologie di SBR copolimerizzate con diversi rapporti stirene/butadiene. I dati forniti dal produttore sono elencati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 – dati scheda tecnica SBR 1500

	<i>Impurità (max)</i>	<i>Componenti volatili (max)</i>	<i>Ceneri (max)</i>	<i>Transizione vetrosa</i>
SBR 1500	0,1%	7%	0,7%	$-50 \div -60^{\circ}\text{C}$

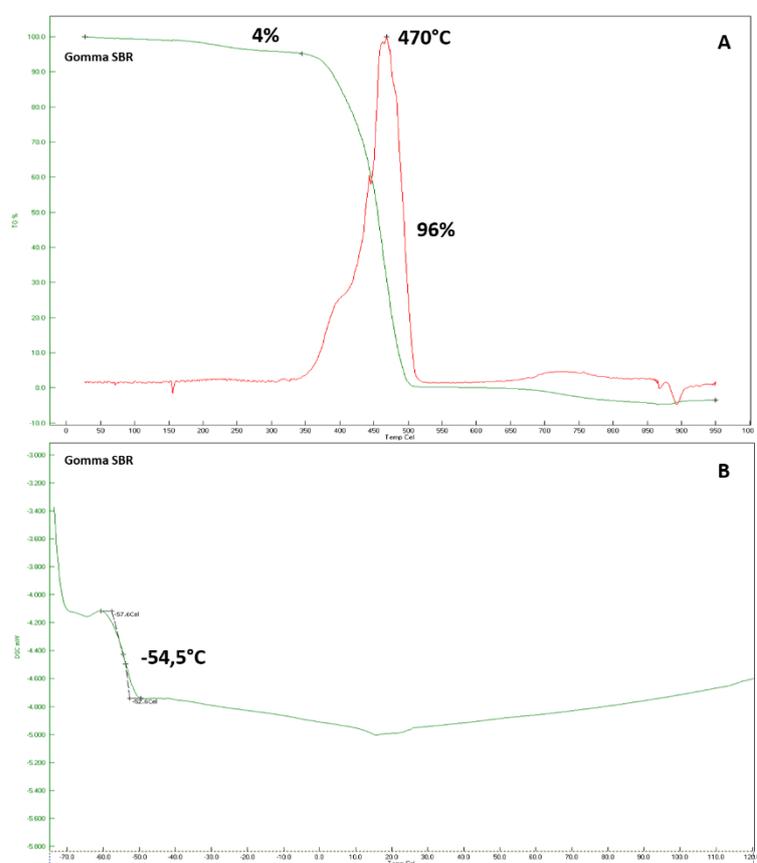


Figura 3.18 Analisi termogravimetrica (A) e analisi calorimetrica (B) di una gomma SBR 1500

La gomma SBR è stata caratterizzata mediante analisi TGA e DSC come controllo dati della scheda tecnica fornita. Dall'analisi del termogramma TGA (Figura 3.18 A) è stata

registrata una perdita di componenti volatili del 4% circa, tra 30°C e 350°C, e una perdita del 96% circa alla temperatura di decomposizione di 470°C, lasciando un residuo di ceneri attorno allo 0,3%.

Dal termogramma DSC (Figura 3.18 B), è stata individuata la temperatura di transizione vetrosa nell'intervallo tra -52,7°C e -57,6°C.

I dati ottenuti dalle analisi rientrano nei parametri indicati nella scheda tecnica del fornitore.

3.3.3 Carbon black

Per conferire alle mescole una colorazione finale nera è stato utilizzato un nero di carbonio N550. La sigla classifica univocamente una specifica tipologia di carbon black: la lettera N sta ad indicare che il prodotto conferisce alle mescole una velocità di vulcanizzazione normale, mentre la prima cifra indica il diametro dei granuli espresso in nanometri determinato al microscopio elettronico. Le ultime due cifre invece vengono assegnate dai produttori in base alle altre caratteristiche del materiale⁴.

La scheda tecnica del nero di carbonio N550 è riportata in Tabella 3.3

Tabella 3.3 – dati scheda tecnica nero di carbonio N550

	<i>Diametro (nm)</i>	<i>Assorbimento di iodio (g/Kg)</i>	<i>Area superficiale BET (m²/g)</i>	<i>Densità apparente (Kg/m³)</i>
N550	40 – 50 nm	43	42	360

3.3.4 Olio paraffinico

Come additivo plastificante si è utilizzato un olio minerale paraffinico, ovvero una miscela di idrocarburi altobollenti a medio-basso contenuto di aromatici. La classificazione degli oli viene fatta in base a una prova di densità a 15°C: il range varia da circa 0,8 Kg/L per gli oli paraffinici, a valori superiori a 1 Kg/L per gli oli aromatici⁴.

La scheda tecnica dell'olio minerale utilizzato indicava una densità a 15°C di 0.861 Kg/L.

3.3.5 Ossido di calcio: CaO

Essendo scopo di questo studio la formulazione di mescole contenenti filler organici e inorganici assorbenti, per evitare che durante il processo di vulcanizzazione si

formino porosità causate dalla presenza di umidità residua, si è utilizzata una carica a base di ossido di calcio come agente disidratante.

3.3.6 Attivanti di vulcanizzazione

è stato utilizzato un pacchetto di attivanti di vulcanizzazione composto da ossido di zinco e acido stearico (vedi capitolo 2.3.5, Attivanti). Le caratteristiche tecniche dei due attivanti sono riportate rispettivamente in Tabella 3.4 e in Tabella 3.5

Tabella 3.4 – dati scheda tecnica ZnO

	<i>purezza</i>	<i>Umidità (max)</i>	<i>Densità apparente (Kg/dm³)</i>	<i>Superficie specifica BET (m²/g)</i>	<i>Distribuzione granulometrica</i>
ZnO	99%	0,2%	0,7 ± 0,1	5 ± 1,5	< 45 µm

Tabella 3.5 – dati scheda tecnica acido stearico.

	<i>purezza</i>	<i>Umidità (max)</i>	<i>Densità 20°C (Kg/dm³)</i>	<i>T fusione</i>	<i>Ceneri (max)</i>
Ac. stearico	95%	0,2%	0,87	66 – 72°C	< 0,2%

3.3.7 Vulcanizzanti e acceleranti di vulcanizzazione

È stata utilizzata una miscela standard di agenti vulcanizzanti e acceleranti (vedi capitolo 2.3.5, Acceleranti) di vulcanizzazione composta da:

- Zolfo in polvere
- Dibenzotiazil disolfuro, MBTS
- Zinco dietil ditiocarbammato, ZDEC
- Tetrametil tiurame disolfuro, TMTD

Le caratteristiche tecniche dei prodotti utilizzati sono riportate in Tabella 3.6

Tabella 3.6 – dati schede tecniche dei prodotti vulcanizzanti e acceleranti

	<i>purezza</i>	<i>Ceneri (max)</i>	<i>Intervallo fusione</i>	<i>Distribuzione granulometrica</i>	<i>Umidità (max)</i>	<i>Densità 20°C (Kg/dm³)</i>
Zolfo	98,5%	0,1%	-	2% > 90 µm 20% > 44 µm	0,2%	-
MBTS	97%	0,3%	160 – 179 °C	< 150 µm	0,3%	-
ZDEC	96%	0,5%	≈ 174°C	< 55 µm	0,3%	1,48
TMTD	96%	0,4%	≈ 142°C	< 70 µm	0,4%	1,43

3.3.8 Cariche inorganiche assorbenti: Bentonite

Come cariche inorganiche assorbenti sono state scelte due tipologie di bentoniti: una naturale, denominata N e una modificata con gomma di xantano, denominata X. Le caratteristiche riportate dalle schede tecniche sono elencate in Tabella 3.7.

Tabella 3.7 – dati schede tecniche bentonite N, X.

	<i>purezza</i>	<i>Umidità (max)</i>	<i>Contenuto organico</i>	<i>Distribuzione granulometrica</i>	<i>Densità 20°C (Kg/dm³)</i>
Bentonite N	90%	8 ÷ 13 %	no	< 45 µm	2,6
Bentonite X	90%	12%	si	< 75 µm	2,2

Le due bentoniti sono state caratterizzate mediante analisi termogravimetrica al fine di determinarne il contenuto organico e il contenuto d'acqua. Dall'analisi del termogramma della bentonite N (Figura 3.19 A) si è notata una perdita di umidità tra temperatura ambiente e 150°C dell'11%, e una costante diminuzione di massa del 7% tra 150°C e 850°C attribuibile ad una possibile perdita di CO₂ dovuta alla presenza di carbonati; tra gli 850°C e i 1000°C, dove si ha il passaggio da gas inerte ad aria, non si è registrata alcuna perdita di organici, lasciando l'82% di residuo inorganico.

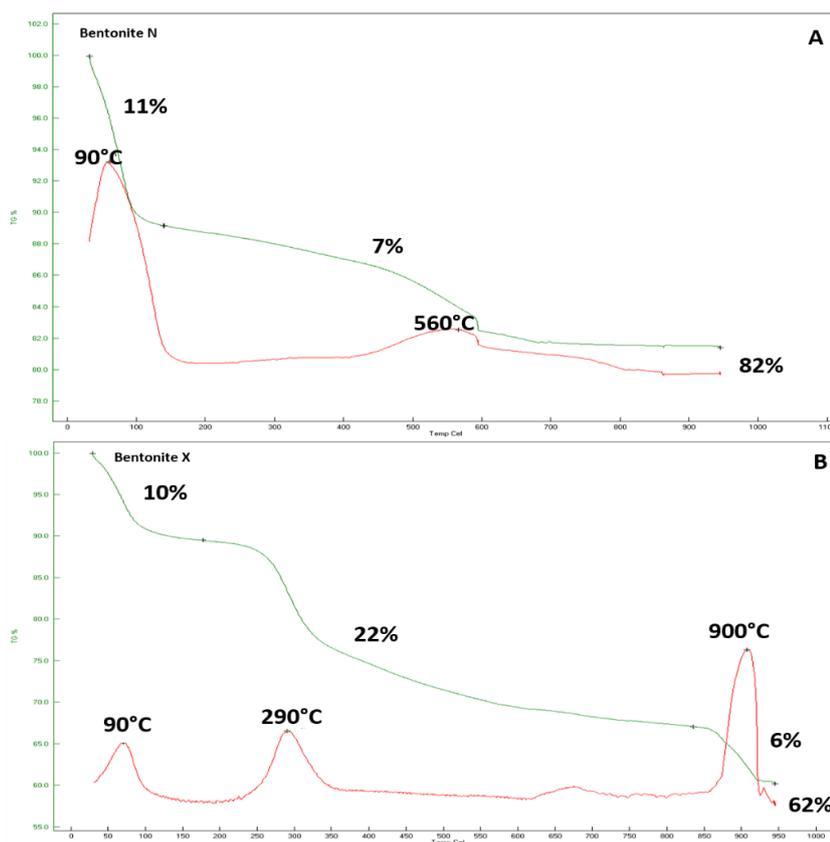


Figura 3.19 Analisi termogravimetriche di: A) bentonite N e B) bentonite X

Analizzando invece il termogramma della bentonite X (Figura 3.19 B), è stata registrata una perdita iniziale di umidità fino a 150°C ed una perdita di massa del 22%, centrata in prevalenza a 290°C, dovuta alla degradazione della gomma di xantano⁸, mentre la perdita finale del 6%, attorno ai 900°C in aria, è attribuibile alla completa ossidazione del residuo organico. La componente inorganica è risultata essere del 62%.

3.3.9 Cariche organiche assorbenti: Idrogel

Sono state scelte quattro tipologie di idrogel: H, L, C, E, con differente composizione chimica, distribuzione granulometrica e forma, in modo da valutare come questi parametri influissero sulle proprietà di rigonfiamento delle mescole. Le caratteristiche tecniche dei quattro prodotti sono riportate in Tabella 3.8.

Tabella 3.8 – dati schede tecniche idrogel: H, L, C, E

	<i>Composizione chimica</i>	<i>Densità 20°C (Kg/dm³)</i>	<i>Distribuzione granulometrica</i>	<i>umidità</i>
H	Sodio poliacrilato	0,84	< 75 µm	4%
L	Sodio poliacrilato	0,69	40 ÷ 150 µm	1%
C	Poliacrilato	0,82	< 62 µm	6%
E	Sodio poliacrilato-co-Acrilammide	0,60	< 75 µm	3%

Gli idrogel sono stati caratterizzati tramite analisi SEM-EDS e termogravimetria TGA accoppiata ad uno spettrometro IR. Queste indagini preliminari sono state realizzate in modo da identificare con più precisione morfologia e natura chimica dei materiali; quest'ultimi parametri sono stati sfruttati per valutare al meglio l'interazione idrogel-elastomero, indicare possibili strategie per la compatibilizzazione con i vari componenti della formulazione e per facilitare la successiva individuazione delle particelle all'interno della mescola. Tutte le analisi TGA sono state condotte in atmosfera inerte (N₂) con una rampa di temperatura da 25°C a 600°C; è stato deciso di operare in queste condizioni perché a temperature più elevate si innescano decomposizioni, con un maggiore sviluppo di gas, che fanno oscillare il segnale registrato dallo strumento. Il fenomeno si presentava maggiormente con quantità di campione attorno ai 7-8mg, perciò le prove sono state effettuate su campioni con peso tra 3-6 mg. I gas sviluppati durante la decomposizione sono stati convogliati in uno spettrometro IR in modo da poter identificare, ove possibile, le varie perdite del materiale; per individuare la natura chimica dei gas, gli spettri registrati sono stati confrontati con quelli presenti nella libreria dello strumento.

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti per ogni tipologia di idrogel.

Idrogel H

Dall'immagine SEM (Figura 3.20) è possibile apprezzare che le particelle di idrogel si presentano senza aggregati, con forma sferica e superficie liscia. Misurando i diametri delle particelle si è potuto osservare che la loro distribuzione è compresa tra i 20 μ m e i 40 μ m, con dimensioni massime registrate di 65 μ m.

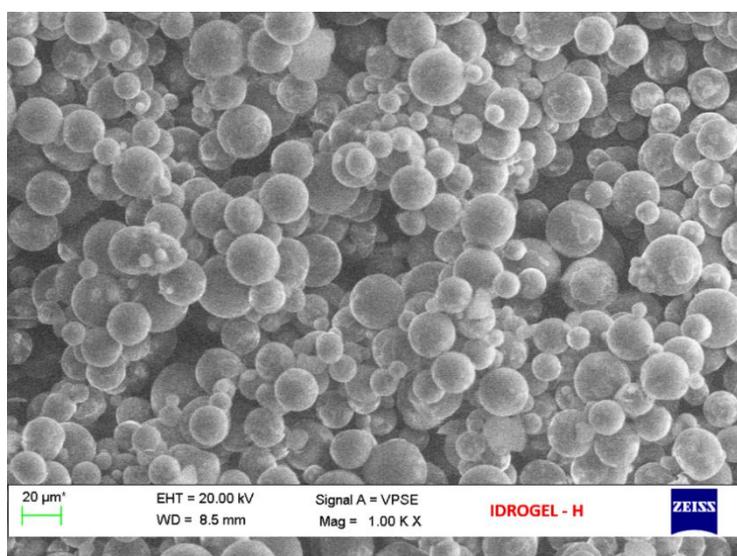
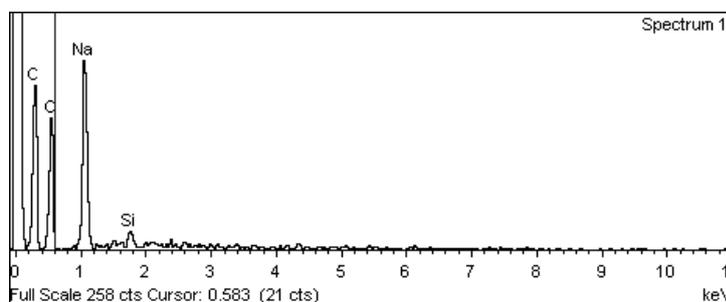


Figura 3.20 Immagine SEM delle particelle di idrogel H

Si è effettuata, inoltre, una microanalisi locale EDS per registrare la composizione chimica elementare. Dallo spettro registrato in Figura 3.21 è stata notata la presenza principale di: carbonio (C), dato dalle catene polimeriche; ossigeno (O), dovuto alla presenza di gruppi funzionali carbossilati; sodio (Na), controione dei carbossilati e una piccola percentuale di silicio (Si) dovuta alla possibile presenza di impurità.



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C	45.61	2.79	54.85
O	40.32	2.48	36.40
Na	13.30	0.95	8.36
Si	0.76	0.19	0.39
Totals	100.00		

Figura 3.21 Spettro EDS idrogel H e tabella riassuntiva degli elementi individuati

Dall'analisi TGA-IR in azoto sono state notate tre principali perdite nel range 25-600°C (Figura 3.22):

- La prima perdita del 10%, registrata tra 25°C e 250°C, corrisponde al contenuto di umidità assorbito dall'idrogel; questo viene confermato dallo spettro IR (Figura 3.23) presentando un segnale analogo a quello dell'acqua registrato nella libreria. Il contenuto residuo di umidità è risultato essere superiore a quello fornito dalla scheda tecnica, ma è stato giustificato dal fatto che il contenitore di trasporto non fosse a perfetta tenuta.
- La seconda perdita dell'11%, registrata tra 250°C e 370°C, è stata attribuita, dal confronto con la libreria, alla perdita di CO₂ (Figura 3.24), confermando la presenza di gruppi carbossilati nell'idrogel.
- La degradazione finale del 29% è avvenuta nell'intervallo tra 370°C e i 600°C; non è stato possibile attribuire in maniera univoca una composizione chimica allo spettro registrato (Figura 3.25). Analizzando lo spettro è stata notata la presenza dei segnali caratteristici della CO₂, dovuti ad una continua degradazione dei gruppi carbossilati, e un gruppo di segnali attorno ai 3000cm⁻¹. confrontando questi ultimi con la libreria dello strumento, sono risultati sovrapponibili con alcuni spettri di molecole che presentavano gruppi ciclici insaturi. Si è ipotizzato che questo segnale fosse causato da eventuali riarrangiamenti avvenuti nelle catene polimeriche.
- Il residuo a 600°C è risultato essere del 50%

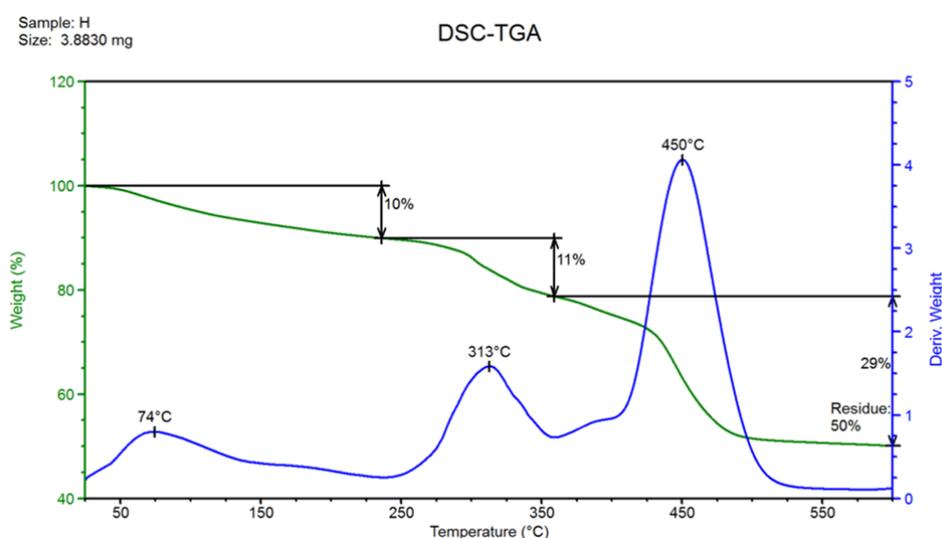


Figura 3.22 Analisi termogravimetrica idrogel H

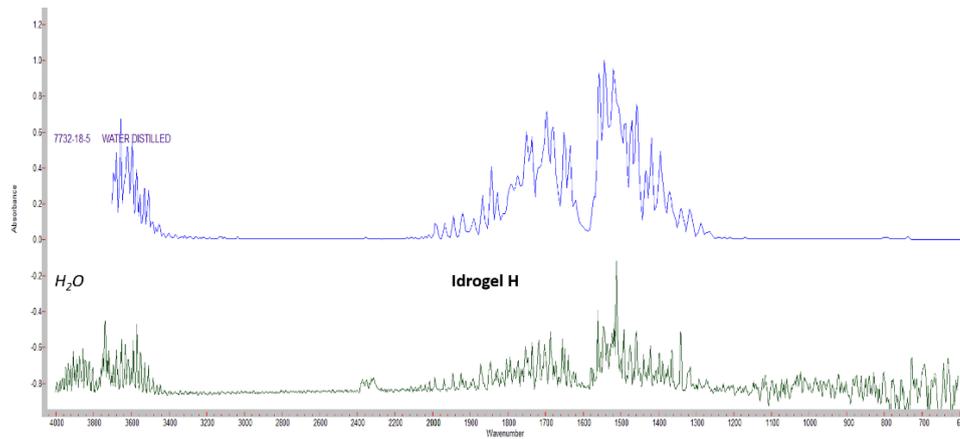


Figura 3.23 spettro registrato durante la prima perdita (•); confronto con lo spettro dell'acqua identificato dallo strumento (•).

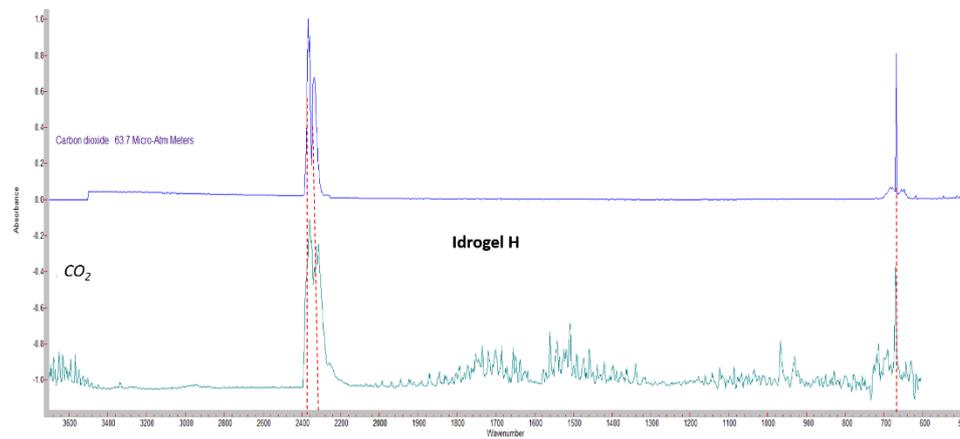


Figura 3.24 spettro registrato durante la seconda perdita (•); confronto con lo spettro della CO₂ identificato dallo strumento (•).

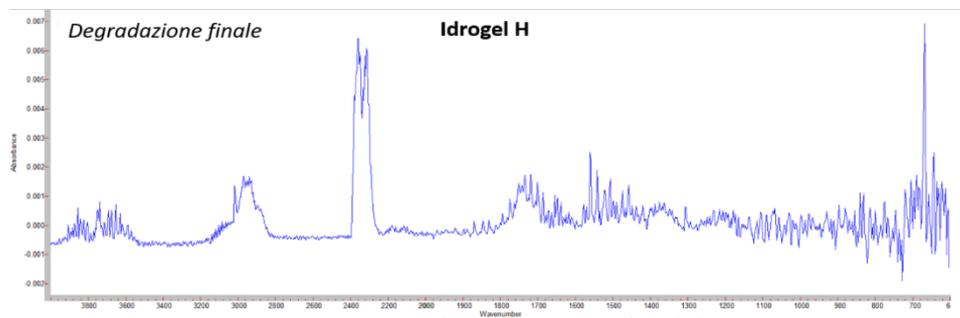


Figura 3.25 Spettro registrato durante la degradazione finale

Idrogel L

Dall'immagine SEM in Figura 3.26 si è notato che le particelle si presentavano come polveri con superficie liscia irregolare e prive di aggregati. Per determinare i diametri sono state misurate le dimensioni maggiori delle varie particelle. L'idrogel si

presentava con dimensioni poco uniformi e distribuzione massima compresa tra i 150 μm e i 300 μm . Sono stati registrati diametri massimi di 700 μm e minimi di 20 μm .

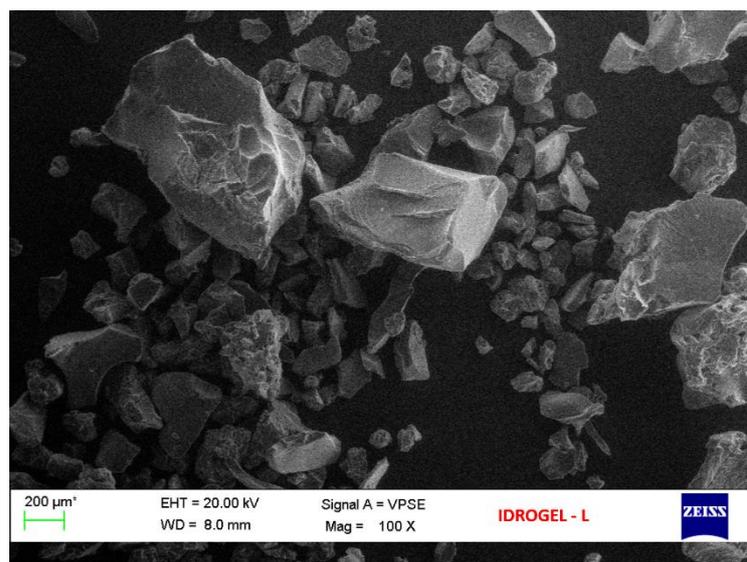
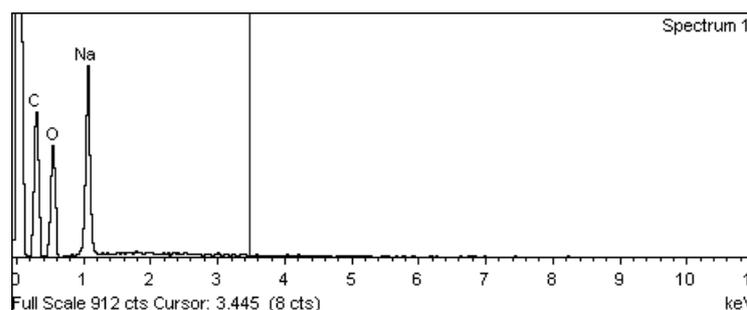


Figura 3.26 Immagine SEM delle particelle di idrogel L

Dallo spettro registrato mediante EDS (Figura 3.27) si è notata la presenza principale di: carbonio (C), dato dalle catene polimeriche; ossigeno (O), dovuto alla presenza di gruppi funzionali carbossilati e sodio (Na) come controione dei carbossilati.



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C	44.72	1.62	53.99
O	40.42	1.44	36.63
Na	14.87	0.60	9.38
Totals	100.00		

Figura 3.27 Spettro EDS idrogel L e tabella riassuntiva degli elementi individuati

Dall'analisi TGA-IR sono state individuate tre principali perdite nel range 25-600 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.28):

- La prima perdita del 2%, registrata tra 25 $^{\circ}\text{C}$ e 175 $^{\circ}\text{C}$, corrisponde al contenuto di umidità assorbito dall'idrogel. Non è stato riportato lo spettro relativo dal momento che presentava un segnale pressoché identico a quello in Figura 3.23.

