

**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

**Caratterizzazione di terpolimeri EP(D)M  
nell’ottica dell’Easy Processing**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Elisa Pesci

**RELATORE**

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

**CORRELATORI**

Dott.ssa Silvana Di Martino

Dott. Nicola Perin

Dott. Luca Vitalini Sacconi

(Versalis S.p.a.)



# INDICE

1. Introduzione .....	1
2. Elastomeri EP(D)M .....	4
2.1 Classificazione EP(D)M.....	5
2.2 Sistemi catalitici .....	6
2.3 Tecnologia di sintesi.....	9
2.3.1 Processo in soluzione .....	9
2.3.2 Processo in sospensione .....	11
2.4 Mercato.....	12
2.5 Sviluppi tecnologici: elastomeri CLCB .....	14
3. Caratterizzazione tramite GPC (Gel Permeation Chromatography) .....	15
3.1 Principi teorici .....	17
3.2 Viscosità Intrinseca .....	20
3.3 Calibrazione.....	23
3.4 Static Light scattering (LS) .....	25
3.5 Valutazione delle ramificazioni lunghe controllate (CLCB) .....	27
3.6 Strumentazione.....	30
3.6.1 Sistema di alimentazione .....	31
3.6.2 Sistema di separazione cromatografica.....	32
3.7 Sistema di acquisizione dati: i detector .....	33
3.7.1 Detector a indice di rifrazione differenziale (RID).....	34
3.7.2 Detector viscosimetrico (VIS) .....	36
3.7.3 Detector Light Scattering (LS).....	38
3.7.4 Triple detection .....	42
3.8 Software.....	43
4. Caratterizzazione reologica e fisico-meccanica.....	44
4.1 Preparazione delle mescole .....	47
4.2 Viscosità Mooney (MV) (ASTM D1646 o ISO 289-1) .....	49
4.2.1 Mooney Stress Relaxation (ISO/TS 289-4) .....	51
4.3 Prova dinamico-meccanica (frequency sweep RPA2000) .....	53

4.4	Profili di potenza .....	54
4.5	Garvey Index (ASTM D2230) .....	55
4.6	Test di rigonfiamento e ritiro.....	56
4.7	Mooney Scorch.....	57
4.8	Reometria (MDR) (ASTM D5289 e ISO 6502 - 3) .....	58
4.9	Durezza (ASTM D2240/ISO 7619 e ASTM D1415/ISO 48-2).....	61
4.10	Proprietà tensili (ASTM D412 e ISO 37).....	62
4.11	Compression set (ASTM D395-B e ISO 815).....	63
5.	Scopo della tesi.....	65
6.	Discussione dei risultati di analisi GPC e test di processabilità e fisico-meccanici su polimeri EPDM.....	66
6.1	Polimeri EPDM analizzati.....	67
6.2	Metodica di laboratorio .....	68
6.3	Gruppo EPDM1.....	69
6.3.1	Risultati GPC .....	70
6.3.2	Risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici .....	82
6.4	Gruppo EPDM2.....	92
6.4.1	Risultati GPC .....	92
6.4.2	Risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici .....	95
6.5	Gruppo EPDM3.....	102
6.5.1	Risultati GPC .....	103
6.5.2	Risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici .....	106
6.6	Gruppo EPDM4.....	113
6.6.1	Risultati GPC .....	113
6.6.2	Risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici .....	117
7.	Conclusioni.....	125
8.	Bibliografia.....	127



## 1. Introduzione

Le gomme sono macromolecole sia naturali che sintetiche che mostrano proprietà elastiche, ossia possiedono una elevata facilità di assumere nuovamente le dimensioni originali una volta che la deformazione a cui il materiale è sottoposto cessa. A differenza di materiali come il vetro e il metallo, le gomme possono sopportare deformazioni molto più grandi prima di arrivare a rottura in quanto sono materiali più tenaci.

L'elevata estensibilità ed il recupero elastico sono dovuti principalmente a variazioni entropiche all'interno del materiale che rendono favorevole il ritorno alla dimensione originale. Le catene macromolecolari, che normalmente si trovano in uno stato raggomitato in assenza di deformazioni (cosiddetto stato di *random coil*), sotto l'effetto di una forza esterna modificano la loro distribuzione spaziale allineandosi nella direzione dello sforzo. La forza di richiamo che si genera all'interno del materiale (chiamata *elastic recovery*) è il risultato della tendenza naturale del sistema ad incrementare la propria entropia fino al valore massimo, che corrisponde, appunto, allo stato raggomitato in assenza di deformazioni esterne.

La gomma naturale si ottiene dall'indurimento (causato dall'aria) del lattice di *Hevea Brasiliensis*, una pianta tipica del Sud America, da cui venne esportata in Europa non prima della metà del XVIII secolo. La struttura chimica di questo tipo di gomma è costituita dalla concatenazione stereospecifica *1,4-cis* di monomeri isoprenici (fig. 1).

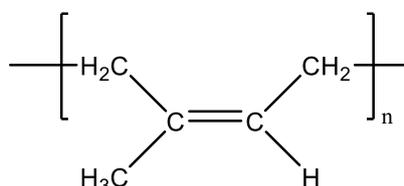


Figura 1. Formula di struttura della gomma naturale (NR), poliisoprene 1,4-cis.

Il lattice viene estratto sottoforma di colloide nel quale la fase dispersa è costituita da un'emulsione di acqua e gomma (30-40% in massa), accanto alla quale sono presenti vari altri componenti come, ad esempio, acidi grassi, carboidrati e sali minerali. Successivamente il lattice viene filtrato, miscelato e concentrato per ottenere un prodotto che costituisce circa il 10% della produzione mondiale; la restante parte viene coagulata e lavorata con varie tecniche per ottenere i principali tipi di gomma naturale.

La prima scoperta che ha permesso la diffusione della gomma naturale risale al 1830 quando T. Hancock la sottopose ad un'intensa sollecitazione meccanica (masticazione), grazie alla quale si scoprì che, opportunamente trattata e additivata con vari ingredienti, la gomma poteva essere lavorata mediante estrusione. Infatti, il processo di additivazione con vari componenti (quali, ad esempio, cariche, oli e pigmenti) risulta fondamentale per ottenere delle buone proprietà finali del materiale,

che lo rendano adatto all'applicazione per cui era stato inizialmente progettato: la gomma non additivata soddisfa raramente questi requisiti.

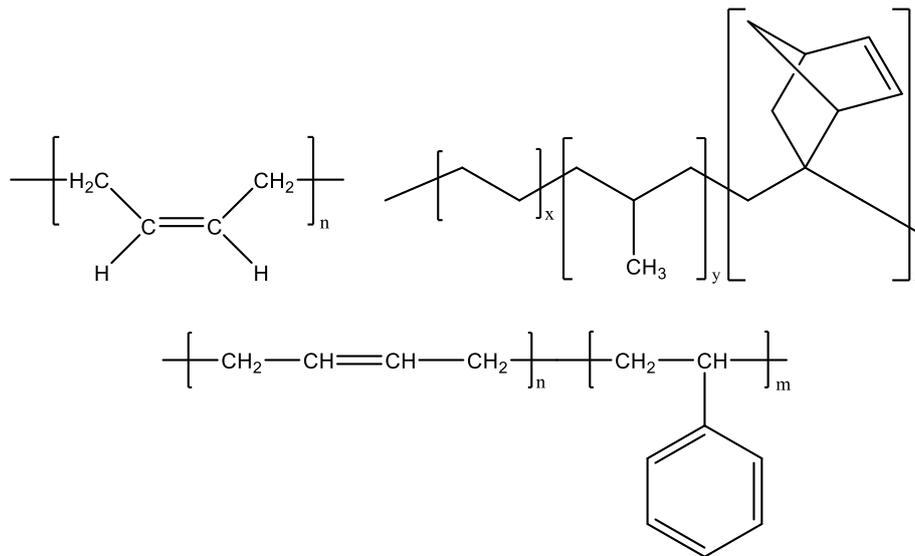
Le gomme sintetiche (chiamate anche elastomeri) sono una famiglia di polimeri che mostrano più o meno spiccatamente alcune proprietà della gomma naturale. I requisiti molecolari necessari ai polimeri per poter essere definiti elastomeri sono:

- elevato peso molecolare e macromolecole a catene flessibili, ossia capaci di avere rotazioni permesse attorno ai legami covalenti,
- basse forze di coesione intermolecolari per avere elevata flessibilità, che corrisponde ad uno stato amorfo in assenza di stiro,
- presenza di punti di giunzione tra le macromolecole in modo da impedire lo scorrimento viscoso.

La produzione delle gomme sintetiche cominciò alla fine del XIX secolo a partire dalla polimerizzazione di vari dieni coniugati, aumentando poi esponenzialmente durante la Prima Guerra Mondiale a causa dell'elevatissima domanda dovuta alla scarsità di risorse di gomma naturale.

Storicamente il primo elastomero sintetico ad essere sviluppato fu proprio il poliisoprene 1,4-cis, la cui produzione fu resa possibile grazie alla scoperta di catalizzatori stereospecifici.

Successivamente vennero prodotti altri elastomeri sintetici, suddivisi schematicamente in elastomeri insaturi e prevalentemente saturi a seconda del contenuto, rispettivamente elevato e scarso, di insaturazioni nella catena principale: nel primo gruppo si ritrovano elastomeri butadienici e a base stirenica, mentre al secondo gruppo appartengono elastomeri quali la gomma butile e i copolimeri etilene-propilene (fig. 2).



*Figura 2. Esempi vari di elastomeri sintetici.*

I campi di applicazione delle gomme, siano esse naturali o sintetiche, sarebbero rimasti però molto limitati, se l'inventore C. Goodyear non avesse scoperto nel 1839 il processo di vulcanizzazione: infatti, tramite l'aggiunta di zolfo ad alte temperature che porta alla formazione di legami tra le macromolecole, fu per la prima volta possibile ottenere un materiale elastico ed allo stesso tempo tenace, resistente agli agenti chimico-fisici ed alle alte temperature.

## 2. Elastomeri EP(D)M

Gli elastomeri EP(D)M (Ethylene Propylene (Diene) Monomer) sono una particolare classe di elastomeri sintetici sintetizzati a partire da etilene e propilene ed un eventuale terzo monomero (un diene) presente in quantità molto minore rispetto agli altri due che, a causa della diversa reattività dei suoi doppi legami, può indurre reazioni di reticolazione nelle fasi successive alla copolimerizzazione. La scelta dei due monomeri principali in passato si è basata su diverse considerazioni, tutte con lo scopo di soddisfare i requisiti precedentemente elencati. Infatti, nelle catene polietileniche non sono presenti gruppi laterali ingombranti, e ciò le rende particolarmente flessibili; inoltre, anche se gli atomi di idrogeno contrastano in minima parte la rotazione libera dei legami, essa può avvenire comunque in quanto le energie di attivazione da superare sono relativamente basse lungo tutta la catena.

Preso singolarmente però il polietilene non riuscirebbe a mostrare queste caratteristiche, a causa dell'elevato grado di simmetria e ordine e dall'eccessiva facilità di cristallizzazione che renderebbero una gomma EP(D)M troppo fragile e poco resistente; è proprio per questo motivo che all'etilene viene associato il propilene, poiché esso riesce contemporaneamente ad interrompere la regolarità delle catene etileniche senza però introdurre gruppi polari o diminuire eccessivamente la flessibilità delle molecole.

La presenza del propilene infatti, permette al copolimero di assumere uno stato amorfo in assenza di sforzi applicati; allo stesso tempo, per le lunghe sequenze etileniche rimane la possibilità di impaccarsi quando sottoposte a trazione e creare domini pseudo-cristallini (definiti anche paracristallini per distinguerli dai domini tipici del polietilene), i quali vanno nuovamente incontro a distruzione quando il carico viene rimosso e liberano l'energia accumulata sotto forma di calore (fenomeno dell'isteresi).

Anche la stereo- e regioregolarità del propilene influenzano ulteriormente le caratteristiche finali del copolimero. Nel primo caso, l'elemento che fornisce variabilità è il piano individuato dal doppio legame: a seconda che l'inserzione nel legame metallo-carbonio del catalizzatore avvenga su una o l'altra "faccia", si ottengono macromolecole con chiralità finale diversa (atattica, sindiotattica o isotattica); il secondo parametro dipende invece dal concatenamento più o meno regolare della molecola di propilene (testa-coda o testa-testa).

Gli EP(D)M hanno una densità molto bassa (intorno a  $0.86-0.88 \text{ g/cm}^3$ ) e una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) generalmente intorno a  $-50^\circ\text{C}/-60^\circ\text{C}$ , valore che risulta largamente influenzato dal rapporto relativo tra i monomeri costituenti.

Anche il grado di cristallinità risulta influenzato dalla composizione e dalla microstruttura della macromolecola: infatti, soprattutto in corrispondenza degli alti pesi molecolari si possono creare

lunghe sequenze di etilene (almeno dieci unità) nelle catene che, avendo un elevato grado di ordine, riescono ad impaccarsi aumentando così il grado di paracristallinità del polimero. All'aumentare del contenuto in propilene invece il materiale può risultare più amorfo e la sua  $T_g$  sarà più bassa (valore assoluto maggiore).

Le caratteristiche finali del materiale possono influenzare alcune fasi di lavorazione del polimero, ma condizionano soprattutto le proprietà meccaniche.

## 2.1 *Classificazione EP(D)M*

Gli EP(D)M possono essere suddivisi in due famiglie: EPM ed EPDM (fig. 3).

Gli EPM (detti anche EPR) sono copolimeri statistici lineari che non contengono doppi legami, quindi risultano resistenti alla degradazione termica, all'invecchiamento e all'attacco da parte di acidi e basi; in questo modo però risultano reticolabili solo per via radicalica tramite l'aggiunta di perossidi organici.

Il gruppo degli EPDM, invece, è formato da terpolimeri che si ottengono dai rispettivi monomeri per aggiunta di un diene, in concentrazione massima del 10% in peso (prodotti "lineari" caratterizzati da ramificazioni casuali, "subite" a seconda delle condizioni di concentrazione, pressione e temperatura), e da terpolimeri maggiormente ramificati nei quali viene aggiunto un ulteriore diene, in quantità ancora minore, per ottenere un grado controllato di ramificazioni indotte (Controlled Long Chain Branching, CLCB).

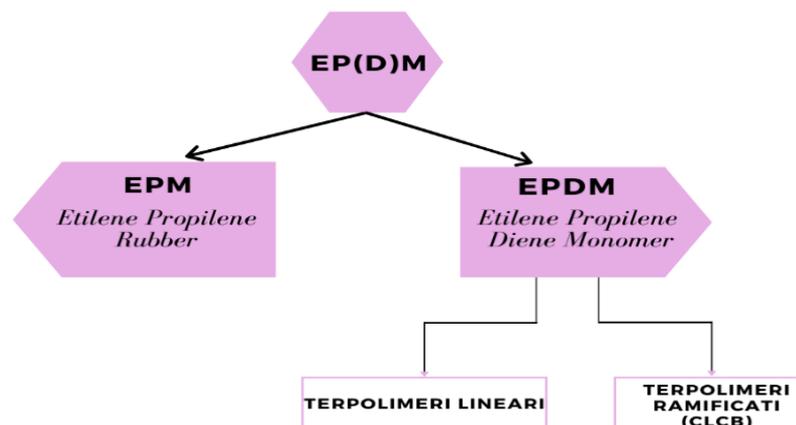


Figura 3. *Classificazione degli elastomeri EP(D)M.*

Esistono varie tipologie di dieni utilizzati industrialmente (fig. 4); in generale, sono molecole contenenti due doppi legami non coniugati che presentano un diverso grado di reattività: mentre uno dei due serve per introdurre il monomero nella catena principale, l'altro rende il materiale vulcanizzabile tramite aggiunta di zolfo e acceleranti.

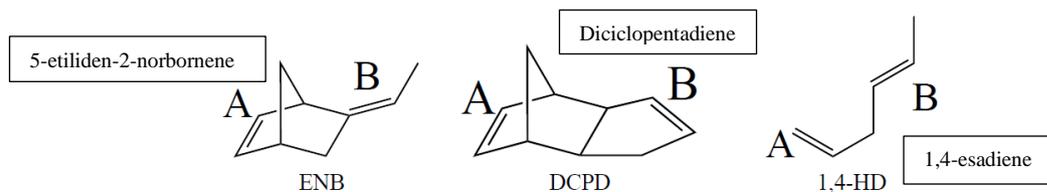


Figura 4. Varie tipologie di dieni commerciali (A: doppio legame attivo nella polimerizzazione, B: attivo nella vulcanizzazione).

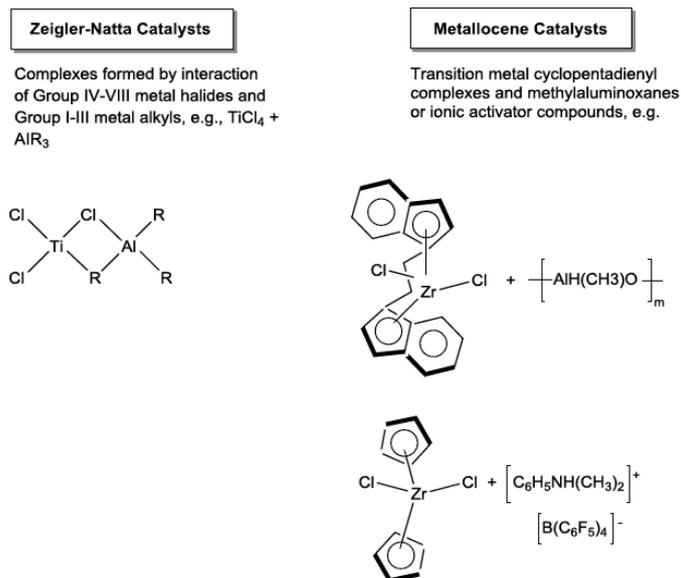
I dieni contenenti doppi legami coniugati vengono usati molto più raramente in quanto possiedono una maggior tendenza a formare copolimeri a blocchi e a dare addizioni con meccanismo *1,4*-, che introduce insaturazioni nella catena principale<sup>1</sup>.

Industrialmente il diene più largamente utilizzato è il 5-etiliden-2-norbornene (ENB), che garantisce un'elevata velocità di vulcanizzazione, portando ad un grado di ramificazione del materiale finale relativamente basso. L'inserzione del terzo monomero nella catena principale avviene attraverso il doppio legame contenuto nell'anello: la driving force di questo processo risiede nel rilascio della tensione dell'anello in cui è presente il doppio legame. Il vantaggio in questo caso consiste nella possibilità di introdurre le insaturazioni solamente in catena laterale e non in quella principale, dove invece avrebbero effetti negativi come, ad esempio, la riduzione della resistenza all'ozono e all'ossidazione.

## 2.2 Sistemi catalitici

I primi a sintetizzare gli EP(D)M furono Natta ed il suo gruppo sfruttando catalizzatori stereospecifici allo scopo di riprodurre le proprietà della gomma naturale, mantenendo però la catena principale satura in modo da rendere il materiale più stabile.