- La seconda perdita del 16%, registrata tra 175°C e 400°C, è stata identificata come perdita di CO₂ (Figura 3.29), confermando la presenza nell'idrogel di gruppi carbossilati.
- La degradazione finale del 29% è avvenuta nell'intervallo tra 400°C e i 600°C; non è stato possibile attribuire in maniera univoca una composizione chimica allo spettro registrato (Figura 3.29). Come nell'idrogel H, analizzando lo spettro è stata notata la presenza dei segnali caratteristici della CO₂, dovuti ad una continua degradazione dei gruppi carbossilati, e il gruppo di segnali attorno ai 3000cm⁻¹, dato da possibili riarrangiamenti avvenuti nelle catene polimeriche che hanno portato ad una perdita di frazioni cicliche insature.
- Il residuo a 600°C è risultato essere del 52%

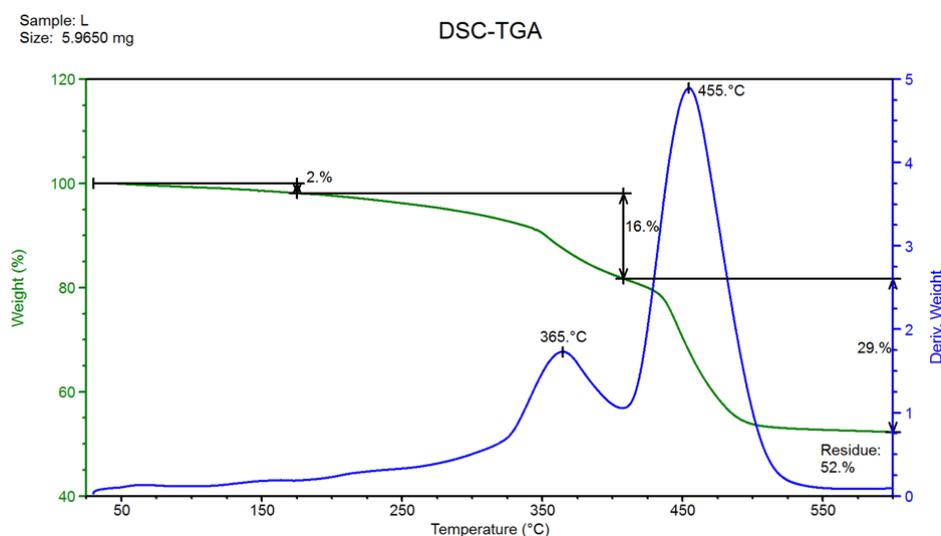


Figura 3.28 Analisi termogravimetrica idrogel L

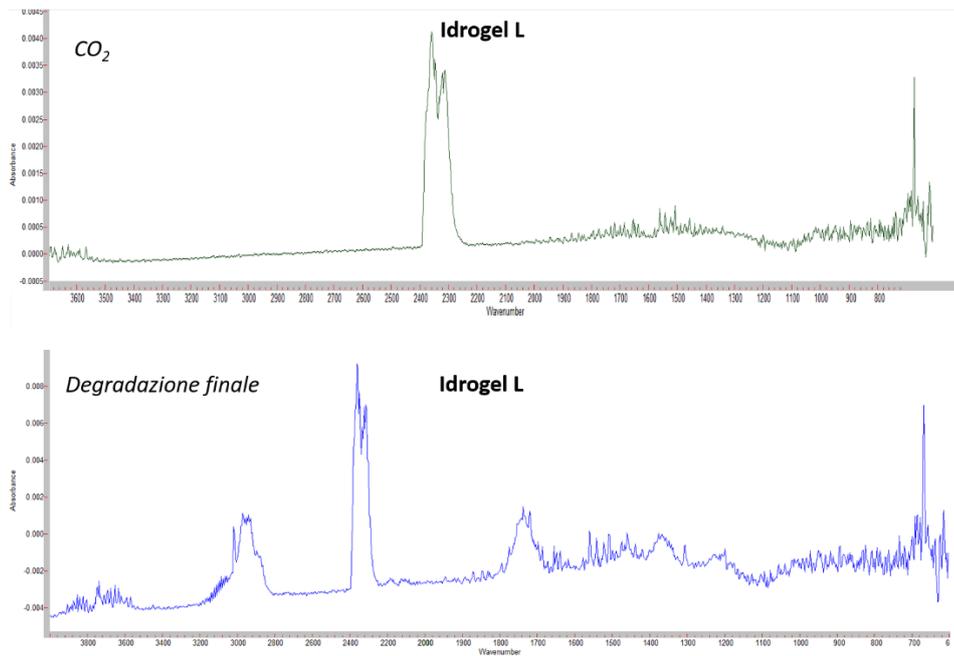


Figura 3.29 spettro della CO₂ registrato durante la seconda perdita (•); spettro della degradazione finale (•).

Idrogel C

Analizzando l'immagine SEM in Figura 3.30 le particelle si presentano come polveri finemente macinate, con superfici lisce e irregolari. I diametri sono stati misurati lungo le dimensioni massime delle particelle registrando una distribuzione particellare abbastanza uniforme compresa tra i 20µm e i 50µm, con dimensioni massime registrate di 60µm.

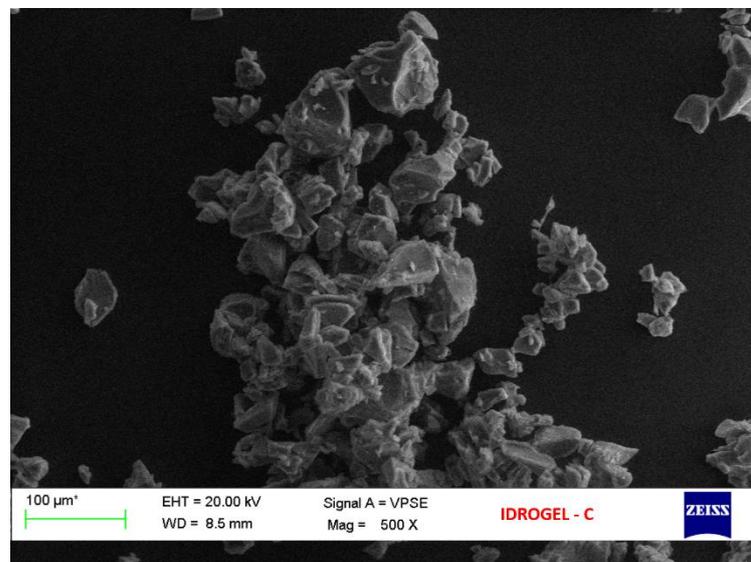
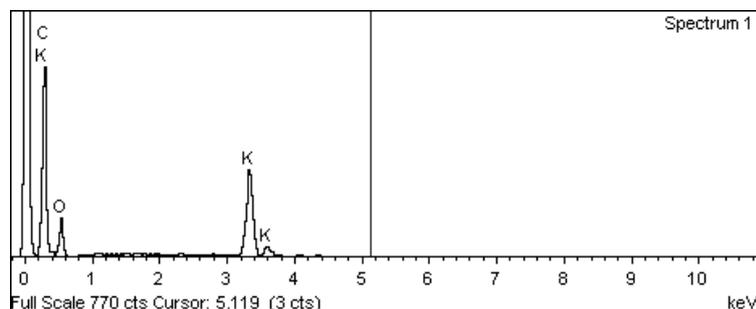


Figura 3.30 Immagine SEM delle particelle di idrogel C

Dallo spettro EDS registrato (Figura 3.31) si è notata la presenza principale di: carbonio (C), dato dalle catene polimeriche; ossigeno (O), dovuto alla presenza di gruppi funzionali carbossilati e, a differenza degli altri idrogel, potassio (K) come controione dei carbossilati. Questo campione di idrogel è quindi un poliacrilato di potassio.



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C	72.53	1.86	79.48
O	23.20	1.88	19.09
K	4.27	0.29	1.44
Totals	100.00		

Figura 3.31 Spettro EDS idrogel C e tabella riassuntiva degli elementi individuati

Dall'analisi TGA-IR sono state individuate tre principali perdite nel range 25-600°C (Figura 3.32):

- La prima perdita dell'11%, registrata tra 25°C e 200°C, corrisponde al contenuto di umidità assorbito dall'idrogel. Non è stato riportato lo spettro dal momento che il segnale registrato risultava identico a quello in Figura 3.23.
- Nella seconda perdita del 16%, tra 200°C e 350°C, sono stati registrati due differenti spettri: il primo attorno ai 275°C (Figura 3.33) è stato attribuito alla perdita di ammoniaca, causata dalla possibile presenza di gruppi ammidici; il secondo, centrato a 328°C, è stato attribuito alla perdita di CO₂ (Figura 3.34), confermando la presenza di gruppi carbossilati. Si è ipotizzato che l'idrogel fosse un poliacrilato copolimerizzato con qualche piccola percentuale di acrilammide.
- La degradazione finale del 22% è avvenuta nell'intervallo tra 350°C e i 600°C; non è stato possibile attribuire in maniera univoca una composizione chimica allo spettro registrato (Figura 3.34). Come nell'idrogel H, analizzando lo spettro è stata notata la presenza dei segnali caratteristici della CO₂, dovuti ad una continua degradazione dei gruppi carbossilati, e il gruppo di segnali attorno ai 3000cm⁻¹, dato da una possibile perdita di frazioni cicliche insature.
- Il residuo a 600°C è risultato essere del 50%

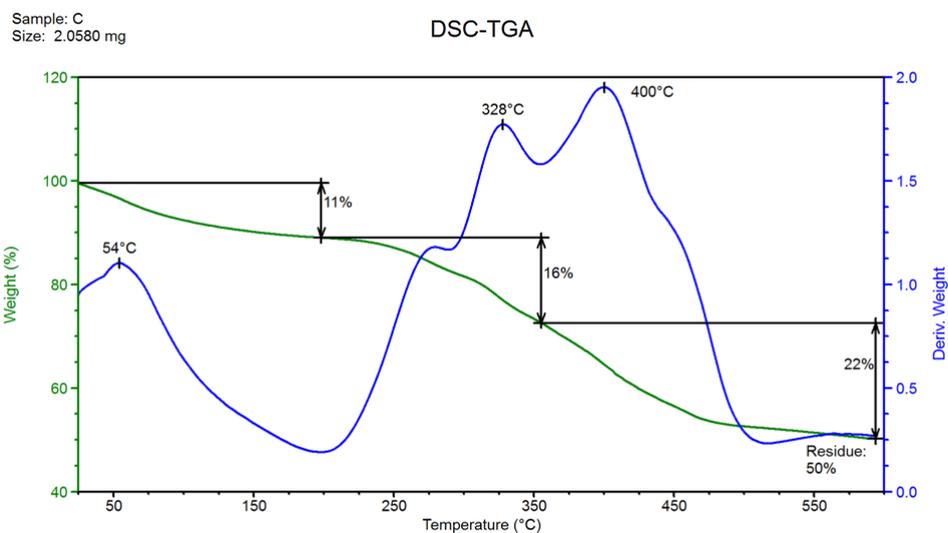


Figura 3.32 Analisi termogravimetrica idrogel C

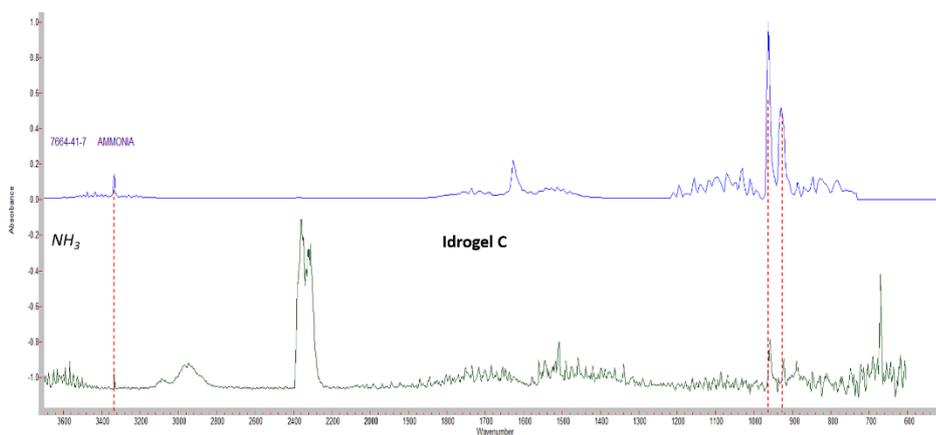


Figura 3.33 spettro registrato durante l'inizio della seconda perdita (•); confronto con lo spettro dell' NH_3 identificato dallo strumento (•).

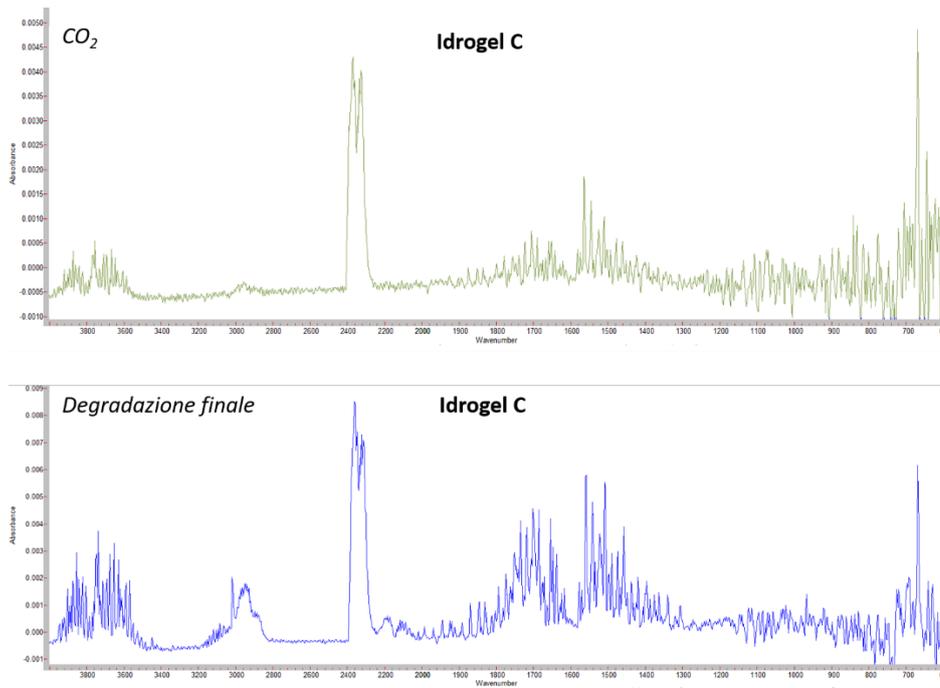


Figura 3.34 spettro della CO₂ registrato durante la seconda perdita (•); spettro della degradazione finale (•).

Idrogel E

Dall'immagine SEM in Figura 3.35 si è notato che le particelle di idrogel si presentano come polveri macinate a superficie liscia irregolare e prive di aggregati. Sono state riscontrate due principali distribuzioni granulometriche: una compresa tra 15µm e 30µm e una compresa tra 50µm e 70µm.

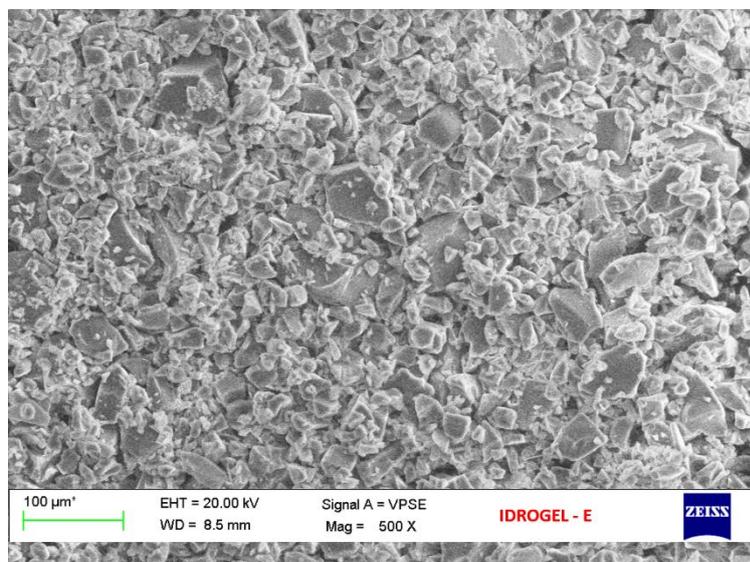
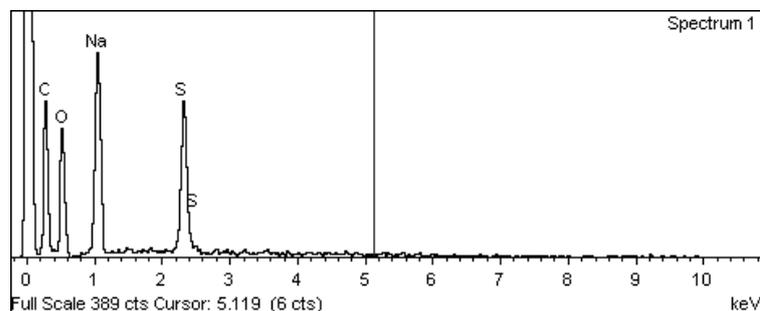


Figura 3.35 Immagine SEM delle particelle di idrogel E

Dallo spettro EDS registrato in Figura 3.36 si è notata la presenza principale di: carbonio (C), dato dalle catene polimeriche; ossigeno (O), dovuto alla presenza di gruppi funzionali carbossilati; sodio (Na), dato dal controione dei carbossilati e zolfo (S), dato dalla possibile presenza di impurità nella struttura polimerica.



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C	47.94	2.50	58.19
O	35.52	2.10	32.37
Na	10.69	0.68	6.78
S	5.85	0.39	2.66
Totals	100.00		

Figura 3.36 Spettro EDS idrogel E e tabella riassuntiva degli elementi individuati

Dall'analisi TGA-IR sono state individuate due principali perdite nel range 25-600°C (Figura 3.37):

- La prima perdita del 10%, registrata tra 25°C e 225°C, corrisponde al contenuto di umidità assorbito dall'idrogel. Non è stato riportato lo spettro dal momento che il segnale registrato risultava identico a quello in Figura 3.23.
- Nella seconda perdita del 45%, tra 225°C e 600°C, sono stati registrati tre differenti spettri: il primo attorno ai 300°C (Figura 3.38) è stato attribuito alla perdita di ammoniaca, causata dalla presenza di gruppi ammidici; il secondo, attorno a 350°C, è stato attribuito alla perdita di CO₂ (Figura 3.39) data dalla presenza dei carbossilati; nel range tra 350°C e 600°C, è stato registrato il terzo spettro (degradazione finale Figura 3.39) su cui sono stati individuati i segnali caratteristici della CO₂, dovuti alla continua degradazione dei carbossilati e il gruppo di segnali attorno ai 3000cm⁻¹, dato da una possibile perdita di frazioni cicliche insature.
- Il residuo a 600°C è risultato del 46%

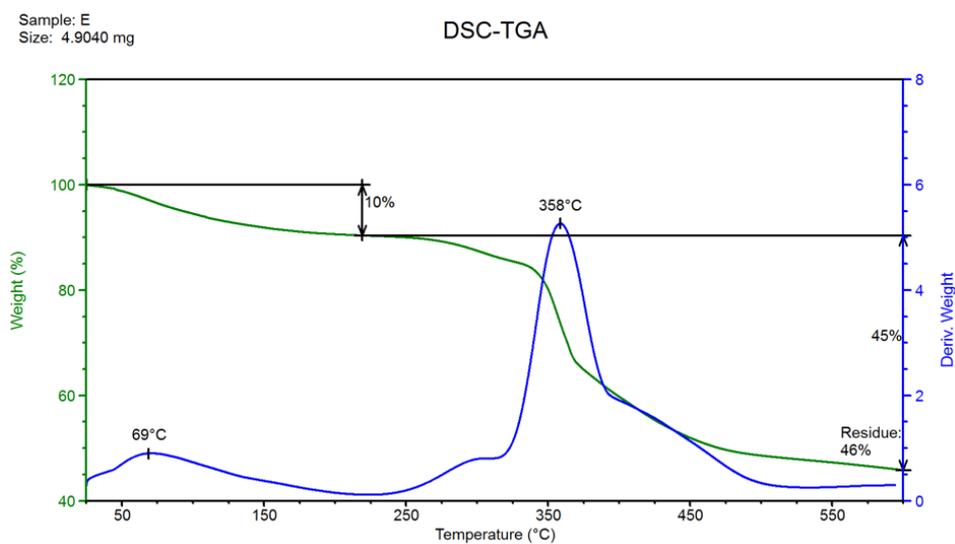


Figura 3.37 Analisi termogravimetrica idrogel E

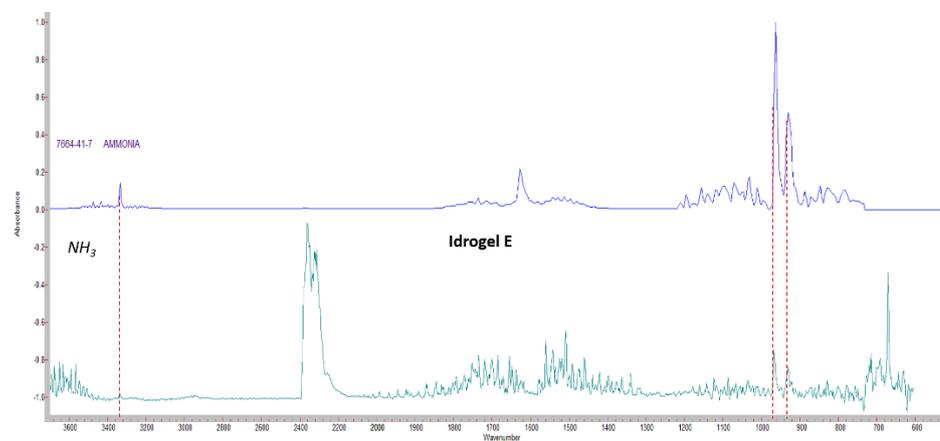


Figura 3.38 spettro registrato durante l'inizio della seconda perdita (●); confronto con lo spettro dell' NH_3 identificato dallo strumento (●).

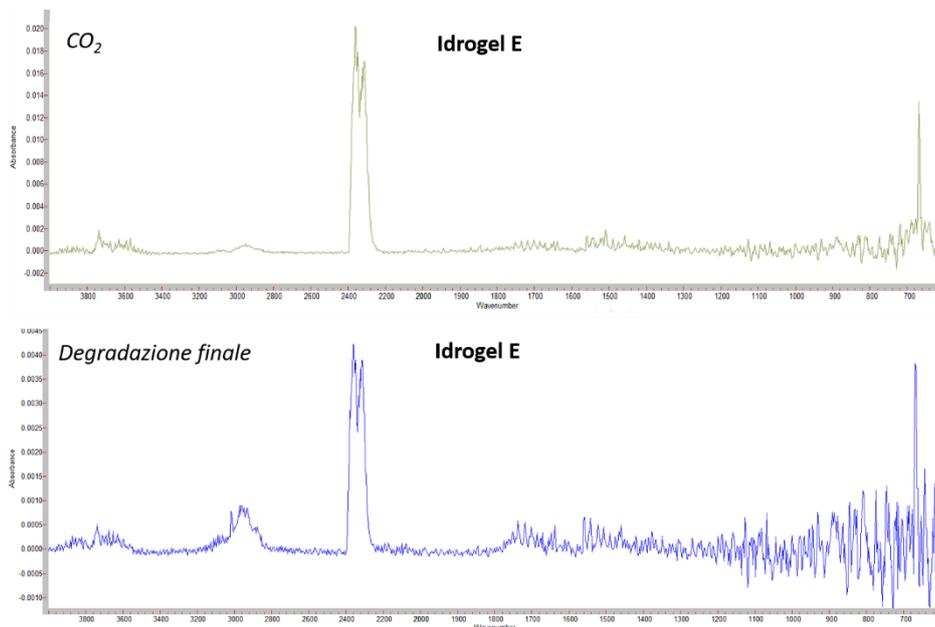


Figura 3.39 spettro della CO₂ registrato durante la seconda perdita (•); spettro della degradazione finale (•)

Tabella riassuntiva

Al termine di questa serie di analisi è possibile completare l'imparziale descrizione fornita dai fornitori.

	<i>Composizione chimica</i>	<i>Forma delle particelle</i>	<i>Densità 20°C (Kg/dm³)</i>	<i>Distribuzione granulometrica</i>	<i>Contenuto d'acqua</i>	<i>Residuo a 600°C</i>
H	Sodio poliacrilato	Sferica	0,84	20 ÷ 40 µm Max 65 µm	10%	50%
L	Sodio poliacrilato	Irregolare	0,69	150 ÷ 300 µm Max 700 µm	2%	52%
C	Potassio poliacrilato-co-acrilammide	Irregolare	0,82	20 ÷ 50 µm Max 60 µm	11%	50%
E	Sodio poliacrilato-co-acrilammide	Irregolare	0,6	15 ÷ 30 µm 50 ÷ 70 µm	10%	46%

3.3.10 Prodotti compatibilizzanti di carica

Sono stati scelti due prodotti atti a compatibilizzare al meglio le cariche organiche e inorganiche con la matrice elastomerica:

- silano – un silano bifunzionale che possiede un gruppo reattivo verso le catene polimeriche dell'idrogel e gruppi etossisilil idrolizzabili.
- Cera – miscela di acidi grassi esterificati ad alto peso molecolare.

3.4 Metodologia di lavorazione delle mescole

Di seguito viene riportata la metodologia di lavorazione delle mescole (Tabella 3.9), secondo normativa ASTM D3182_89⁹, appositamente modificata per le formulazioni di questo studio.

Tabella 3.9 – Metodologia di lavorazione delle mescole e aggiunta dei vari componenti

Masticazione gomma	1 minuto
+ acceleranti	2 minuti
+ attivanti	
+ CaO	
+ bentonite	5 minuti
+ Idrogel	
+ Carbon black	
Pulizia	
+ Olio	7 minuti
+ Silano	
+ Cera	
Scarico mescola	

3.5 Prove Rigonfiamento

Per valutare e quantificare l'efficacia di rigonfiamento delle mescole formulate, sono state effettuate prove di assorbimento secondo normativa ASTM D570_98¹⁰ immergendo i campioni in acqua e misurando il peso e il volume ad intervalli di tempo regolari.

Sono stati fustellati dei campioni di dimensioni 55mm x 25mm x 2mm da una lastrina vulcanizzata, come descritto nel capitolo 3.2.3, e portati a peso costante ponendoli in stufa a 40°C in modo da eliminare l'umidità residua. Successivamente si è registrata la massa iniziale e i 5 provini ottenuti da ogni mescola sono stati immersi in:

- acqua distillata a temperatura ambiente
- acqua distillata a 40°C
- soluzione 0,3g/L di CaCl₂ a temperatura ambiente¹¹
- soluzione satura di Ca(OH)₂ a temperatura ambiente

Si sono registrati i pesi e volumi dei provini dopo 1, 7, 14, 21, 28, 35, 42 giorni, rimuovendo i provini in immersione e asciugando l'umidità superficiale per tamponamento con carta assorbente; durante questa fase bisogna prestare attenzione a non sfregare eccessivamente la superficie altrimenti si andrebbero a rimuovere le particelle superficiali di idrogel e bentonite. I provini sono stati pesati nel minor tempo possibile, in modo da non far evaporare l'acqua, e successivamente reimmersi.

Si è scelto di analizzare i provini a diversa temperatura e con soluzioni differenti in modo da simulare le condizioni reali di un ipotetico impiego: acqua a 40°C per simulare l'utilizzo come guarnizione per un fluido caldo; soluzione di calcio cloruro, per simulare l'utilizzo con acque contenenti sali; soluzione satura di idrossido di calcio, per simulare l'utilizzo in campo edile dove l'effetto dell'acqua che percola sul cemento va ad idratare l'ossido di calcio (calce viva) a idrossido.

Il grado di rigonfiamento (**SR**, swell ratio) è stato individuato dividendo la massa di acqua assorbita per la massa del campione iniziale (Equazione 1)^{10,11,12,13}:

$$\text{Equazione 1}$$

$$SR_m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

m₀ = massa iniziale del campione prima di essere immerso

m_t = massa del campione al tempo t

È possibile calcolare in maniera analoga il grado di rigonfiamento in base al volume (Equazione 2):

$$\text{Equazione 2}$$

$$SR_v = \frac{V_t - V_0}{V_0} \times 100$$

Si è valutata inoltre la diminuzione di massa dei campioni causata dalla perdita di componenti solubili e dalla perdita di idrogel e bentonite; i provini completamente rigonfiati dopo 42 giorni di immersione sono stati essiccati in stufa a 40° fino al raggiungimento di un peso costante. La percentuale di materiale perso (ML, matter lost) è stata ricavata secondo l'Equazione 3^{10,12,13}.

Equazione 3

$$ML = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100$$

m_0 = massa iniziale del campione prima di essere immerso

m_f = massa finale del campione dopo rigonfiamento ed essiccamento

3.5.1 Prove di rigonfiamento cicliche

Per valutare la diminuzione del grado di assorbimento dei campioni, sono state eseguite prove cicliche di rigonfiamento ed essiccamento in acqua distillata a temperatura ambiente. I provini sono stati portati a peso costante in stufa a 40°C ed è stato registrato il peso iniziale; successivamente è stato misurato il peso dopo 7 giorni di immersione in acqua a temperatura ambiente e dopo 7 giorni di essiccamento in stufa a 40°C. Sono stati ripetuti tre cicli di rigonfiamento ed essiccamento registrando il peso del campione alla fine di ogni fase di assorbimento e desorbimento.

3.6 Bibliografia

¹ <https://www.astm.org/Standards/D412.htm>

² <https://www.astm.org/Standards/D624.htm>

³ <http://www.gibitre.it>

⁴ I quaderni di Servitec: “Tecnologia della gomma” n°7, Servitec (2000)

⁵ <http://www.gomline.si/case-study-rheometric-report>

⁶ <https://www.astm.org/Standards/D2240.htm>

⁷ <http://www.treccani.it/enciclopedia/gomma/>

⁸ R.M.D. Soares, A.M.F. Lima, R.V.B. Oliveira, A.T.N. Pires, V. Soldi, Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources, *Polymer Degradation and Stability* Vol. 90, 449-454 (2005)

⁹ <http://files.instrument.com.cn/bbs/upfile/2007118155512.pdf>

¹⁰ <http://file.yizimg.com/175706/2011090909475715.pdf>

¹¹ Jong Hyun Park, Dukjoon Kim; Preparation and characterization of water-swellaable natural rubber; *Journal of applied polymer science*, Vol. 80, 115-121 (2001)

¹² Changsheng Liu, Junping Ding, Lang Zhou, Songhui Chen; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 1489-1496 (2006)

¹³ Zhihao Zhang, Guo Zhang, Yue Zhang, Zhigang Wang, Donghong Yu Xiangqing Hu, Chaoquan Hu, Xinyi Tang; *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44, No.1, 72-78 (2004)

4. Risultati e discussione

Questo lavoro di tesi sperimentale è stato finalizzato alla preparazione e caratterizzazione di elastomeri innovativi rigonfiabili in acqua. Partendo da una formulazione elastomerica già esistente, è stato valutato come la tipologia, la quantità aggiunta e l'interazione con e tra i vari filler organici e inorganici andassero ad influenzare le proprietà di assorbimento e le proprietà meccaniche finali delle nuove mescole formulate. Le informazioni ottenute sono state utilizzate per mettere a punto il metodo di compatibilizzazione ottimale tra la matrice elastomerica e le varie cariche, utilizzando additivi che potessero interagire tra le diverse fasi ancorandole maggiormente attraverso interazioni chimiche ed elettrostatiche. Come step finale, è stato realizzato un manufatto di interesse applicativo reale. Per questo scopo, una delle mescole rigonfanti formulate è stata accoppiata con una miscela completamente impermeabile e ne sono state studiate le caratteristiche principali e necessarie per il suo utilizzo pratico.

4.1 Mescola di riferimento

Inizialmente è stata caratterizzata una miscela sviluppata e ottimizzata da Evercompounds S.p.A., simile a mescole già presenti in letteratura^{1,2}, in modo da verificare l'attuale stato dell'arte ed avere un punto di partenza su cui basare gli studi successivi. Questa prima formulazione è stata definita: mescola di riferimento.

4.1.1 Formulazione

La formulazione dei materiali elastomerici viene solitamente espressa in phr, ovvero: parti di sostanza additivata per 100 parti di gomma; in questo caso le 100 parti di gomma sono costituite da 50 parti di gomma naturale e 50 parti di gomma stirene-butadiene random (SBR). Nella formulazione di riferimento viene utilizzata una carica inorganica inerte non assorbente composta da caolino e silice modificata, e una carica organica assorbente che chiameremo idrogel H. Essendo una miscela ad elevato contenuto di filler, il carbon black è stato utilizzato unicamente come pigmento invece che come carica rinforzante. La miscela di componenti distendenti, attivanti, acceleranti e vulcanizzanti è la stessa di quella presente in letteratura per mescole similari costituite da gomma naturale (NR) e SBR, ed è stata mantenuta costante in tutte le mescole formulate.

La formulazione della mescola di riferimento è riportata in Tabella 4.1

Tabella 4.1 – Formulazione della miscela di riferimento

Componenti	Phr
<i>Gomma naturale SMR CV60</i>	50
<i>SBR 1500</i>	50
<i>Attivanti (ZnO, Ac. Stearico)</i>	6
<i>Silice in polvere modificata</i>	30
<i>Caolino</i>	120
<i>CaO</i>	7
<i>Carbon black N550</i>	3
<i>Olio paraffinico</i>	25
<i>Idrogel H</i>	75
<i>Zolfo</i>	2,5
<i>Acceleranti (MBTS, ZDEC, TMTD)</i>	1,5

4.1.2 Caratterizzazione reologica e meccanica

La miscela di riferimento, prima della vulcanizzazione finale, è stata caratterizzata al reometro MDR a 160°C, e al viscosimetro Mooney a 100°C. I risultati ottenuti di viscosità, coppia minima (ML) e coppia massima (MH), tempo di scottatura (t_{s2}) e del 90% di reticolazione (t_{90}), sono riportati in Tabella 4.2.

Tabella 4.2 – Caratterizzazione miscela di riferimento mediante reometro MDR e viscosimetro Mooney

ML	MH	t_{s2}	t_{90}	Viscosità Mooney
(lb-in)	(lb-in)	(min)	(min)	(MU)
1,16	7,77	00:41	01:56	68,2

Successivamente, come descritto nel capitolo 3.2.3, la miscela è stata vulcanizzata per 15 minuti a 160°C allo scopo di ottenere la gomma in lastre piane di 2mm di spessore. Da queste lastre sono stati fustellati 3 provini per le prove di allungamento a rottura e 2 provini per le prove di lacerazione; i dati riportati sono una media aritmetica dei valori ottenuti. Per le prove di durezza e densità, secondo normativa ASTM^{3,4}, è stato opportunamente vulcanizzato un provino cilindrico di 55mm di diametro e 6mm di spessore per 6 minuti a 180°C; il provino per la determinazione della densità è stato ricavato fustellando da quest'ultimo un cilindro di 17mm di diametro. Prima di sottoporre i provini alla caratterizzazione, sono state attese 24h dalla vulcanizzazione in modo da far stabilizzare le tensioni interne della miscela.

I risultati sperimentali ottenuti dal dinamometro (carico a rottura, modulo al 100% di allungamento, allungamento massimo percentuale e carico massimo di lacerazione), dal durometro (durezza Shore A) e bilancia per la densità sono riportati in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 – Caratterizzazione meccanica della mescola di riferimento

<i>Carico di rottura</i> (MPa)	<i>Modulo 100%</i> (MPa)	<i>Allungamento</i> (%)	<i>Lacerazione</i> (N/mm)	<i>Durezza</i> (Shore A)	<i>Densità</i> (Kg/L)
5,3	1,53	473%	23,08	55,8	1,296

4.1.3 Prove di rigonfiamento

Le proprietà assorbenti della mescola sono state studiate immergendo fino a 42 giorni 5 provini rettangolari, ottenuti dalla fustellatura delle lastre di gomma reticolata, in:

- acqua a temperatura ambiente;
- acqua a 40°C;
- soluzione di 0,3g/L di calcio cloruro
- soluzione satura di calcio idrossido.

Gli andamenti di acqua assorbita al variare del tempo e delle condizioni, con la loro deviazione standard, sono riportati in Figura 4.1 e in Tabella 4.4.

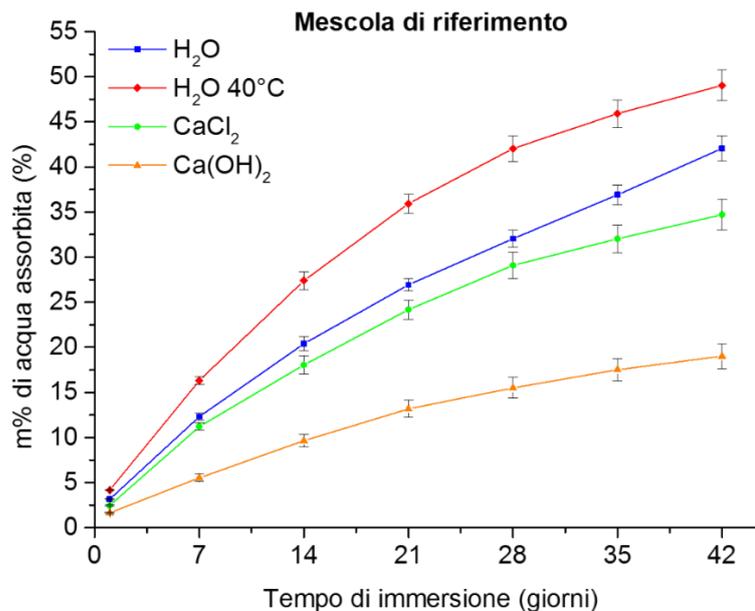


Figura 4.1 Curve di assorbimento di acqua dei provini della mescola di riferimento immersi in: acqua a T =ambiente; acqua a T =40°C; soluzione di calcio cloruro 0,3g/L a T =ambiente; soluzione satura di calcio idrossido a T =ambiente.

In Tabella 4.4 sono stati riportati i valori di massimo assorbimento percentuale (Max SR_m%) e di perdita percentuale di materiale (Lm%); per evidenziare al meglio la perdita percentuale di materiale, il dato è stato riportato in tabella col segno negativo.

Tabella 4.4 – tabella riassuntiva delle massime percentuali di assorbimento e perdita percentuale di materia della formulazione di riferimento per ogni prova eseguita

Mescola Rif.	H ₂ O T=amb.		H ₂ O T=40°C		CaCl ₂ T=amb.		Ca(OH) ₂ T=amb.	
	Max SR _m	Lm%	Max SR _m	Lm%	Max SR _m	Lm%	Max SR _m	Lm%
	%		%		%		%	
	41,1	-1,9	49,0	-2,8	34,7	-1,8	16,2	-1,2

Dai dati ottenuti è possibile osservare che aumentando la temperatura a 40°C è stato registrato un incremento di circa il 10% di acqua assorbita rispetto ai provini immersi a temperatura ambiente; i due andamenti tendono comunque convergere a tempi di immersioni lunghi. Quest'ultimo comportamento indica che l'aumento della temperatura incrementa la velocità di assorbimento di acqua che avverrebbe comunque fino a raggiungere valori di equilibrio simili, ma in tempi più lunghi. In Figura 4.2 si può notare l'aumento di volume dopo 42 giorni di immersione in acqua a T≈25°C (rigonfiamento del 42% circa).

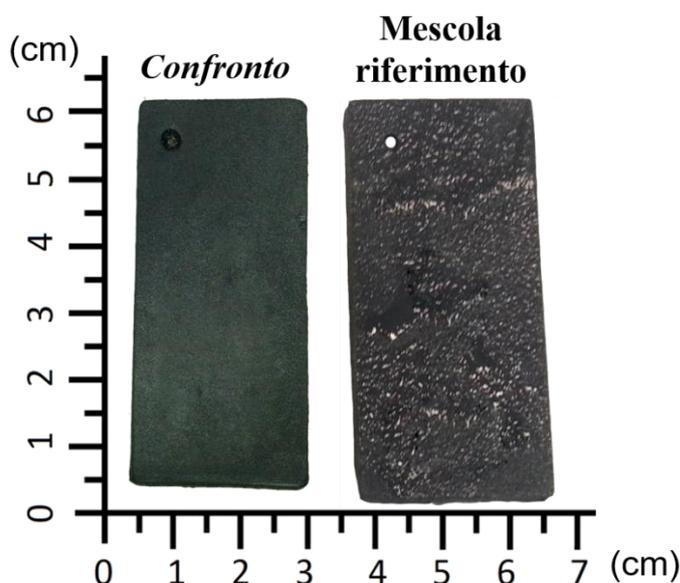


Figura 4.2 campione non rigonfiato (Confronto); campione dopo 42 giorni di immersione in acqua T≈25°C (Mescola riferimento).

Aumentando la forza ionica della soluzione, invece, si è registrata una forte diminuzione delle proprietà assorbenti della mescola, anche già da soluzioni diluite di CaCl₂, fino ad

arrivare ad una diminuzione di assorbimento del 20-30% circa, nella soluzione satura di Ca(OH)₂.

4.2 Valutazione dell'effetto di aggiunta di bentonite

Come primo step e senza l'ausilio di idrogel, la componente inorganica della miscela di riferimento è stata sostituita con due tipologie di bentoniti, una normale (B_N) e una modificata (B_X), per le loro proprietà rigonfianti⁵. Le mescole formulate sono state poi caratterizzate determinando proprietà reologiche, meccaniche e di rigonfiamento.

4.2.1 Prima formulazione

Per valutare unicamente l'effetto rigonfiante della bentonite nella miscela è stata modificata la formulazione di riferimento (Tabella 4.1), rimuovendo completamente carbon black, olio paraffinico e idrogel. Nella prima formulazione (Tabella 4.5) sono state realizzate 3 mescole a 50, 100, 200 phr per ogni tipologia di bentonite, lasciando invariate le parti dei restanti componenti. Le formulazioni contenenti la bentonite normale sono state denominate: B1_N, B2_N, B3_N, mentre quelle contenenti la bentonite modificata sono state denominate B4_X, B5_X, B6_X. Le loro proprietà sono state confrontate con l'opportunamente preparata miscela di riferimento priva di bentonite (TQ).

Tabella 4.5 – Formulazioni con le due tipologie di bentoniti: normale (N) e modificata (X)

Componenti	TQ	B1_N	B2_N	B3_N	B4_X	B5_X	B6_X
	Phr	Phr	Phr	Phr	Phr	Phr	Phr
Gomma naturale SMR CV60	50	50	50	50	50	50	50
SBR 1500	50	50	50	50	50	50	50
Attivanti (ZnO, Ac. Stearico)	6	6	6	6	6	6	6
CaO	7	7	7	7	7	7	7
Bentonite N	-	50	100	200	-	-	-
Bentonite X	-	-	-	-	50	100	200
Zolfo	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acceleranti (MBTS, ZDEC, TMTD)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

4.2.2 Caratterizzazione reologica e meccanica

Prima di essere vulcanizzate, le mescole formulate sono state caratterizzate al reometro MDR e al viscosimetro Mooney nelle medesime condizioni delle analisi svolte

sulla mescola di riferimento. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.6. Analizzando i dati è possibile osservare un andamento crescente di viscosità, coppia minima (ML) e massima (MH) con l'aumento di carica inorganica; questo fenomeno è attribuibile alle particelle di bentonite disperse nella matrice elastomerica che ostacolano lo scorrimento delle catene polimeriche. Dai dati, inoltre, è possibile notare una leggera diminuzione del tempo di scottatura t_{s2} (tempo necessario per avere un incremento di 2 punti - lb-in- rispetto alla coppia minima ML) con l'aumento delle parti di bentonite, causato anch'esso dall'incremento di viscosità. Il t_{90} (tempo necessario per avere un incremento di 90 punti rispetto alla coppia minima ML) è molto vicino al t_{s2} . Questo andamento indica che la reticolazione avviene molto velocemente.

Tabella 4.6 – Caratterizzazione reologica delle mescole TQ, B_N e B_X

	<i>ML</i> (<i>lb-in</i>)	<i>MH</i> (<i>lb-in</i>)	t_{s2} (<i>min</i>)	t_{90} (<i>min</i>)	<i>Viscosità Mooney</i> (<i>MU</i>)
TQ	0,42	8,13	00:38	01:06	60,5
B1_N	1,09	10,17	00:16	01:06	66,8
B2_N	2,65	14,57	00:13	01:06	73,4
B3_N	6,24	17,68	00:11	01:08	78,5
B4_X	0,98	10,84	00:17	01:08	65,1
B5_X	2,86	14,78	00:14	01:06	74,4
B6_X	6,05	17,57	00:11	01:07	77,2

I dati sperimentali della caratterizzazione delle mescole reticolate sono riportati in Tabella 4.7.

Aumentando le parti di bentonite nella mescola e quindi riducendo progressivamente la mobilità delle macromolecole elastomeriche si ottiene un generale aumento del carico di rottura, picco di lacerazione, rigidità e durezza. Conseguentemente, come atteso, l'allungamento percentuale massimo diminuisce.

Tabella 4.7 – Caratterizzazione meccanica delle mescole TQ, B_N e B_X

	<i>Carico di rottura (MPa)</i>	<i>Modulo 100% (MPa)</i>	<i>Allungamento (%)</i>	<i>Lacerazione (N/mm)</i>	<i>Durezza (Shore A)</i>	<i>Densità (Kg/L)</i>
TQ	2,45	0,99	282,5	13,56	42,2	<1
B1_N	3,01	1,32	335,3	16,82	52,7	1,196
B2_N	3,53	1,84	329,5	18,02	59,9	1,353
B3_N	4,31	2,27	318,6	21,13	70,8	1,555
B4_X	2,58	1,42	326,5	15,79	43,6	1,168
B5_X	3,61	1,86	309,7	16,71	56,7	1,279
B6_X	3,98	2,16	303,3	19,04	71,5	1,462

4.2.3 Prove di rigonfiamento

Le proprietà assorbenti delle formulazioni TQ, B_N e B_X sono state determinate nelle medesime modalità riportate per la miscela di riferimento. Le curve di assorbimento per ogni prova sono riportate nelle Figure Figura 4.3, Figura 4.4, Figura 4.5, Figura 4.6. I principali risultati ottenuti possono essere così riassunti:

- Prove di rigonfiamento in acqua a temperatura ambiente (Figura 4.3). Le cinetiche di assorbimento delle formulazioni con 50phr di bentonite (B1_N, B4_X) e 100phr (B2_N, B5_X) presentano un andamento abbastanza lineare e in costante crescita all'aumentare del tempo di immersione, mentre, le due formulazioni con 200phr di bentonite (B3_N, B6_X) raggiungono il massimo di assorbimento di acqua in una settimana per poi stabilizzarsi, raggiungendo l'equilibrio di assorbimento (Figura 4.3 A). Nella curva B3_N è stata riscontrata una lieve diminuzione della percentuale di acqua assorbita; questo fenomeno è stato attribuito ad una possibile perdita di bentonite che, rigonfiando, è fuoriuscita dalla matrice elastomerica causando una diminuzione di massa.

Per evidenziare al meglio il contributo della bentonite, i dati ottenuti di assorbimento percentuale di acqua delle mescole, sono stati normalizzati rispetto ai phr di bentonite nelle singole formulazioni (Figura 4.3 B). In questo modo è chiaramente evidente che a 21 giorni le mescole B2_N e B4_X hanno una maggiore capacità di assorbimento (%H₂O/phr) in confronto, rispettivamente, a B3_N e B6_X e che nelle settimane successive le formulazioni con 50 e 100phr di bentonite presentano un progressivo aumento della capacità di assorbimento

rispetto a quella delle mescole con 200phr che rimangono costanti e relativamente basse.

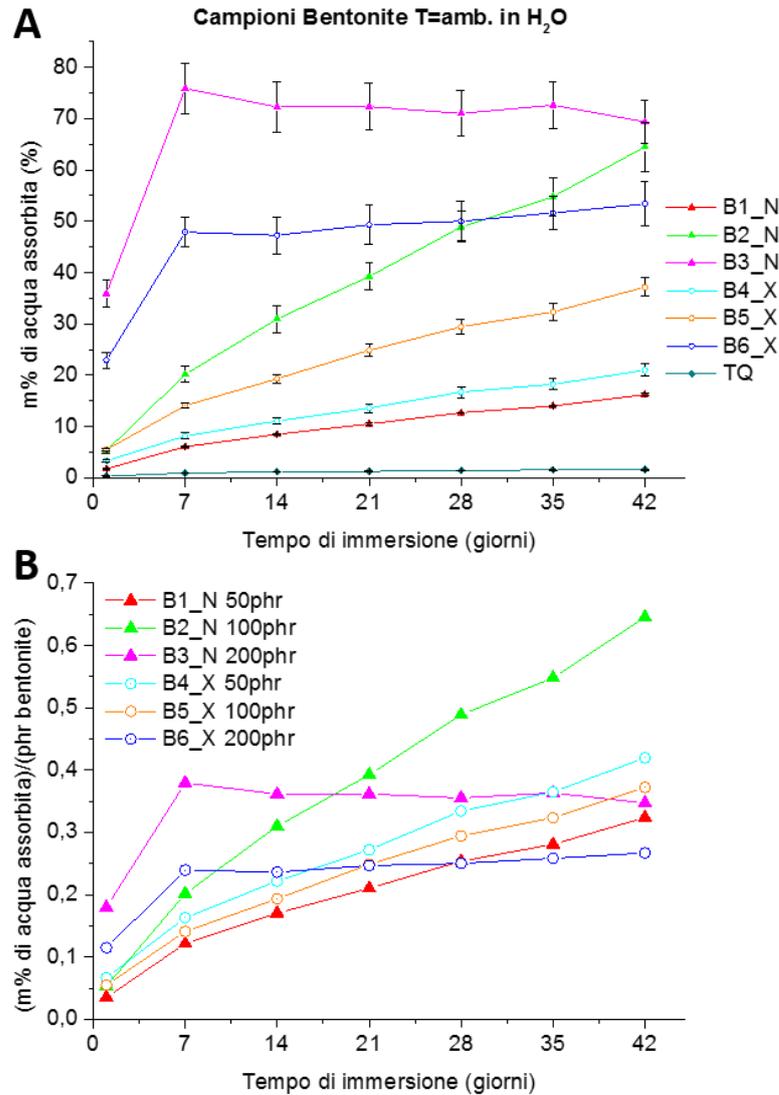


Figura 4.3 Prove di rigonfiamento in H₂O T=ambiente delle mescole: tal quale (TQ), contenenti bentonite normale (B1_N, B2_N, B3_N) e modificata (B4_X, B5_X, B6_X); grafico della percentuale d'acqua assorbita in funzione del tempo (A); grafico della percentuale d'acqua assorbita normalizzata ai phr di bentonite della formulazione in funzione del tempo (B).

- Prove di rigonfiamento in acqua a 40°C (Figura 4.4). I risultati sono simili a quelli ottenuti a temperatura ambiente, ma accelerati nei tempi di assorbimento e con un generale aumento della massa d'acqua assorbita: da notare che le formulazioni con 100phr di bentonite (B2_N, B5_X) alla quinta settimana superano quelle a 200phr (B3_N, B6_X), con la miscela B2_N che appare arrivare all'equilibrio dopo 5 settimane. L'andamento normalizzato della capacità di assorbimento per phr di bentonite (%H₂O/phr) mostra chiaramente la maggiore

efficacia delle mescole a 50 e 100phr rispetto a quelle a 200phr; che solo dopo 14 giorni risultano meno assorbenti.

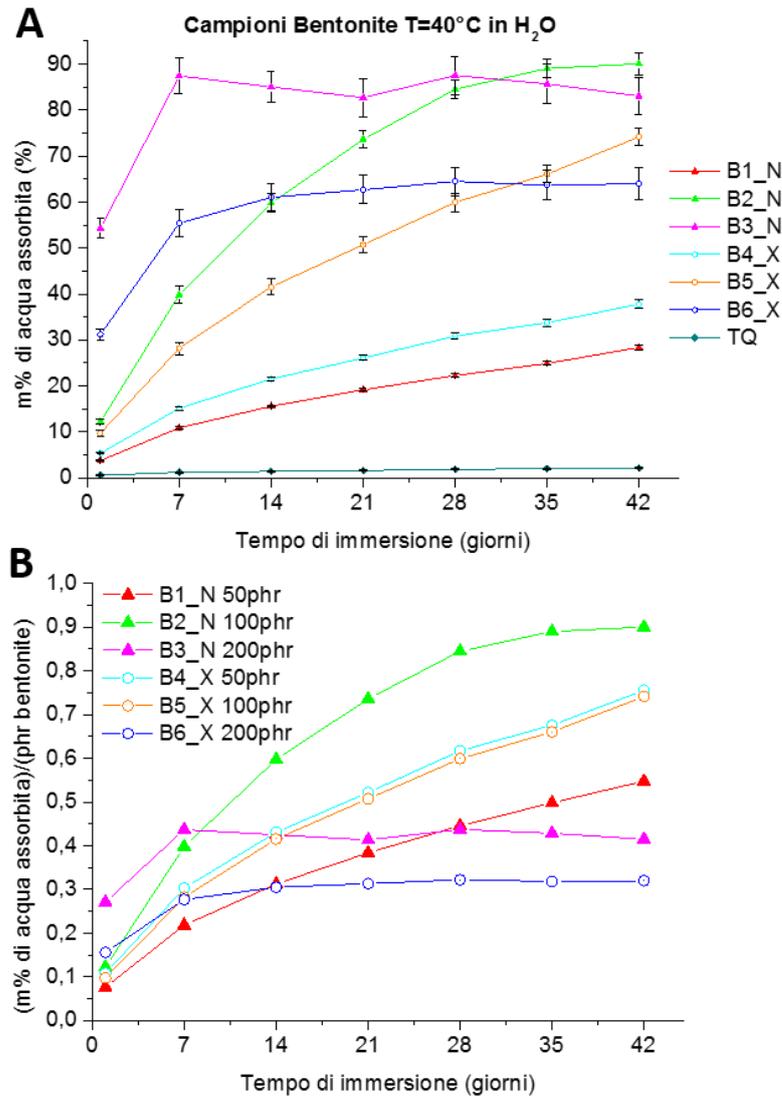


Figura 4.4 Prove di rigonfiamento in H₂O T=40°C delle mescole: tal quale (TQ), contenenti bentonite normale (B1_N, B2_N, B3_N) e modificata (B4_X, B5_X, B6_X); grafico della percentuale d'acqua assorbita in funzione del tempo (A); grafico della percentuale d'acqua assorbita normalizzata ai phr di bentonite della formulazione in funzione del tempo (B).

- Prove di rigonfiamento in soluzione 0,3g/L di CaCl₂ a temperatura ambiente (Figura 4.5). I risultati sono simili a quelli ottenuti con sola acqua a temperatura ambiente, anche se con una generale diminuzione della percentuale di acqua assorbita e delle cinetiche di assorbimento. Questo comportamento è probabilmente dovuto all'aumento della forza ionica della soluzione che, potendo scambiare ioni Ca²⁺ con la bentonite, ostacola l'assorbimento d'acqua diminuendone il rigonfiamento.