I sistemi catalitici ad oggi utilizzati sono di due tipologie principali: Ziegler-Natta e metalloceni (fig. 5).



*Figura 5. Catalizzatori per EP(D)M. ("Ethylene Propylene Diene Elastomers (EPDM), M.Galimberti, F.Piemontesi).*

La prima tipologia è costituita da precursori catalitici quali sali di metalli di transizione (tipicamente Vanadio e Titanio, anche se quest'ultimo era più diffuso in passato), ai quali vengono associati dei co-catalizzatori, degli alchili di metalli dal I al III gruppo (spesso Alluminio) e degli attivatori, esteri clorurati di varia natura.

Il meccanismo coinvolge diversi step, primo fra tutti quello di formazione della specie attiva del catalizzatore (fig. 6): dalla reazione tra il composto del metallo di transizione e l'alluminio alchile si ottiene l'attivazione del sito catalitico tramite la formazione di una lacuna coordinativa sul metallo di transizione: questo è il sito in cui la prima molecola di monomero si coordina. Successivamente, la molecola subisce un'inserzione migratoria che la porta ad inserirsi nel legame metallo di transizione-carbonio con conseguente allungamento della catena macromolecolare in crescita.

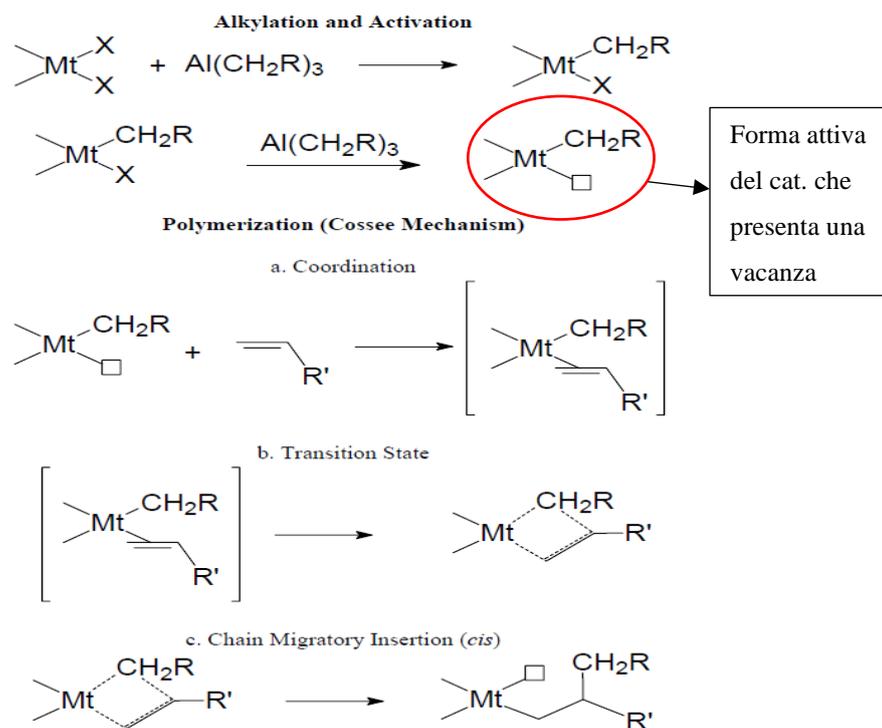


Figura 6. Meccanismo di azione del catalizzatore Ziegler-Natta. ("Ethylene Propylene Diene Elastomers (EPDM), M.Galimberti, F.Piemontesi).

I vantaggi legati all'uso di questa classe di catalizzatori risiedono nel fatto di poter ottenere varie tipologie di curve di distribuzione di pesi molecolari (strette, larghe, bimodali...) correlate ad un vasto range di composizioni percentuali dei tre monomeri.

La seconda tipologia di catalizzatori è stata sviluppata successivamente negli anni, principalmente per soddisfare l'esigenza di controllare la lunghezza delle catene polimeriche, oltre che per ridurre il contenuto di residui catalitici nel materiale polimerico finale.

A questo gruppo appartengono metalloceni, che sono complessi organometallici, abbinati a co-catalizzatori, tipicamente composti di Boro o Alluminio: questi catalizzatori risultano più efficienti in virtù della maggiore attività e del migliore controllo della polimerizzazione (fig. 7).

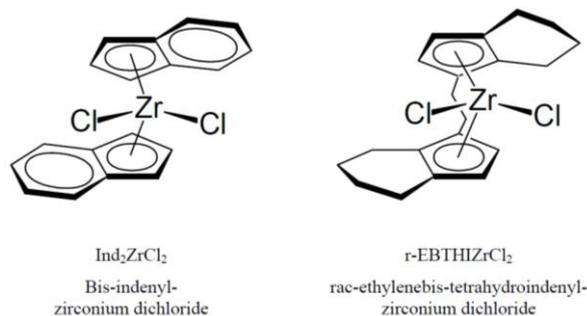


Figura 7. Esempi di metalloceni adatti alla sintesi degli EP(D)M. ("Ethylene Propylene Diene Elastomers (EPDM), M.Galimberti, F.Piemontesi).

La differenza principale tra i due sistemi catalitici risiede nella distribuzione dei siti attivi del catalizzatore: i catalizzatori Z-N possono essere anche eterogenei, quindi possedere molti siti e non tutti con la stessa accessibilità, che si traduce in una curva di distribuzione dei pesi molecolari più ampia; viceversa, i catalizzatori metallocenici hanno siti attivi che sono ugualmente accessibili e con la stessa attività, il che si traduce in un prodotto con una curva di distribuzione dei pesi molecolari più stretta ed una distribuzione più regolare dei comonomeri lungo le catene.

Inoltre, i catalizzatori a base di Vanadio risultano avere una minore attività collegata però ad un minore costo e un minore decremento di attività dovuto alla presenza del diene, cosa che invece caratterizza i catalizzatori metallocenici i quali però presentano un'elevata stabilità alle alte temperature, ma un maggiore costo.

### 2.3 Tecnologia di sintesi

La reazione di sintesi con cui si ottengono gli EP(D)M viene condotta in un reattore continuo in due modalità: in *soluzione* o in *sospensione*. La prima tecnologia offre alcuni vantaggi come, ad esempio, una maggiore omogeneità di composizione e facilità di rimozione dei residui catalitici; nel secondo processo il polimero risulta più facilmente separabile dal mezzo di reazione e permette una maggiore produttività e minore incidenza dei costi energetici, così come il raggiungimento di pesi molecolari più elevati.

Process	T (°C)	Catalytic system based on			
		Metallocene	Constrained Geometry	Vanadium	Titanium
Solution	50	600	150	80	=
Slurry	40	1000	=	100	500

Figura 8. Attività catalitica massima (kg pol/g metallo) in copolimeri etilene-propilene in funzione del sistema catalitico e del processo di polimerizzazione. ("Ethylene Propylene Diene Elastomers (EPDM)", M.Galimberti, F.Piemontesi).

#### 2.3.1 Processo in soluzione

La reazione viene condotta in un mezzo di reazione costituito da un solvente organico inerte (tipicamente esano o cicloesano) e a pressione superiore a quella atmosferica per aumentare la solubilità dei monomeri. I primi step di reazione coinvolgono la preparazione della soluzione di

catalizzatore e co-catalizzatore e l'anidrifcazione dei reagenti per evitare che acqua o altre impurità avvelenino il sistema catalitico.

La polimerizzazione è effettuata in più reattori in serie per aumentare la conversione; per controllare la temperatura di polimerizzazione sono presenti camicie refrigeranti attorno ai reattori.

La soluzione uscente dall'ultimo reattore, che contiene principalmente solvente, polimero e monomeri non reagiti (tranne l'etilene che viene consumato quasi completamente data la sua elevata reattività) viene alimentata in un flash tank a pressione minore, dove la maggior parte dei monomeri non reagiti e una parte del solvente evaporano repentinamente e vengono mandati alle rispettive sezioni di compressione, condensazione e recupero.

La soluzione passa nel tank di disattivazione del catalizzatore, dove viene aggiunta acqua per disattivarlo e isolarlo dalla fase organica contenente il polimero, poi la miscela viene fatta decantare per separare le due fasi.

Infine, i pellets umidi di polimero entrano nella sezione di finitura dove vengono meccanicamente pressati in un estrusore e successivamente mandati ad uno strumento (expander) che, tramite una sezione di sfiato sottovuoto, rimuove l'umidità residua. Una volta asciutti vengono poi alimentati alle tramogge di carico, dove si confezionano sotto forma di pani da 25kg<sup>2</sup>.

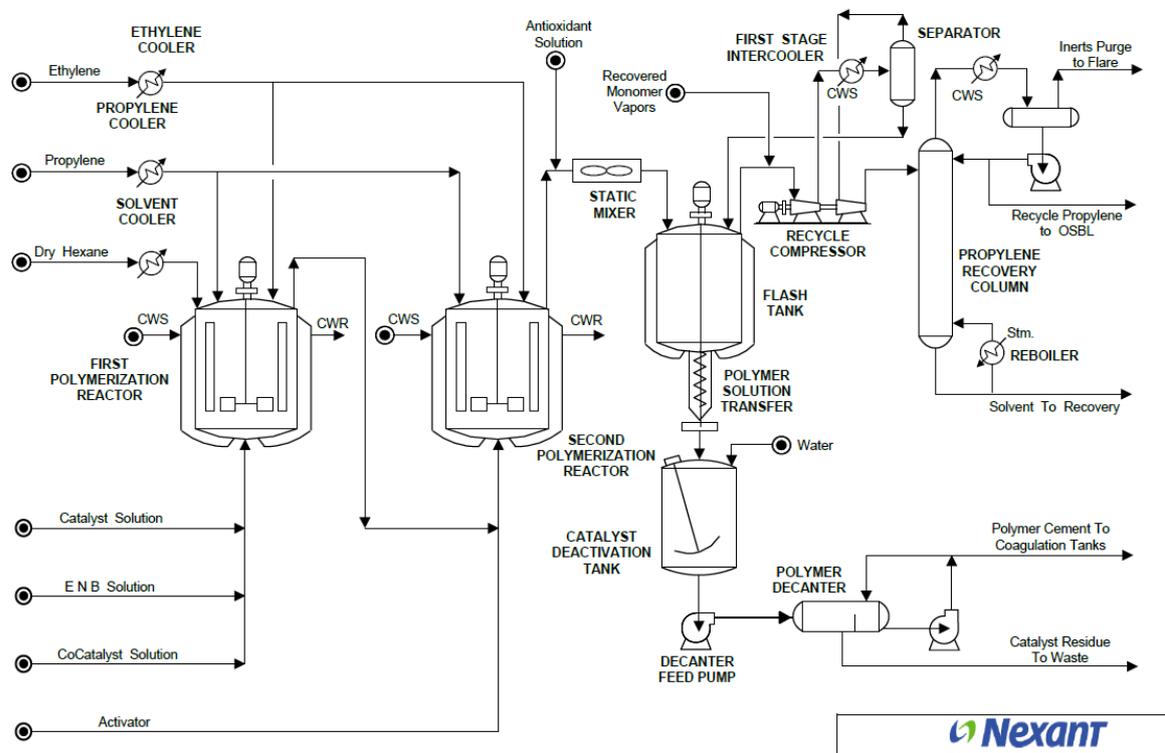


Figura 9. Flow sheet di processo per la produzione di EP(D)M in soluzione. ("Process Evaluation/Research Planning EPDM Rubber", Nexant, 2015).

### 2.3.2 Processo in sospensione

La preparazione dei monomeri è analoga a quella utilizzata nel processo in soluzione: una volta anidrificati, i monomeri vengono mandati al reattore separatamente dal sistema catalitico, che contiene anche l'attivatore e il regolatore di peso molecolare (es. H<sub>2</sub>).

Il mezzo di reazione, dove il polimero risulta insolubile, è costituito da una miscela di propano/propilene che funge anche da volano termico: assorbe il calore di polimerizzazione, evapora e viene successivamente condensata e riciclata.

Al termine della polimerizzazione, la sospensione viene trattata in modo da procedere alla disattivazione del catalizzatore, all'eliminazione di monomeri non reagiti e alla condensazione e riciclo del mezzo di reazione. I composti volatili eventualmente rimasti nella sospensione vengono allontanati tramite diverse colonne di stripping, dove vengono aggiunti anche alcuni additivi necessari al prodotto come, ad esempio, anti-impaccanti e antiossidanti.

Infine, il polimero passa nella sezione di finitura dove viene essiccato meccanicamente tramite estrusori.

Il vantaggio principale di questa tecnologia riguarda il risparmio sui costi delle utilities e del catalizzatore, che risultano inferiori grazie alla minore quantità di solvente utilizzata.

Le problematiche principali legate a questo tipo di processo invece riguardano la difficoltà di allontanamento/eliminazione del catalizzatore dal polimero (la cui presenza diventa problematica nel caso di applicazioni che richiedono elevata purezza del prodotto, come il rivestimento di cavi elettrici) e la presenza di concentrazioni di polimero mediamente più elevate che causano un incremento di reazioni secondarie di ramificazione, le quali modificano le proprietà del materiale finale<sup>2</sup>.

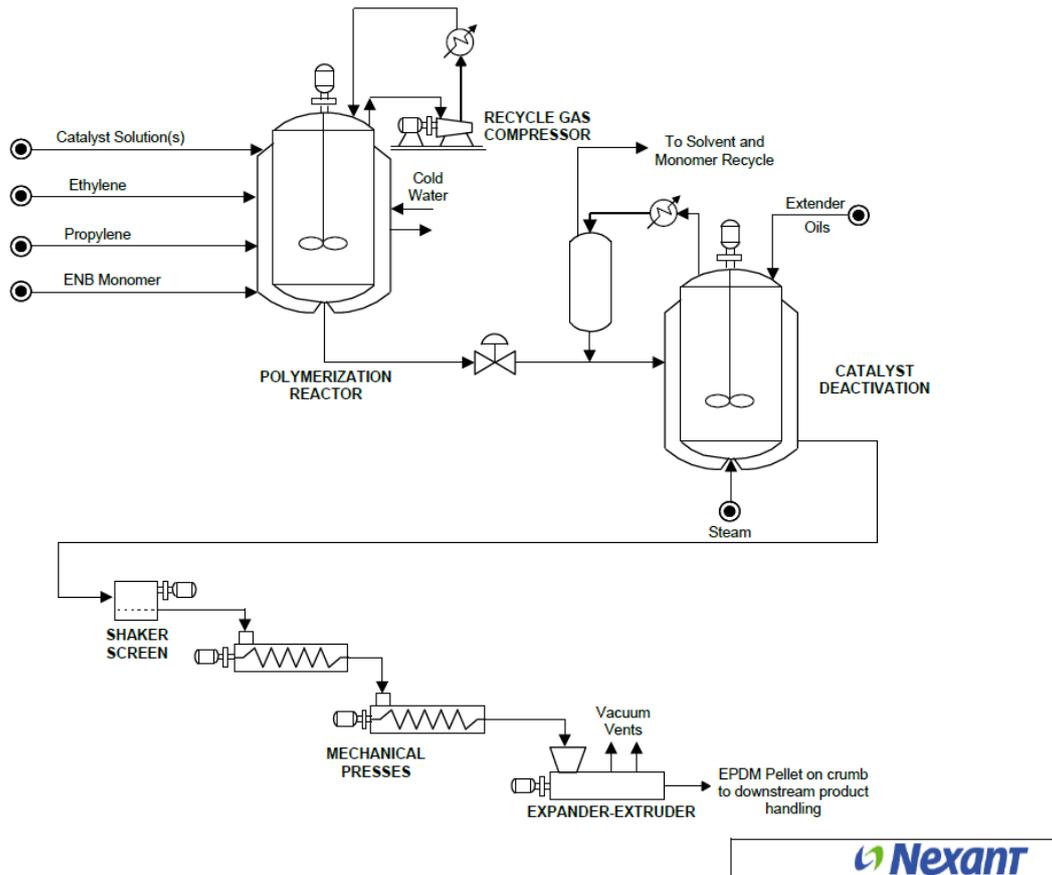


Figura 10. Flow sheet di processo per la produzione di EP(D)M in sospensione. (“Process Evaluation/Research Planning EPDM Rubber”, Nexant, 2015).

In entrambi i processi può essere presente un’ulteriore fase in cui si aggiunge olio al polimero (olio-estensione), soprattutto se il peso molecolare del prodotto risulta molto elevato, per renderlo più facilmente gestibile nelle fasi di lavorazione post-vendita. Gli oli di estensione maggiormente utilizzati sono quelli paraffinici, che hanno gradazione di colore diversa in base all’impiego finale del prodotto.

## 2.4 Mercato

La richiesta globale di mercato relativa agli EP(D)M nel 2014 è stata di circa 1,3 milioni di tonnellate, e si prevedeva che aumentasse ad una velocità media annua del 3.8%, fino ad arrivare nel 2020 ad una richiesta totale di circa 1,7 milioni di tonnellate (tab. 1)<sup>2</sup>.

Tabella 1. Domanda mondiale di EP(D)M (ROW=Rest of the world) (“Process Evaluation/Research Planning EPDM Rubber”, Nexant, 2015).

(Thousand metric tons)

	Actual			Estimate	Forecast	Average Annual Growth Rate, %
	2012	2013	2014	2015	2020	2015-2020
North America	307	319	328	333	364	1.8
Western Europe	329	279	284	299	280	(1.3)
China	237	282	304	328	482	8.0
ROW	328	331	340	427	547	5.1
<b>Total</b>	<b>1 201</b>	<b>1 210</b>	<b>1 255</b>	<b>1 387</b>	<b>1 673</b>	<b>3.8</b>

Le gomme EP(D)M occupano circa l’8% del mercato mondiale degli elastomeri sintetici e i principali settori di applicazione sono riassunti in fig. 11: automotive (37% come profili, tubi, guarnizioni, pannelli fonoassorbenti), edilizia (profili, tubi e lastre impermeabilizzanti), rivestimento cavi elettrici a bassa, media e alta tensione (6%), elettrodomestici (guarnizioni oblò lavatrici, tubi e soffietti) e additivi per oli lubrificanti (7% stimato); non si inseriscono nel settore del tyre in quanto co-vulcanizzano molto difficilmente con gli altri tipi di gomme.

Le applicazioni finali di questi prodotti sono aumentate molto negli ultimi anni, rispetto ad altre tipologie di elastomeri, anche grazie alle loro ottime proprietà di inerzia chimica e di resistenza a ozono e calore, ma soprattutto per l’elevatissima capacità di incorporare grandi quantità di additivi. Un ulteriore campo di applicazione in forte sviluppo è rappresentato dagli elastomeri termoplastici, una particolare famiglia di elastomeri sintetici che non sono reticolati ma contengono delle reticolazioni di tipo fisico (blocchi cristallini): la gomma EP(D)M, sia vergine che vulcanizzata, viene utilizzata in miscela con polipropilene per formare rispettivamente i TPE-O (gomme termoplastiche a base olefinica) ed i TPE-V (gomme termoplastiche vulcanizzate).