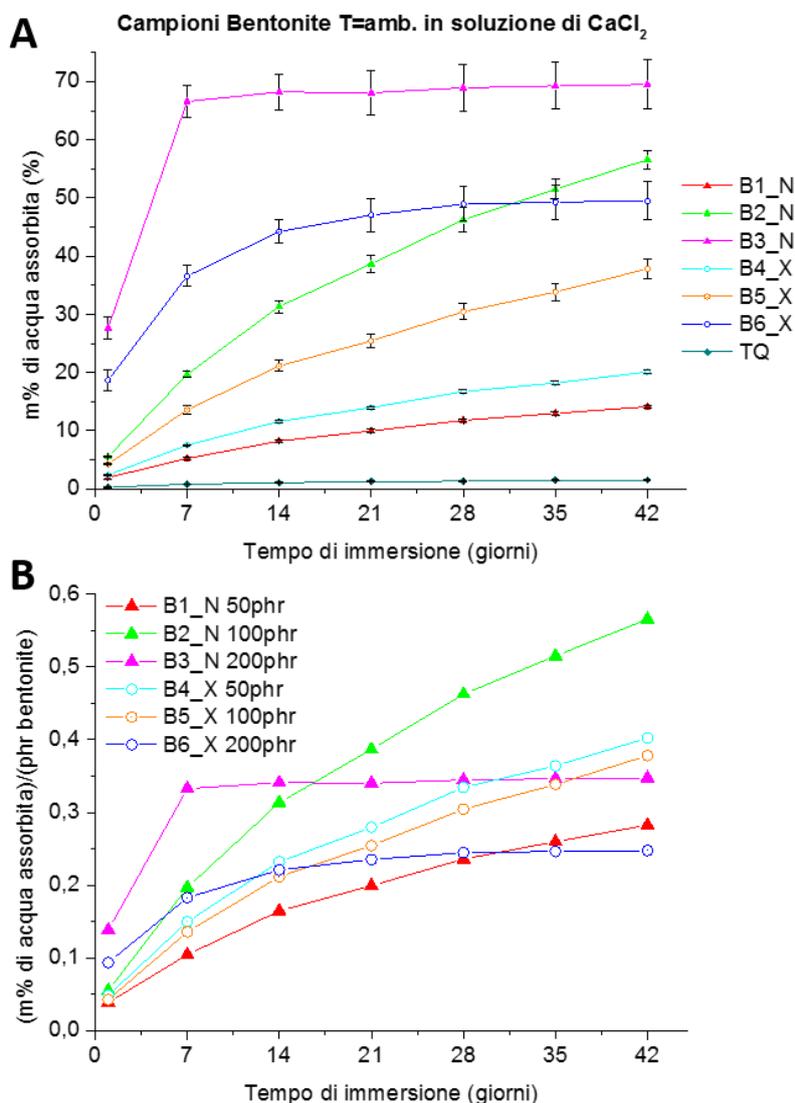


Figura 4.5 Prove di rigonfiamento in soluzione 0,3g/L di CaCl_2 T=ambiente delle mescole: tal quale (TQ), contenenti bentonite normale (B1_N, B2_N, B3_N) e modificata (B4_X, B5_X, B6_X); grafico della percentuale d'acqua assorbita in funzione del tempo (A); grafico della percentuale d'acqua assorbita normalizzata ai phr di bentonite della formulazione in funzione del tempo (B).

- Prove di rigonfiamento in soluzione saturo di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a temperatura ambiente (Figura 4.6). La prova è stata condotta in una soluzione saturo con presenza di particelle di calcio idrossido mantenute in sospensione mediante agitazione. Dal grafico (A) è possibile osservare una maggior diminuzione di acqua assorbita da parte di tutti i campioni, a causa dell'elevata presenza di ioni scambiabili e dalla deposizione di particelle di solido sulla superficie. Per questo motivo, anche le due formulazioni con 200phr di bentonite (B3_N, B6_X), a differenza delle prove precedenti, raggiungono il massimo di assorbimento dopo 14 giorni. Le due formulazioni con 50phr hanno mostrato andamenti simili, con un maggior assorbimento da parte della mescola caricata con la bentonite modificata (B4_X).

Normalizzando i dati si nota chiaramente la maggiore capacità di assorbimento (%H₂O/phr) delle mescole con 50 e 100phr di bentonite ed in particolare di B2_N e B4_X.

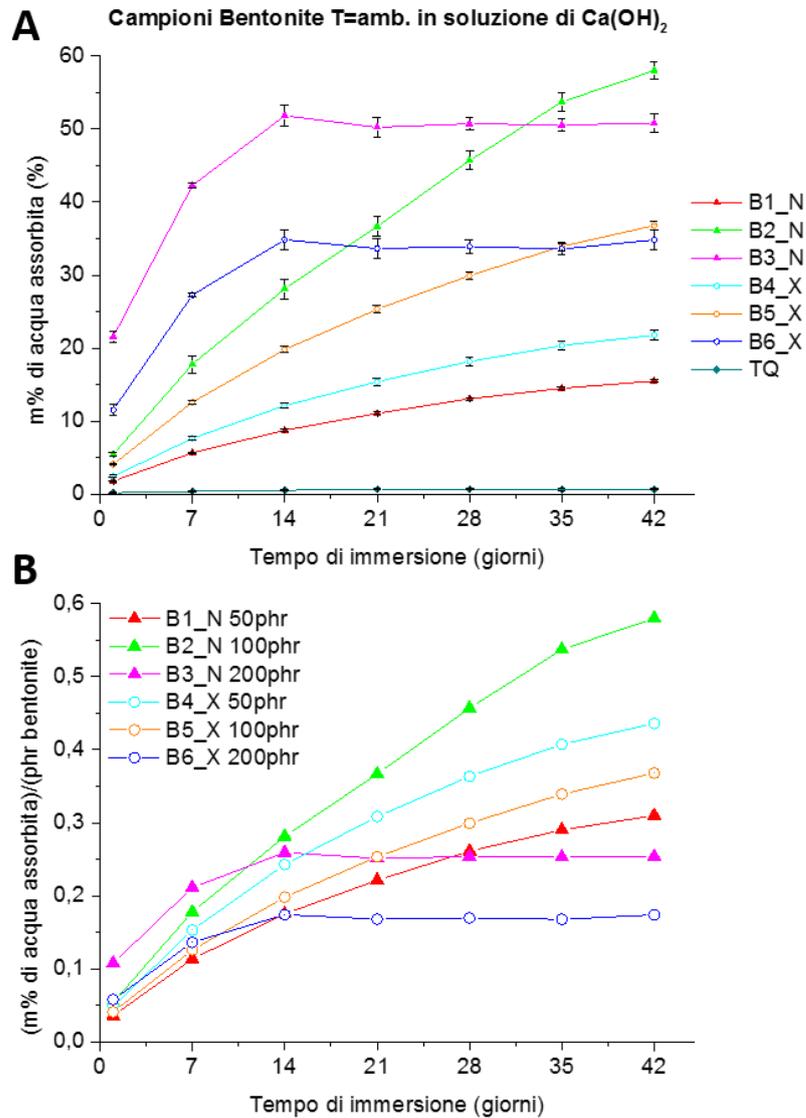


Figura 4.6 Prove di rigonfiamento in soluzione satura di Ca(OH)₂ T=ambiente delle mescole: tal quale (TQ), contenenti bentonite normale (B1_N, B2_N, B3_N) e modificata (B4_X, B5_X, B6_X); grafico della percentuale d'acqua assorbita in funzione del tempo (A); grafico della percentuale d'acqua assorbita normalizzata ai phr di bentonite della formulazione in funzione del tempo (B).

In Tabella 4.8, per ogni mescola e ogni prova, sono stati riportati i valori di massimo assorbimento percentuale (Max SR_m%) e di perdita percentuale di materiale (Lm%); quest'ultima è dovuta alla perdita di componenti solubili ed alla fuoriuscita di bentonite dalla matrice. Per evidenziare al meglio i risultati, la perdita percentuale di materiale è stata riportata col segno negativo.

Tabella 4.8 – tabella riassuntiva delle massime percentuali di assorbimento e perdita percentuale di materia delle formulazioni per ogni prova

	H ₂ O T=amb.		H ₂ O T=40°C		CaCl ₂ T=amb.		Ca(OH) ₂ T=amb.	
	Max SR _m %	Lm%	Max SR _m %	Lm%	Max SR _m %	Lm%	Max SR _m %	Lm%
TQ	1,6	-0,5	2,1	-0,7	1,4	-0,5	0,5	-0,4
B1_N	16,4	-1,6	28,4	-1,8	14,1	-1,6	13,0	-1,1
B2_N	64,8	-3,4	90,0	-3,8	56,6	-3,4	53,7	-2,7
B3_N	75,6	-7,6	88,2	-7,9	69,3	-6,7	51,2	-3,4
B4_X	21,0	-2,0	37,8	-2,1	19,7	-1,9	18,1	-1,5
B5_X	37,2	-2,6	74,12	-2,8	35,8	-2,1	34,2	-1,8
B6_X	53,4	-6,2	64,5	-6,4	49,5	-5,3	33,8	-2,9

Queste prove di rigonfiamento mostrano che le mescole con 100 e 200phr di bentonite N si rigonfiano maggiormente delle rispettive mescole caricate con la bentonite modificata X che presentano comunque una minor perdita percentuale di materiale. Il comportamento delle mescole B_X potrebbe essere dovuto alla modificazione chimica con gomma di xantano che, intercalandosi nella struttura della bentonite, limita il rigonfiamento delle sue lamelle ancorandole maggiormente alla matrice.

Le mescole con 200phr di bentonite mostrano nel tempo una minor capacità di assorbimento a causa dell'elevato contenuto di carica (doppia rispetto a quelle di gomma), che impediscono all'elastomero di potersi allungare (rigonfiarsi) oltre un certo limite.

La diminuzione di rigonfiamento dovuta all'aumento della forza ionica in soluzione può essere spiegato nel seguente modo: aumentando la concentrazione di ioni Ca²⁺ in soluzione, questi possono andare a scambiarsi coi cationi presenti nella bentonite (Na⁺) andando così a ridurre sensibilmente la quantità d'acqua che può essere assorbita⁶.

Analizzando i dati sulla miscela tal quale (TQ) si nota che il rigonfiamento e la perdita di componenti solubili sono trascurabili a conferma che l'acqua assorbita è dovuta unicamente all'azione rigonfiante della bentonite.

In seguito a queste prime considerazioni, lo studio è proseguito utilizzando le due formulazioni che hanno suscitato un maggior interesse applicativo:

- B2_N perché è stata la miscela che ha rigonfiato maggiormente nel lungo periodo;
- B3_N perché è quella che ha mostrato una maggior velocità di assorbimento nei primi giorni di immersione.

4.3 Valutazione dell'effetto sinergico tra bentonite e idrogel

Come secondo step è stato valutato l'effetto sinergico di rigonfiamento tra la bentonite delle due mescole B2_N e B3_N, e quattro differenti tipologie di idrogel: H, L, C ed E (caratterizzati e descritti nel capitolo 3.3.9). Le nuove otto mescole formulate sono state caratterizzate determinando le loro proprietà reologiche, meccaniche e di rigonfiamento, e successivamente investigate mediante SEM per verificare la compatibilizzazione dei vari componenti. Le caratteristiche salienti dei 4 idrogel sono riportati in Tabella 4.9.

Tabella 4.9 – Dati sperimentali degli idrogel H, L, C, E

	<i>Composizione chimica</i>	<i>Forma delle particelle</i>	<i>Densità 20°C (Kg/dm³)</i>	<i>Distribuzione granulometrica</i>	<i>Contenuto d'acqua</i>	<i>Residuo a 600°C</i>
H	Sodio poliacrilato	Sferica	0,84	20 ÷ 40 µm Max 65 µm	10%	50%
L	Sodio poliacrilato	Irregolare	0,69	150 ÷ 300 µm Max 700 µm	2%	52%
C	Potassio poliacrilato-co-acrilammide	Irregolare	0,82	20 ÷ 50 µm Max 60 µm	11%	50%
E	Sodio poliacrilato-co-acrilammide	Irregolare	0,6	15 ÷ 30 µm 50 ÷ 70 µm	10%	46%

4.3.1 Seconda formulazione

In questa fase di formulazione sono stati reintrodotti, nelle stesse quantità, i componenti presenti nella prima mescola di riferimento, ovvero: 25phr di olio paraffinico come plastificante, 3phr di carbon black come pigmento e 75phr di idrogel come carica assorbente. I componenti sono stati aggiunti alle formulazioni con 100phr e 200phr di bentonite normale (N). Le mescole così formulate (Tabella 4.10) sono state suddivise in base alla tipologia di idrogel e ai phr di bentonite utilizzati.

Tabella 4.10 – Formulazioni delle due mescole B2 e B3 con quattro tipologie di idrogel (H, L, C, E)

Componenti	B2_H	B3_H	B2_L	B3_L	B2_C	B3_C	B2_E	B3_E
	Phr							
Gomma naturale SMR CV60	50	50	50	50	50	50	50	50
SBR 1500	50	50	50	50	50	50	50	50
Attivanti (ZnO, Ac. Stearico)	6	6	6	6	6	6	6	6
CaO	7	7	7	7	7	7	7	7
Carbon black N550	3	3	3	3	3	3	3	3
Olio paraffinico	25	25	25	25	25	25	25	25
Bentonite N	100	200	100	200	100	200	100	200
Idrogel H	75	75	-	-	-	-	-	-
Idrogel L	-	-	75	75	-	-	-	-
Idrogel C	-	-	-	-	75	75	-	-
Idrogel E	-	-	-	-	-	-	75	75
Zolfo	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acceleranti (MBTS, ZDEC, TMTD)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

4.3.2 Caratterizzazione reologica e meccanica

I principali dati sperimentali delle 8 mescole di reologia e di viscosità sono riportati in Tabella 4.11. Le mescole presentano, un aumento di viscosità, coppia minima (ML) e massima (MH) con l'aumento delle parti di bentonite; i valori assoluti di queste misure sono inferiori rispetto a quelli della formulazione precedente per la presenza dell'olio paraffinico che favorisce lo scorrimento tra le catene polimeriche della matrice, fungendo da plastificante. Dai dati, inoltre, si nota che anche il tempo di scottatura t_{s2} e il t_{90} aumentano rispetto alle mescole della prima formulazione. Questo è dovuto ai componenti aggiuntivi inseriti in questa seconda formulazione. Le mescole **B2_L** e **B3_L** si discostano maggiormente dai valori delle altre formulazioni a causa della elevata granulometria dell'idrogel **L** che non ha permesso una buona dispersione all'interno della mescola, causando un aumento di viscosità e diminuzione delle tempistiche di vulcanizzazione.

Tabella 4.11 – Caratterizzazione reologica delle mescole contenenti le quattro tipologie di idrogel

	<i>ML</i> (<i>lb-in</i>)	<i>MH</i> (<i>lb-in</i>)	<i>t_{s2}</i> (<i>min</i>)	<i>t90</i> (<i>min</i>)	<i>Viscosità Mooney</i> (<i>MU</i>)
B2_H	2,75	7,55	00:23	01:20	71,3
B3_H	3,43	15,79	00:19	01:17	74,6
B2_L	2,56	13,72	00:15	00:38	74,0
B3_L	3,74	19,98	00:14	00:33	77,2
B2_C	2,09	7,08	00:32	01:21	70,8
B3_C	3,31	14,44	00:23	01:18	74,6
B2_E	2,38	11,67	00:22	01:45	72,4
B3_E	3,73	17,35	00:18	01:30	75,5

Le mescole vulcanizzate (Tabella 4.12) presentano un miglioramento di carico di rottura, picco di lacerazione e durezza in funzione della percentuale presente di carica inorganica, anche se i loro valori assoluti sono risultati inferiori a quelli delle semplici mescole **B2_N** e **B3_N** senza idrogel. Queste diminuzioni di prestazioni sono probabilmente causate da una non corretta compatibilizzazione tra idrogel e matrice elastomerica che crea un'interruzione netta tra le due fasi e fungendo da difetto. Questa ipotesi verrà confermata successivamente dalle indagini SEM.

Fra tutte le formulazioni, la **B2_L** e **B3_L** sono quelle che hanno mostrato minori proprietà meccaniche a causa dell'eccessiva dimensione delle particelle di idrogel e della insufficiente dispersione nella matrice.

Tabella 4.12 – Caratterizzazione meccanica delle mescole contenenti le quattro tipologie di idrogel

	<i>Carico di</i> <i>rottura (MPa)</i>	<i>Modulo</i> <i>100% (MPa)</i>	<i>Allungamento</i> (%)	<i>Lacerazione</i> (<i>N/mm</i>)	<i>Durezza</i> (<i>Shore A</i>)	<i>Densità</i> (<i>Kg/L</i>)
B2_H	2,98	1,23	457,8	17,81	59,5	1,343
B3_H	3,11	1,49	361,3	20,69	65,8	1,498
B2_L	1,49	0,99	274,7	14,31	60,1	1,316
B3_L	1,55	1,14	134,0	15,78	69,8	1,419
B2_C	2,89	1,30	461,1	16,91	61,2	1,333
B3_C	3,12	1,55	364,8	19,89	70,3	1,492
B2_E	3,01	1,41	372,7	18,60	62,4	1,348
B3_E	3,56	2,22	282,3	26,24	72,1	1,484

4.3.3 Prove di rigonfiamento

Le proprietà di assorbimento delle formulazioni con gli idrogel H, L, C ed E, determinate nelle medesime condizioni delle prove precedenti, non sono però state effettuate in acqua a 40°C perché in quelle condizioni le mescole tendono a perdere idrogel lasciando dei vuoti nella matrice.

Le curve di assorbimento per ogni prova sono riportate di seguito:

- a) Prove di rigonfiamento in acqua a temperatura ambiente (Figura 4.7). Le mescole presentano un notevole incremento di acqua assorbita rispetto alla formulazione di riferimento (Figura 4.1) ed alle mescole della prima formulazione (Figura 4.3); questo aumento di assorbimento è indice di una interazione sinergica tra le particelle di bentonite e le particelle di idrogel; la bentonite, essendo presente in quantità maggiori, ha veicolato l'interazione tra idrogel e acqua, favorendone il trasporto all'interno della mescola ed aumentando la velocità iniziale di assorbimento. L'aumento di bentonite, da 100phr a 200phr, porta infatti un aumento di massa d'acqua assorbita fino al raggiungimento dell'equilibrio attorno ai 28-35 giorni. Le mescole B3_L e B3_C, dopo questo periodo, presentano un andamento della curva con pendenza negativa a causa dell'eccessivo rigonfiamento dell'idrogel che tende a fuoriuscire dalla matrice. Le formulazioni con l'idrogel C sono risultate quelle con maggiore capacità di assorbimento.

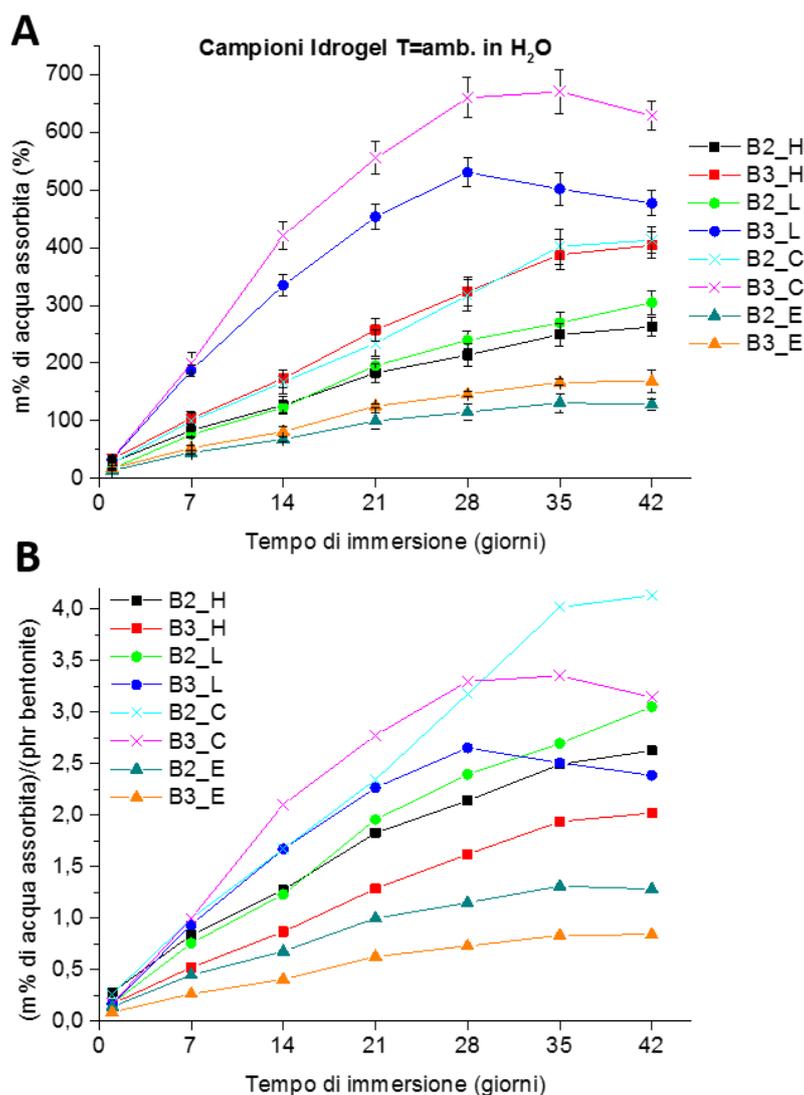


Figura 4.7 Prove di rigonfiamento in H₂O T=ambiente delle mescole preparate con quattro tipologie di idrogel H, L, C, E e quantità differenti di bentonite, B2 100phr e B3 200phr; grafico della percentuale d'acqua assorbita in funzione del tempo (A); grafico della percentuale d'acqua assorbita normalizzata ai phr di bentonite in funzione del tempo (B).

b) Prove di rigonfiamento in soluzione 0,3g/L di CaCl₂ a temperatura ambiente (Figura 4.8). L'andamento delle curve di assorbimento, ricalca il comportamento delle mescole della prima formulazione (Figura 4.5). Infatti, risultano analoghe a quelle registrate in acqua a temperatura ambiente, ma con una diminuzione della percentuale di acqua assorbita. Le due formulazioni con l'idrogel C rigonfiano maggiormente rispetto a tutte le altre. In particolare, dal grafico normalizzato (B), la mescola B2_C è quella che mostra maggiori capacità di assorbimento. Le formulazioni B2 con 100phr risultano migliori rispetto alle B3 con 200phr di bentonite. La mescola B3_L presenta nuovamente una diminuzione di acqua assorbita legata alla perdita di idrogel dalla struttura, mentre la mescola B3_C,

assorbendo meno acqua per la presenza degli ioni Ca^{2+} , raggiunge l'equilibrio di saturazione senza perdere eccessivamente idrogel.

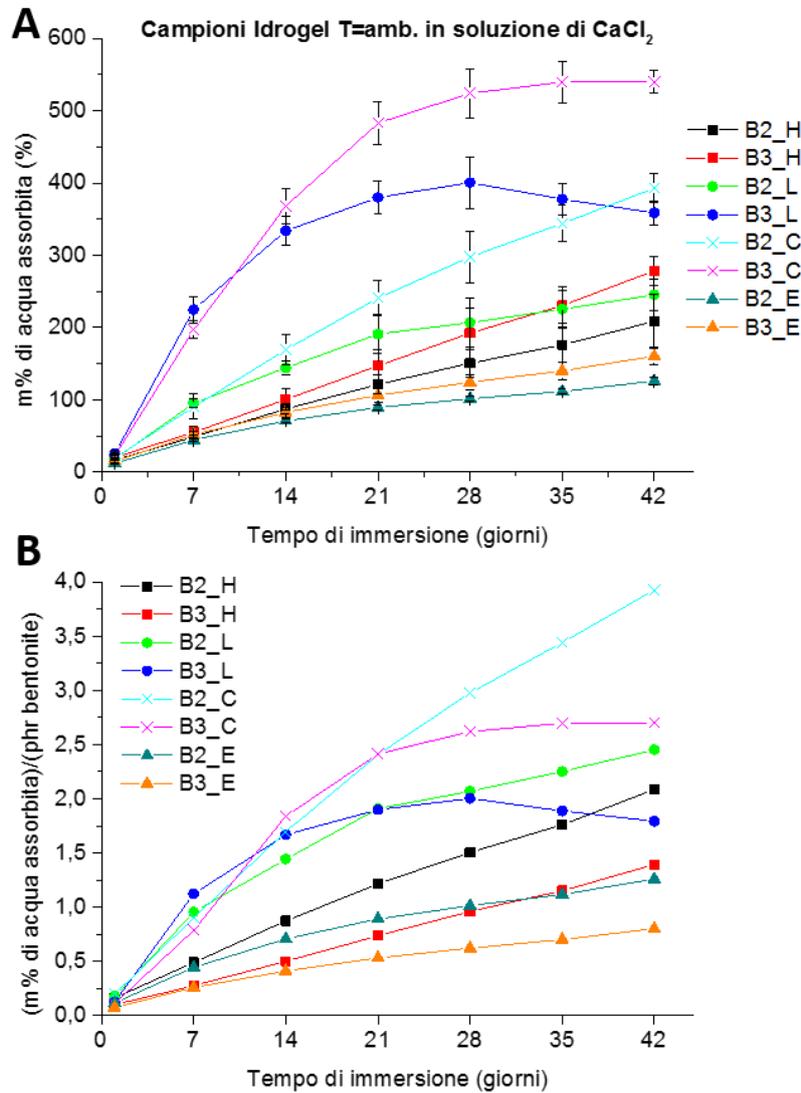


Figura 4.8 Prove di rigonfiamento in soluzione 0,3g/L di CaCl_2 T=ambiente delle mescole preparate con quattro tipologie di idrogel H, L, C, E e quantità differenti di bentonite, B2 100phr e B3 200phr; grafico della percentuale d'acqua assorbita in funzione del tempo (A); grafico della percentuale d'acqua assorbita normalizzata ai phr di bentonite in funzione del tempo (B).

c) Prove di rigonfiamento in soluzione satura di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a temperatura ambiente (Figura 4.9). Dal grafico (A) si osserva una forte diminuzione del contenuto di acqua percentuale da parte di tutti le mescole, dovuta all'alta concentrazione di ioni in soluzione che ne inibisce il rigonfiamento; le formulazioni, a parte quelle con idrogel E, mostrano riduzioni di assorbimento da 200 fino ad addirittura 500 punti percentuali. Il grafico normalizzato (B) evidenzia una maggior sensibilità alla presenza di ioni in soluzione delle formulazioni con l'idrogel C, mentre le mescole B2_E e B3_E mantengono una pendenza pressoché identica a quella delle

altre prove. La miscela B3_L mostra un comportamento analogo alle precedenti prove. Le mescole B2_L e B2_E mostrano la maggiore capacità di assorbimento.

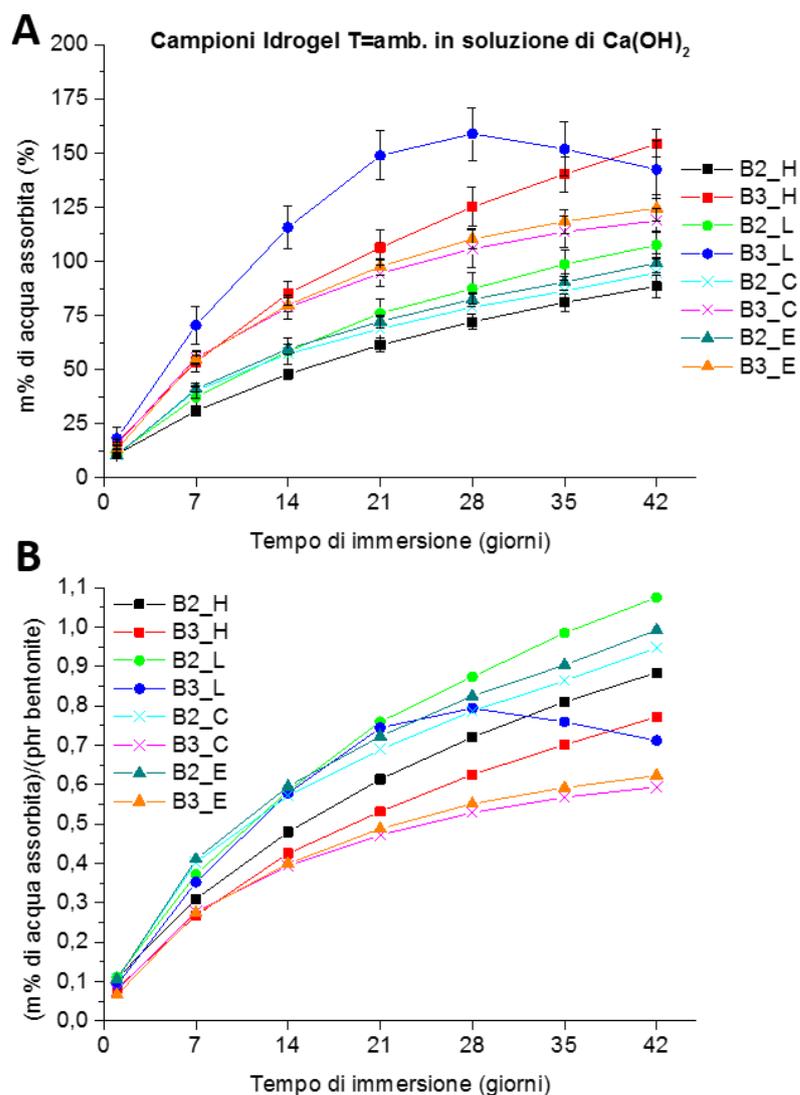


Figura 4.9 Prove di rigonfiamento in soluzione saturata di Ca(OH)_2 $T=\text{ambiente}$ delle mescole preparate con quattro tipologie di idrogel H, L, C, E e quantità differenti di bentonite, B2 100phr e B3 200phr; grafico della percentuale d'acqua assorbita in funzione del tempo (A); grafico della percentuale d'acqua assorbita normalizzata ai phr di bentonite in funzione del tempo (B).

In Tabella 4.13 sono riportati i valori di massimo assorbimento percentuale ($\text{Max SR}_m\%$) e di perdita percentuale di materiale ($\text{Lm}\%$) per ogni miscela e ogni prova. Per evidenziare al meglio i risultati, la perdita percentuale di materiale viene riportata col segno negativo.

Tabella 4.13 – tabella riassuntiva delle massime percentuali di assorbimento e perdita percentuale di materia delle formulazioni con i quattro idrogel per ogni prova

	H₂O T=amb.		CaCl₂ T=amb.		Ca(OH)₂ T=amb.	
	<i>Max SR_m %</i>	<i>Lm%</i>	<i>Max SR_m %</i>	<i>Lm%</i>	<i>Max SR_m %</i>	<i>Lm%</i>
B2_H	262,7	-12,3	208,7	-11,8	88,4	-9,1
B3_H	403,8	-16,2	278,6	-15,2	154,3	-12,5
B2_L	304,9	-20,4	245,2	-21,3	107,5	-16,8
B3_L	530,2	-28,1	400,5	-28,7	158,8	-22,3
B2_C	413,1	-10,0	398,9	-10,1	94,7	-6,6
B3_C	685,2	-13,8	540,4	-12,9	118,7	-9,8
B2_E	131,0	-4,5	129,6	-4,4	97,9	-4,1
B3_E	168,5	-8,6	164,3	-8,6	131,6	-8,1

Le formulazioni B3 con 200phr di bentonite N si rigonfiano maggiormente rispetto alle B2 con 100phr, ma presentano una minor capacità di assorbimento (%H₂O/phr). Confrontando i dati ottenuti dalla miscela di riferimento (Tabella 4.4) con quelli delle mescole della seconda formulazione (Tabella 4.13) si nota che, a parità di parti (75phr) e tipologia di idrogel (H), è stato registrato un incremento di assorbimento d’acqua del 200-300% grazie all’effetto sinergico tra bentonite e idrogel. Questo elevato rigonfiamento porta però ad elevate perdite di materiale, tra il 10% e il 28%, dovute ad una non corretta compatibilizzazione con la matrice che ha causato la fuoriuscita delle particelle di idrogel dalla superficie dei provini. Questa ipotesi è stata confermata dalla formazione sui campioni di una patina gelatinosa superficiale, facilmente asportabile, dopo l’immersione in acqua anche per pochi secondi, e dal deposito di idrogel e bentonite sul fondo del becker durante le prove di rigonfiamento. Le formulazioni con idrogel L hanno mostrato maggiormente questo fenomeno a causa delle dimensioni particellari che sono risultate molto superiori alla soglia critica di 75µm, necessaria per una corretta miscelazione e dispersione⁷. A titolo di esempio, in Figura 4.10 si nota come le particelle di idrogel, rigonfiandosi, deformano la superficie dei provini e fuoriescano dalla matrice elastomerica della miscela B3_L. Questo spiega l’andamento delle curve B3_L (Figura 4.7; Figura 4.8; Figura 4.9) che, arrivate a saturazione dopo 28 giorni, tendono ad abbassarsi. In questi casi, la fuoriuscita di idrogel avviene già dai primi giorni, ma si registra ugualmente un incremento del rigonfiamento perché la perdita viene compensata e superata dal maggiore effetto di assorbimento di acqua fintanto non si raggiunge la

saturazione dove il fenomeno di perdita di materiale prevale su quello di assorbimento, causando la diminuzione della curva.

In Figura 4.10 sono mostrati i provini delle formulazioni B3 con i quattro idrogel dopo rigonfiamento in acqua per 42 giorni; si può notare che i provini B3_H e B3_L risultano deformati, mentre i provini delle mescole B3_C e B3_E si sono deformati leggermente nelle prime settimane a causa delle tensioni create tra la superficie rigonfiata e l'interno del campione, per poi rigonfiarsi uniformemente mantenendo le proporzioni iniziali.

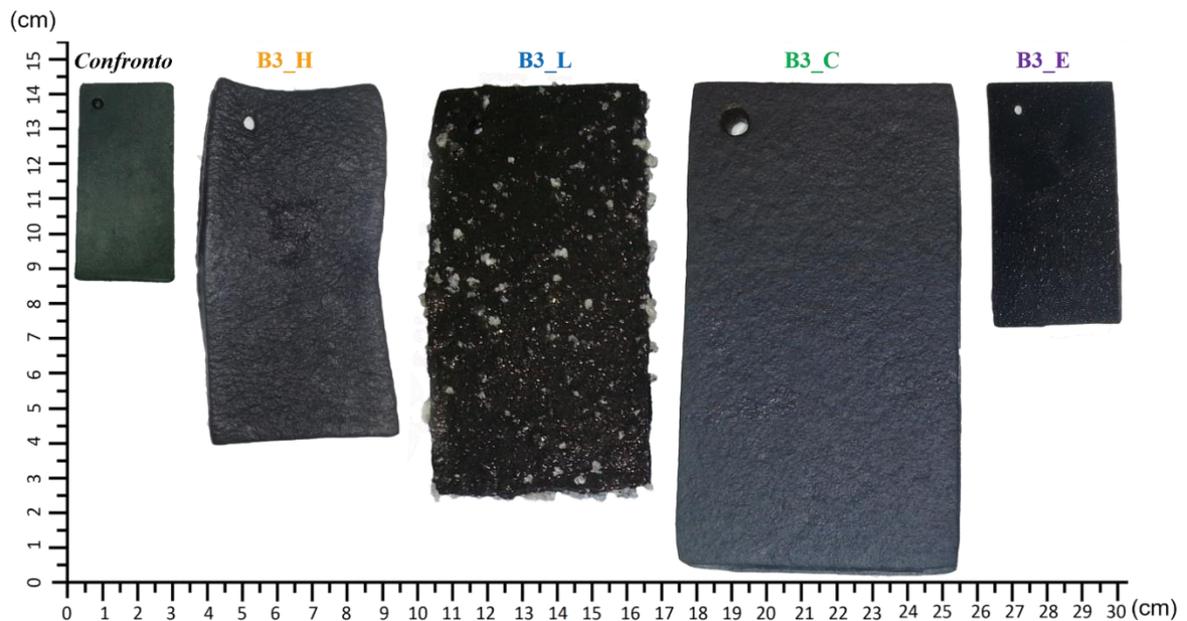


Figura 4.10 Confronto di rigonfiamento dopo 42 giorni di immersione in acqua dei provini delle mescole B3_H, B3_L, B3_C, B3_E. Il primo campione (confronto) è un provino non rigonfiato

4.3.4 Analisi morfologica SEM

I campioni delle 8 mescole formulate prima di essere rigonfiati in acqua (N.S Non-Swollen) sono stati analizzati mediante SEM e EDAX allo scopo di verificare l'efficacia del processo di mescolamento e la corretta dispersione e compatibilizzazione dei vari componenti della miscela, quali: elastomeri, bentonite e idrogel¹.

Sono stati investigati anche i provini dopo rigonfiamento per 42 giorni a temperatura ambiente in acqua e successivo essiccamento in stufa a 40°C fino a peso costante: S (swollen) allo scopo verificare i cambiamenti avvenuti nella struttura dopo il rigonfiamento e valutare il ritorno elastico dopo essiccamento.

Per questo sono state analizzate mediante SEM le sezioni dei provini opportunamente preparati sulle quali sono state effettuate anche delle microanalisi locali EDS per verificare o identificare la presenza di idrogel e di bentonite.

Campioni con idrogel H

Da una prima analisi delle immagini SEM dei campioni **B3_H_NS** e **B2_H_NS** (Figura 4.11 a; Figura 4.12 g) si può notare una buona dispersione delle particelle di idrogel e di bentonite, infatti, analizzando più punti della superficie, non si osservano aggregati di particelle o parti di matrice prive di esse. Questa prima considerazione conferma la corretta miscelazione degli ingredienti nel mescolatore.

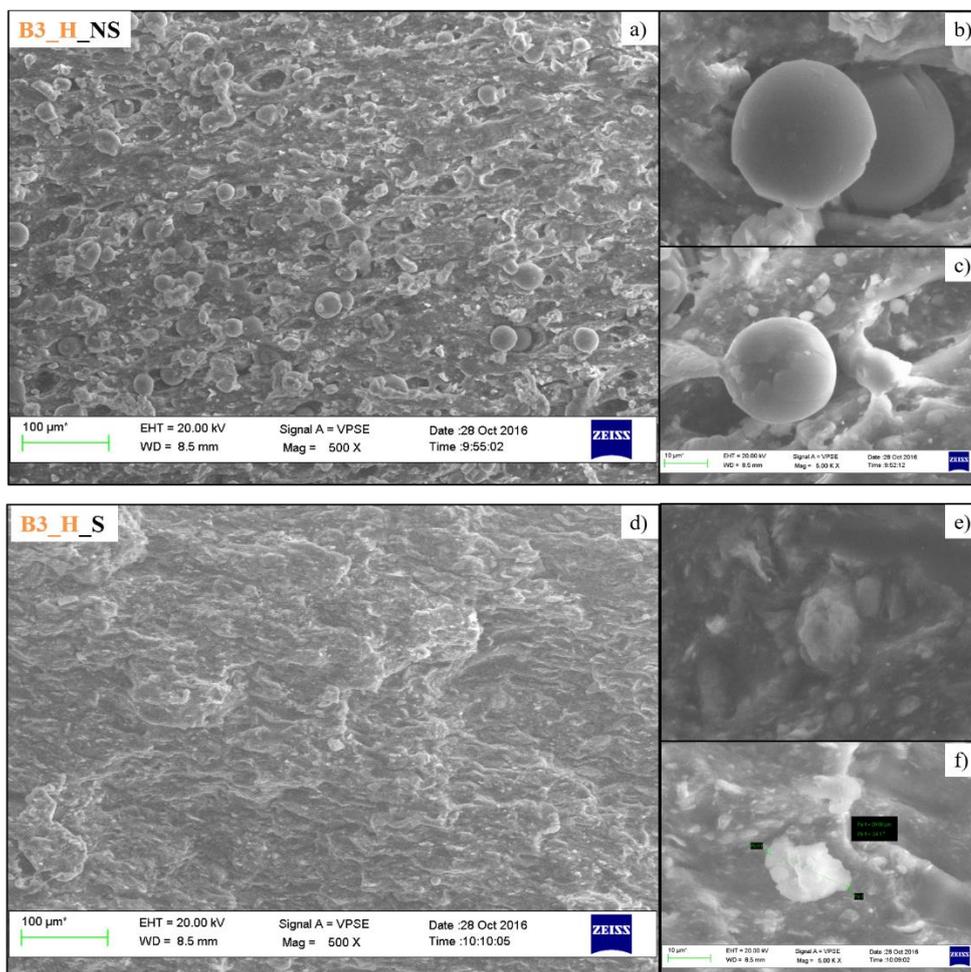


Figura 4.11 provino B3_H_NS, a) superficie di frattura; b), c) particelle di idrogel; provino B3_H_S, d) superficie di frattura; e), f) particelle di idrogel deformate

In Figura 4.11 b) e c), e Figura 4.12 h) e i), sono mostrate le tipiche inclusioni di forma sferica relative all'idrogel la cui composizione chimica è stata confermata mediante microanalisi EDS (Figura 4.13) confrontandola con quella effettuata sul solo idrogel (Figura 3.21).

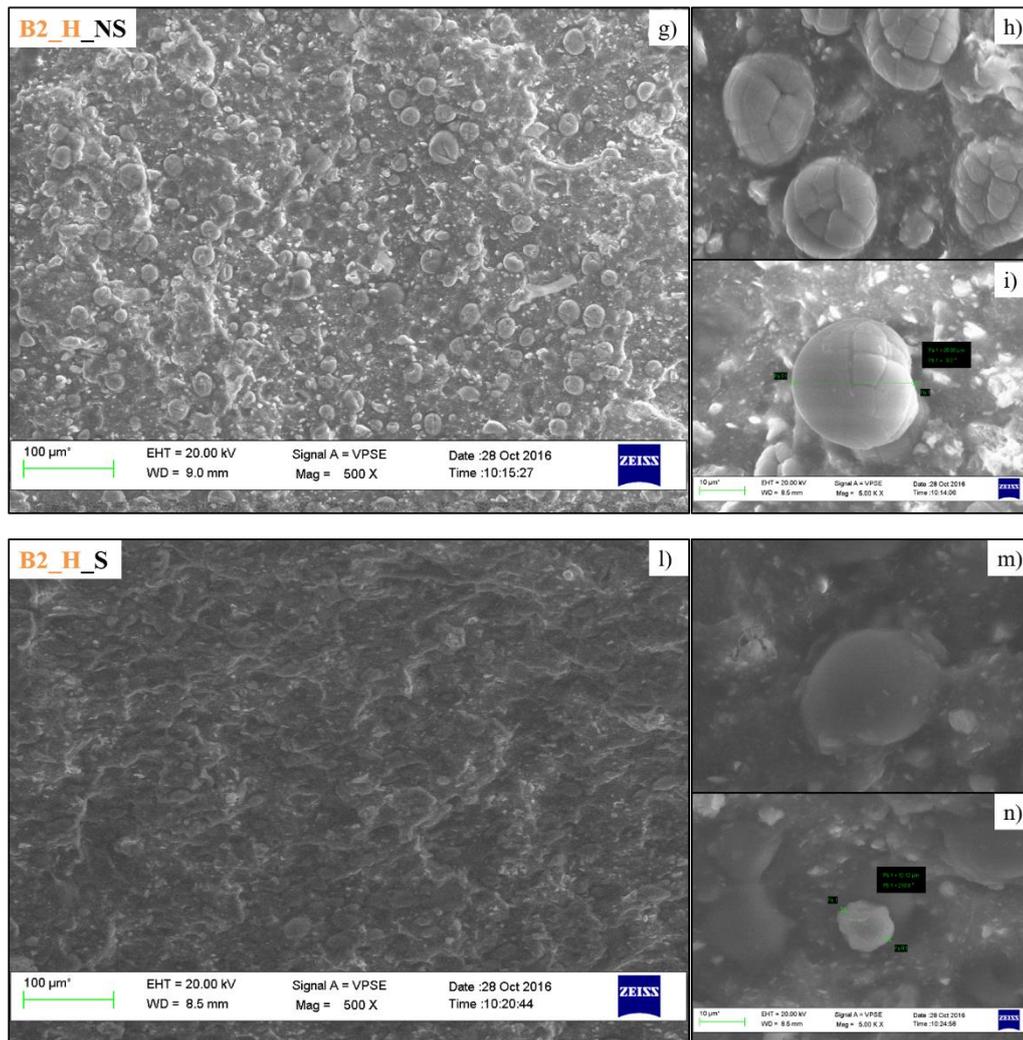


Figura 4.12 provino B2_H_NS, g) superficie di frattura; h), i) particelle di idrogel; provino B2_H_S, l) superficie di frattura; m), n) particelle di idrogel deformate. Si presume che i tagli sulle particelle siano stati causati dall'immersione dei provini in azoto liquido; probabilmente le particelle avevano un contenuto residuo di umidità e andando a basse temperature, si sono crepate superficialmente.

Esaminando più attentamente i bordi dell'idrogel si può osservare come sia presente una netta separazione tra la superficie della particella e la matrice, indice di una non efficace compatibilizzazione tra le due fasi; questo è dovuto al fatto che non è presente nella formulazione un componente che vada a legare la matrice elastomerica apolare con l'idrogel completamente polare. Questa scarsa compatibilizzazione è più netta nei campioni rigonfiati e poi essiccati **B3_H_S** (Figura 4.11, d) e **B2_H_S** (Figura 4.12, l), dove si nota la scomparsa di particelle di idrogel, soprattutto sulla parte superficiale del provino, a causa della loro fuoriuscita dal network polimerico perché non legate con alcuna interazione chimica o elettrostatica a questo. Le particelle rimaste inglobate nella matrice (Figura 4.11, e, f; Figura 4.12, m, n) risultano abbastanza deformate rispetto a

quelle del campione tal quale anche se, una volta essiccate, tornano approssimativamente al diametro originale.

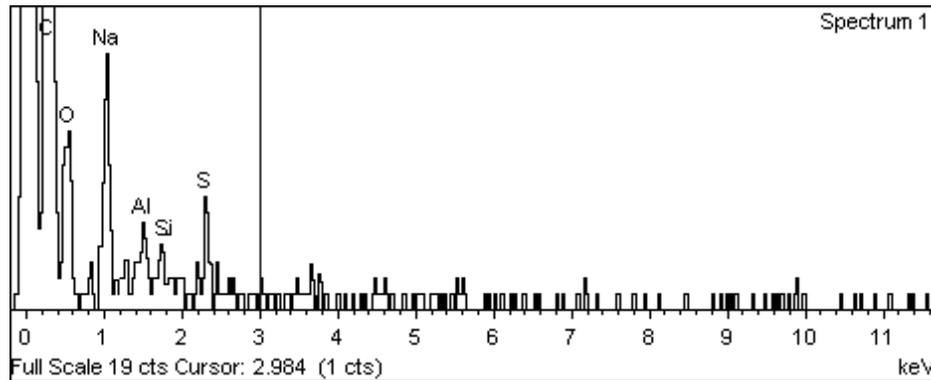


Figura 4.13 Analisi EDS delle particelle di idrogel dei campioni B3_H_NS e B2_H_NS. Dall'intensità dei picchi si può notare la maggiore presenza di carbonio (C) e sodio (Na) tipici dell'idrogel H rispetto al silicio (Si) e alluminio (Al) della bentonite.

Sulla superficie di frattura dei provini rigonfiati **B3_H_S** e **B2_H_S** non si sono riscontrati buchi o vuoti nella matrice e ciò conferma che le particelle di idrogel non si sono rigonfiate eccessivamente deformando la struttura, ma hanno consentito un corretto ritorno elastico delle catene polimeriche.

Confrontando le immagini dei provini delle due formulazioni non sono state riscontrate sostanziali differenze né nella struttura né nell'efficacia di miscelazione; l'unica variazione riscontrata riguarda la minor quantità di particelle di idrogel presenti sulla superficie del provino **B3_H_S**, dovuta ad un maggior rigonfiamento.

Campioni con idrogel L

Dalle prime immagini dei campioni **B3_L_NS** (Figura 4.14, a) e **B2_L_NS** (Figura 4.15, e) si possono notare numerosi vuoti causati da bolle d'aria inglobate nella miscela. Questo fenomeno può essere attribuito ad una non corretta miscelazione dovuta alla presenza di particelle di idrogel piuttosto grossolane, con distribuzione granulometrica molto superiore alla dimensione critica di $75\mu\text{m}^7$, che hanno impedito l'omogeneizzazione della miscela e una buona dispersione dei componenti, e di conseguenza ostacolando la fuoriuscita delle bolle d'aria.

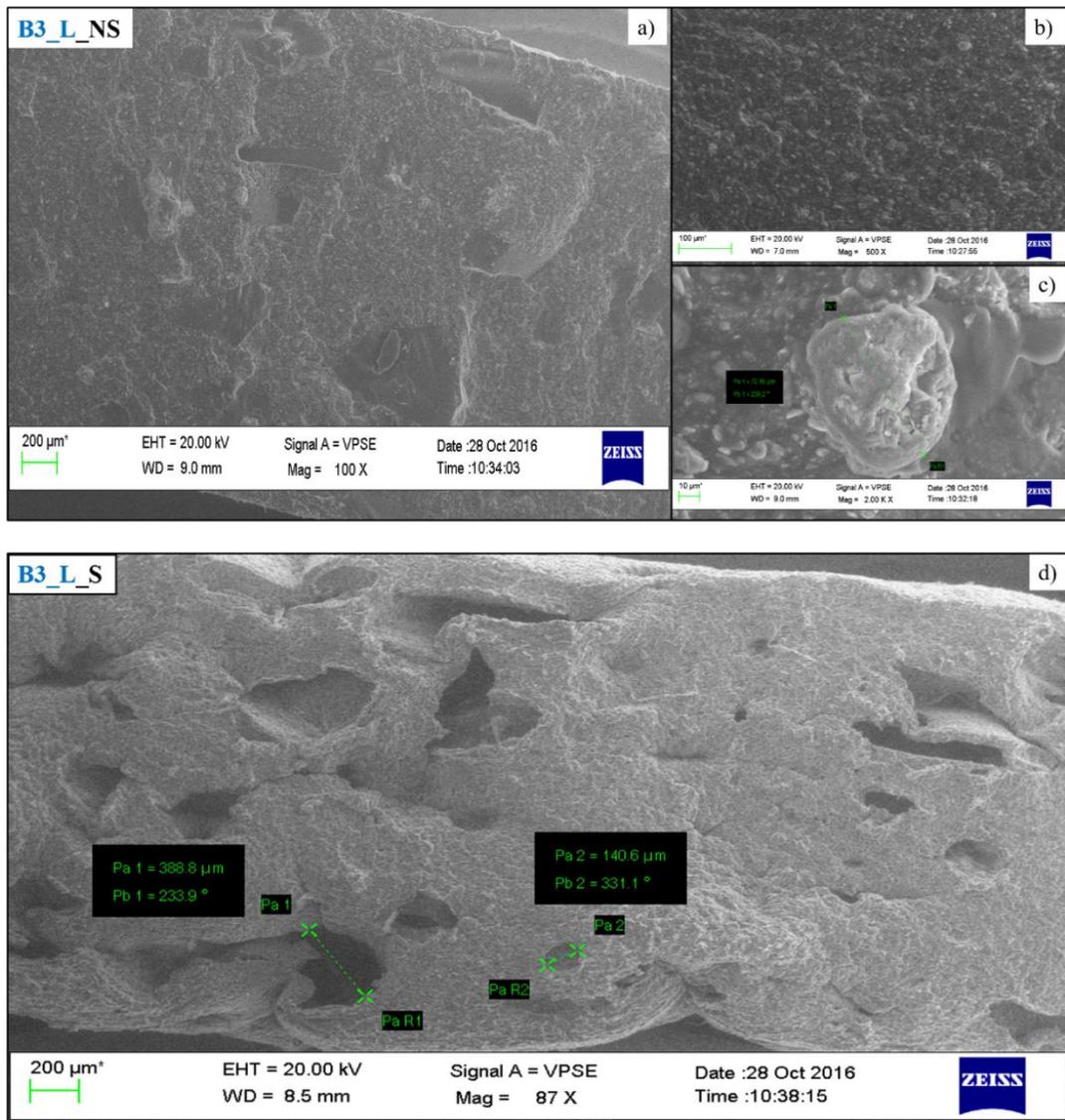


Figura 4.14 provino B3_L_NS, a) superficie di frattura con buchi lasciati da bolle d'aria inglobate nella mescola; b) superficie di frattura; c) particella di idrogel. provino B3_L_S, superficie di frattura con buchi lasciati da particelle di idrogel rigonfiate e fuoriuscite dalla matrice.

Nonostante i vuoti e l'eccessiva dimensione dell'idrogel, la Figura 4.14 b) mostra che la dispersione della bentonite è avvenuta in maniera abbastanza efficace, infatti, non sono stati riscontrati aggregati su tutta la superficie, anche se, come mostrato in Figura 4.15 f), attorno ad una particella di idrogel spaccata, si sono trovate parti di matrice completamente prive di bentonite; l'assenza di carica inorganica in quell'area è stata confermata dall'analisi locale EDS (Figura 4.16), dove lo spettro registrato presenta solo piccole quantità di silice e alluminio. Queste zone sono una ulteriore indicazione di una non corretta omogeneizzazione dei vari componenti.

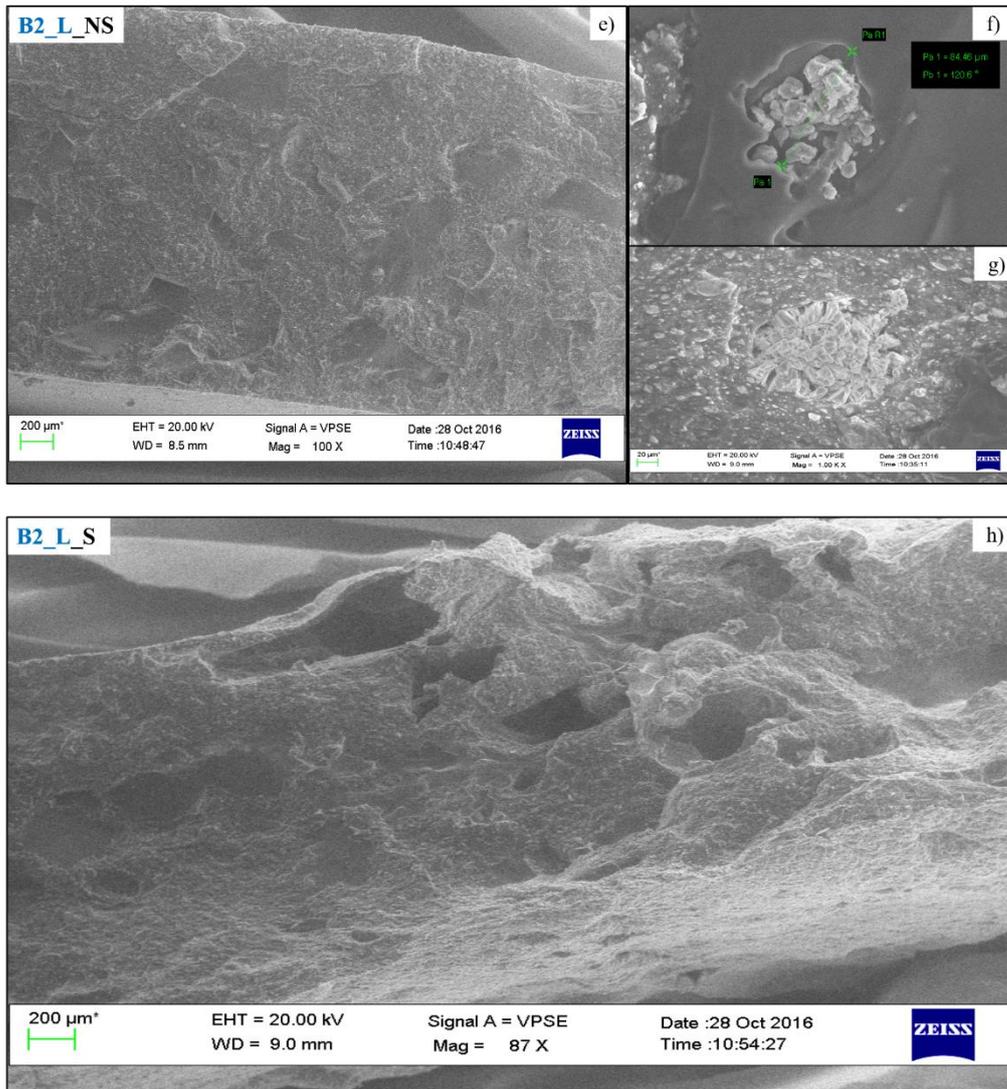


Figura 4.15 provino B2_L_NS, e) superficie di frattura con buchi lasciati da bolle d'aria inglobate nella mescola; f) particella di idrogel frantumata probabilmente dal trattamento termico in azoto. La parte scura e liscia attorno alla particella si presume che sia una porzione di matrice priva di bentonite; g) particella di idrogel frantumata. provino B2_L_S, h) superficie di frattura con buchi lasciati da particelle di idrogel rigonfiate e fuoriuscite dalla matrice.