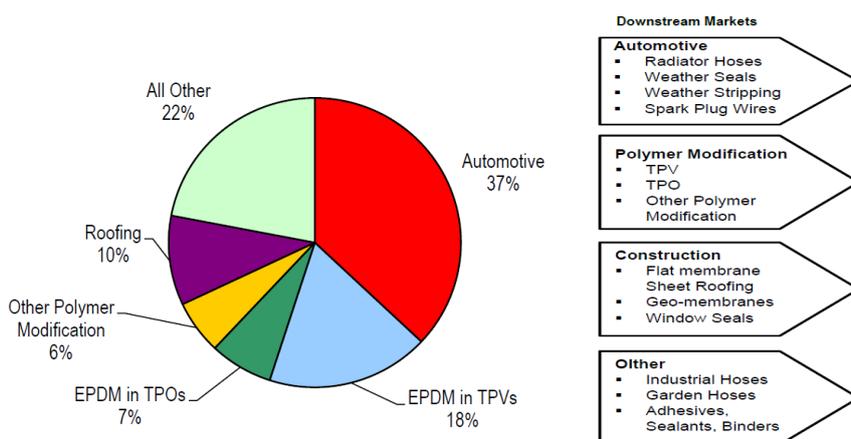


Figura 11. Domanda globale di EP(D)M suddivisa per campi di applicazione, 2014. (“Process Evaluation/Research Planning EPDM Rubber”, Nexant, 2015).

Al 2014 i paesi maggiori produttori di EP(D)M risultavano essere il Nord America (33% della capacità globale), seguito dall'Europa occidentale (28%) e dalla Cina (10%) (fig. 12).

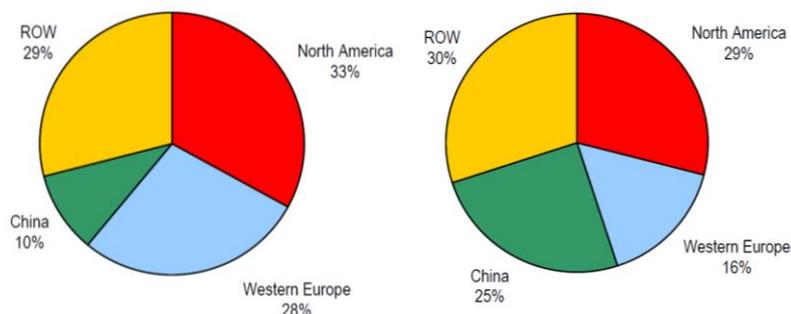


Figura 12. Capacità globale di EP(D)M nel 2014 (sx) e stimata per il 2020 (dx). (“Process Evaluation/Research Planning EPDM Rubber”, Nexant, 2015).

## 2.5 Sviluppi tecnologici: elastomeri CLCB

In tempi recenti si è sviluppata sempre più fortemente la tendenza a modificare la struttura dei materiali per ottenere dei vantaggi, riguardanti in particolare una migliore processabilità.

Per quanto riguarda gli EPDM questo si è concretizzato nei terpolimeri ramificati CLCB contenenti un ulteriore diene in concentrazioni però molto minori rispetto al diene principale.

La presenza di questo monomero aggiuntivo comporta delle modificazioni nella struttura degli EPDM lineari: se in questi ultimi le ramificazioni tra le macromolecole sono puramente casuali (e, in un certo senso, non ricercate ma subite), con l'introduzione del secondo diene in catena invece si riescono ad ottenere vari gradi di ramificazione “controllati” in cui le ramificazioni sono indotte variando la concentrazione del diene.

Per ottenere EPDM contenenti CLCB possono essere introdotti diversi monomeri aggiuntivi, come ad esempio il DCPD, HD (fig. 4), in generale il più diffuso è il viniliden norbornene (VNB), un diene che differisce dall'ENB solamente per la posizione del doppio legame esterno (fig. 13).

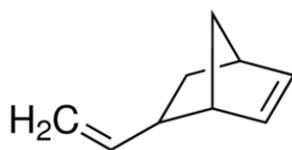


Figura 13. Struttura del VNB.

Tra le tecniche utilizzate per la valutazione del livello di ramificazioni controllate nei terpolimeri, la Cromatografia a Permeazione di Gel (GPC) equipaggiata con detector specifici ricopre un ruolo importante anche in sinergia con tecniche reologiche e fisico-meccaniche.

### 3. Caratterizzazione tramite GPC (Gel Permeation Chromatography)

Per questo lavoro di tesi è stata particolarmente approfondita la tecnica GPC poiché ricopre un ruolo fondamentale nell'analisi e nella determinazione del contenuto di ramificazioni controllate (CLCB) dei campioni analizzati.

Sono state inoltre accoppiate diverse tecniche reologiche e fisico-meccaniche allo scopo di supportare i risultati ottenuti.

La GPC, conosciuta anche come SEC (Size Exclusion Chromatography) o ancora come GFC (Gel Filtration Chromatography) in ambito biologico, è una tecnica di cromatografia liquida che separa le macromolecole secondo le dimensioni assunte in soluzione dalle stesse. Venne utilizzata per la prima volta nel 1963 dalla Dow Chemical Company allo scopo di ottenere la curva di distribuzione dei pesi molecolari del campione polimerico analizzato.

I materiali polimerici, a differenza delle comuni molecole di origine naturale o sintetica, sono caratterizzati da disomogeneità nel peso molecolare: questo deriva dal fatto che in fase di polimerizzazione avvengono fenomeni complessi, in parte anche casuali, che portano alla formazione di catene a diversa lunghezza. Il risultato finale, perciò, è un prodotto costituito da macromolecole caratterizzate da un diverso numero di unità ripetenti (differente grado di polimerizzazione) e diverso peso molecolare.

Dalla curva di distribuzione dei pesi molecolari si procede estrapolando alcuni parametri chiave utilizzati per descrivere i polimeri (fig. 14), quali particolari medie dei pesi molecolari:

- peso molecolare medio numerale: 
$$\overline{M}_n = \sum \left[ \left( \frac{n_i}{N} \right) \cdot M_i \right] = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

- peso molecolare medio ponderale: 
$$\overline{M}_w = \sum \left[ \left( \frac{w_i}{W} \right) \cdot M_i \right] = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2)$$

- peso molecolare medio viscosimetrico: 
$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum_i (n_i M_i^{\alpha+1})}{\sum_i n_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (3)$$

- peso molecolare medio z: 
$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \quad (4)$$

- peso molecolare medio z+1: 
$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i n_i M_i^4}{\sum_i n_i M_i^3} \quad (5)$$

dove con  $n_i$  si intende il numero di macromolecole aventi lo stesso peso molecolare  $i$ -esimo,  $M_i$ , e con  $w_i$  il peso di ogni singola macromolecola caratterizzata dal peso molecolare  $M_i$ , che corrisponde al prodotto  $n_i \cdot M_i$ .

I rapporti  $\frac{n_i}{N}$  e  $\frac{w_i}{W}$  rappresentano rispettivamente la frazione in numero e in peso delle macromolecole aventi peso molecolare  $M_i$ , intendendo con  $N$  il numero totale di molecole e con  $W$  il peso totale<sup>3</sup>.

Il parametro  $\alpha$  corrisponde all'esponente dell'equazione di Mark-Houwink (vedi paragrafo 3.2).

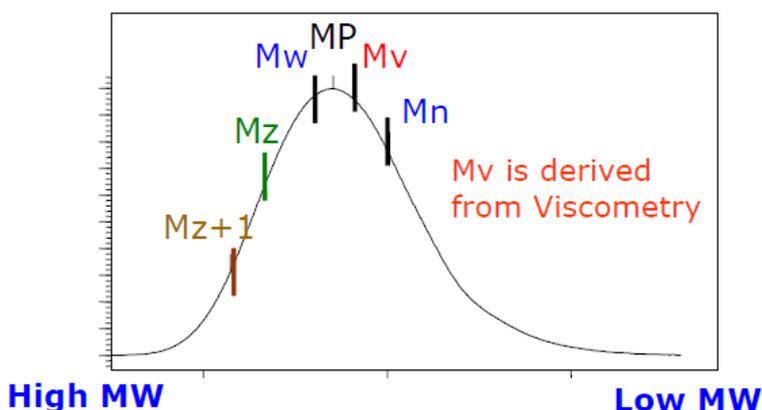


Figura 14. Esempio di distribuzione dei pesi molecolari, con le principali medie.

Sperimentalmente si verifica che il peso molecolare medio  $\overline{M}_n$  risulta maggiormente influenzato dalla presenza nel campione di macromolecole a basso peso molecolare; viceversa, il parametro  $\overline{M}_w$  è influenzato dalla presenza di catene ad elevato peso molecolare ed  $\overline{M}_z$  e  $\overline{M}_{z+1}$  dalla presenza di componenti ad elevatissimo peso molecolare.

Questi parametri esercitano in generale una forte influenza su alcune delle principali proprietà chimico-fisiche, strutturali e di processabilità: in particolare,  $\overline{M}_n$  è correlato alla fragilità ed alle proprietà di flusso;  $\overline{M}_w$  invece è legato alle caratteristiche di resistenza, come la resistenza alla trazione e la durezza. Infine,  $\overline{M}_z$  risulta connesso ad alcune proprietà di lavorazione dei materiali, come la flessibilità e la rigidità<sup>4</sup>.

Il peso molecolare medio viscosimetrico, come suggerisce il nome, è correlato alla viscosità media della soluzione e si ricava da misure viscosimetriche.

Dalle definizioni si ricava che<sup>4,5</sup>:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w < \overline{M}_z < \overline{M}_{z+1}$$

Dal rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e numerale si calcola l'indice di polidispersità, un ulteriore parametro fondamentale per descrivere la curva di distribuzione del campione analizzato:

$$ID = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1 \quad (6)$$

Si definisce monodisperso ( $ID = 1$ ) un polimero che contiene catene di lunghezza perfettamente uniforme, per il quale tutte le medie definite precedentemente assumono lo stesso valore; viceversa, un materiale polimerico caratterizzato da macromolecole aventi lunghezze più o meno diverse le une dalle altre si definisce polidisperso ( $ID > 1$ ), con una curva di distribuzione dei pesi molecolari tanto più larga quanto più questo valore si allontana dall'unità.

Vi è un ulteriore parametro di peso molecolare, definito come il peso molecolare in corrispondenza dell'apice del picco cromatografico,  $M_p$ , che viene utilizzato per assegnare un valore di peso molecolare a particolari campioni polimerici caratterizzati da una curva di distribuzione molto stretta, definiti standard; questi vengono tipicamente sfruttati per costruire la curva di calibrazione necessaria per l'analisi cromatografica.

Il vantaggio nell'uso dell'analisi GPC risiede nel fatto che, a differenza di altre tecniche utili ad ottenere solamente alcuni dei parametri sopra elencati (ad esempio, light scattering per  $\overline{M_w}$ , osmometria per  $\overline{M_n}$  e centrifugazione per  $\overline{M_z}$ ), essa è l'unica che permette di studiare l'intera curva di distribuzione dei pesi molecolari.

L'analisi GPC consiste nella dissoluzione del polimero da analizzare in apposito solvente (eluente) e successiva iniezione nel sistema di separazione, dove passa attraverso una o più colonne impaccate con particelle di porosità e dimensioni controllate. Le macromolecole polimeriche vengono separate in accordo con le dimensioni assunte in soluzione, le quali dipendono a loro volta da vari fattori come la qualità del solvente, la temperatura e la struttura del materiale più o meno ramificata.

Dopo la separazione le frazioni eluite vengono analizzate mediante vari detector ed i risultati elaborati dal software abbinato alla strumentazione per ottenere la curva di distribuzione dei pesi molecolari ed altri parametri utili alla descrizione del polimero analizzato.

### 3.1 Principi teorici

La tecnica GPC sfrutta un meccanismo di separazione che si basa sulle dimensioni delle macromolecole assunte in soluzione, nello specifico sul volume idrodinamico: quando la soluzione polimerica incognita viene fatta passare attraverso il sistema di separazione, le macromolecole risultano più o meno trattenute all'interno del volume della colonna a seconda delle loro dimensioni. Questo si traduce in differenti tempi di ritenzione delle diverse frazioni eluenti, riconducibili ai corrispondenti volumi di eluizione dalla relazione:

$$V_E = F \cdot t_R \quad (7)$$

dove  $F$  è il flusso di scorrimento della fase mobile, espresso in  $ml/s$ .

Il volume totale accessibile al soluto è dato dalla somma tra il volume interstiziale  $V_0$ , definito come il volume di fase mobile tra le particelle del materiale di riempimento delle colonne, e il volume totale dei pori delle particelle di riempimento,  $V_i$ :

$$V_{tot} = V_0 + V_i \quad (8)$$

Macromolecole con dimensioni maggiori dei pori delle particelle di fase stazionaria riescono ad occupare solamente il volume interstiziale con il risultato di essere le prime, in termini di tempo, ad eluire dalla colonna; viceversa, molecole con dimensioni paragonabili o inferiori a quelle dei pori sono in grado di penetrare (parzialmente o totalmente), con il risultato di eluire successivamente poiché risultano maggiormente trattenute (fig. 15).

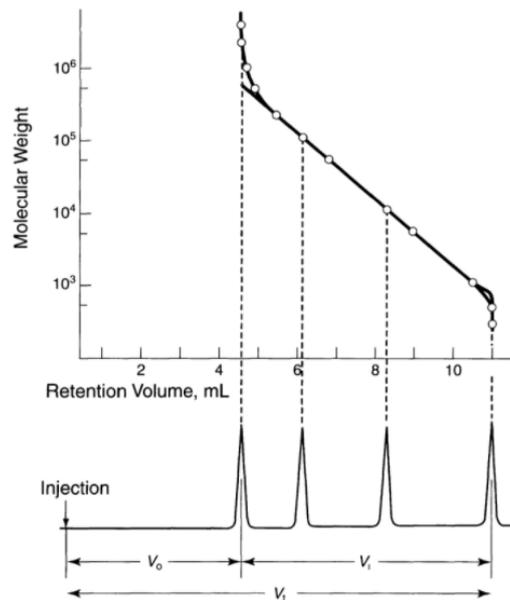


Figura 15. Picchi di eluizione in funzione del volume di eluizione e curva di calibrazione (sopra) (“Size Exclusion Chromatography”, S. Mori, H.G. Barth, ed. Springer, 1999, p.12).

Si può esprimere il comportamento cromatografico di un soluto tramite l’equazione cromatografica generale,

$$V_E = V_0 + K_{GPC} \cdot V_i \quad (9)$$

che prende in considerazione il parametro termodinamico  $K_{GPC}$ , definito come il rapporto tra la concentrazione media del soluto nel volume dei pori  $\langle c_i \rangle$  e nel volume interstiziale,  $\langle c_0 \rangle$ :

$$K_{GPC} = \frac{\langle c_i \rangle}{\langle c_0 \rangle} \quad (10)$$

Con queste premesse, il parametro  $K_{GPC}$  è assimilabile al coefficiente di distribuzione del soluto.

Le condizioni in cui vengono svolte le analisi GPC (solvente, temperatura, tipo di fase stazionaria...) sono scelte con l’obiettivo di eliminare le interazioni tra le molecole di polimero e le particelle che costituiscono il riempimento delle colonne, per evitare che la separazione risulti influenzata da altri fenomeni chimico-fisici; ovviamente, questa condizione per le analisi reali condizione è puramente teorica, infatti, il valore di  $K_{GPC}$  viene opportunamente modificato per tenerne conto tramite un ulteriore parametro che considera proprio questi effetti di interazione.

In genere vengono utilizzati vari modelli per spiegare i principi teorici su cui la tecnica GPC si fonda, quelli più largamente impiegati si basano su considerazioni che prevedono l’instaurarsi di un

equilibrio termodinamico tra il polimero nel volume interstiziale e nel volume dei pori. In condizioni ideali la costante  $K_{GPC}$  non risulta influenzata da eventuali interazioni entalpiche tra il soluto e le particelle di riempimento, bensì dipende solamente dalla differenza in entropia conformazionale  $\Delta S^0$  che si ottiene quando una macromolecola di polimero passa dal volume interstiziale a quello contenuto nei pori, secondo la relazione:

$$K_{GPC} = e^{\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)} \quad (11)$$

dove  $R$  è la costante universale dei gas.

Nel passaggio tra i due volumi differenti i gradi di libertà si riducono e l'entropia conformazionale della macromolecola diminuisce: la driving force che contrasta questa diminuzione coincide con il gradiente di concentrazione del polimero tra il volume interstiziale e quello dei pori (fig. 16).

Come conseguenza,  $\Delta S^0$  assume un valore negativo ed il parametro  $K_{GPC}$  assume valori compresi tra 0 e 1, estremi inclusi<sup>5</sup>.

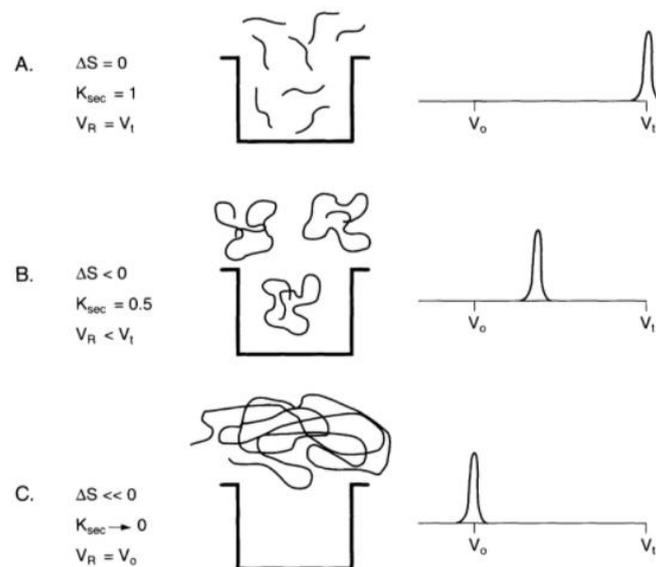


Figura 16. Rappresentazione del modello termodinamico della separazione GPC. Caso A: molecola totalmente permeata nel poro; B: molecola parzialmente permeata; C: molecola totalmente esclusa (“Size Exclusion Chromatography”, S. Mori, H.G. Barth, ed. Springer, 1999, p.17).

Le dimensioni che le macromolecole polimeriche assumono in soluzione sono influenzate da temperatura e tipologia di interazioni che si sviluppano con il solvente, perciò per le analisi è essenziale definire le condizioni riguardanti le due variabili.

Il parametro più comunemente utilizzato per descrivere le dimensioni macromolecolari è il raggio di girazione  $R_g$ , definito come lo scarto quadratico medio della distanza  $R_i$  di un elemento infinitesimo della catena macromolecolare di massa  $m_i$  dal centro di gravità<sup>5</sup> (fig. 17) ed ottenuto da misure di Light Scattering:

$$\langle R_g^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{\sum_i m_i R_i^2}{\sum_i m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

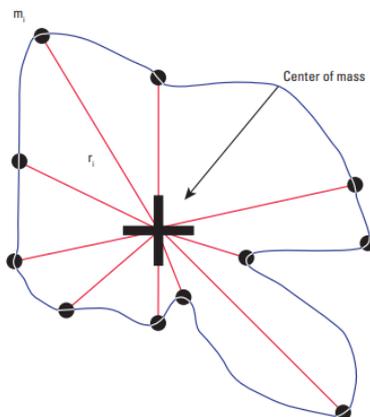


Figura 17. Rappresentazione schematica del raggio di girazione per una catena polimerica (“GPC Glossary”, Tosoh Bioscience).