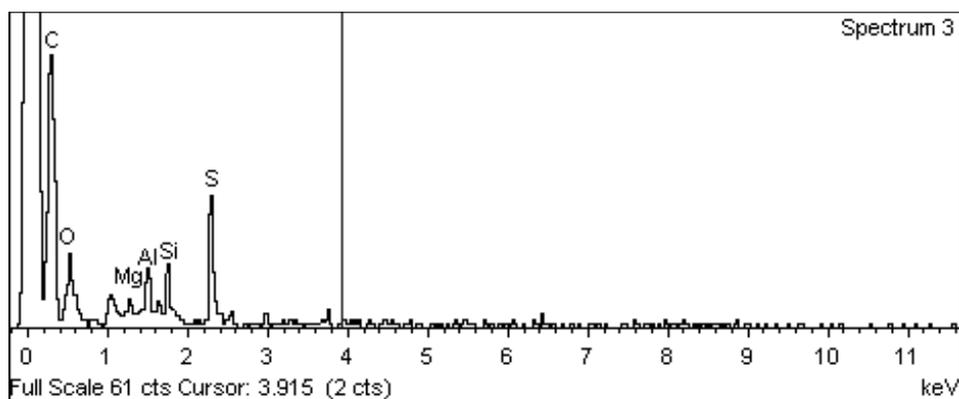


Figura 4.16 Analisi EDS della parte di matrice (parte scura attorno alla particella frantumata) nell'immagine 7-e. Dall'intensità dei picchi si può notare la maggiore presenza di carbonio (C) della matrice rispetto al silicio (Si) e alluminio (Al) della bentonite

Le particelle di idrogel L (Figura 4.14 c; Figura 4.15 f, g) sono state confermate mediante microanalisi EDS: spettro (Figura 4.17) confrontabile con quello registrato in Figura 3.27. Anche in questo caso, si può notare un netto distacco della superficie degli idrogel dalla matrice a conferma della insufficiente compatibilizzazione tra le due fasi.

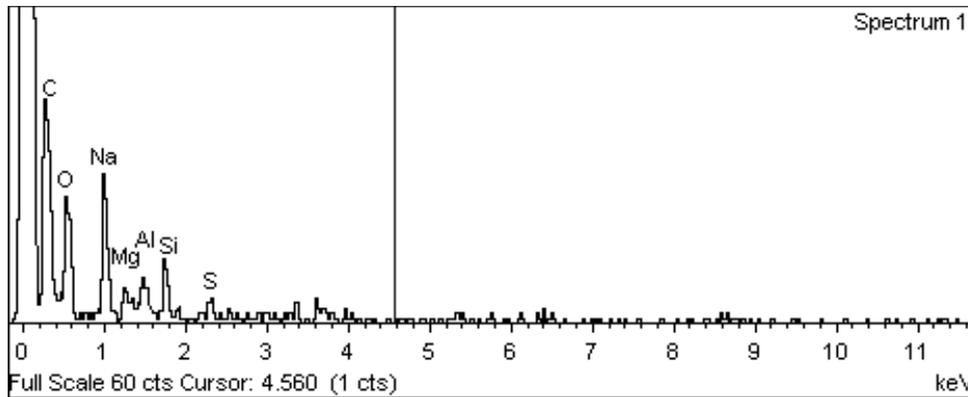


Figura 4.17 Analisi EDS delle particelle di idrogel dei campioni B3_L_NS e B2_L_NS. Dall'intensità dei picchi si può notare la maggiore presenza di carbonio (C) e sodio (Na) tipici dell'idrogel L rispetto al silicio (Si) e alluminio (Al) della bentonite.

I campioni rigonfiati **B3_L_S** (Figura 4.14, d) e **B2_L_S** (Figura 4.15, h), presentano sulla superficie di frattura numerosi fori di grosse dimensioni (fino 400 μm); questi sono dovuti all'elevata granulometria dell'idrogel che, rigonfiandosi, si è fatto spazio tra la matrice gommosa fuoriuscendo e andando a deformarla eccessivamente e in maniera irreversibile. Conseguentemente, durante l'essiccazione, il ritorno elastico della matrice non è stato sufficiente a colmare il vuoto lasciato dalle particelle.

Confrontando le immagini dei provini delle due formulazioni non sono state riscontrate sostanziali differenze se non che nei provini **B3_L** sono stati riscontrati maggiori vuoti sia nel campione **S** che nel campione **NS**.

I difetti sopra elencati precludono l'uso applicativo di questi idrogel.

Campioni con idrogel C

Le immagini SEM dei campioni **B3_C_NS** (Figura 4.18, a) e **B2_C_NS** (Figura 4.19, f) mostrano che la dispersione dei vari componenti è avvenuta in maniera efficace come nei campioni **H**, infatti è evidente una distribuzione pressoché omogenea delle particelle di bentonite e di idrogel su tutta la superficie.

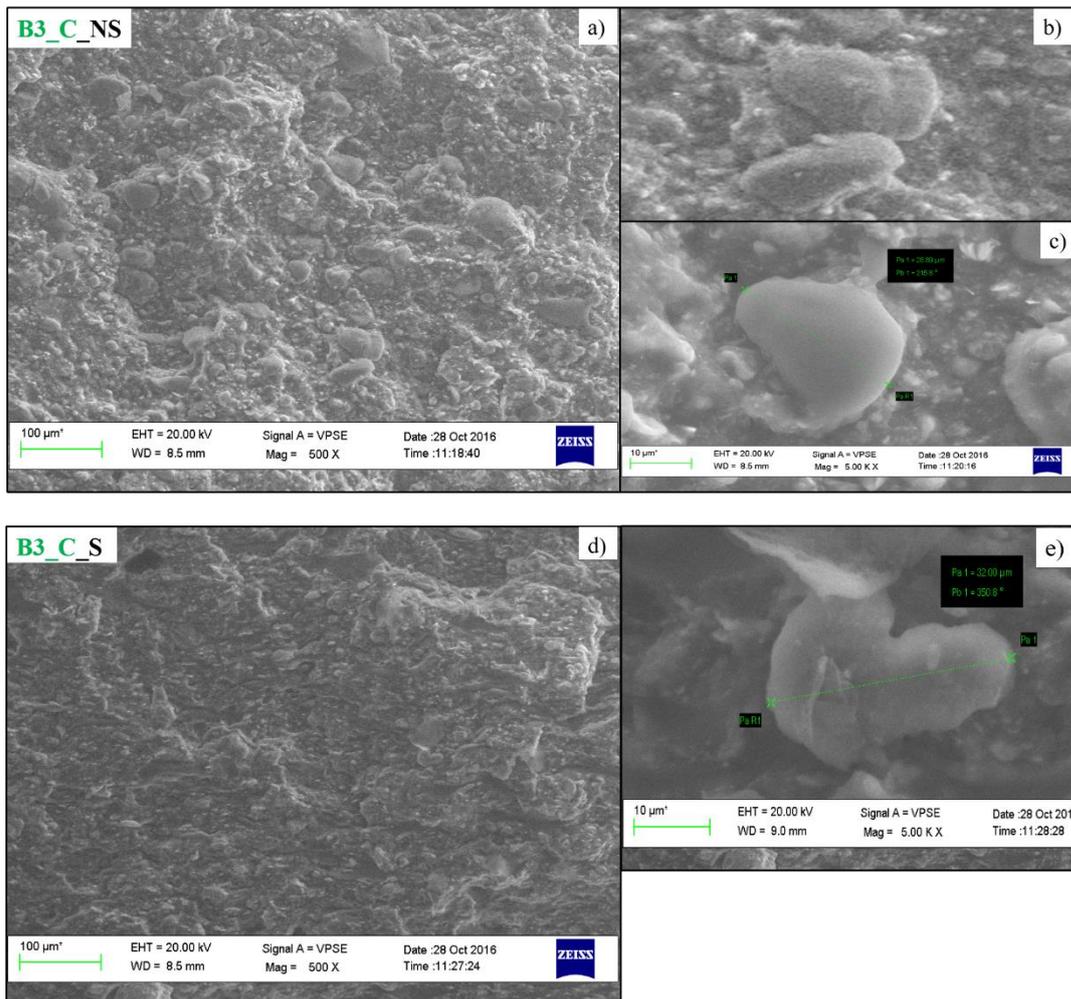


Figura 4.18 provino B3_C_NS, a) superficie di frattura; b), c) particelle di idrogel presumibilmente compatibilizzate con la matrice gommosa; provino B3_C_S, d) superficie di frattura; e) particella di idrogel deformata rimasta ancorata alla matrice

Le particelle di idrogel in Figura 4.18 b) e c) e Figura 4.19 g) e h) presentano il medesimo spettro EDS (Figura 4.20) di quello riportato in Figura 3.31 appartenente all'idrogel C.

Si presume che questa tipologia di idrogel sia più compatibile con la matrice elastomerica rispetto alle altre tipologie, infatti, come si può vedere in Figura 4.18 c) e Figura 4.19 g), le particelle di idrogel sembrano essere parzialmente ricoperte dalla matrice elastomerica, inoltre sono assenti spazi vuoti tra idrogel e matrice, sintomo di una buona compatibilità chimico-fisica. La natura di questa migliore interazione è ancora da indagare.

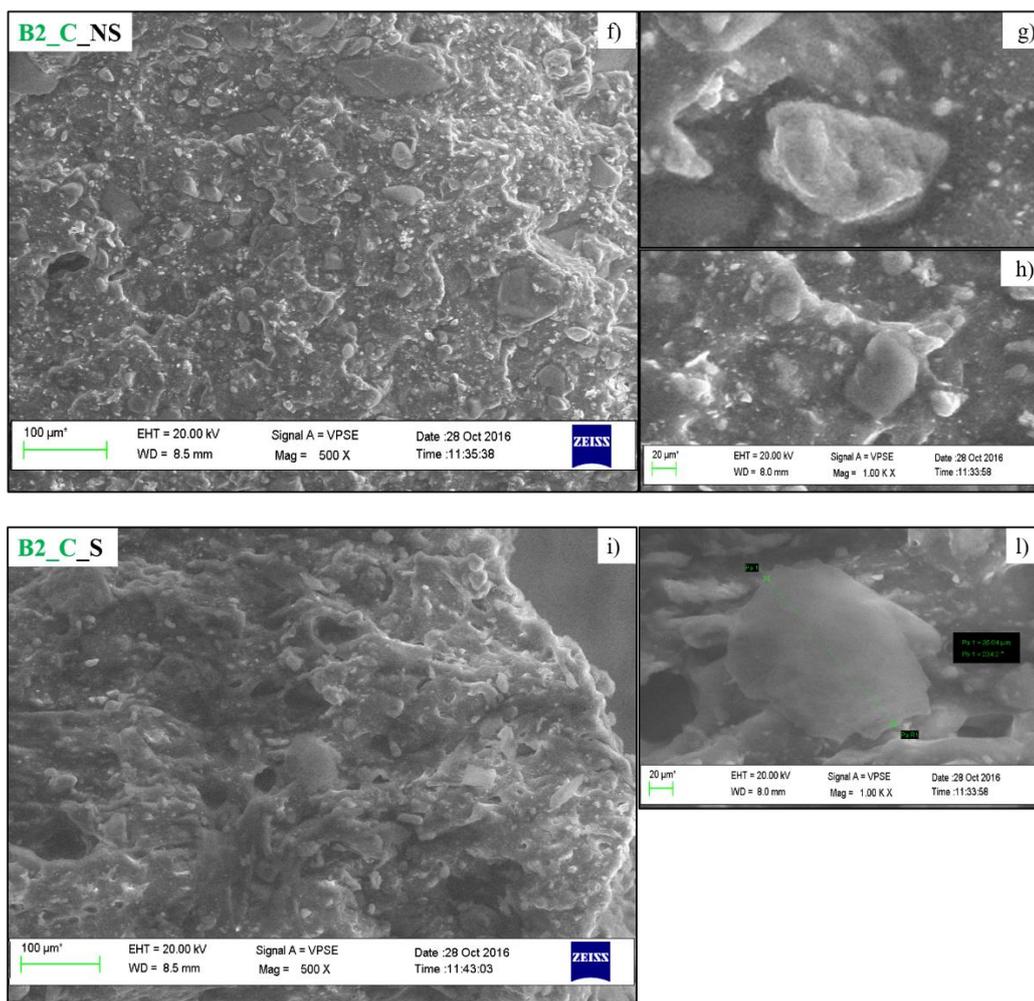


Figura 4.19 provino B2_C_NS, f) superficie di frattura; g), h) particelle di idrogel presumibilmente compatibilizzate con la matrice gommosa; provino B2_C_S, i) superficie di frattura; l) particella di idrogel deformata rimasta ancorata alla matrice

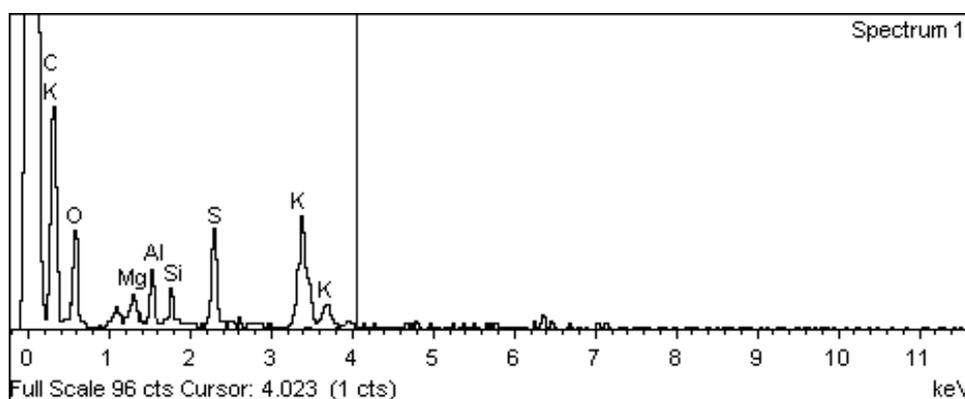


Figura 4.20 Analisi EDS delle particelle di idrogel dei campioni B3_C_NS e B2_C_NS. Dall'intensità dei picchi si può notare la maggiore presenza di carbonio (C) e potassio (K) tipici dell'idrogel C, rispetto al silicio (Si) e alluminio (Al) della bentonite.

Dalle micrografie sui campioni **B3_C_S** (Figura 4.18 d) e **B2_C_S** (Figura 4.19 i) non si notano fori significativi come nel caso dei campioni **L**; ciò significa che le particelle di idrogel non si sono rigonfiate tanto da deformare la matrice e che, durante l'essiccazione,

il ritorno elastico delle catene è riuscito a compensare efficacemente la perdita di volume del materiale assorbente. A differenza degli altri campioni **H** e **L**, si può notare che in questo caso le particelle di idrogel **C** sono rimaste ancorate maggiormente alla matrice dopo aver subito il processo di rigonfiamento e di essiccamento anche se hanno subito alcune deformazioni (Figura 4.18 e; Figura 4.19 l); questo conferma ulteriormente la miglior interazione tra le due fasi.

Non sono state riscontrate sostanziali differenze né nella struttura né nell'efficacia di miscelazione; l'unica variazione riscontrata riguarda la minor quantità di particelle di idrogel presenti sulla superficie del provino **B3_C_S**, dovuta ad un maggior rigonfiamento.

Campioni con idrogel E

L'analisi dei campioni **B3_E_NS** (Figura 4.21, a) e **B2_E_NS** (Figura 4.22, e) mostra una buona dispersione dei vari componenti, infatti sulla superficie non sono stati riscontrati aggregati di particelle o parti di matrice prive di esse. Questo conferma una efficace miscelazione avvenuta durante le fasi di mescolazione.

Le particelle in Figura 4.21 b) e Figura 4.22 f) sono state identificate mediante analisi EDS e grazie al confronto dello spettro EDS registrato in Figura 4.23 con quello in Figura 3.36, è stato possibile confermare la presenza dell'idrogel **E**. Analizzando con più attenzione la superficie delle particelle di idrogel, si nota una netta separazione con la matrice elastomerica, dovuto come nei casi precedenti ad una bassa o assente compatibilizzazione tra le due fasi.

Le particelle di idrogel **E**, essendosi rigonfiate meno rispetto alle altre particelle **H**, **L** e **C**, hanno subito una minor deformazione della superficie e dopo l'essiccazione sono ritornate ad una dimensione e forma simili a quelle iniziali come si nota dalla Figura 4.21 d) e dalla Figura 4.22 h).

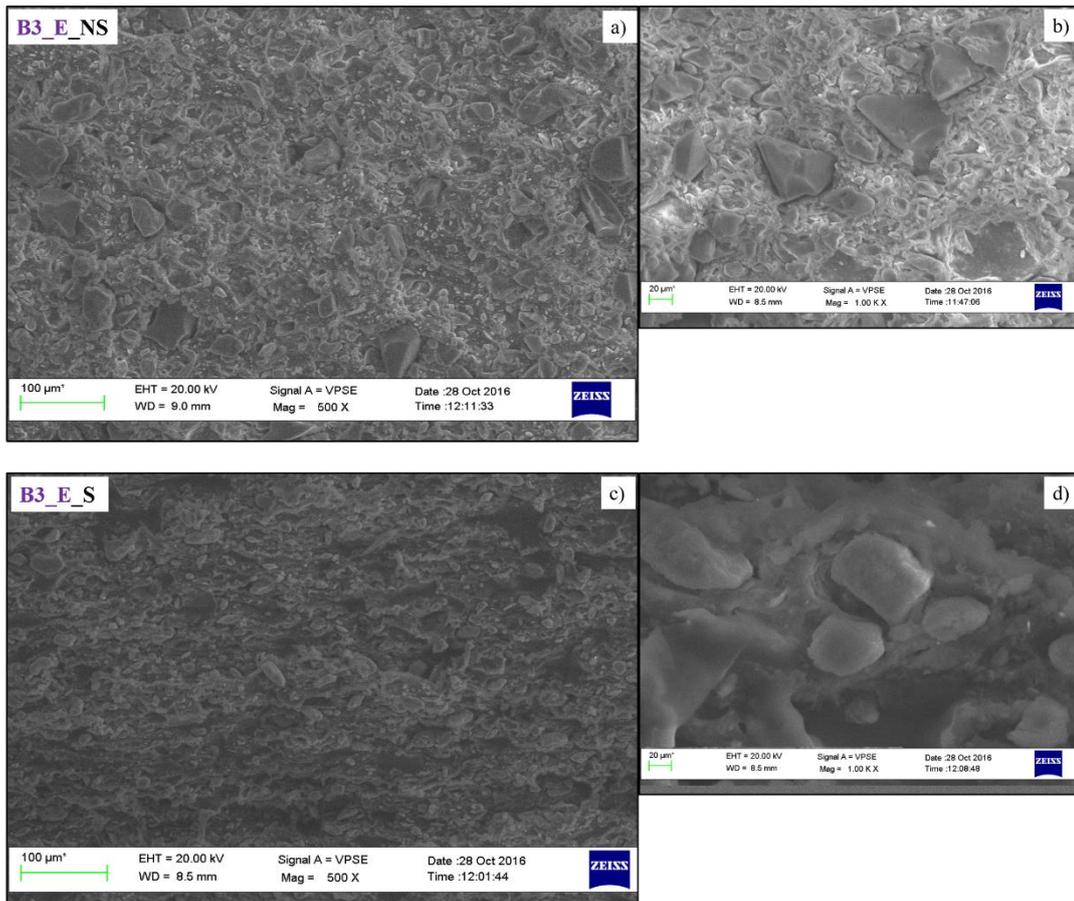


Figura 4.21 provino B3_E_NS, a) superficie di frattura; b) particelle di idrogel; provino B3_E_S, c) superficie di frattura; d) particelle di idrogel deformate rimaste ancorate alla matrice

Analizzando la superficie di frattura dei provini **B3_E_S** (Figura 4.21, c) e **B2_E_S** (Figura 4.22, g) si può notare che, per via del minor rigonfiamento delle particelle, si è verificata una minor fuoriuscita di idrogel dalla matrice e questo ha favorito un buon ritorno elastico della miscela, anche se, come si può vedere in Figura 4.22 h), alcune particelle ritirandosi maggiormente rispetto alle dimensioni iniziali hanno lasciato piccoli vuoti nella struttura. Nonostante questo, i provini con idrogel **E** sono quelli che mostrano un maggior ritorno elastico alle dimensioni iniziali.

Anche se l'idrogel E ha mostrato interessanti proprietà di assorbimento in ambiente fortemente ionico e ha mantenuto una buona integrità strutturale, per questo lavoro di tesi è stato deciso di non svolgere successivi studi di compatibilizzazione perché le sue mescole non hanno raggiunto livelli di rigonfiamento paragonabili con quelli degli altri idrogel.

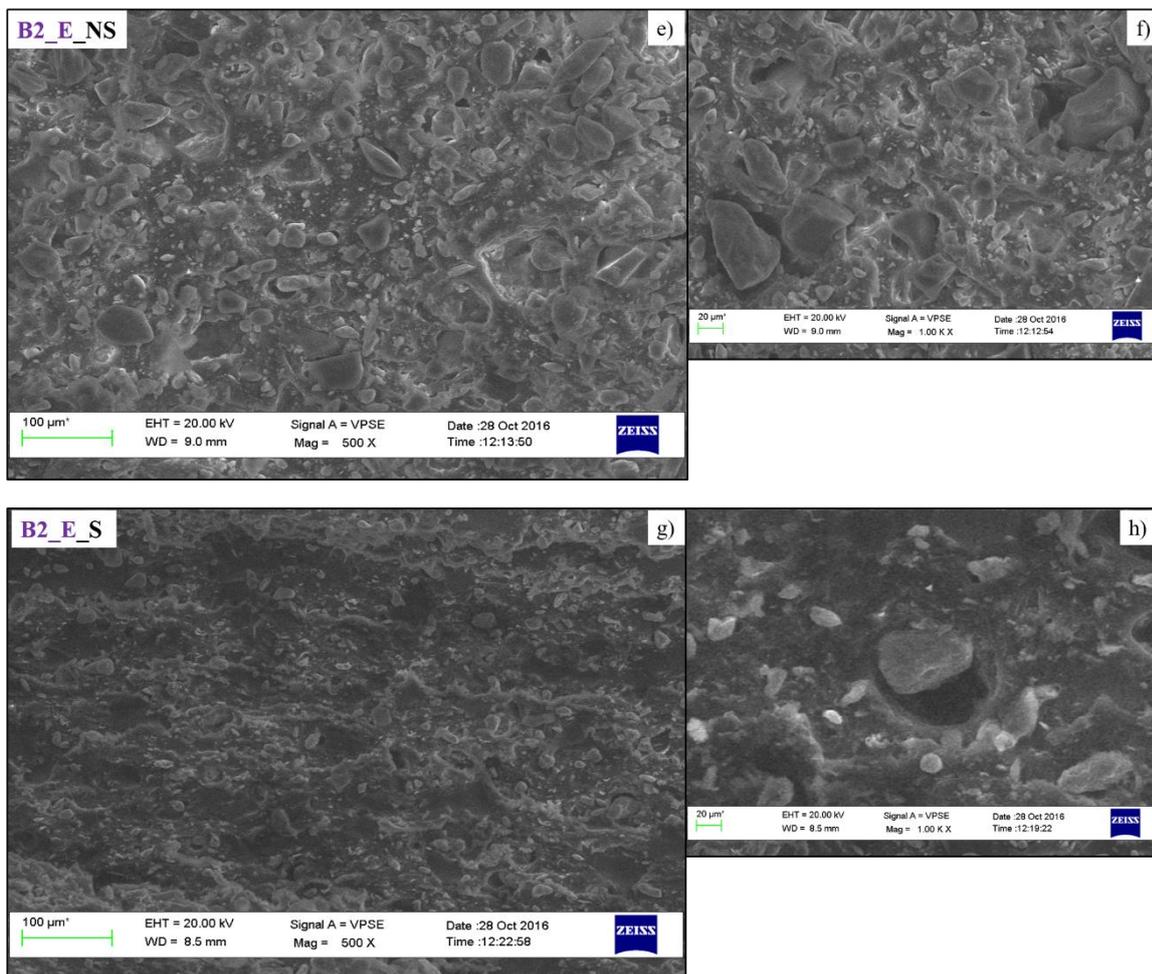


Figura 4.22 provino B2_E_NS, e) superficie di frattura; f) particelle di idrogel; provino B2_E_S, g) superficie di frattura; h) particella di idrogel deformata, ritirandosi ha lasciato un vuoto nella matrice.

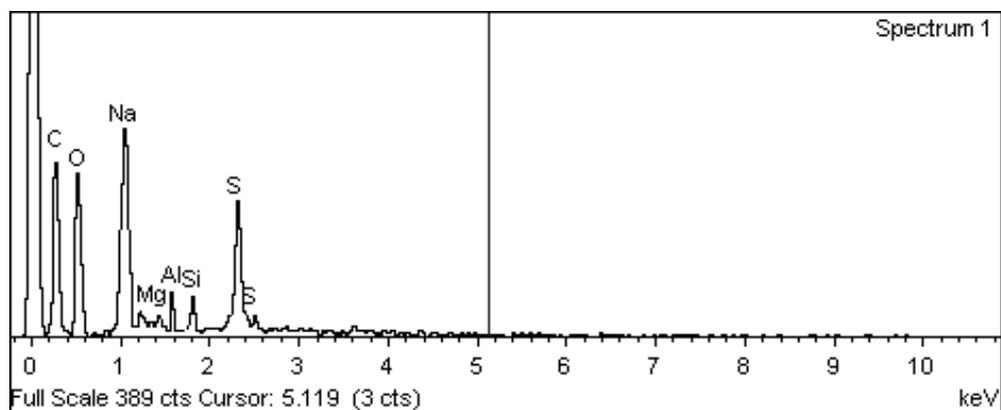


Figura 4.23 Analisi EDS delle particelle di idrogel dei campioni B3_E_NS e B2_E_NS. Dall'intensità dei picchi si può notare la maggiore presenza di carbonio (C) e sodio (Na) tipici dell'idrogel E, rispetto al silicio (Si) e alluminio (Al) della bentonite. Si nota una maggior presenza di zolfo (S) rispetto agli altri spettri, a conferma della presenza di idrogel E.

A seguito di una complessiva valutazione delle proprietà meccaniche, capacità di assorbimento e analisi morfologiche, lo studio è proseguito utilizzando le formulazioni che hanno mostrato un maggior interesse applicativo:

- B2_H, per il suo buon rigonfiamento e per la struttura molto regolare delle particelle di idrogel;
- B2_C, per la maggior capacità di assorbimento e per l'apparente compatibilizzazione tra matrice e idrogel non presente nelle altre formulazioni.

L'interesse successivo dello studio sarà finalizzato alla ricerca di strategie che possano migliorare la compatibilizzazione tra carica organica e matrice elastomerica andando a creare legami chimici e/o interazioni elettrostatiche, in modo da impedire la perdita di particelle di idrogel dalla superficie e migliorare le proprietà meccaniche delle mescole.