### 3.2 Viscosità Intrinseca

Un ulteriore parametro importante per stabilire una relazione tra il peso molecolare e le dimensioni delle macromolecole è la viscosità intrinseca,  $[\eta]$  che si può ottenere da misure viscosimetriche sperimentali.

La viscosità intrinseca è una misura del volume occupato in soluzione dalle macromolecole polimeriche, è correlata al volume idrodinamico  $V_h$  e al raggio di girazione e dipende sia dalla massa molecolare sia dalla macrostruttura polimerica, oltre che dalla tipologia di solvente e dalla temperatura.

Quando un polimero viene dissolto in un solvente, a causa delle interazioni che si instaurano fra i due componenti le macromolecole polimeriche vengono solvate e aumentano di dimensione, fino ad avere l'effetto di aumentare la viscosità della soluzione.

Sperimentalmente è possibile quantificare la viscosità di una soluzione polimerica tramite misure effettuate con capillare di tipo Ubbelohde, Ostwald o Cannon-Fenske. In questa analisi si misura la viscosità di soluzione diluite a concentrazione decrescente, che scorrono nel capillare a temperatura costante; estrapolando il valore di viscosità a diluizione infinita si eliminano le interazioni polimeriche intermolecolari e si ottiene il valore di viscosità intrinseca.

In particolare, dalla legge di Hagen-Poiseuille si ha che:

$$\frac{V}{t} = \frac{hg\rho\pi r^4}{8l\eta} \quad (13)$$

dove  $l$  ed  $r$  sono rispettivamente la lunghezza e il raggio del capillare,  $h$  è l'altezza della colonna idrostatica,  $g$  la costante gravitazionale,  $\rho$  ed  $\eta$  rispettivamente la densità e la viscosità della soluzione e  $V$  è il volume. Perciò è possibile esplicitare la viscosità in funzione del tempo:

$$\eta = \rho t \frac{hg\pi r^4}{8lV} = \rho t Q \quad (14)$$

Il parametro su cui si basa la determinazione della viscosità intrinseca è la viscosità relativa,  $\eta_r$ , che si ottiene sperimentalmente dalla misura del tempo che impiega la soluzione polimerica (di concentrazione fissata) a scorrere attraverso il capillare,  $t$ , rispetto al tempo impiegato dal solvente puro,  $t_0$ .

Da questa grandezza si ricava la viscosità specifica,  $\eta_{sp}$ , che corrisponde all'aumento di viscosità della soluzione dovuto alla presenza del polimero ad una data concentrazione, definita come

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{t\rho - t_0\rho_0}{t_0\rho_0} \approx \frac{t}{t_0} - 1 \quad (15)$$

La modifica della viscosità di una soluzione polimerica è descritta dalla variazione della viscosità specifica in funzione della concentrazione  $c$  come segue:

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k'[\eta]^2c^2 + \dots \quad (16)$$

dove  $k'$  è la costante di Huggins (che assume valore in genere tra 0.2 e 0.5, in funzione della solvatazione del polimero). In soluzione diluita, è ragionevole considerare solo i primi due termini dell'eq. 16, ottenendo così l'equazione di Huggins nella forma lineare:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red} = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad (17)$$

dalla quale si ottiene il valore di viscosità intrinseca tramite estrapolazione grafica di una serie di misure a valori di concentrazione decrescenti:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (18)$$

Il valore di viscosità intrinseca coincide quindi con l'intercetta tra la retta e l'asse delle ordinate, mentre il valore di  $k'$  corrisponde al coefficiente angolare della retta (fig. 18).

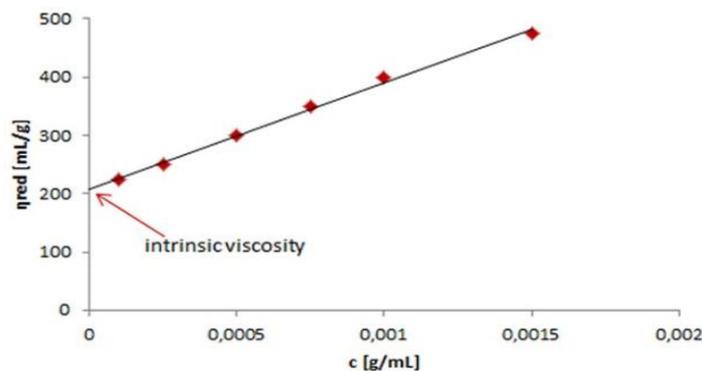


Figura 18. Grafico di Huggins, plot della viscosità ridotta in funzione della concentrazione.

La viscosità intrinseca deriva dall'aumento di viscosità della soluzione normalizzato per la concentrazione, mostrando le dimensioni di un "volume specifico" (inverso della concentrazione); concettualmente, può essere associata al rapporto tra il volume che la macromolecola occupa e la massa molecolare della stessa: questo implica che, a parità di massa, all'aumentare del grado di solvatazione (migliore potere solvente) corrisponde un aumento della viscosità intrinseca<sup>1</sup>.

Tramite la legge di Flory-Fox questa grandezza può essere correlata al peso molecolare:

$$[\eta] = \frac{\varphi_0 \langle r^2 \rangle^{\frac{3}{2}}}{M} \quad (19)$$

dove  $r$  è la distanza tra gli estremi della macromolecola nello stato imperturbato e  $\varphi_0$  è la costante universale di Flory, che assume il valore<sup>6</sup> di  $2.1 \times 10^{23} (\text{mol})^{-1}$ . Questa è una costante universale, valida per tutti i polimeri flessibili nella conformazione macromolecolare di random-coil imperturbata, sulla quale le interazioni intermolecolari a lungo raggio tra unità ripetenti non hanno effetto, poiché risultano della stessa entità delle interazioni tra polimero e solvente. Questo stato, caratterizzato da una specifica temperatura per ogni coppia polimero-solvente, è definito "condizione theta".

Equivalentemente, nell'eq. 19 è possibile sostituire la distanza tra gli estremi della macromolecola  $r$ , determinabile teoricamente per la condizione di random-coil imperturbata, con il raggio di girazione,  $R_g$ , tramite la relazione<sup>5</sup>

$$\langle r^2 \rangle = 6 \langle R_g^2 \rangle \quad (20)$$

Sostituendo si ottiene quindi:

$$[\eta] = \frac{\varphi_0 6^{\frac{3}{2}} \langle R_g^2 \rangle^{\frac{3}{2}}}{M} \quad (21)$$

Infine, assimilando le dimensioni di una macromolecola in conformazione random-coil imperturbata a quelle di una sfera rigida, è possibile sostituire il termine  $\langle R_g^2 \rangle^{\frac{3}{2}}$  con il volume idrodinamico  $V_h$ , ottenendo così una correlazione tra viscosità intrinseca e volume delle catene polimeriche in soluzione:

$$[\eta] \cdot M = \varphi_0 \cdot 6^{\frac{3}{2}} \cdot V_h \quad (22)$$

Il volume idrodinamico costituisce quindi una misura delle dimensioni che le macromolecole assumono in soluzione: se due catene che abbiano pesi molecolari anche molto diversi tra loro sono caratterizzate da volumi idrodinamici uguali, allora esse verranno eluite allo stesso tempo di ritenzione; viceversa, soluti aventi pesi molecolari simili ma differenti volumi idrodinamici in soluzione verranno eluiti a tempi differenti (fig. 19).

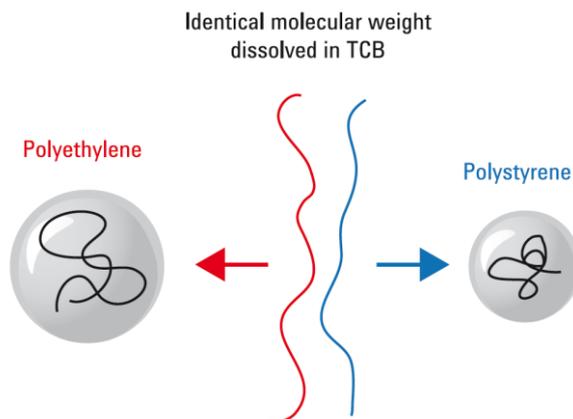


Figura 19. Esempio di polimeri disciolti in un solvente comune caratterizzati da stesso peso molecolare ma diverso volume idrodinamico (documentazione interna aziendale).

L'equazione empirica di Mark-Houwink permette di correlare la viscosità intrinseca direttamente al peso molecolare del polimero:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (23)$$

Le costanti  $K$  ed  $\alpha$  sono specifiche per ogni coppia polimero-solvente a temperatura fissata, in particolare la seconda assume valori generalmente compresi tra 0,5 e 0,8 a seconda del grado di espansione della catena polimerica in soluzione.

Entrambi i parametri possono essere trovati in letteratura per la maggior parte dei polimeri conosciuti, e sono fondamentali per il processo di calibrazione universale.

### 3.3 Calibrazione

A differenza di altre tecniche la GPC non è assoluta, quindi necessita di una fase preventiva di calibrazione per poter trasformare il cromatogramma che si ottiene dall'analisi cromatografica (il plot della risposta del detector in funzione del tempo/volume di eluizione) in una curva di distribuzione di pesi molecolari: a questo scopo, la curva di calibrazione viene utilizzata per poter attribuire un valore di peso molecolare ad un campione polimerico incognito che eluisce ad un tempo di ritenzione specifico (fig. 20).

Esistono due approcci principali alla calibrazione che sfruttano degli standard a peso molecolare noto, tipicamente monodispersi, per calibrare le colonne in funzione del tempo di ritenzione oppure del volume di eluizione.

Per ottenere valori accurati, il primo approccio richiede necessariamente che standard e campioni analizzati siano caratterizzati dalla stessa natura e struttura chimica, in quanto polimeri con identico peso molecolare possono mostrare volumi idrodinamici differenti (fig. 19).

Il secondo approccio, denominato calibrazione universale, permette di calibrare le colonne tramite i valori certificati di peso molecolare e viscosità intrinseca degli standards, consentendo di analizzare qualsiasi campione a prescindere dalla natura e struttura chimica degli standards utilizzati.

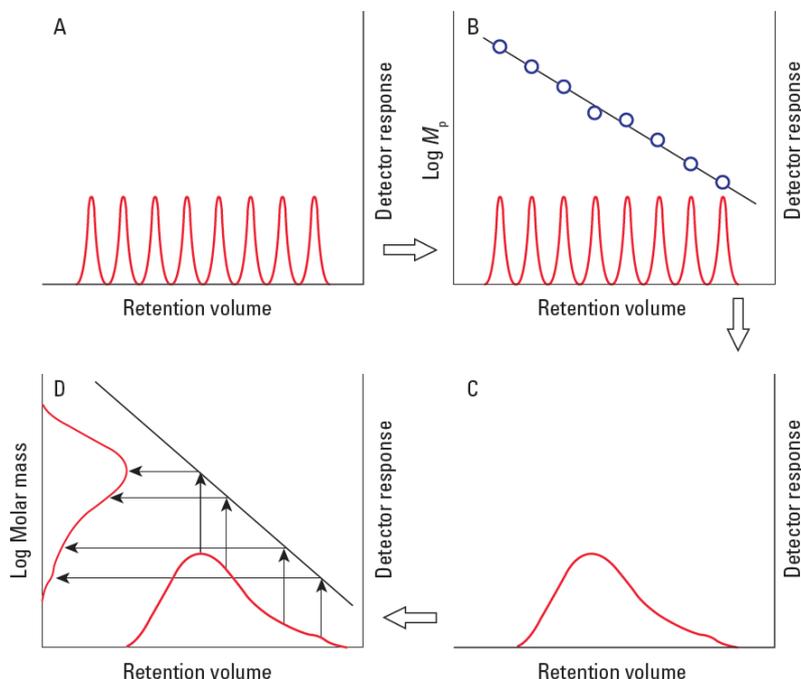


Figura 20. Step per la costruzione della curva di calibrazione. (A) Analisi standard; (B) costruzione della curva di calibrazione; (C) analisi campione incognito; (D) distribuzione dei pesi molecolari del campione incognito (“GPC Glossary”, Tosoh Bioscience).

La curva di calibrazione che si ottiene con questo metodo consiste nel plot del logaritmo di  $[\eta]M$  in funzione del volume di eluizione  $V_E$ ; siccome il prodotto tra viscosità intrinseca e peso molecolare ( $[\eta]M$ ) è direttamente proporzionale al volume idrodinamico (eq. 22), ( $[\eta]M$ ) può essere considerato il parametro universale per la calibrazione tramite il quale si ottiene una curva che non dipende dalla tipologia degli standard utilizzati (fig. 21).

Infatti, ad ogni volume di eluizione  $i$ -esimo i volumi idrodinamici di due polimeri A e B nello stesso solvente ed alla stessa temperatura si ottengono dall'equivalenza

$$[\eta]_A \cdot M_A = [\eta]_B \cdot M_B \quad (24)$$

dalla quale si ricava, sostituendo la relazione di Mark-Houwink:

$$K_A \cdot M_A^{\alpha_A+1} = K_B \cdot M_B^{\alpha_B+1} \quad (25)$$

Passando ai logaritmi e riarrangiando in funzione del peso molecolare del polimero B si ottiene:

$$\log M_B = \frac{1}{1 + \alpha_B} \log \frac{K_A}{K_B} + \frac{1 + \alpha_A}{1 + \alpha_B} \log M_A \quad (26)$$

Supponendo che per il polimero A siano disponibili sul commercio standard monodispersi (come PS o PMMA) e siano fruibili in letteratura i valori delle costanti di Mark-Houwink nelle stesse condizioni

di solvente e temperatura utilizzate per l'analisi del polimero B, allora dalla relazione precedente si può calcolare una curva di calibrazione (nella forma  $\log [\eta]_B M_B$  in funzione di  $V_E$ ) per il polimero B<sup>5</sup>.

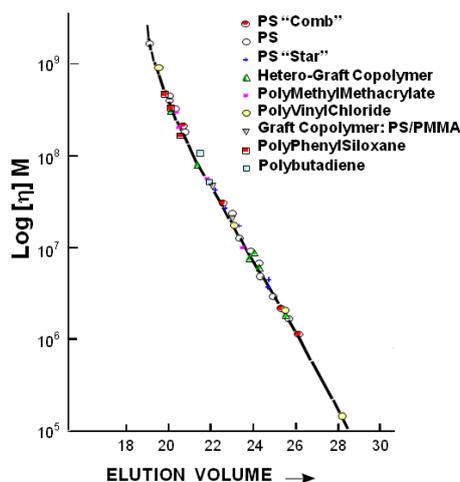


Figura 21. Esempio di curva di calibrazione universale: a prescindere dalla natura chimica degli standards utilizzati, le curve ottenute risultano sovrapponibili.

### 3.4 Static Light scattering (LS)

Il fenomeno di light scattering fu scoperto alla fine del 1800 da Lord Rayleigh ed è un processo nel quale una radiazione polarizzata incidente viene diffusa o scatterata in tutte le direzioni quando interagisce con una molecola o una particella.

Nell'esperimento di light scattering statico (o di tipo Rayleigh), una radiazione monocromatica incidente attraversa un mezzo trasparente e quando colpisce una specie (ad esempio, una macromolecola polimerica) si genera al suo interno un momento di dipolo, che è la causa della diffusione della radiazione in tutte le direzioni. Successivamente, la luce scatterata viene collezionata a vari angoli rispetto alla direzione del fascio incidente e le misure di intensità utilizzate per dedurre le dimensioni delle macromolecole in soluzione.

L'intensità della luce diffusa risulta correlata alle dimensioni molecolari, al peso molecolare, al numero di specie in soluzione e all'angolo di scattering.

Grazie alla misura diretta delle dimensioni è possibile determinare il peso molecolare delle catene polimeriche in modo assoluto, cioè senza calibrazione delle colonne.

Il detector LS misura l'intensità di scattering all'angolo  $\theta$ , denominata Rayleigh ratio,

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta} r^2}{I_0 V} \quad (27)$$

dove  $I_0$  è l'intensità della radiazione incidente,  $V$  il volume di scattering della soluzione polimerica,  $I_\theta$  l'intensità della radiazione diffusa in corrispondenza dell'angolo  $\theta$  ed  $r$  la distanza tra il centro di scattering e il detector.

L'intensità di scattering registrata dal detector viene poi riferita al solvente puro tramite il parametro  $R(\theta)$ , definito come l'eccesso di luce scatterata, derivante dalla presenza del soluto, calcolato rispetto al solvente ( $R_0$ ):

$$R(\theta) = R_\theta - R_0 \quad (28)$$

Per una soluzione diluita di un polimero monodisperso, il peso molecolare  $M$  e l'eccesso di rapporto Rayleigh sono legati dalla relazione:

$$\frac{K^*c}{R(\theta)} = \frac{1}{M \cdot P(\theta)} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (29)$$

dove  $c$  è la concentrazione della soluzione polimerica (g/ml),  $A_2$  ed  $A_3$  i coefficienti del viriale che esprimono le interazioni intermolecolari e, per soluzioni molto diluite, si possono approssimare a zero.

La funzione di scattering,  $P(\theta)$ , legata alle dimensioni e alla forma del polimero, è definita come il rapporto  $R_\theta/R_0$  e si ricava dall'espressione

$$P(\theta) = 1 - \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle_z}{3} \quad (30)$$

Il termine  $q$  è definito come:

$$q = \left( \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \right) \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (31)$$

Per un fascio di luce incidente polarizzato in una direzione, il valore della costante ottica  $K^*$  si ricava dall'espressione

$$K^* = \frac{\left[ 4\pi^2 n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \right]}{N_A \lambda_0^4} = K \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (32)$$

Per una data coppia soluto solvente,  $K$  si può assumere come costante.

Riprendendo l'eq. 29, per un polimero polidisperso a concentrazione circa zero si ottiene:

$$R(\theta) = K^* \sum C_i M_i = K^* c M_w \quad (33)$$

dove  $M_w$  è la definizione di peso molecolare medio ponderale,

$$\overline{M_w} = \frac{\sum (c_i M_i)}{\sum c} = \sum \frac{(n_i M_i^2)}{n_i M_i}$$

Quindi riscrivendo l'eq. 29 per un polimero polidisperso si ottiene:

$$\frac{K^*c}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left[ 1 + \left( \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \right) \langle R_g^2 \rangle_z \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \right] + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (34)$$

Il metodo di Zimm è un tipico esperimento batch per misurare il peso molecolare di una soluzione polimerica e consiste nell'effettuare misure di light scattering statico a diversi angoli  $\theta$ , ripetendole per diversi valori di concentrazione decrescenti.