4.4 Compatibilizzazione tra matrice elastomerica e filler

Avendo notato dalle immagini SEM una buona dispersione e compatibilizzazione delle particelle di bentonite nella gomma, l'attenzione è stata concentrata sull'idrogel. Per questo nella formulazione è stato introdotto un silano bifunzionale con un gruppo reattivo nei confronti degli acrilati dell'idrogel e gruppi reattivi ai silicati della bentonite, in modo da ancorarlo anche a quest'ultima. È stata inoltre introdotta una cera composta da una miscela di acidi grassi esterificati, in modo da creare una interazione elettrostatica tra l'idrogel completamente polare e la matrice apolare; la parte esterificata andrà a interagire con gli acrilati dell'idrogel, mentre la parte alifatica interagirà con la matrice elastomerica.

4.4.1 Terza formulazione

Nella terza formulazione (Tabella 4.14) sono state realizzate 3 nuove mescole aggiungendo 1, 2, 3phr di silano e 3phr di cera alle mescole **B2H** e **B2C**, lasciando invariati i restanti componenti. Le 6 nuove formulazioni sono state suddivise in **B2H_A**, **B2H_B** e **B2H_C**, per le mescole contenenti l'idrogel H, e **B2C_A**, **B2C_B** e **B2C_C**, per le mescole contenenti l'idrogel C al variare del contenuto di silano, mantenendo costante i 100 phr di Bentonite N.

Tabella 4.14 – Formulazioni delle mescole B2H e B2C con differenti parti di silano

Componenti	B2H_A	B2H_B	B2H_C	B2C_A	B2C_B	B2C_C
	Phr	Phr	Phr	Phr	Phr	Phr
Gomma naturale SMR CV60	50	50	50	50	50	50
SBR 1500	50	50	50	50	50	50
Attivanti (ZnO, Ac. Stearico)	6	6	6	6	6	6
CaO	7	7	7	7	7	7
Carbon black N550	3	3	3	3	3	3
Olio paraffinico	25	25	25	25	25	25
Bentonite N	100	100	100	100	100	100
Idrogel H	75	75	75	-	-	-
Idrogel C	-	-	-	75	75	75
Silano	1	2	3	1	2	3
Cera	3	3	3	3	3	3
Zolfo	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acceleranti (MBTS, ZDEC, TMTD)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

4.4.2 Caratterizzazione reologica e meccanica

Analizzando i risultati reologici e di viscosità presenti in Tabella 4.14, è stata riscontrata una diminuzione di coppia minima (ML) e di viscosità rispetto alle mescole B2_H e B2_C riportate in Tabella 4.11. Questo comportamento è probabilmente dovuto all'aggiunta della cera che ha favorito un migliore scorrimento tra le catene polimeriche fungendo da plastificante similmente all'olio paraffinico. All'aumentare del contenuto di silani si osserva un leggero incremento di t_{s2} e di t_{90} .

Tabella 4.15 – Caratterizzazione reologica delle mescole B2H e B2C con differenti parti di silano

	ML	MH	t_{s2}	t_{90}	Viscosità Mooney
	(lb-in)	(lb-in)	(min)	(min)	(MU)
B2H_A	1,25	12,22	00:21	01:13	66,5
B2H_B	1,15	11,66	00:21	01:19	65,1
B2H_C	1,15	11,19	00:23	01:35	64,9
B2C_A	1,33	11,55	00:24	01:33	67,9
B2C_B	1,31	11,33	00:24	01:47	66,4
B2C_C	1,32	11,04	00:26	02:02	63,6

Dai dati sperimentali riportati in Tabella 4.16 è stato osservato che l'aumento della quantità di silano incrementa il carico di rottura, il picco di lacerazione e la durezza, e di conseguenza porta a una diminuzione dell'allungamento percentuale.

Confrontando i migliori risultati ottenuti dall'aggiunta di silano e delle cere con quelli delle precedenti mescole B2_H e B2_C senza questi compatibilizzanti (Tabella 4.12), è possibile affermare che sia stata realmente ottenuta una migliore interazione tra i vari componenti.

Si può inoltre notare che le formulazioni B2H presentano migliori proprietà meccaniche rispetto alle B2C. questo potrebbe essere dovuto ad una più efficace compatibilizzazione dell'idrogel; questa ipotesi verrà successivamente confermata dalle indagini SEM.

Tabella 4.16 – Caratterizzazione meccanica delle mescole B2H e B2C con differenti parti di silano

	<i>Carico di rottura (MPa)</i>	<i>Modulo 100% (MPa)</i>	<i>Allungamento (%)</i>	<i>Lacerazione (N/mm)</i>	<i>Durezza (Shore A)</i>	<i>Densità (Kg/L)</i>
B2H_A	3,34	1,42	496,7	16,76	55,6	1,348
B2H_B	3,61	1,51	473,7	18,24	56,0	1,348
B2H_C	3,96	1,74	464,4	19,17	56,5	1,350
B2C_A	3,29	1,42	479,7	16,06	59,4	1,332
B2C_B	3,51	1,47	471,7	16,91	59,5	1,334
B2C_C	3,74	1,61	442,8	17,85	60,0	1,336

4.4.3 Prove di rigonfiamento

Le curve di assorbimento delle 6 nuove mescole in acqua a temperatura ambiente sono riportate in Figura 4.24. Si è scelto di svolgere solamente le prove in acqua dal momento che in questa fase l'attenzione è focalizzata unicamente sulla compatibilizzazione dei componenti e sull'aumento delle proprietà meccaniche. Le curve evidenziano la maggior capacità di assorbimento delle mescole contenenti l'idrogel C rispetto l'idrogel H, confermando gli andamenti ottenuti nelle precedenti prove.

L'aggiunta degli additivi compatibilizzanti ha provocato un minore assorbimento d'acqua rispetto alle mescole B2H e B2C, di Figura 4.7 perché la maggiore compatibilizzazione, interazione tra idrogel e la matrice, ne limita il rigonfiamento. Infatti, aumentando le parti di silano da 1phr a 3phr, si registra una diminuzione dell'assorbimento percentuale, con una maggiore differenza tra le mescole con 1 e 2phr.

Le 6 mescole presentano un andamento pressoché simile.

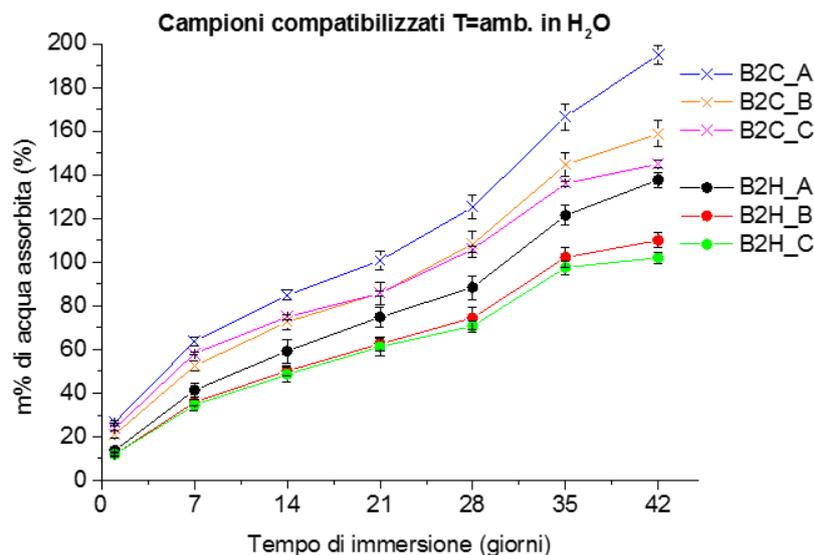


Figura 4.24 Prove di rigonfiamento in H₂O T=ambiente delle mescole B2H e B2C con differenti parti di silano: _A 1phr; _B 2phr; _C 3phr.

In Tabella 4.17, per ogni mescola sono stati riportati i valori sperimentali di massimo assorbimento percentuale (Max SR_m%) e di perdita percentuale di materiale (Lm%). Per evidenziare al meglio la perdita percentuale di materiale, il dato viene riportato col segno negativo.

Tabella 4.17 – tabella riassuntiva delle massime percentuali di acqua assorbita e perdita percentuale di materia delle formulazioni con differenti parti di silano.

H ₂ O T=amb.		
	Max SR _m %	Lm%
B2H_A	137,6	-6,3
B2H_B	110,1	-5,4
B2H_C	102,4	-5,1
B2C_A	195,8	-8,1
B2C_B	158,8	-6,7
B2C_C	145,2	-6,4

Per entrambe le tipologie di mescola, Tabella 4.17, si riscontra una diminuzione dell'assorbimento massimo e u della perdita di materiale aumentando le parti di silano; questo dimostra che l'additivo è riuscito a legare più efficacemente bentonite e idrogel, impedendone la fuoriuscita durante il rigonfiamento. Si osserva che nelle formulazioni B2H si verifica una minore perdita di materiale rispetto alle B2C grazie ad una maggiore interazione tra silano, cera e particelle di idrogel H; questo verrà successivamente indagato mediante analisi al SEM.

Confrontando i risultati ottenuti con quelli in Tabella 4.13 si può notare come l'aggiunta dei due additivi compatibilizzanti abbia ridotto di 6-7 punti percentuali la perdita di materiale, a ulteriore conferma di una migliore interazione avvenuta tra i vari componenti della mescola.

In Figura 4.25 e Figura 4.26 vengono mostrati i provini delle formulazioni B2H e B2C in funzione della quantità crescente di silano, dopo rigonfiamento in acqua per 42 giorni. Ad ulteriore conferma della corretta compatibilizzazione tra i vari componenti, in Figura 4.25 si può notare come l'aggiunta di silano abbia limitato la quantità d'acqua assorbita, ma abbia migliorato notevolmente la stabilità strutturale riducendo al minimo la deformazione dei provini e la formazione della patina gelatinosa di bentonite e idrogel, che si veniva a formare sulla superficie.

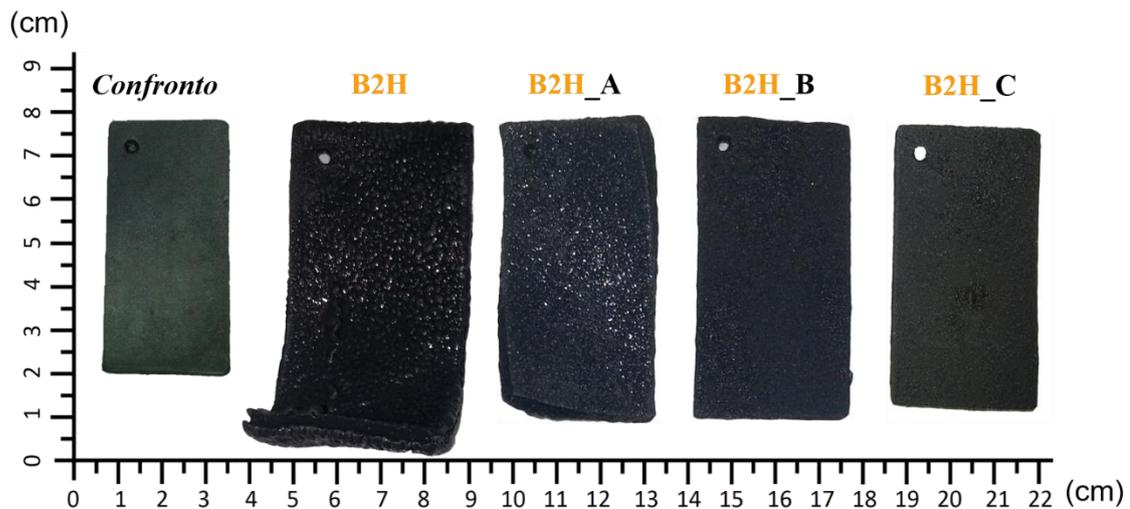


Figura 4.25 Confronto di rigonfiamento dopo 42 giorni di immersione in acqua dei provini delle mescole B2H, B2H_A, B2H_B, B2H_C. Il primo campione (confronto) è un provino non rigonfiato

Nel caso dei campioni B2C, Figura 4.26, l'incremento delle parti di silano ha solamente diminuito la deformazione iniziale dei provini, ma non ha ridotto la formazione della patina gelatinosa superficiale; inoltre, i provini **B2C_A**, **B** e **C**, presentano una "rugosità" dovuta alla fuoriuscita delle particelle di idrogel e bentonite, non presente nei provini **B2H_B** e **B2H_C**. Sul provino **B2C** non si nota la presenza della patina gelatinosa perché l'eccessivo rigonfiamento ha fatto fuoriuscire completamente la maggior parte di carica assorbente dalla superficie. In seguito a queste considerazioni si è potuto affermare che gli additivi aggiunti non hanno interagito con i componenti così efficacemente come con l'idrogel H.

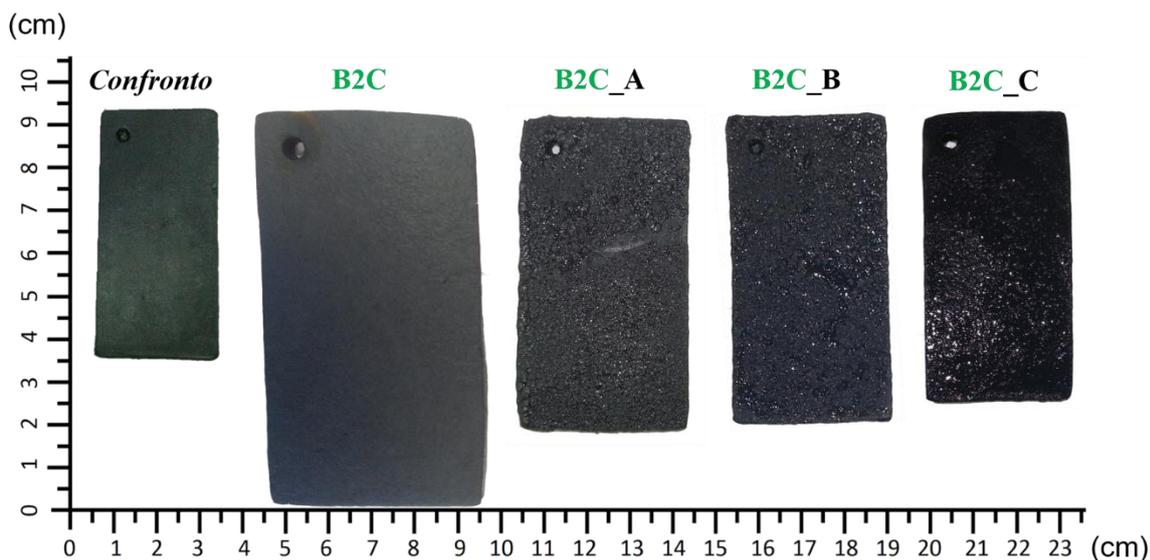


Figura 4.26 Confronto di rigonfiamento dopo 42 giorni di immersione in acqua dei provini delle mescole B2C, B2C_A, B2C_B, B2C_C. Il primo campione (confronto) è un provino non rigonfiato

Prove di rigonfiamento cicliche

Sono state effettuate alcune prove di rigonfiamento ciclico in acqua a temperatura ambiente sui campioni delle mescole B2H e B2C in modo da valutare la variazione del potere assorbente e la perdita di materiale in seguito a trattamenti di immersione ed essiccamento ripetuti. Le prove sono state eseguite secondo la metodologia riportata nel capitolo 3.5.1 (i provini sono stati immersi in acqua per 7 giorni ed essiccati in stufa per 7 giorni tre volte successive).

In Figura 4.27 vengono confrontati gli andamenti della mescola B2H con quelli delle mescole compatibilizzate B2H_A, B e C. Per evidenziare al meglio la diminuzione del massimo contenuto d'acqua assorbita durante i cicli, sono state tracciate delle rette interpolanti i tre punti di massimo rigonfiamento riportandone la pendenza (m) che è direttamente legata alla quantità di materiale disperso in acqua.

La mescola non compatibilizzata B2H mostra un maggior rigonfiamento durante i tre cicli rispetto alle altre mescole, ma perde maggiormente materiale. Le mescole compatibilizzate mostrano lo stesso comportamento generale presentato in Figura 4.24, con un maggior rigonfiamento della mescola B2H_A rispetto alle altre due. Le pendenze delle curve risultano minori rispetto alla mescola B2H, confermando che gli additivi compatibilizzanti contribuiscono a mantenere una efficienza di assorbimento abbastanza costante.

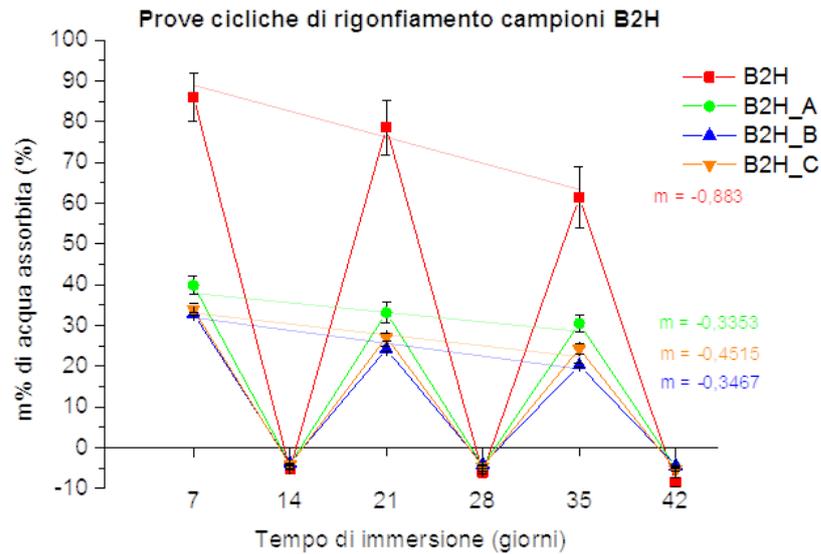


Figura 4.27 prove di rigonfiamento cicliche in H_2O $T=ambiente$ per 7 giorni e stufa a $T=40^{\circ}C$ per 7giorni dei campioni delle mescole B2H e B2H_A, B, C.

In Figura 4.28 sono confrontati gli andamenti della mescola B2C con quelli delle mescole compatibilizzate B2C_A, B e C. I risultati sono simili a quelli delle mescole della serie B2H.

Le pendenze mostrate dai campioni additivati risultano inferiori rispetto alla mescola B2C, confermando che l'aggiunta dei compatibilizzanti ha favorito il mantenimento delle proprietà assorbenti, anche se sono risultate maggiori rispetto a quelle delle formulazioni B2H_A, B, C, dimostrando nuovamente la maggior interazione degli additivi con le particelle di idrogel H rispetto al C.

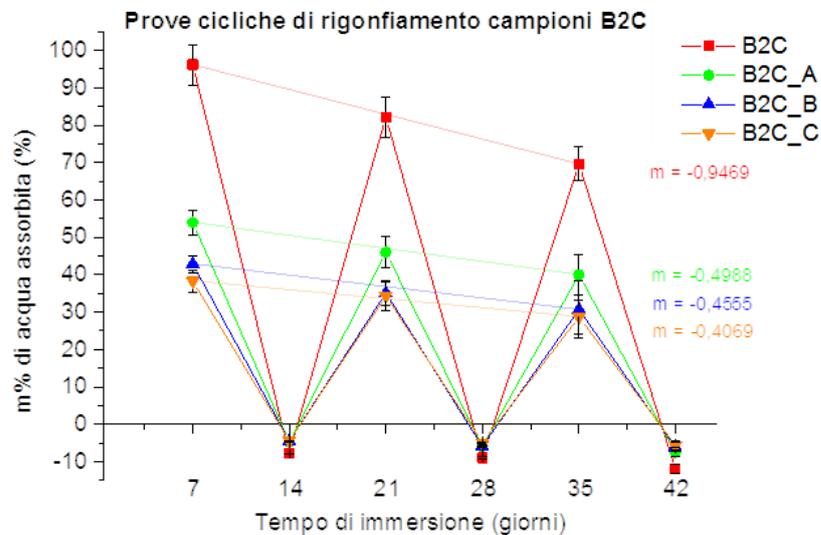


Figura 4.28 prove di rigonfiamento cicliche in H_2O $T=ambiente$ per 7 giorni e stufa a $T=40^{\circ}C$ per 7giorni dei campioni delle mescole B2C e B2C_A, B, C.

4.4.4 Analisi morfologica SEM

I campioni delle 6 mescole formulate B2H_A, B, C e B2C_A, B, C, prima di essere rigonfiati in acqua (**N.S** Non-Swollen) sono stati analizzati mediante SEM e EDAX al fine di verificare l'efficacia di compatibilizzazione delle particelle di idrogel e bentonite derivata dall'aggiunta di silano e cera. Sono stati investigati anche i provini delle mescole B2H_A, B e C dopo rigonfiamento per 42 giorni in acqua e successivo essiccamento in stufa a 40°C fino a peso costante: **S** (swollen), allo scopo verificare i cambiamenti avvenuti nella struttura dopo il rigonfiamento. Per questo sono state analizzate mediante SEM le sezioni dei provini opportunamente preparati sulle quali sono state effettuate anche delle microanalisi locali EDS per identificare la presenza di idrogel e di bentonite. Non è stato possibile esaminare i campioni essiccati delle mescole B2C_A, B e C, perché i provini erano ancora in fase di rigonfiamento; sarà perciò interesse successivo a questo lavoro di tesi andare ad analizzare i campioni rigonfiati.

Campioni B2H

L'attenzione è stata focalizzata unicamente sulle particelle di idrogel H, in modo da verificare l'efficacia di compatibilizzazione di queste ultime con la carica inorganica e con la matrice. Dalle immagini in Figura 4.29, dei campioni non rigonfiati (NS), passando dalla formulazione B2H_A alla B2H_C, si può notare che i bordi delle particelle diventano sempre meno delineati, creando un continuo tra matrice e idrogel suggerendo una migliore interazione tra le fasi aumentando le parti di silano.

In generale si può affermare che l'aggiunta dei due additivi ha favorito notevolmente la compatibilizzazione delle particelle rispetto alla mescola B2_H in Figura 4.12.

Osservando più attentamente i bordi delle particelle nei campioni NS, si può notare una maggior presenza di bentonite (particelle chiare identificate mediante EDS Figura 4.30) attorno alla superficie dell'idrogel, correlata ad un aumento delle parti di silano; questo conferma ulteriormente l'interazione avvenuta tra i due materiali. Anche l'analisi delle immagini registrate sui campioni S confermano questa evidenza. Inoltre, confrontando tra loro i tre campioni S si osserva che nella mescola B2H_A le particelle risultano leggermente deformate e con la superficie non completamente ancorata alla matrice; mentre nelle mescole B2H_B e B2H_C si registra una minore deformazione, quasi nulla nel campione C, una migliore interazione tra le fasi, e una maggior presenza di bentonite attorno alla superficie.

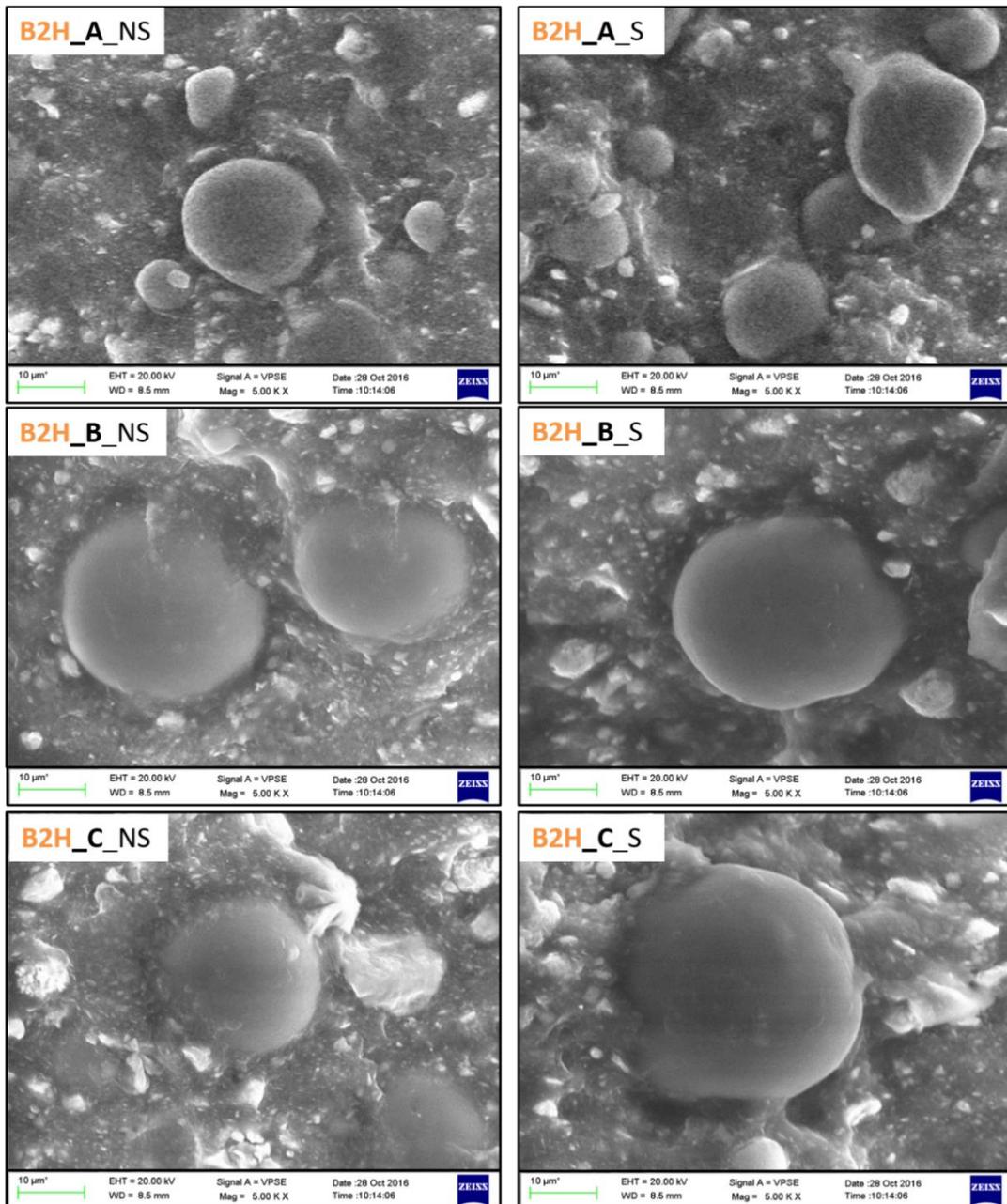


Figura 4.29 immagini SEM delle particelle di idrogel dei campioni B2H_A, B, C non rigonfiati (NS) e dei campioni essiccati dopo rigonfiamento (S)

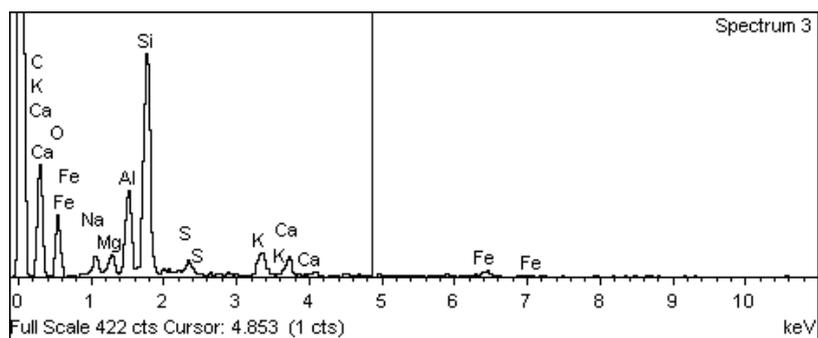


Figura 4.30 Analisi EDS delle particelle attorno alla superficie dell'idrogel. Dall'intensità dei picchi si può notare la maggiore presenza di silicio (Si) e alluminio (Al) tipici della bentonite.