Lo Zimm plot pone in ordinata i valori di  $K^*c/R(\theta)$  e in ascissa i valori di  $\text{sen}^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) + K'c$ , dove  $K'$  è una costante arbitraria che generalmente assume il valore di  $K' = \frac{1}{c_{max}}$  ( $c_{max}$  corrisponde alla massima concentrazione utilizzata). Per ogni concentrazione si estrapola la curva  $K^*c/R(\theta)$  a valori di  $\theta = 0$  e si ripete la procedura per ogni angolo di scattering, estrapolando la curva  $K^*c/R(\theta)$  a valori di  $c = 0$ . Il dato di  $\overline{M}_w$  si può ricavare dall'inverso del valore dell'intercetta tra le curve  $\theta = 0$  e  $c = 0$  ottenute per estrapolazione dei dati sperimentali (fig. 22).

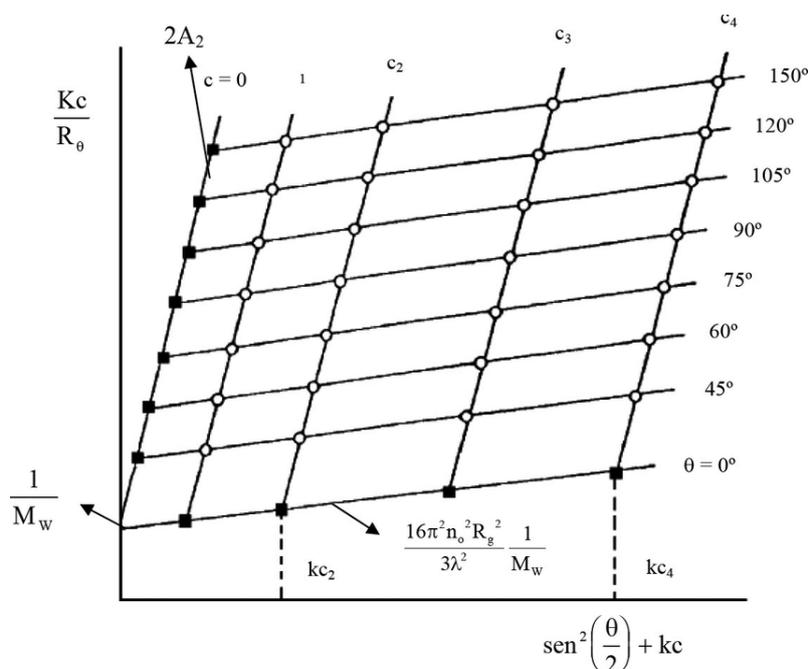


Figura 22. Esempio di Zimm plot.

### 3.5 Valutazione delle ramificazioni lunghe controllate (CLCB)

Le proprietà di un materiale polimerico, come già accennato, sono fortemente influenzate dalla curva di distribuzione dei pesi molecolari. Un'altra importante caratteristica che ne condiziona le proprietà fisico-meccaniche (flusso, fusione, resistenza, ecc.) è il contenuto di ramificazioni, che si differenziano a seconda della lunghezza: in fig. 23 sono mostrati alcuni esempi di possibili macrostrutture.

In particolare, la GPC è uno dei metodi più adatti per studiare le ramificazioni lunghe.

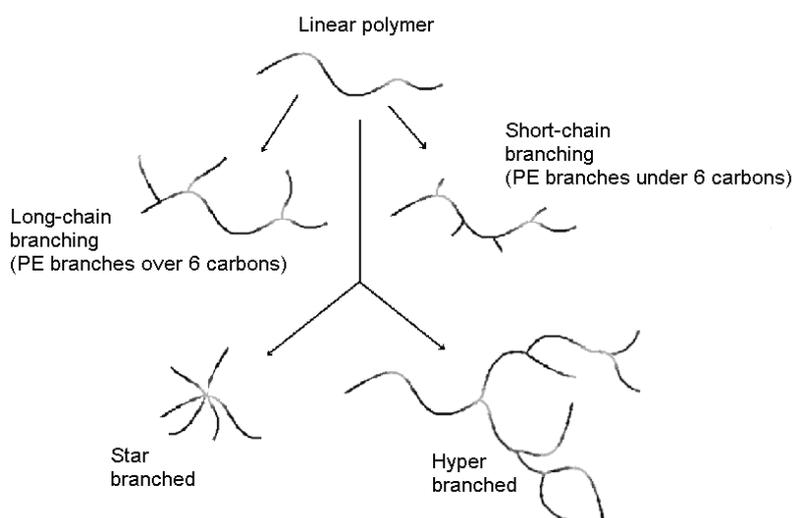


Figura 23. Esempi di macrostrutture ramificate.

L'effetto principale della presenza di ramificazioni in una macromolecola è la riduzione delle dimensioni adottate in soluzione (o equivalentemente del volume idrodinamico) e l'incremento della densità ad un dato valore di peso molecolare.

Questi effetti si possono studiare nell'analisi GPC tramite l'utilizzo dei detector light scattering (LS) o viscosimetrico (VIS) abbinati ad un detector a concentrazione, misurando quindi rispettivamente i parametri  $R_g$  ed  $[\eta]$  del polimero (ipotizzando di conoscerne a priori la tipologia di macrostruttura) e paragonandoli a quelli relativi ad un polimero lineare di simile natura chimica e stesso peso molecolare (fig. 24).

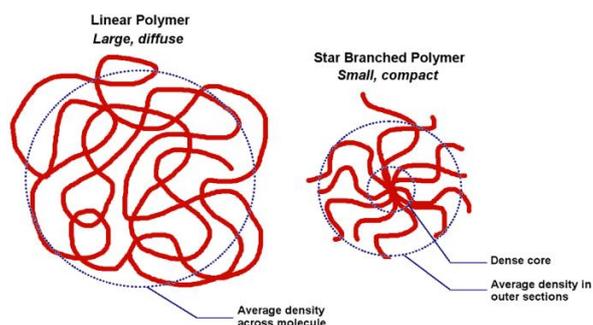


Figura 24. Differenze in volume tra una molecola lineare (sx) ed una ramificata a stella (dx) di pari peso molecolare (documentazione interna aziendale).

Il Mark-Houwink plot e il Conformation plot sono strumenti utili per valutare il grado di ramificazione di una macromolecola; infatti, ponendo a confronto grafico un polimero lineare ed uno ramificato si ottiene che, ad un dato valore di peso molecolare, i valori dei parametri  $R_g$  ed  $[\eta]$  del campione ramificato sono minori di quelli del riferimento lineare (fig. 25).

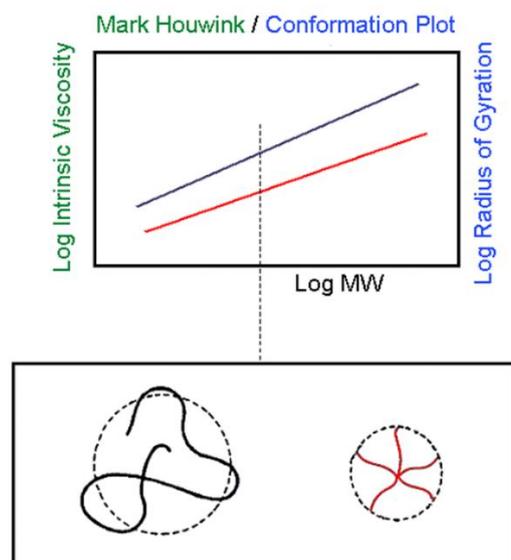


Figura 25. Andamento grafico della viscosità intrinseca (verde) e del raggio di girazione (blu) in funzione del peso molecolare, per una molecola lineare (nero) ed una ramificata (rosso) (documentazione interna aziendale).

I parametri  $\alpha$  e  $\nu$  del polimero ramificato diminuiscono, rispetto ai corrispondenti parametri del polimero lineare, in maniera proporzionale al livello di ramificazione.

Per molti polimeri l'analisi delle ramificazioni è spesso puramente qualitativa e relativa al polimero scelto come riferimento lineare. Il motivo risiede nel fatto che, per poter ottenere dati significativi, è necessario conoscere esattamente la struttura del polimero e la tipologia di ramificazione da quantificare.

Proprio per questa ragione, le poliolefine sono tra le molecole più analizzate, in quanto caratterizzate da strutture semplici, ben note e per le quali la ramificazione ha una grande valenza a livello commerciale.

Da misure accoppiate GPC-LS e GPC-VIS si ricavano due fattori di contrazione, denominati rispettivamente  $g$  e  $g'$ , che forniscono una misura del decremento delle dimensioni e dell'aumento di densità dovuti alla presenza di ramificazioni (fig. 26):

$$g = \frac{R_{g,branch}}{R_{g,lin}} \quad (35)$$

$$g' = \frac{[\eta]_{branch}}{[\eta]_{lin}} \quad (36)$$

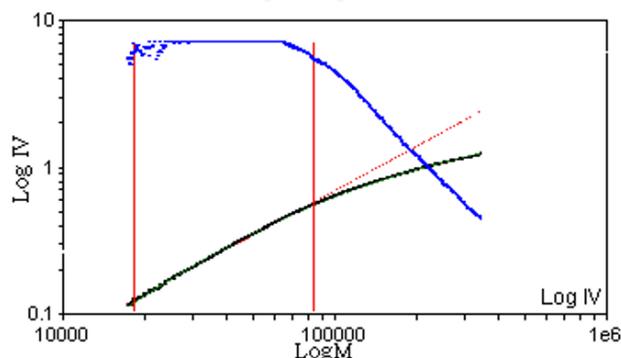


Figura 26. Andamento grafico del fattore di contrazione  $g'$  (blu) e della viscosità intrinseca (nero).

La contrazione del volume e della densità non sono equivalenti, così come i due fattori di contrazione che risultano legati dalla relazione:

$$g = g' \left( \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (37)$$

dove  $\varepsilon$  è un fattore di struttura che può assumere valori tipicamente tra 0.5 e 1.5.

Per calcolare altri parametri che completano l'analisi delle ramificazioni del materiale analizzato è necessario adottare un modello statistico, tra quelli disponibili, basato su assunzioni circa la distribuzione delle ramificazioni lungo la catena principale e la loro forma; i parametri così determinabili sono il branching number,  $Bn$ , e la frequenza di ramificazione,  $\lambda$  (lambda).

Il primo è definito come il numero di ramificazioni ogni mille atomi di carbonio della catena principale e si ottiene dall'equazione<sup>7</sup>:

$$g = \left[ \left( 1 + \frac{Bn}{7} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{4Bn}{9\pi} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (38)$$

La frequenza di ramificazione si ricava invece dalla relazione seguente, una volta noto il valore del parametro  $Bn$ :

$$\lambda(m) = \frac{RBn}{M} \quad (39)$$

dove  $R$  è la massa molecolare dell'unità ripetente ed  $M$  il peso molecolare.

### 3.6 Strumentazione

A differenza di altri polimeri le poliolefine, come polietilene e polipropilene, richiedono elevate temperature per poter essere solubilizzate efficacemente; gli EP(D)M, che sono un caso particolare di poliolefine, necessitano anch'essi di tali condizioni per ottenere una completa solubilizzazione.

Queste condizioni rendono il design delle apparecchiature utilizzate per le analisi GPC più complicato rispetto ai comuni strumenti utilizzati per applicazioni a basse temperature, e si traducono nella

necessità di un sistema di controllo della temperatura per mantenerla costante in tutte le sezioni dell'apparecchio.

Lo strumento per l'analisi GPC, in prima approssimazione, può essere suddiviso in tre aree principali: la zona di alimentazione, il sistema di separazione ed il sistema dei detector, come suggerisce la fig. 27.

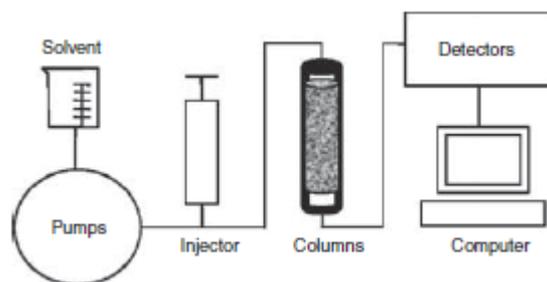


Figura 27. Rappresentazione a blocchi dello strumento GPC.

La prima zona comprende il vano solventi, dove alloggiato il serbatoio e lo scarico e la pompa necessaria per l'alimentazione del solvente. È presente, inoltre, il sistema di iniezione che preleva la soluzione di polimero da analizzare e la inietta alle colonne.

Il sistema di separazione comprende un insieme di colonne (banco) che effettua la vera e propria separazione cromatografica, insieme a tutti i collegamenti.

Infine, è presente un sistema di acquisizione che tramite uno o più detector differenti permette di tradurre le informazioni derivanti dalla separazione dapprima in un segnale elettrico e successivamente in un segnale analitico.

### 3.6.1 Sistema di alimentazione

Per assicurare un elevato grado di riproducibilità delle prove la **pompa** deve essere in grado di alimentare un flusso costante di solvente, per questo motivo si utilizzano pompe ad elevate prestazioni analoghe a quelle reciprocanti utilizzate negli apparati HPLC.

In particolare, si impiegano pompe costituite da due o più pistoni collegati a diverse camere dove viene raccolto il solvente prima dell'iniezione: a differenza delle normali pompe, con queste apparecchiature la causa delle oscillazioni di flusso viene annullata, perché le camere possono lavorare sfasate (mentre una è piena, l'altra si riempie) eliminando così la necessità di una rapida ricarica di solvente.

Per evitare che le impurezze eventualmente presenti nel solvente possano intasare la pompa, essa è provvista anche di una membrana filtrante caratterizzata da pori tipicamente dell'ordine dei  $\mu m$ .

Infine, per evitare potenziali problemi di cavitazione della pompa è presente un sistema di degasaggio integrato del solvente, che comporta l'ulteriore vantaggio di stabilizzare la linea di base dei segnali.

Il **sistema di iniezione** è costituito da un carosello rotante (autocampionatore) con 40 posizioni per ospitare altrettanti vial, caratterizzato da due zone di riscaldamento a temperatura diversa: la prima alla temperatura di esercizio dove alloggiato i campioni prossimi all'analisi, la seconda zona invece a temperatura più moderata per diminuire il rischio di degradazione termica del campione e contemporaneamente per evitare la precipitazione del soluto.

Il vial viene prelevato dal carosello e sollevato verso la valvola di iniezione, dove è presente l'ago che preleva la soluzione: quest'ultima riempie un loop di volume fissato e successivamente viene inviata alle colonne tramite un meccanismo di switch. Nel primo step il loop caricato di soluzione risulta collegato allo scarico; successivamente, quando il loop si modifica la soluzione entra in contatto con la fase mobile (eluente) ed entrambe vengono inviate alle colonne, mentre l'eccesso di soluzione viene reflussato all'interno del vial da cui è stata prelevata (fig. 28).

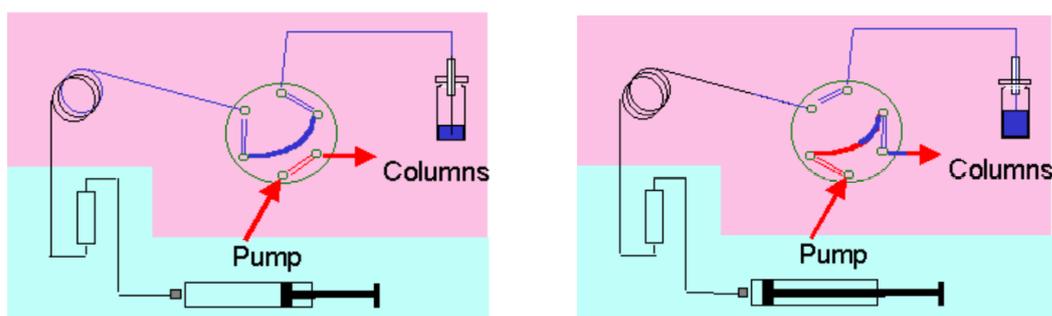


Figura 28. Descrizione schematica del meccanismo di switch: a sinistra, il campione viene caricato, a destra, il campione viene inviato alle colonne. Zona rosa a temperatura di esercizio, zona azzurra a temperatura ridotta (documentazione interna aziendale).

### 3.6.2 Sistema di separazione cromatografica

All'interno del forno è posizionata la valvola di iniezione che porta la fase eluente alle colonne.

Le colonne sono dei cilindri di acciaio inossidabile contenenti al loro interno dei riempimenti di materiale impaccato che possono essere di varia natura, quelli più diffusi sono: gel polimerici semirigidi, solidi inorganici rigidi e gel polimerici flessibili. Nel caso specifico degli EP(D)M si utilizzano riempimenti appartenenti alla prima categoria, tipicamente gel di copolimeri polistirene-divinil benzene caratterizzati da un'elevata densità di reticolazioni.

I materiali di riempimento sono scelti in base alle loro proprietà di resistenza meccanica, elevata efficienza di separazione, stabilità termica e inerzia chimica riguardante sia la fase mobile sia il soluto:

in particolare, queste ultime caratteristiche sono fondamentali per escludere qualsiasi tipologia di interazione con la fase stazionaria ed ottenere, quindi, una separazione basata esclusivamente sulle dimensioni delle molecole di soluto.

Le colonne si classificano in base a due parametri: il primo è la porosità delle particelle che costituiscono il riempimento, il secondo invece riguarda il diametro delle stesse. Entrambi questi parametri influenzano l'efficienza di separazione e la risoluzione.

Il range di pesi molecolari analizzabili con questa tecnica è compreso indicativamente tra  $10^2$  e  $10^7$  Da.

Solitamente le strumentazioni GPC sono dotate di diverse colonne, tipicamente da due fino a quattro collegate in serie, caratterizzate da dimensioni delle particelle di riempimento o da porosità differenti (mixed-pore gel columns) per riuscire a coprire il più ampio intervallo di pesi molecolari analizzabili. Il rapporto tra le porosità dei vari gel, a dimensione delle particelle fissata, viene ottimizzato in modo da ottenere una calibrazione approssimativamente lineare.

Spesso è considerata nel banco colonne anche una pre-colonna, avente dimensioni ridotte rispetto alle colonne principali (circa 5 cm), che serve per filtrare ulteriormente la soluzione eluente ed evitare che le impurezze eventualmente presenti vadano ad intasare o rovinare i riempimenti delle colonne.

### **3.7 Sistema di acquisizione dati: i detector**

I detector sono fondamentali per registrare i cambiamenti nelle proprietà della soluzione polimerica eluente e sono generalmente classificati in tre categorie, dove si contraddistinguono per il parametro che monitorano: sensibili alla concentrazione (considerati “universali”, come quello ad indice di rifrazione, RID, o light scattering evaporativo, ELDS), sensibili alla struttura chimica (ultravioletto, UV, infrarosso, IR, oppure a risonanza magnetica nucleare, NMR) ed infine sensibili al peso molecolare (light scattering di tipo statico, LS, e viscosimetrico, VIS).

In generale, ci sono vari requisiti che i detector devono soddisfare: ad esempio, il segnale in output fornito dal detector in risposta ad un cambiamento nella concentrazione del soluto dovrebbe essere proporzionale solamente alla sua quantità, indipendentemente dal peso molecolare (non vale per i detector sensibili al peso molecolare); inoltre, dovrebbero preferibilmente mostrare un alto valore del rapporto segnale/rumore e assicurare una buona stabilità ed una minima deriva della linea di base nel tempo.

### 3.7.1 Detector a indice di rifrazione differenziale (RID)

Il detector più largamente utilizzato nelle analisi GPC convenzionali è quello a indice di rifrazione differenziale, sensibile alla concentrazione. Questo tipo di detector registra la quantità di soluto presente nella soluzione eluente in funzione del tempo di ritenzione, tramite la misura della differenza in indice di rifrazione tra la fase mobile (solvente puro) e la soluzione polimerica.

L'indice di rifrazione di una soluzione diluita di campione si può esprimere come:

$$n = n_0 + c \cdot (n' - n_0) \quad (40)$$

dove  $n_0$  è l'indice del solvente puro e  $n'$  quello del soluto, mentre  $c$  indica la concentrazione della soluzione. Dall'equazione risulta evidente che la differenza tra l'indice di rifrazione della soluzione e del solvente è proporzionale alla concentrazione del soluto disciolto.

Considerando l'incremento di indice di rifrazione in relazione all'incremento di concentrazione del soluto, parametro  $\frac{dn}{dc}$ , è possibile ottenere una relazione che comprende anche il peso molecolare medio numerale del soluto:

$$\frac{dn}{dc} = a + \frac{b}{M_n} \quad (41)$$

dove  $a$  e  $b$  sono costanti<sup>5</sup>.

In generale, all'aumentare del peso molecolare medio numerale del soluto (all'incirca oltre i 1000 Da) il parametro  $\frac{dn}{dc}$  diventa costante per la coppia soluto-solvente presa in considerazione (a temperatura fissata), e di conseguenza la risposta del detector RID dipende solamente dalla concentrazione.

Siccome questo detector risulta sensibile a tutte le specie chimiche presenti nella soluzione che comportano una variazione dell'indice di rifrazione del solvente, grazie alla scelta di un solvente opportuno può essere considerato un detector universale.

Delle tre tipologie commerciali di detector RID disponibili, quello più largamente utilizzato si basa sulla deflessione della luce (fig. 29): un fascio proveniente da una sorgente viene collimato da una lente e attraversa una cella divisa in due sezioni, una contenente la soluzione e l'altra il solvente puro (riferimento).

La luce subisce una deflessione causata dal passaggio nella cella e viene collimata da una lente verso una fotocellula: quando il fascio colpisce la sua superficie si genera un segnale elettrico la cui intensità è proporzionale alla posizione del fascio di luce. Cambiamenti anche minimi nel valore di indice di rifrazione tra la soluzione ed il riferimento causano uno spostamento del punto incidente del fascio sulla fotocellula, e l'intensità della deflessione risulta proporzionale alla concentrazione del soluto<sup>4</sup>.

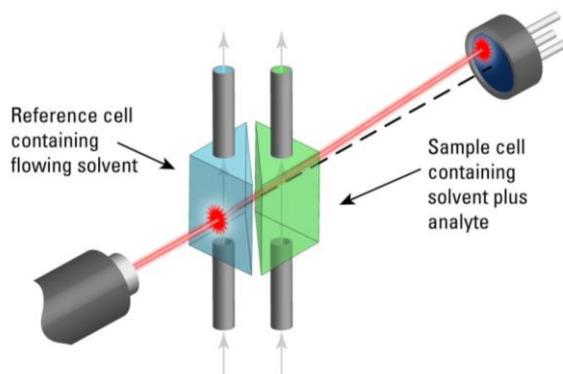


Figura 29. Rappresentazione schematica del detector a indice di rifrazione della tipologia a deflessione (“GPC Glossary”, Tosoh Bioscience).

Le altre due tipologie di detector RID presentano vantaggi e svantaggi rispetto a quella già citata; quest’ultima risulta però maggiormente premiante in termini di robustezza, caratteristica che ne ha consentito una maggiore diffusione.

L’indice di rifrazione è una proprietà fisica fortemente dipendente dalla temperatura, perciò la qualità del segnale del detector è severamente influenzata dalle fluttuazioni di temperatura: la misura differenziale rispetto ad una cella di riferimento posta nelle medesime condizioni sperimentali della cella di analisi permette di compensare gran parte di queste fluttuazioni.

Se il detector RID viene abbinato ad un sistema cromatografico GPC allo scopo di determinare il peso molecolare tramite calibrazione universale delle colonne (utilizzando valori delle costanti di Mark-Houwink da letteratura), allora in questo caso la calibrazione del detector non è necessaria, poiché il dato fondamentale per ottenere la curva di distribuzione dei pesi molecolari è il tempo di ritenzione. Viceversa, nel caso in cui il detector RID sia abbinato ad un detector sensibile al peso molecolare, come il light scattering statico o il viscosimetrico, allora la procedura di calibrazione del detector risulta fondamentale al fine di ottenere in maniera accurata il dato di concentrazione di ogni frazione eluita.

Infatti, il segnale relativo al detector RID si può esprimere come:

$$RI_{signal} = K \cdot \frac{dn}{dc} \cdot c \quad (42)$$

dove  $\frac{dn}{dc}$  è l’incremento differenziale dell’indice di rifrazione in funzione della concentrazione per la coppia polimero-solvente analizzata a temperatura fissata,  $c$  è la concentrazione della soluzione e  $K$  è la costante specifica del detector. Nella pratica la calibrazione del detector avviene analizzando una soluzione a concentrazione nota contenente un polimero per cui sia noto il valore di  $\frac{dn}{dc}$ , allo scopo di determinare il valore della costante  $K$ .

### 3.7.2 Detector viscosimetrico (VIS)

L'utilizzo del detector viscosimetrico, come accennato precedentemente (paragrafo 3.3), richiede necessariamente l'utilizzo abbinato di un detector a concentrazione, come, ad esempio, il detector RID o quello UV, scelto a seconda della tipologia dei campioni da analizzare.

Il detector viscosimetrico consente di determinare la curva di distribuzione dei pesi molecolari tramite calibrazione universale utilizzando il dato di viscosità intrinseca di ogni frazione che si ottiene dalla misura sperimentale, eliminando la necessità di impiegare le costanti di Mark-Houwink tabulate (problematico soprattutto per polimeri sconosciuti).

Esistono due tipologie di detector VIS, a singolo capillare e differenziale a 2/4 capillari: quest'ultimo è stato sviluppato per risolvere alcuni problemi relativi alla prima tipologia di detector che ne complicavano l'utilizzo.

Per ottenere le informazioni il detector viscosimetrico differenziale opera una misura della viscosità della soluzione contenente il polimero in relazione alla viscosità del solvente puro: ciò avviene forzando la soluzione a passare attraverso quattro capillari disposti in una conformazione equivalente al ponte di Wheatstone utilizzato nei circuiti elettrici (fig. 30).

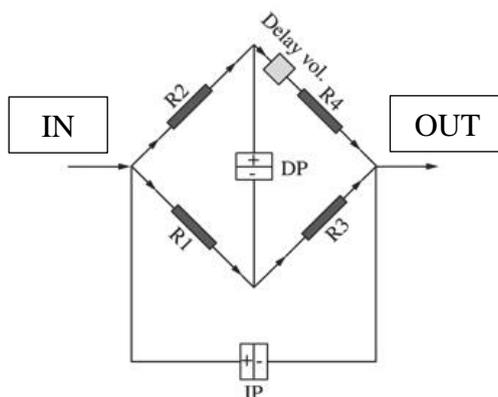


Figura 30. Rappresentazione schematica del viscosimetro a quattro capillari (documentazione interna aziendale).

Il flusso in entrata al ponte, proveniente dal banco colonne, si divide equamente nei due rami che risultano identici a parte per la presenza di una colonna di delay posta in uno dei due soltanto: in questo modo si ottiene un ritardo nel passaggio della soluzione polimerica tra il capillare R3 ed R4 (fig. 30). Il ponte risulta quindi sbilanciato, poiché in un ramo scorre il solvente puro mentre nell'altro transita la soluzione polimerica: questo si traduce in una differenza di pressione  $\Delta P$  calcolabile tramite la legge di Hagen-Poiseuille (vedi eq. 14) riarrangiata come segue:

$$\Delta P = \frac{8\eta LQ}{\pi r^4} \quad (43)$$

dove

$\Delta P$  è la “caduta di pressione” tra le estremità del capillare

$\eta$  è la viscosità

$L$  è la lunghezza dei capillari

$Q$  è la velocità di flusso

$r$  è il raggio del capillare<sup>8</sup>.

La differenza di pressione  $\Delta P$  risulta proporzionale alla viscosità specifica della soluzione, in accordo con l’eq. 14 riarrangiata:

$$\eta_{sp} = \frac{4\Delta P}{P_i - 2\Delta P} \quad (44)$$

dove  $\Delta P$  è la pressione differenziale tra i rami del ponte ( $DP$ ), mentre  $P_i$  corrisponde alla pressione del flusso lungo il ponte intero ( $IP$ )<sup>4</sup>.

Tramite questo detector è sperimentalmente possibile misurare la viscosità specifica per ogni frazione eluita: abbinando il valore di concentrazione  $c_i$  della frazione i-esima ottenuto dal detector RID e richiamando l’eq. 18 di seguito,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

è possibile ottenere il valore di viscosità intrinseca per ogni frazione della curva di distribuzione.

Data la bassa concentrazione delle soluzioni analizzate, è possibile ottenere i dati di viscosità intrinseca in modo diretto, senza estrapolare a diluizione infinita le misure di viscosità a concentrazioni decrescenti.

È quindi possibile esprimere la viscosità intrinseca di ogni frazione eluita come il rapporto dei segnali relativi rispettivamente al detector viscosimetrico e ad indice di rifrazione (fig. 31):

$$\frac{VIS_{signal}}{RID_{signal}} \propto \frac{\eta_{sp}}{c} \propto [\eta] \quad (45)$$

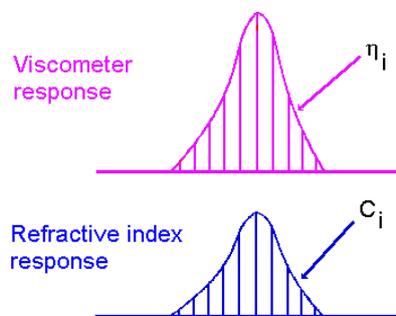


Figura 31. Risposta dei detector viscosimetrico e ad indice di rifrazione e loro correlazione (documentazione interna aziendale).

Infine, elaborando il dato di viscosità intrinseca ottenuto tramite la curva di calibrazione universale è possibile ricavare il valore di peso molecolare del campione incognito analizzato.

L'uso del viscosimetro è fondamentale anche per poter ricavare il Mark-Houwink plot (fig. 32), un diagramma bi-logaritmico che mostra la relazione tra la viscosità intrinseca ed il peso molecolare. Richiamando la relazione di Mark-Houwink (eq. 23) e passando ai logaritmi si ottiene una relazione lineare:

$$\log[\eta] = \log K + \alpha \log M \quad (46)$$

dove  $\log K$  costituisce l'intercetta con l'asse delle ordinate e  $\alpha$  la pendenza della retta, parametri ricavabili sperimentalmente.

La costante  $\alpha$  può essere considerata come un parametro conformazionale della macromolecola, che fornisce informazioni riguardo al comportamento dinamico in soluzione: tipicamente, assume valori compresi nell'intervallo tra 0.5 e 0.8, dove i due estremi corrispondono rispettivamente ad una struttura imperturbata (condizioni  $\theta$ ) e ad una conformazione più estesa nello spazio<sup>9</sup>.

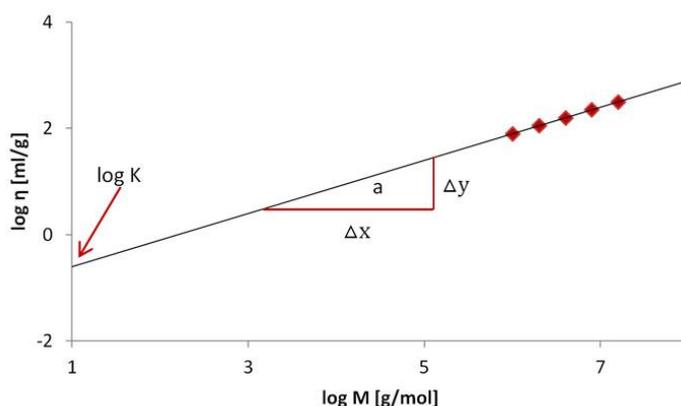


Figura 32. Rappresentazione grafica del Mark-Houwink plot.

### 3.7.3 Detector Light Scattering (LS)

I detector light scattering utilizzati nei sistemi GPC permettono di misurare il valore del peso molecolare medio  $\overline{M}_w$  per ogni frazione di polimero eluente e di ottenere, di conseguenza, la curva di distribuzione dei pesi molecolari. Come il detector viscosimetrico, anche il light scattering richiede di essere abbinato ad un detector a concentrazione (come un detector RID) in grado di misurare la concentrazione esatta di ogni frazione eluita.

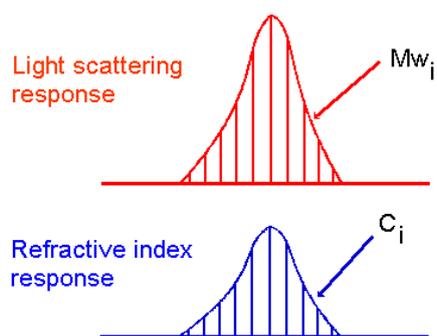


Figura 33. Risposta dei detector light scattering e ad indice di rifrazione e loro correlazione (documentazione interna aziendale).

I detector LS utilizzati per analisi GPC possono essere di varie tipologie differenti, come ad esempio Right angle laser light scattering (RALLS), Low angle laser light scattering (LALLS), Dual angle laser light scattering (DALLS) ed infine Multi-angle laser light scattering (MALLS).

Il detector LS sfrutta un fascio di luce incidente di lunghezza d'onda fissa  $\lambda_0$ , tipicamente generato da un laser, che attraversa la cella in cui fluisce la soluzione di polimero: come conseguenza, le macromolecole all'interno della soluzione diffondono la luce incidente in tutte le direzioni mediante scattering statico o di tipo Rayleigh.

Il metodo che sfrutta lo Zimm plot non è direttamente applicabile per le analisi GPC, in quanto è adatto per un sistema discontinuo (batch): per poterlo utilizzare quindi è necessario introdurre alcune opportune semplificazioni. In prima approssimazione, le soluzioni utilizzate in GPC sono molto diluite, perciò è possibile semplificare i termini relativi ai coefficienti del viriale. Inoltre, se le particelle analizzate sono sufficientemente piccole (dimensioni minori di  $\frac{1}{20}\lambda_0$ ), allora lo scattering è isotropo, cioè l'intensità della luce scatterata è uguale in tutte le direzioni (angoli  $\theta$ ). In questo caso l'eq. 34 diventa:

$$R_\theta = M_w K \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 c \quad (47)$$

dove  $R_\theta$  è il parametro misurato,  $K$  è la costante di calibrazione del detector (caratteristica delle condizioni sperimentali in cui si esegue la misura),  $\frac{dn}{dc}$  è assunto come costante ed è ottenibile sperimentalmente o reperibile in letteratura per ogni coppia polimero-solvente ad una determinata temperatura e  $c$  è la concentrazione della soluzione, nota poiché ottenuta dal detector a concentrazione.

Quando si analizzano polimeri, costituiti da macromolecole che hanno dimensioni maggiori delle dimensioni limite ( $\frac{1}{20}\lambda_0$ ), allora la funzione di scattering  $P(\theta)$  non può più essere approssimata al valore unitario, perciò non è trascurabile.

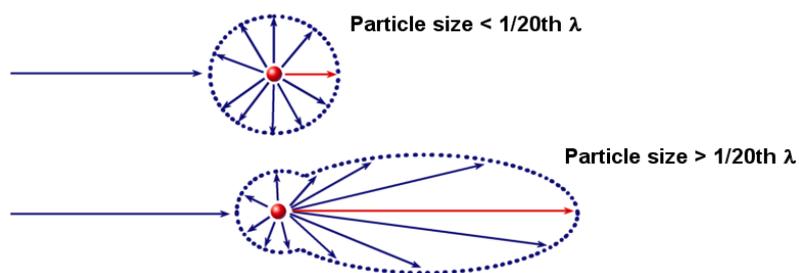


Figura 34. Tipologie di scattering a seconda delle dimensioni delle particelle. In rosso la direzione di scattering reale (documentazione interna aziendale).

In questo caso, infatti, le molecole polimeriche sono assimilabili ad insiemi di punti che scatteranno la luce in tante direzioni diverse (fig. 34): globalmente la luce diffusa risulta quindi anisotropa, poiché è il risultato di sovrapposizioni di interferenze costruttive e distruttive dovute alle differenze di cammino della luce (fig. 35).

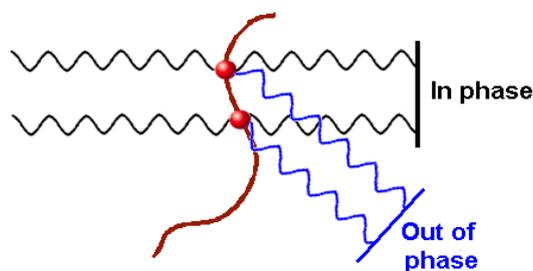


Figura 35. Rappresentazione schematica dell'interferenza costruttiva e distruttiva della luce diffusa da due sorgenti ravvicinate.

Il grado di interferenza è fortemente dipendente dal valore dell'angolo  $\theta$ , in particolare si ottengono maggiori interferenze distruttive all'aumentare dell'angolo  $\theta$  rispetto alla direzione del fascio di luce incidente; viceversa, il valore reale della luce diffusa, privo di interferenze, si otterrebbe in corrispondenza dell'angolo  $\theta = 0$ , direzione in cui la misura non risulta però possibile poiché coincide con quella della frazione di luce incidente che non viene scatterata.

Nel caso in cui la misura LS sia condotta a singolo angolo, più basso sarà il valore dell'angolo di misura e più accurato sarà il risultato. Per contro, più si avvicina all'angolo zero e minore sarà la precisione della misura a causa dell'aumento del rumore.

Questa problematica è stata risolta grazie all'uso di sistemi multiangolo in grado di rilevare la luce diffusa in più direzioni contemporaneamente. In questi sistemi, indipendentemente dal numero di angoli e dal tipo di fitting utilizzato, i dati sono utilizzati per effettuare un'estrapolazione ad angolo zero. In queste condizioni, è possibile ottenere informazioni anche sulla conformazione della struttura polimerica analizzata tramite misure del parametro conformazionale  $R_g$ .