Campioni B2C

Dalle immagini dei campioni non rigonfiati NS (Figura 4.31) si nota una maggior separazione tra le fasi e quindi una minore compatibilizzazione dell'idrogel C (identificato mediante EDS Figura 4.32) con la matrice elastomerica rispetto alla tipologia H; la superficie delle particelle risulta maggiormente definita e meno ricoperta dalla matrice. Tuttavia, si può ugualmente osservare un incremento di compatibilizzazione passando dalla formulazione A alla B e C (migliore interazione tra le fasi e maggior presenza di bentonite attorno alla superficie dell'idrogel).

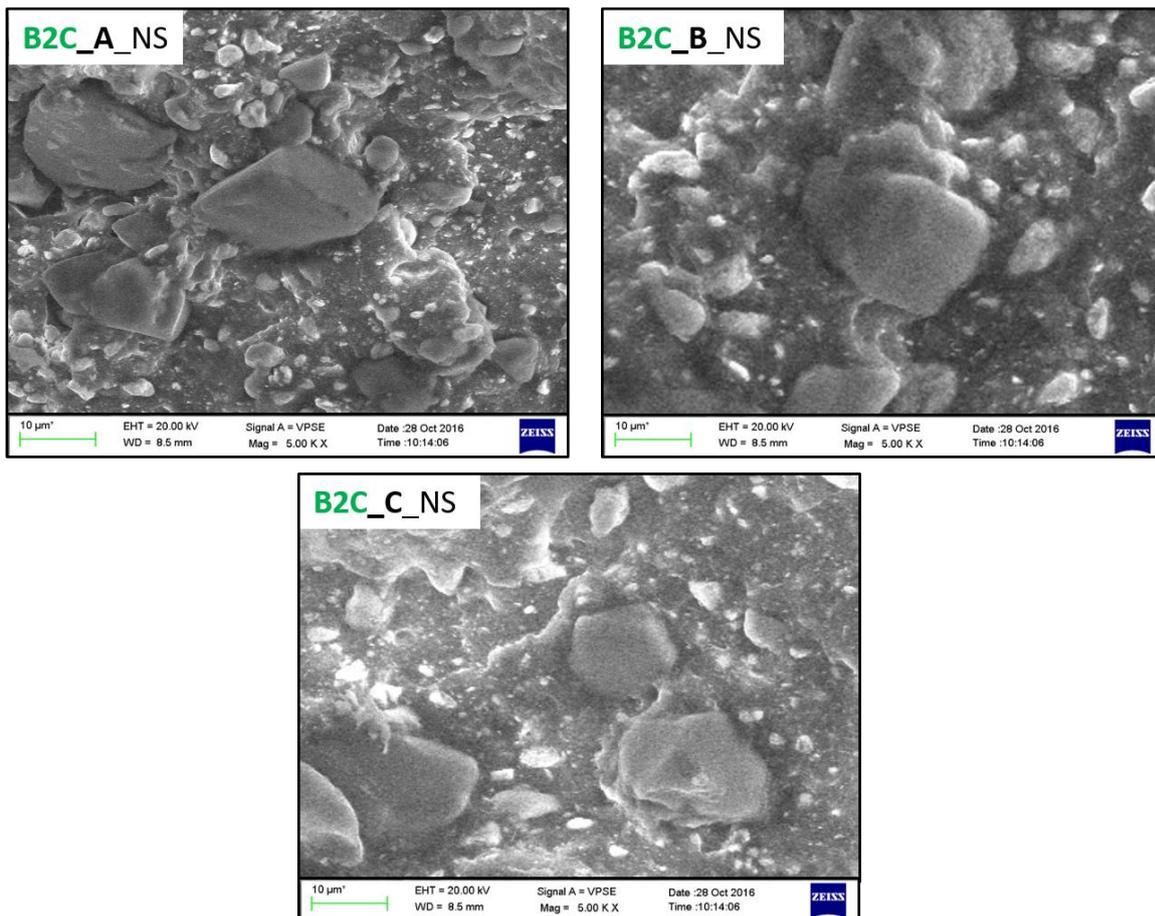


Figura 4.31 immagini SEM delle particelle di idrogel dei campioni B2C_A, B, C non rigonfiati (NS)

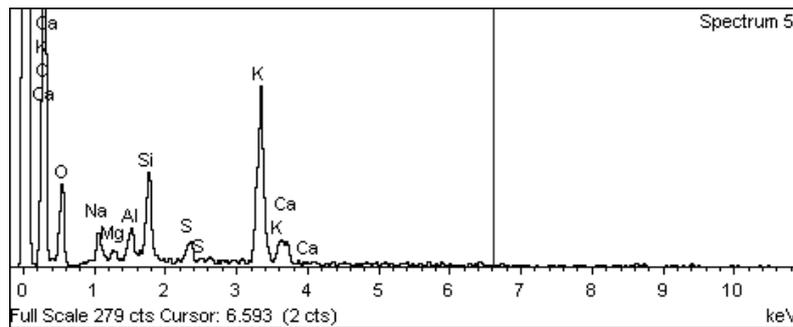


Figura 4.32 Analisi EDS delle particelle B2C_A, B, C. Dall'intensità dei picchi si può notare la maggiore presenza di carbonio (C) e potassio (K) tipici dell'idrogel C, rispetto al silicio (Si) e alluminio (Al) della bentonite.

4.4.5 Variazione delle principali proprietà meccaniche in funzione del tempo di immersione

In Figura 4.33 sono riportati gli andamenti delle proprietà meccaniche delle formulazioni B2C al variare del contenuto di silani e del tempo di immersione in acqua. Le prove meccaniche sono state effettuate unicamente su questi campioni perché quelli con maggiore stabilità strutturale anche in assenza di additivi compatibilizzanti e maggior grado di rigonfiamento.

La miscela non compatibilizzata B2C presenta una continua diminuzione del carico di rottura mentre l'allungamento percentuale mostra un miglioramento nelle prime settimane rispetto a quello iniziale, per poi diminuire nuovamente dopo 28 giorni. Questo comportamento è dovuto al fatto che le particelle di idrogel, non essendo ancorate alla matrice, rigonfiandosi conferiscono maggiore plasticità alla struttura favorendone l'allungamento iniziale ma, peggiorano le proprietà elastiche causando la diminuzione del carico di rottura. In questo caso, non è stato possibile registrare la prova a 42 giorni di immersione perché il campione perde completamente le proprietà meccaniche uscendo dal range di lettura del dinamometro.

Osservando invece i risultati ottenuti al dinamometro delle mescole compatibilizzate si nota un miglioramento iniziale sia del carico di rottura che dell'allungamento percentuale grazie al rigonfiamento delle particelle che hanno favorito la componente plastica, mantenendo quella elastica, grazie ad una migliore interazione tra le cariche assorbenti e la matrice. Aumentando il contenuto di silano, quindi, si incrementa il carico di rottura. In tutte e tre le mescole è stato osservato un netto calo di proprietà meccaniche dopo 28 giorni di immersione, esattamente in concomitanza con l'aumento di pendenza registrato

in Figura 4.24, dovuto ad un incremento della velocità di assorbimento dell'acqua. L'andamento leggermente differente della formulazione B2C_C è probabilmente attribuibile ad errori durante la fase di carico dei provini o differenze locali di composizione.

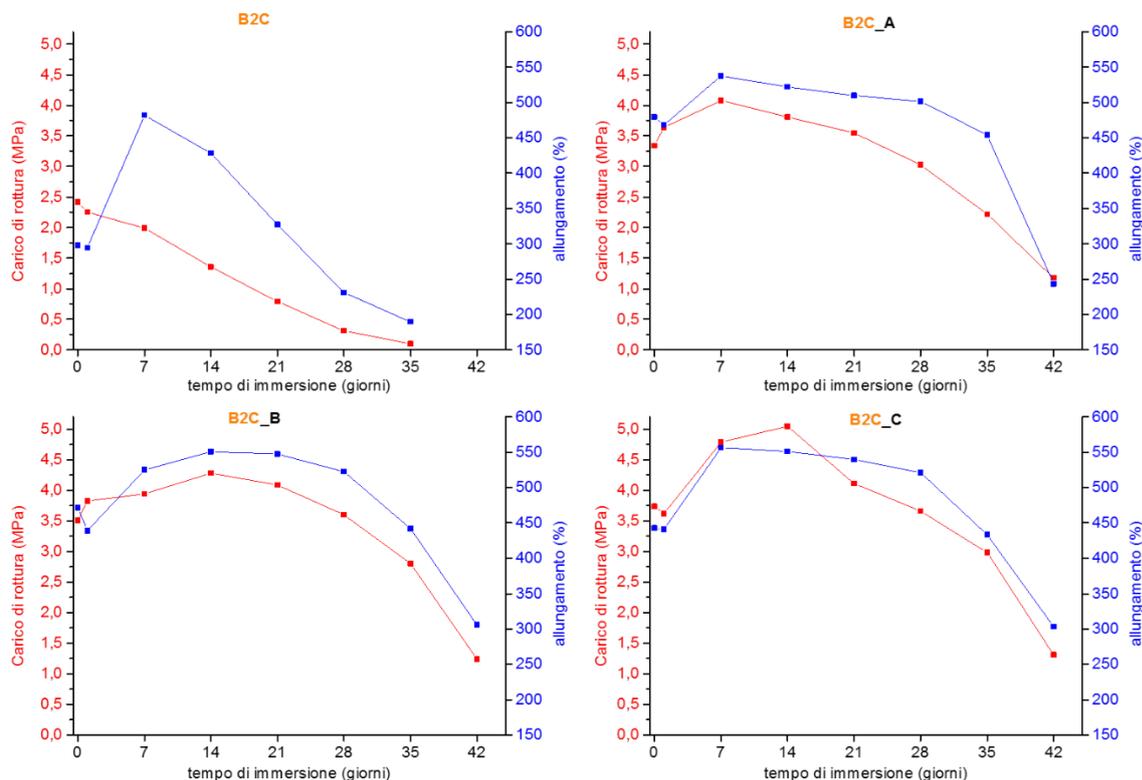


Figura 4.33 andamento del carico di rottura (•) e allungamento percentuale (•) in funzione del tempo di immersioni dei provini delle mescole B2C e B2C_A, B, C.

4.5 Preparazione di un manufatto accoppiato

Come step finale di questo lavoro di tesi è stato realizzato un manufatto accoppiando una mescola assorbente con una mescola completamente impermeabile, in modo da creare un materiale che si possa rigonfiare, ma che allo stesso tempo eviti il passaggio di umidità.

Per questo scopo è stata realizzata una mescola accoppiata vulcanizzando assieme la formulazione B2C_C e una formulazione fornita da Evercompound S.p.A. a base di gomma NBR con 30 parti di gomma SBR per consentire una migliore compatibilizzazione fra le due. Il manufatto ottenuto è stato analizzato al SEM per valutare l'efficienza di accoppiamento tra le 2 mescole e successivamente ne sono state determinate le proprietà meccaniche e la variazione di queste in funzione del tempo di immersione in acqua.

Osservando al SEM la superficie di contatto tra le due fasi (Figura 4.34) si nota che l'accoppiamento è avvenuto efficacemente in quanto non vi sono vuoti o difetti nella linea di giunzione delle due mescole grazie alla presenza di SBR in entrambe.

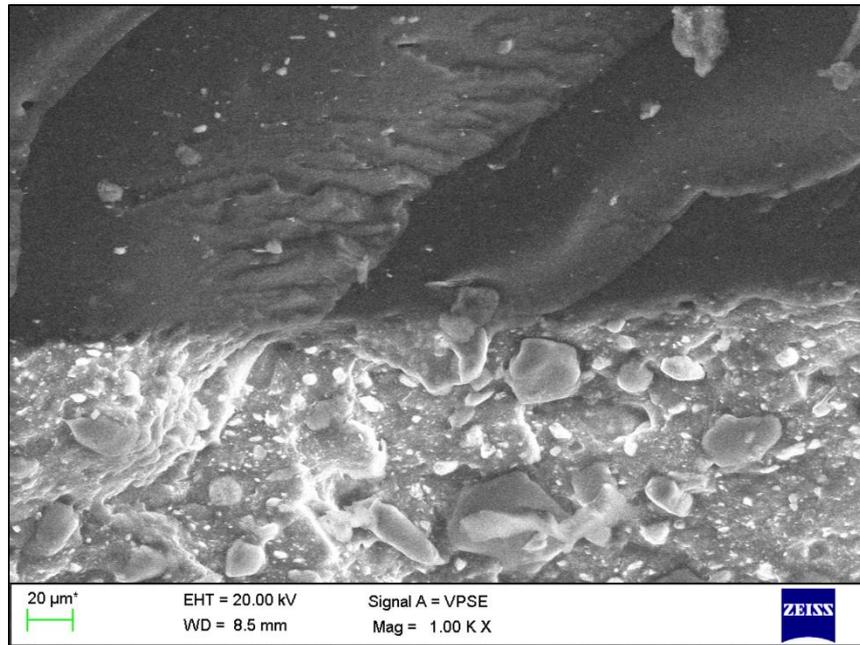


Figura 4.34 superficie di contatto tra la mescola a base di gomma NBR-SBR (parte scura in alto) con la mescola B2C_C (parte chiara in basso).

In Tabella 4.18 sono riportate le proprietà meccaniche delle singole mescole base B2C_C, NBR-SBR e della B2C_C accoppiata. La mescola accoppiata presenta valori intermedi di carico di rottura, allungamento percentuale e picco di lacerazione, confermando il corretto accoppiamento tra le due formulazioni.

Tabella 4.18 – caratterizzazione meccanica delle mescole B2C_C, NBR-SBR, e della mescola accoppiata

	Carico di rottura (MPa)	Modulo 100% (MPa)	Allungamento (%)	Lacerazione (N/mm)	Densità (Kg/L)
B2C_C	3,96	1,74	464,4	19,17	1.350
Mescola NBR-SBR	17.47	2.26	487.6	58.04	1.421
B2C_C accoppiata	10.35	2.10	468.0	33.12	1.395

In Figura 4.35 A è riportata la curva di assorbimento dei provini della mescola B2C_C accoppiata in acqua a temperatura ambiente per 42giorni che mostra andamento simile alla curva della mescola B2C_C in Figura 4.24. Essendo presente nei provini accoppiati

circa il 50% di miscela rigonfiante, i valori di assorbimento percentuale sono risultati dimezzati rispetto alla miscela B2C_C. In Figura 4.35 B sono riportati gli andamenti di carico di rottura e allungamento percentuale in funzione del tempo di immersione in acqua che mostrano un andamento confrontabile con quello delle mescole compatibilizzate riportate in Figura 4.33 anche se con valori di carico molto maggiori, dovuti alla presenza della miscela impermeabilizzante NBR-SBR; in questo caso si nota un aumento del carico di rottura dopo i primi giorni di immersione, che poi diminuisce leggermente fino a 28 giorni. Come nel caso precedente, in concomitanza dell'aumento di velocità di assorbimento dopo 28 giorni, è stato registrato un netto crollo delle proprietà meccaniche. Anche l'allungamento percentuale segue un andamento simile, mantenendo un valore pressoché costante fino a 28 giorni per poi diminuire rapidamente.

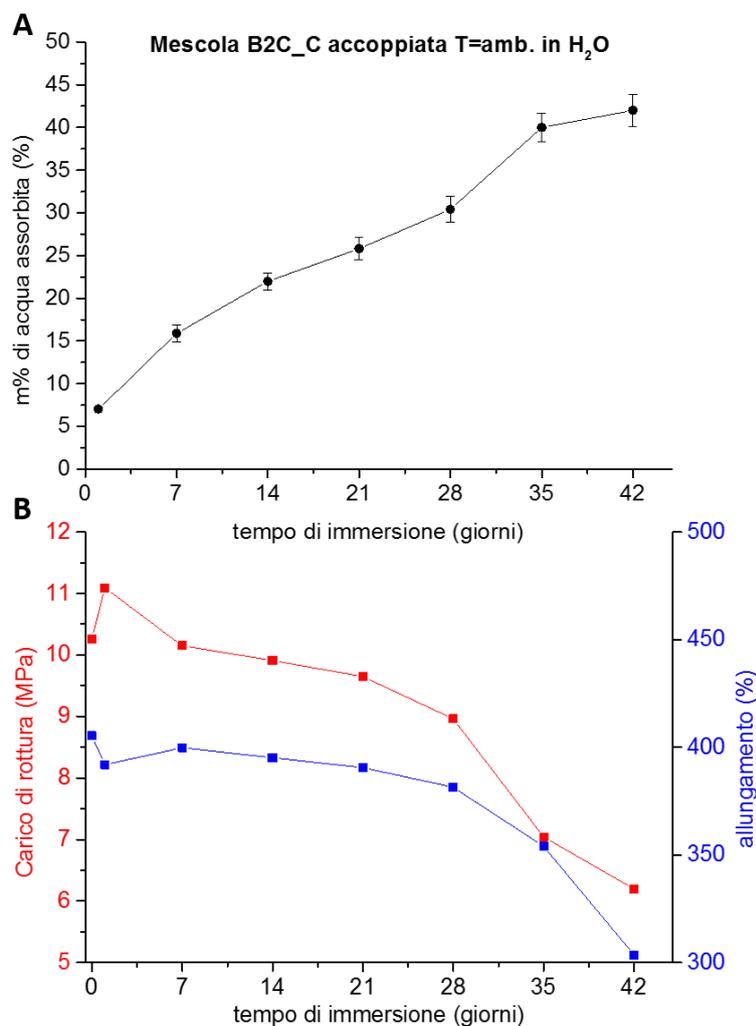


Figura 4.35 Prove di rigonfiamento in H₂O T=ambiente della miscela B2C_C accoppiata (A); andamento del carico di rottura (•) e allungamento percentuale (•) in funzione del tempo di immersioni dei provini della miscela B2C_C accoppiata (B)

4.6 Bibliografia

- ¹ Jong Hyun Park, Dukjoon Kim; Preparation and characterization of water-swellaable natural rubber; Journal of applied polymer science, Vol. 80, 115-121 (2001)
- ² C. Liu, J. Ding, L. Zhou, S. Chen; Mechanical Properties, Water-Swelling Behavior, and Morphology of Water-Swellaable Rubber Prepared Using Crosslinked Sodium Polyacrylate; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 1489–1496 (2006)
- ³ Durezza, ASTM D2240; <http://www.abqindustrial.net/store/images/products/dmt/RX-DD/d2240.pdf>
- ⁴ Densità, ASTM D1817; <ftp://185.72.26.245/Astm/2/01/Section%2009/ASTM0901/PDF/D1817.pdf>
- ⁵ H. Komine, K. Yasuhara, S. Murakami; Reply to discussion by Kaya et al. On “Swelling characteristic of bentonite in artificial seawater” Can. Geotech. J. Vol 46,1239-1242 (2009); doi:10.1139/T09-101
- ⁶ Ho Young Jo, Takeshi Katsumi, Craig H. Benson, Tuncer B. Edil; Hydraulic conductivity and swelling of nonprehydrated GCLS permeated with single-species salt solution ;Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 127, No. 7, 557-567 July, 2001.
- ⁷ N. Dehbari, Y. Tang; Water swellaable rubber composites: An update review from preparation to properties; Journal of Applied Polimer; 42786, 1-11, april 2015 DOI: 10.1002/app.42786

5. Conclusioni

La ricerca condotta durante questo lavoro di tesi sperimentale è stata finalizzata alla preparazione, ottimizzazione e caratterizzazione di nuove mescole WSE (Water Swelling Elastomers) in grado di rigonfiarsi in acqua, che forniscano il maggior assorbimento possibile pur mantenendo le migliori proprietà meccaniche e stabilità strutturali possibili.

Inizialmente è stata realizzata e caratterizzata una mescola già sviluppata da Evercompounds S.p.A., simile a mescole di WSE già presenti in letteratura, in modo da verificare l'attuale stato dell'arte ed avere un punto di partenza su cui basare gli studi successivi. La formulazione, basata su un blend NR-SBR (gomma naturale e gomma stirene-butadiene), prevedeva l'utilizzo di una carica inorganica inerte non assorbente composta da caolino e silice modificata, e una carica organica altamente idrofilica composta da un polimero super-assorbente commerciale (idrogel H). Sono state determinate le proprietà reologiche e meccaniche della mescola e successivamente quelle rigonfianti immergendo dei campioni in soluzioni acquose a diversa forza ionica per 42 giorni. Lo studio è proseguito andando a modificare la carica inorganica della formulazione e ricercando altre tipologie di idrogel con proprietà differenti. Per questo sono state scelte e caratterizzate due tipologie di bentoniti commerciali (N e X) come carica inorganica assorbente, e quattro tipologie di idrogel commerciali a differente composizione, forma e distribuzione particellare (H, L, C, E), come carica organica assorbente.

Come primo step, la componente inorganica di caolino e silice della mescola di riferimento è stata sostituita con un filler assorbente in modo da conferire alla formulazione proprietà rigonfianti senza l'ausilio di idrogel: bentonite normale (N) e bentonite modificata (X). Nella prima formulazione sono state realizzate 3 mescole a 50, 100, 200phr per ogni tipologia di bentonite, lasciando invariate le parti dei restanti componenti. Le formulazioni sono state suddivise in B1_N, B2_N, B3_N per le mescole contenenti la bentonite normale, e B4_X, B5_X, B6_X per le mescole contenenti la bentonite modificata. Le formulazioni con 100 e 200phr di bentonite normale hanno mostrato migliori capacità assorbenti in acqua rispetto a quelle con la bentonite modificata; in particolare, le mescole con 200phr manifestano una maggiore velocità di rigonfiamento nelle prime settimane per poi arrivare a saturazione, ma una minor capacità di assorbimento nel lungo periodo, mentre le mescole con 100phr hanno presentato una

minor velocità di rigonfiamento iniziale che si è mantenuta pressoché costante, riportando migliori capacità di assorbimento nel tempo.

Lo studio è proseguito andando a valutare l'effetto sinergico di rigonfiamento creato tra la bentonite presente nelle due formulazioni che hanno suscitato un maggior interesse applicativo: B2_N e B3_N, e le quattro tipologie di idrogel H, L, C ed E. In questo secondo step di formulazione sono stati reintrodotti i componenti precedentemente rimossi nelle stesse quantità della miscela di riferimento, ovvero: olio paraffinico come plastificante, carbon black come pigmento e 75phr di idrogel come carica assorbente. Le mescole preparate sono state suddivise e nominate in base alla tipologia di idrogel utilizzato e alle parti di bentonite utilizzata: B2_H e B3_H, B2_L e B3_L, B2_C e B3_C, B2_E e B3_E. Le nuove otto mescole così formulate sono state caratterizzate determinando le proprietà reologiche, meccaniche e di rigonfiamento, e sono state caratterizzate al SEM per determinare l'efficacia di compatibilizzazione tra i vari componenti. L'effetto sinergico è dimostrato dal notevole incremento della quantità d'acqua assorbita, confermando maggiori rigonfiamenti nel breve periodo e minori capacità di assorbimento nel lungo periodo per le formulazioni con 200phr di bentonite N (B3) rispetto a quelle con 100phr (B2). Le mescole con idrogel H e C hanno mostrato le migliori proprietà rigonfianti, e le maggiori quantità di acqua assorbita. Nelle mescole L, a causa dell'eccessiva granulometria dell'idrogel, si è verificata una elevata deformazione della superficie, causando la fuoriuscita della maggior parte delle particelle assorbenti che ne preclude l'utilizzo. Le mescole E hanno mostrato rilevanti capacità di assorbimento in ambienti fortemente ionici, ma si sono rigonfiate meno rispetto alle altre. Per questo motivo sono state destinate a studi successivi a questa tesi.

Dall'analisi morfologica al SEM dei campioni H e C si è notato che entrambe le mescole risultano omogenee con buona dispersione dei vari componenti, ma esaminando i bordi dell'idrogel è stata osservata una netta separazione all'interfaccia tra la superficie delle particelle e la matrice; questa assenza di compatibilizzazione tra la fase elastomerica apolare è risultata maggiormente evidente per la tipologia H completamente polare. Infatti, le superfici dei campioni rigonfiati hanno mostrato una diminuzione della quantità di idrogel, causata dalla fuoriuscita delle particelle dalla superficie. Sulla base delle proprietà meccaniche, capacità di assorbimento e analisi morfologiche ottenute, lo studio è proseguito utilizzando le formulazioni più promettenti: B2_H, per il suo buon

rigonfiamento e per la regolarità di forma delle particelle di idrogel; B2_C, per la maggior capacità di assorbimento e buona stabilità strutturale della mescola rigonfiata.

Sono state quindi ricercate delle strategie di compatibilizzazione in grado di migliorare l'interazione tra le varie fasi andando a creare legami chimici e interazioni elettrostatiche tra idrogel, bentonite e matrice. Considerando che le particelle di bentonite risultano ben disperse nella matrice, nella formulazione è stato introdotto un silano bifunzionale con un gruppo reattivo nei confronti degli acrilati dell'idrogel e gruppi reattivi ai silicati della bentonite, in modo da ancorare efficacemente le particelle di idrogel alla bentonite. È stata inoltre aggiunta una miscela di acidi grassi esterificati (cera), in modo da creare un'interazione elettrostatica tra l'idrogel completamente polare e la matrice apolare. Sono state quindi realizzate 6 nuove mescole aggiungendo 1, 2, 3phr di silano e 3phr di cera alle mescole B2_H e B2_C, lasciando invariati i restanti componenti. Le formulazioni sono state suddivise in B2H_A, B e C, e B2C_A, B e C.

Dalle prove meccaniche si è notato un miglioramento generale delle proprietà, più marcato sulle mescole H mentre, in seguito alle prove di rigonfiamento, si è registrata una diminuzione della quantità d'acqua assorbita rispetto alle mescole precedenti. Questo comportamento è dovuto alla maggior interazione tra idrogel, bentonite e matrice. L'ottenimento di una migliore compatibilizzazione (interazione tra le fasi) è stato confermato dalle analisi SEM. In particolare, le mescole contenenti l'idrogel H hanno presentato in funzione del contenuto di silano una ridotta perdita di materiale e bassa deformazione in seguito a rigonfiamento. L'aggiunta degli additivi compatibilizzanti ha quindi favorito una migliore interazione tra i vari componenti della formulazione e ha conferito maggior stabilità strutturale e maggiori proprietà meccaniche alle mescole rigonfiate. Le mescole B2C_A, B e C hanno mostrato una capacità di assorbimento migliore, ma una interazione minore tra i componenti, mentre le mescole B2H_A, B e C hanno presentato minori capacità assorbenti, ma migliori proprietà meccaniche dovute ad una più efficace compatibilizzazione tra le varie fasi.

Infine, è stato realizzato un prototipo di nuovo manufatto accoppiando insieme mediante vulcanizzazione una delle mescole assorbenti più promettenti (la B2C_C) con una completamente impermeabile a base di gomma NBR-SBR, n in modo tale da creare un materiale in grado rigonfiarsi, ma che allo stesso tempo assicuri efficaci proprietà sigillanti; . Il buon accoppiamento tra le due mescole, le interessanti proprietà meccaniche e di rigonfiamento del nuovo prototipo lo rendono interessante per la sua possibile

applicazione come guarnizione. Anche per questo, sarà interessante investigarne le proprietà di permeazione e migliorare ulteriormente le proprietà meccaniche delle mescole rigonfiate.

In conclusione, da questo lavoro di tesi sono state raccolte le informazioni essenziali per la realizzazione di formulazioni di elastomeri rigonfianti (WSE), andando a valutare i singoli effetti dell'aggiunta di filler organici e inorganici assorbenti, analizzando come: forma, natura chimica e dimensioni influenzassero le proprietà assorbenti. È stato realizzato e sviluppato un efficace sistema rigonfiante andando a creare un'azione combinata di assorbimento tra bentonite e idrogel mettendo a punto anche alcune strategie di compatibilizzazione tra le varie fasi presenti nell'elastomero.

In futuro sarà necessario condurre ulteriori studi al fine di ottenere il giusto compromesso tra efficienza di assorbimento e proprietà meccaniche in base all'utilizzo finale. Inoltre, per rendere la miscela industrialmente processabile, sarà indispensabile effettuare ulteriori prove per ottimizzare il processo produttivo fino alla vulcanizzazione in stampo.