Per la procedura di estrapolazione ad angolo zero si possono utilizzare diversi metodi di fitting: Zimm, Debye, Berry, Random Coil<sup>10</sup>. Un ulteriore approccio, che prevede la misura a due o tre angoli, è il “Dissymetry method”<sup>11</sup>, utilizzato ad esempio nei sistemi DALLS. Questo metodo sfrutta il rapporto tra le intensità di scattering degli angoli in cui viene effettuata la misura, denominato  $Z_d$ . Assumendo come nota la conformazione delle macromolecole di polimero analizzate, è possibile utilizzare questo parametro per calcolare il valore della funzione di scattering  $P(\theta)$ : in questo modo si ottengono dati di  $M_w$  ed  $R_g$  accurati.

L'utilizzo di sistemi con differente numero di angoli e/o differenti metodi di calcolo, portano sostanzialmente a risultati simili<sup>12</sup>.

Analogamente al Mark Houwink plot, ottenibile da misure GPC-VIS, tramite misure GPC-LS è possibile ottenere il Conformation plot (fig. 36), un analogo grafico bi-logaritmico del raggio girazionale in funzione del peso molecolare. Dall'equazione:

$$R_g = K \cdot M^{\nu} \quad (48)$$

si ottiene una coppia di parametri analoghi alle costanti di Mark-Houwink,  $K$  e  $\nu$ , che si ricavano rispettivamente dall'intercetta e dalla pendenza della retta bi-logaritmica.

La costante  $\nu$  assume valori diversi a seconda della conformazione assunta dalle macromolecole in soluzione.

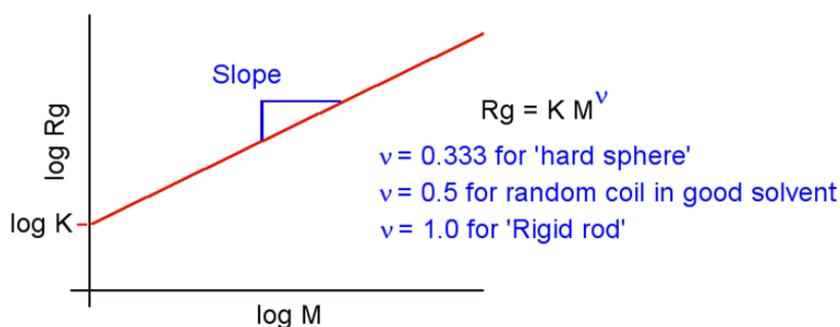


Figura 36. Conformation plot.

Per determinare il valore di peso molecolare da misure di LS, è necessario conoscere sia l'indice di rifrazione del solvente,  $n_0$ , sia l'incremento dell'indice di rifrazione specifico della soluzione polimerica,  $\frac{dn}{dc}$ , poiché come si può notare dall'eq. 47 la risposta del detector dipende proprio da questo parametro.

I parametri  $n_0$  e  $\frac{dn}{dc}$  si possono ottenere, rispettivamente, da misure di un rifrattometro convenzionale (o da letteratura) ed uno differenziale, preferibilmente alla stessa temperatura e lunghezza d'onda utilizzate per la misura LS. Infatti, la dipendenza dalla lunghezza d'onda è esplicitata dalla relazione:

$$\frac{dn}{dc} = a + \frac{b}{\lambda_0^2} \quad (49)$$

dove  $a$  e  $b$  sono rispettivamente l'intercetta e la pendenza della retta considerata<sup>5</sup>.

Tutti i metodi di elaborazione precedentemente riportati prevedono che il valore del parametro  $\left(\frac{dn}{dc}\right)$  sia costante; nel caso di copolimeri, questa assunzione risulta corretta solo se i co-monomeri sono omogeneamente distribuiti lungo tutte le frazioni di pesi molecolari del campione.

In questo caso, il parametro  $\frac{dn}{dc}$  è calcolabile tramite la relazione:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{COPOL} = W_A \left(\frac{dn}{dc}\right)_A + W_B \left(\frac{dn}{dc}\right)_B \quad (50)$$

dove  $W_A$  e  $W_B$  sono le frazioni in peso rispettivamente dei co-monomeri A e B<sup>5</sup>.

Nella maggior parte dei casi reali però, la distribuzione dei co-monomeri non è omogena, perciò, il risultato ottenuto dall'elaborazione LS porterà ad un peso molecolare apparente. Per poter determinare il vero peso molecolare è necessario effettuare la misura in almeno tre solventi diversi con indici di rifrazione differenti<sup>5</sup>.

### 3.7.4 Triple detection

Esiste un'ulteriore possibilità di conduzione dell'analisi GPC sfruttando particolari sistemi dotati contemporaneamente di detector a concentrazione RID, detector viscosimetrico VIS e detector Light Scattering LS: da questo tipo di analisi, definito "triple", si può ottenere la viscosità intrinseca sperimentale e il Mark-Houwink plot dalla misura VIS, ed il valore di  $M_w$  e il conformation plot dalla misura LS (fig. 37).

È inoltre possibile eseguire l'analisi delle ramificazioni tramite le misure di raggio girazionale  $R_g$  o di viscosità intrinseca  $[\eta]$ , rendendo possibile ottenere una caratterizzazione più completa del materiale analizzato.

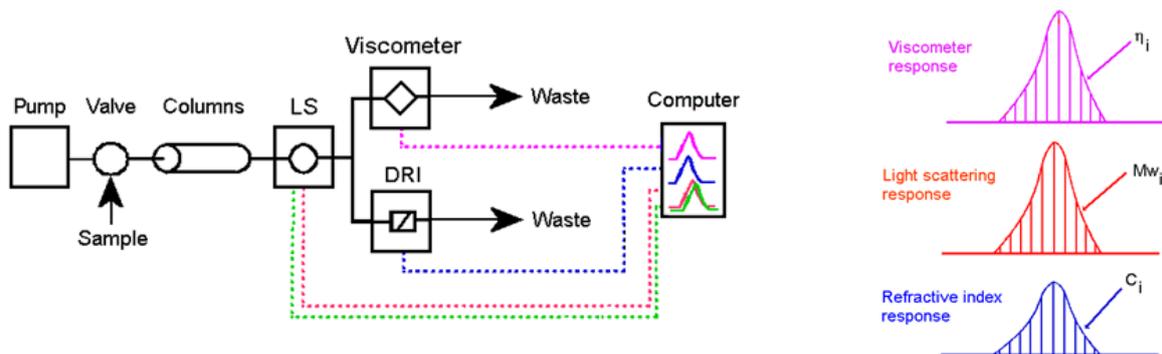


Figura 37. Rappresentazione schematica del funzionamento di un'analisi GPC di tipo triple (documentazione interna aziendale).

### 3.8 *Software*

Il software abbinato alla strumentazione GPC, a prescindere dal tipo di calibrazione utilizzata, procede dividendo il picco cromatografico del soluto in varie frazioni, i cui tempi di ritenzione (o volumi) associati vengono utilizzati per la determinazione del peso molecolare per confronto con la curva di calibrazione; l'altezza invece è utile per quantificare la percentuale in massa di soluto contenuta in ogni frazione, ed ottenere così la distribuzione dei pesi molecolari di tutto il campione.

#### 4. Caratterizzazione reologica e fisico-meccanica

L'entità delle ramificazioni CLCB, determinabile tramite tecnica GPC, potrebbe non essere così rilevante da avere un effetto quantificabile sulla processabilità del materiale.

Per studiare l'influenza della struttura polimerica sulla processabilità in questo lavoro di tesi sono stati effettuati diversi test di processabilità e fisico-meccanici sia sui polimeri crudi (vergine) sia sulle mescole, dove con questo termine si indica l'insieme di polimero e vari additivi.

Ai fini di una migliore comprensione dei risultati ottenuti, viene di seguito effettuata una breve presentazione di alcuni concetti fondamentali relativi all'argomento, sui quali si basano i vari test di processabilità e fisico-meccanici eseguiti sui campioni.

La reologia è la scienza che studia la deformazione e il flusso dei materiali. Ciò che rende i materiali polimerici interessanti in quest'ottica risiede nel fatto che le costanti di tempo associate al loro flusso sono dello stesso ordine di grandezza dei tempi caratteristici di vari processi industriali, quali ad esempio estrusione e stampaggio a iniezione<sup>13</sup>. La proprietà principale dei materiali polimerici è la viscoelasticità, ossia la loro capacità di comportarsi sia come solidi (a bassi tempi di processo), sia come fluidi viscosi (ad elevati tempi di processo).

Con il termine entanglement (nodo fisico o topologico) si indica l'interconnessione fisica tra due macromolecole che aumenta in entità all'aumentare del peso molecolare medio ponderale: negli EPDM, infatti, le ramificazioni formano entanglement solo al di sopra di un peso molecolare critico. A differenza dei cosiddetti nodi chimici o reticolazioni (crosslinks), in corrispondenza degli entanglements le catene polimeriche possono scorrere l'una vicino all'altra in quanto si tratta di vincoli topologici labili. All'aumentare del numero di nodi fisici le macromolecole risultano maggiormente ostacolate dalle circostanti; ne consegue che la viscosità del materiale polimerico aumenta.

Di largo interesse per lo studio di questo aspetto è la teoria denominata "reptation"<sup>14</sup> che prevede che la catena polimerica si muova in mezzo ad una serie di ostacoli, rappresentati dalle catene polimeriche circostanti, all'interno di un "tubo virtuale". Il tempo massimo di rilassamento,  $\tau_{max}$ , è associato al tempo necessario alla catena per diffondere al di fuori del tubo. I tempi di rilassamento relativi alle ramificazioni contenute nella catena principale di un polimero ramificato dipendono dal peso molecolare in maniera differente rispetto al caso di un polimero lineare<sup>15</sup>. In un polimero ramificato i movimenti di rilassamento sono limitati dalla retrazione del ramo della catena principale (arm retraction). Questo fornisce un tempo di rilassamento caratteristico e il comportamento viscoelastico

degli EPDM caratterizzati da CLCB può essere studiato tramite esperimenti dinamico-meccanici condotti alle basse frequenze ( $\omega \leq 0.1$  rad/s).

Per questo lavoro di tesi un parametro fondamentale è la viscosità, che rappresenta la resistenza allo scorrimento che il materiale oppone: immaginando di suddividere una porzione di materiale in strati successivi orizzontali, la viscosità si può visualizzare come la resistenza che essi mostrano allo scorrimento tangenziale (fig. 38). Secondo la legge di Newton, la viscosità si definisce quindi come il rapporto tra la forza applicata in direzione tangenziale normalizzata per la sezione (shear stress) e il gradiente di velocità (shear rate)<sup>14</sup>:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = [Pa \cdot s] \quad (51)$$

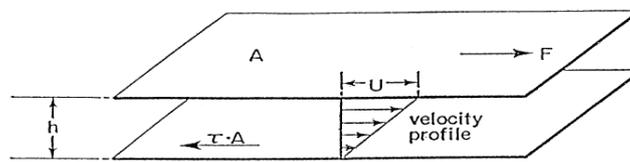


Figura 38. Rappresentazione schematica di un materiale sottoposto a scorrimento tangenziale (“The role of rheology in polymer extrusion”, Vlachopoulos).

A causa della presenza degli entanglements a bassi valori di shear rate le macromolecole sono impedito a scorrere liberamente, mentre all’aumentare della shear rate i nodi fisici vanno progressivamente “sciogliendosi” e le macromolecole si allineano nella direzione di flusso.

Ne consegue che la viscosità del polimero non è più newtoniana, ma diminuisce all’aumentare della shear rate mostrano un comportamento pseudoplastico, detto anche “shear thinning” (curva rossa in fig. 39).

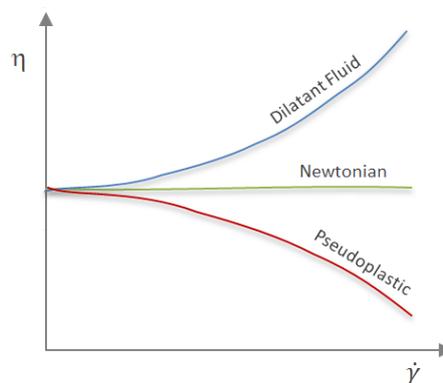


Figura 39. Comportamento Newtoniano e pseudoplastico a confronto.

Esistono molti fenomeni che mostrano le influenze della natura viscoelastica sul comportamento del materiale, uno di questi è il fenomeno di rilassamento degli sforzi (stress relaxation).

Per quantificare questo fenomeno si sottopone il materiale polimerico ad una deformazione costante, ad esempio di taglio: all'aumentare del tempo, lo sforzo decresce. Si può quindi definire il modulo di rilassamento degli sforzi,  $G(t)$ , come il rapporto tra lo sforzo  $\sigma(t)$  e la deformazione  $\gamma$ :

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (52)$$

Una metodologia fondamentale per studiare la viscoelasticità dei polimeri è l'analisi dinamico-meccanica (Dynamic Mechanical Analysis, DMA). Quando un materiale polimerico viene sollecitato da una deformazione sinusoidale di frequenza angolare  $\omega$ , esso risponde con uno sforzo anch'esso di natura sinusoidale. Trattandosi di materiali viscoelastici, l'onda di sforzo risulta sfasata di un angolo  $\delta$  rispetto alla deformazione:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (53)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (54)$$

dove  $\gamma_0$  e  $\sigma_0$  sono rispettivamente le ampiezze dell'onda di deformazione e di sforzo (fig. 40).

Per un materiale ideale perfettamente elastico le onde di deformazione e di sforzo risultano in fase, quindi  $\delta=0$ . Per un materiale perfettamente viscoso, invece, le onde di deformazione e sforzo risultano sfasate ( $\delta = 90^\circ$ ).

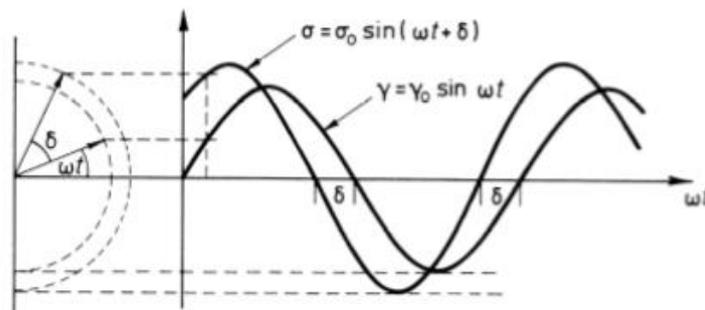


Figura 40. Rappresentazione dello sfasamento tra l'onda di sforzo e l'onda di deformazione.

Tramite una lunga serie di calcoli si ottiene l'equazione che descrive l'onda di sforzo, formata dalla somma di una componente in fase con la deformazione ( $G'\gamma_0$ ) e di una sfasata di un angolo di  $90^\circ$  ( $G''\gamma_0$ ):

$$\sigma = \gamma_0 [G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t] \quad (55)$$

dove  $G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$ , definito come il modulo conservativo (o elastico), e  $G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$ , definito come il modulo dissipativo (o viscoso).

Per ottenere informazioni sul grado di elasticità e sulle caratteristiche delle ramificazioni, si eseguono vari test che misurano sperimentalmente la grandezza  $\tan \delta$ , definita come il rapporto<sup>16</sup>:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (56)$$

#### **4.1 Preparazione delle mescole**

I test di processabilità e fisico-meccanici che vengono di seguito presentati sono stati eseguiti sia sui polimeri crudi che sulle mescole.

Le mescole possono avere formulazioni diverse a seconda del tipo e della quantità degli ingredienti; in particolare, per questo lavoro di tesi sono state utilizzate la mescola ASTM, che ha una formulazione semplificata definita dal metodo ASTM D3568, e le mescole applicative, che presentano formulazioni più complesse in relazione al tipo di applicazione al quale sono connesse.

Gli additivi più comunemente ritrovati nelle formulazioni analizzate in questa tesi sono:

- i filler, come ad esempio il carbon black, che servono per rinforzare il materiale. Il carbon black è un filler di natura colloidale, ottenuto dalla parziale combustione di olii aromatici ad elevate temperature (1400-1800°C), che si presenta sottoforma di aggregati ed agglomerati più o meno porosi. Per gli EP(D)M vengono di solito utilizzati carbon black caratterizzati da bassa area superficiale che, presentando una minore agglomerazione, permettono una migliore dispersione del filler. Appartengono a questa classe anche prodotti quali talco o  $\text{CaCO}_3$ , usati tipicamente come diluenti con effetto di rinforzo,
- l'olio plastificante, per diminuire la rigidità del materiale e migliorarne la processabilità,
- il sistema accelerante, costituito da zolfo e diverse tipologie di acceleranti, presenti in quantità molto basse per ottenere una migliore dispersione.

In particolare, il sistema accelerante è costituito da:

- zolfo supportato, per facilitarne la dispersione nella mescola (maggiore area superficiale disponibile per l'interazione con la gomma);
- acceleranti primari, tipicamente tiazoli per ottenere buone caratteristiche generali di vulcanizzazione;
- acceleranti secondari, tipicamente tiurami e ditiocarbammati per migliorare la velocità di vulcanizzazione dei materiali (cure rate).

Infine, nel sistema accelerante è presente in genere anche un ritardante, a carattere acido, che serve a rallentare la partenza della vulcanizzazione (favorita in ambiente basico) senza però modificare la velocità di vulcanizzazione, con l'obiettivo di permettere le operazioni di stampaggio senza prematura vulcanizzazione. I prodotti tipicamente utilizzati sono tio-ftalimmidi o sulfonammidi.

I test di processabilità e fisico-meccanici sono stati svolti dapprima sui polimeri crudi e successivamente sulle mescole. Queste ultime sono state preparate in vari step successivi, in modo da poter controllare l'influenza che i vari additivi hanno sul materiale finale: in particolare, le prime

ad essere analizzate sono state le mescole definite “master” (contenenti polimero, filler e chemicals), successivamente si è passati a studiare quelle “accelerate” (ossia contenenti anche il sistema vulcanizzante), ed infine si sono testate le mescole vulcanizzate.

Per ottenere le mescole master sono state utilizzate strumentazioni tipo mescolatori interni Banbury con camera da 1,6 L oppure Brabender da 390 cm<sup>3</sup>. Si procede aggiungendo tutta la frazione di additivi solidi (cariche, filler, carbon black,...) all’interno della camera, l’olio e solo alla fine il polimero suddiviso in varie porzioni: così facendo l’olio ha modo di assorbire le polveri solide e, quando il pistone viene fatto scendere per chiudere la camera, queste non si sollevano disperdendosi sulle pareti (con l’effetto di diminuire la concentrazione finale nella mescola), ma rimangono intrappolate e vengono miscelate efficientemente con la gomma.

Allo scopo di ottenere una miscelazione efficace, viene stabilito preliminarmente un valore di riempimento ottimale della camera del mescolatore, ottenuto dalla moltiplicazione del volume della camera stessa per un fattore di riempimento (fill factor), tipicamente intorno a 0.75.

La mescolazione parte ad una temperatura iniziale della camera di 50°C, mentre lo scarico della mescola avviene dopo 5 minuti di mescolamento.

La mescola così ottenuta, infine, viene lasciata riposare in camera termostatica a temperatura ed umidità controllate; dopo un adeguato riposo alle mescole master viene aggiunto il sistema accelerante in modo da ottenere le mescole accelerate, che verranno sottoposte in un secondo momento alla procedura di vulcanizzazione.

L’aggiunta del sistema accelerante alle mescole master avviene sempre nel mescolatore interno con adeguata velocità di rotazione dei rotori; in questa fase la temperatura di partenza è intorno a 50°C, e lo scarico della mescola accelerata avviene dopo 2 minuti, oppure al raggiungimento della temperatura di 105 °C per evitare fenomeni di vulcanizzazione precoci nella camera del mescolatore. Dopo aver effettuato i test relativi alle mescole accelerate, si procede alla vulcanizzazione: le mescole vengono tagliate in pezzi e disposte all’interno di stampi, ricoperti da strati di poliestere per evitarne lo sporco; successivamente gli stampi vengono posti fra due piatti di acciaio e adagiati sul piano di una pressa a compressione. La forma e le dimensioni degli stampi dipendono dal test che si deve effettuare (fig. 41).





Figura 41. Sopra: preparazione provini per prove tensili e lacerazione. Sotto: preparazione provini per compression set.

Tra tutti vari test utilizzati per verificare le caratteristiche di processabilità e il comportamento fisico-meccanico delle gomme, di seguito si riportano solo quelli impiegati nella caratterizzazione dei campioni allo scopo di verificare i risultati ottenuti dalle analisi GPC.

#### 4.2 Viscosità Mooney (MV) (ASTM D1646 o ISO 289-1)

Lo strumento utilizzato in questo test consiste in un viscosimetro rotazionale che misura la resistenza che il materiale oppone alla rotazione del rotore interno che ruota con velocità costante: più un materiale è viscoso, più oppone resistenza allo scorrimento. Con questo test si analizzano sia i polimeri crudi sia le mescole master ed accelerate ed è descritto in dettaglio nella norma ASTM D1646 o ISO 289-1.

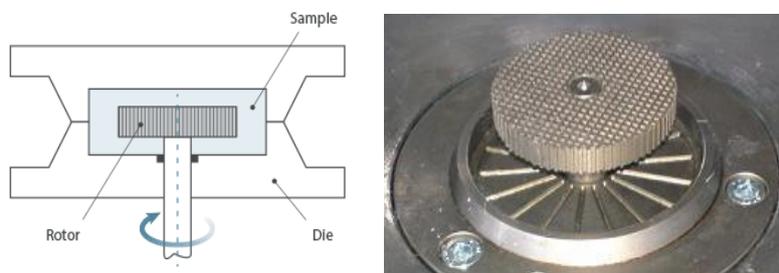


Figura 42. Schema apparecchio Mooney; a destra, foto del rotore.

I campioni vengono inseriti nella camera di prova cilindrica del viscosimetro sigillata successivamente tramite pressione. All'interno è presente un rotore, la cui superficie risulta zigrinata per impedire alla gomma di scivolare e slittare durante la rotazione (fig. 42).

Il test viene condotto ad una temperatura solitamente intorno a 100°C per gli elastomeri in generale, comprese le mescole, mentre per gli EPDM, caratterizzati da pesi molecolari molto elevati, spesso si preferisce aumentarla fino a 125°C.

Dopo la chiusura della camera di prova il sistema viene fatto stazionare in preriscaldamento per 1 minuto, in modo da omogeneizzare la temperatura del materiale. Successivamente, il rotore comincia a ruotare ad una velocità costante di 2 rpm per un intervallo di 4 minuti.

Si ottiene quindi un grafico di coppia (torque) misurata in unità arbitrarie Mooney, MU, in funzione del tempo: all'aumentare del tempo la viscosità del materiale tende a diminuire a causa di fenomeni tissotropici<sup>17</sup>. Il valore di viscosità Mooney riportato corrisponde al valore minimo costante della torque (stato stazionario) misurato alla fine del test; ad esempio, con un valore di viscosità Mooney di 55ML (1+4) si intende:

- ML: "Mooney Large", indica la grandezza del rotore utilizzato
- 55: valore di viscosità in unità MU
- 1: tempo di stabilizzazione (min)
- 4: durata del test (min)

In prima approssimazione la viscosità Mooney si correla al peso molecolare medio del polimero e può dare un'indicazione sul livello e sulla qualità del processo di mixing di una mescola.

La viscosità Mooney della mescola è influenzata dal contenuto filler e dalla sua dispersione, dalla viscosità del polimero ma anche dalla struttura più o meno ramificata dello stesso: a parità di viscosità Mooney del polimero di base, infatti, le mescole contenenti polimeri ramificati mostrano un valore di viscosità Mooney minore (fig. 43) grazie alla migliore dispersione del filler, cioè risultano più fluide e apportano un vantaggio in estrusione sottoforma di minore pressione di testa e maggiore portata<sup>18</sup>.

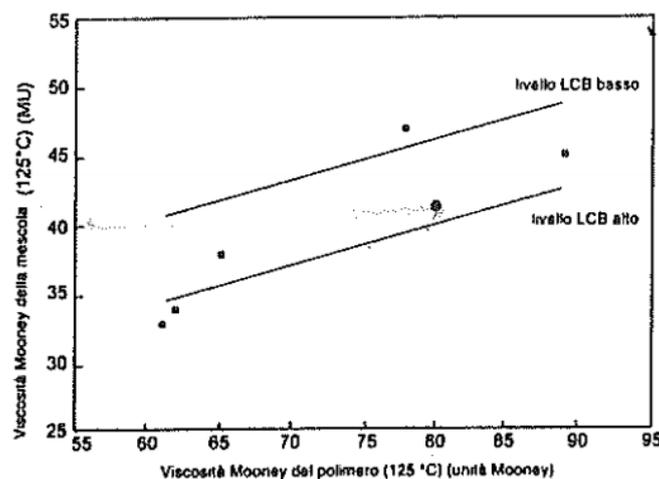


Figura 43. Viscosità Mooney della mescola in funzione della viscosità Mooney del polimero.

Il test di viscosità Mooney è molto diffuso a livello industriale perché possiede caratteristiche ottimali in termini di facilità di esecuzione e di velocità nella misura.

Lo svantaggio di questo test risiede nel gradiente di velocità medio utilizzato nella misura ( $\dot{\gamma}$  di circa  $1,5 \text{ s}^{-1}$ ), che risulta essere decisamente inferiore a quelli tipici dei processi produttivi industriali (es. mixing, estrusione e iniezione).

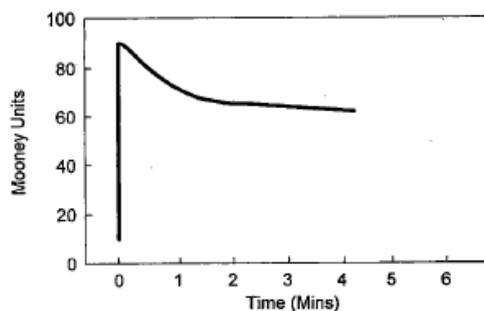


Figura 44. Andamento tipico di una curva di viscosità Mooney.

#### 4.2.1 Mooney Stress Relaxation (ISO/TS 289-4)

È una misura molto conveniente e poco costosa in quanto sfrutta lo stesso strumento utilizzato per la misura della viscosità Mooney. È in grado di fornire risultati utili per valutare il grado di elasticità dei materiali e per decidere le condizioni di processing; è applicabile sia a polimeri crudi, sia alle mescole non vulcanizzate.

Questo test viene effettuato successivamente al test di misura della viscosità Mooney sullo stesso campione e dura 5 secondi: considerando il blocco del rotore Mooney al tempo zero, i dati significativi per questo test sono acquisiti tra 1,6 e 5 secondi, secondo la specifica tecnica ISO/TS 289-4.

Lo strumento misura il decremento del valore di coppia (torque) in Mooney Units (MU) in funzione del tempo. Matematicamente, questo decremento si può ricondurre ad una funzione esponenziale negativa del tipo:

$$M = k * t^{-a} \quad (57)$$

Passando ai logaritmi di entrambi i membri si ottiene una relazione lineare:

$$\log M = \log k - a \log t \quad (58)$$

dove

M = valore di coppia in Mooney Units (MU)

k = valore di coppia in MU a t = 1s

t = tempo (s)

a = pendenza della retta in scala doppio-logaritmica, indipendente dal valore di MV.

La pendenza di questa retta può essere interpretata come misura dell'elasticità del materiale<sup>19</sup>: in fig. 45 vengono confrontati due polimeri EPDM aventi stessa viscosità Mooney ma differente struttura chimica dovuta alla presenza di ramificazioni nel campione EPDM3.

Il campione EPDM1, che presenta un valore di  $a$  maggiore in valore assoluto, è caratterizzato da un decremento del valore di coppia più elevato e, di conseguenza, da un rilassamento più rapido: ciò equivale a dire, semplificando, che il rapporto  $\frac{V(\text{viscosity})}{E(\text{elasticity})}$  per questo campione risulta maggiore, o anche che ha una componente viscosa preponderante<sup>20</sup>.

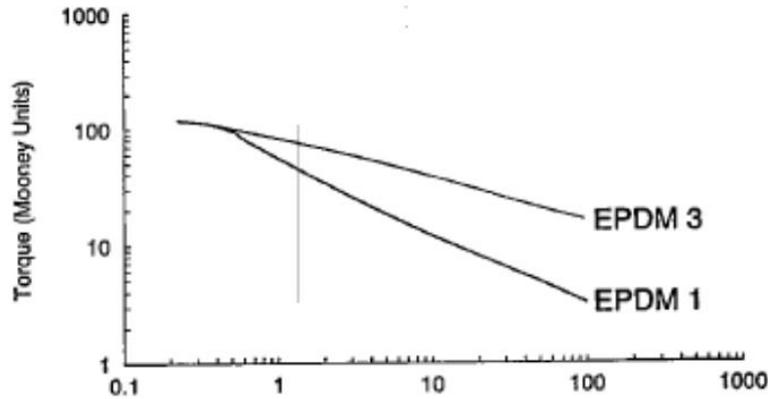


Figura 45. Andamento del valore di coppia per due campioni EPDM con stessa viscosità Mooney ma differente struttura chimica in funzione del tempo (H.Burhin, W.Spreutels, J.A.Sezna, "MV 2000 Mooney Viscometer-Mooney Relaxation Measurements on Raw and Compounded Rubber Stocks, 1989).

Per questo test è stato definito un ulteriore parametro, denominato *MLRA*, che corrisponde all'area sottesa dalla curva di rilassamento bi-logaritmica (fig. 46) e si ottiene dall'integrazione in funzione del tempo<sup>20</sup>: si procede calcolando i parametri  $a$  e  $k$  dai dati sperimentali ottenuti nell'intervallo 1,6-5 s, per poi estrapolare i valori a 1 s e 100 s.

Si integra poi l'area sottesa dalla curva nell'intervallo 1-100 s:

$$MLRA = \int_1^{100} M * dt = k \int_1^{100} t^{\alpha} dt = \frac{k}{(\alpha + 1)} [100^{(\alpha+1)} - 1] \quad (59)$$

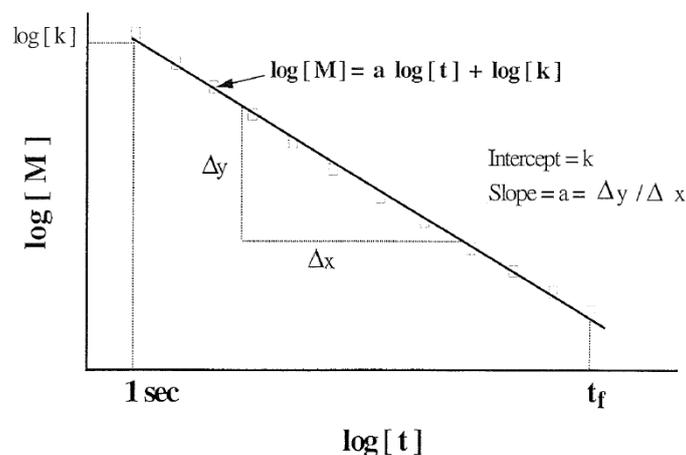


Figura 46. Plot logaritmico della coppia (in MU) in funzione del tempo.

Per normalizzare questo parametro rispetto al valore di viscosità Mooney, in modo da poter confrontare polimeri diversi, esso viene diviso per il valore della viscosità Mooney stessa, ottenendo il parametro combinato  $MLRA/ML$ . Quest'ultimo risulta utile per la descrizione del fenomeno CLCB: più è elevato il valore di questo parametro, più il materiale mostra un elevato grado di elasticità risultando maggiormente ramificato.

È stato dimostrato<sup>21</sup> che i due parametri slope ( $a$ ) e  $MLRA/ML$  hanno coefficiente di correlazione  $R^2$   $0.9 \div 1$ , quindi dal punto di vista statistico è equivalente utilizzare uno o l'altro: più il valore di  $MLRA/ML$  è elevato, o viceversa  $a$  (in valore assoluto) ha un valore minore, più il materiale ha un grado di elasticità elevato.

### **4.3 Prova dinamico-meccanica (frequency sweep RPA2000)**

In generale, nella sintesi degli EPDM è provato che la curva di distribuzione dei pesi molecolari è strettamente correlata al grado di ramificazione delle catene più lunghe: tipicamente, un elevato grado di ramificazione implica una curva di distribuzione dei pesi molecolari più ampia. Infatti, all'aumentare della lunghezza delle catene aumenta la probabilità di formazione delle ramificazioni, poiché in corrispondenza di alti pesi molecolari è preferenzialmente contenuto più etilene e di conseguenza più dieni.

L'ampliamento della curva di distribuzione si riscontra in misura significativamente minore negli EPDM contenenti CLCB: infatti, in questo caso la tecnologia di sintesi con cui vengono ottenuti favorisce la ramificazione controllata, cioè permette di aggiungere ad una curva di distribuzione dei pesi molecolari complessivamente stretta un ulteriore grado di ramificazione nella frazione degli alti pesi<sup>19</sup>.

Per misurare il grado di ramificazione CLCB tramite analisi dinamico-meccanica (DMA) è stato introdotto il parametro  $\Delta\delta$ , definito come la differenza tra l'angolo di fase  $\delta$  a 0,1 rad/s e quello a 100 rad/s. Sperimentalmente è stato trovato che il parametro  $\delta$  diminuisce all'aumentare del grado di ramificazione nella zona delle basse frequenze, mentre in quella relativa alle alte frequenze il parametro  $\delta$  è largamente influenzato dal peso molecolare medio<sup>19</sup> (fig. 47).

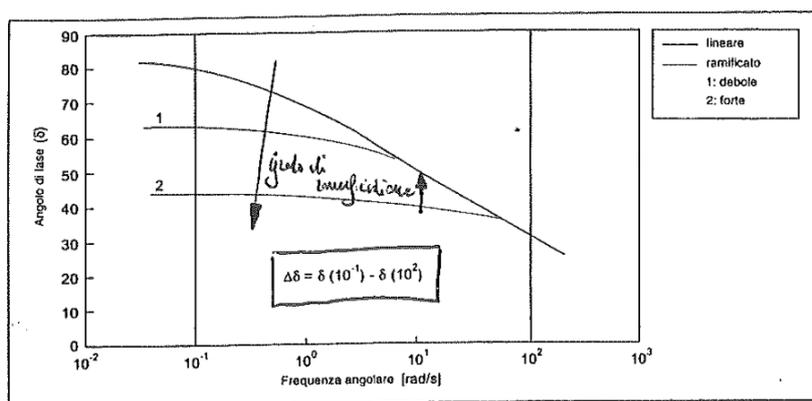


Figura 47. Andamento grafico del parametro  $\Delta\delta$  in funzione della frequenza angolare (“Polimeri EPDM con catene lunghe a ramificazione controllata”, H.J.H. Beelen, DSM Elastomers Europe, *Elastica*, p.14)

Per studiare la ramificazione e migliorare il controllo della struttura polimerica in ambito industriale si utilizza un altro test dinamico-meccanico, che consiste nella prova di frequency sweep eseguita sullo strumento RPA2000.

Lo strumento applica una deformazione torsionale sinusoidale al provino di materiale polimerico alla temperatura costante di 125°C, il quale risponde con uno stress sfasato di un angolo  $\delta$  suddivisibile in due componenti: una elastica (in fase), che corrisponde all’energia completamente recuperabile e l’altra viscosa (sfasata), legata alla perdita di energia associata a moti dissipativi interni al materiale (eq. 54-55).

Il test di frequency sweep è utile per ottenere l’andamento del parametro  $\tan\delta$  in scansione di frequenza che permette di valutare il grado di ramificazione dei polimeri crudi.

Ad una data frequenza, che corrisponde all’inverso di un tempo di rilassamento medio, è associato il movimento di certi tratti di catena a seconda della loro lunghezza e struttura: ad esempio, nella zona delle basse frequenze (tempi di rilassamento lunghi) il valore del parametro  $\tan\delta$  è influenzato dalla presenza, tipologia e quantità di ramificazioni; viceversa, alle alte frequenze (tempi di rilassamento più brevi), è influenzato dal peso molecolare medio del polimero.

#### 4.4 Profili di potenza

L’aggiunta dei filler contenuti nella formulazione della miscela al polimero crudo avviene all’interno di mescolatori di varie tipologie operanti in discontinuo, dove il lavoro meccanico è effettuato da una coppia di rotori.

Le caratteristiche chimico-fisiche del polimero influenzano la dispersione dei filler, per questo motivo il processo viene studiato tramite l’analisi dei profili di potenza trasferita dal mescolatore al materiale

in funzione del tempo: i rotori del mescolatore, infatti, compiono un lavoro meccanico con l'obiettivo di disperdere efficacemente i filler all'interno del polimero.

Gli agglomerati di filler contengono gomma immobilizzata al loro interno (a causa di varie interazioni fisico-chimiche) che contribuisce alla frazione volumetrica effettiva dei filler. Quando gli agglomerati vengono rotti durante il processo di mixing la gomma viene rilasciata, causando una riduzione nella frazione volumetrica effettiva dei filler e una conseguente diminuzione nella viscosità relativa, definita dall'equazione ampliata di Einstein:

$$\text{relative viscosity} = \frac{\eta_{\text{mescola}}}{\eta_{\text{polimero}}} = (1 + 2,5\varphi + k_1\varphi^2) \quad (60)$$

dove  $\eta$  indica la viscosità,  $\varphi$  la frazione volumetrica di filler e  $k_1$  è una costante che prende in considerazione l'impaccamento e l'arrangiamento spaziale delle particelle di filler<sup>22</sup>.

In questo ambito le ramificazioni CLCB intervengono legandosi preferenzialmente sulla superficie del filler e favorendo il processo di separazione degli agglomerati in aggregati, il che comporta una dispersione maggiormente efficace.

#### 4.5 Garvey Index (ASTM D2230)

Questo test si esegue sulle mescole accelerate e serve per studiare ed analizzare i tipici difetti che si possono presentare durante l'estrusione dei profili di materiale polimerico<sup>23</sup>.

Per questo lavoro di tesi è stato utilizzato un estrusore di tipo Royle monovite (L=25 cm, D=5 cm, rapporto di compressione di 1:1) che lavora alla temperatura di 90°C.

Cambiando il bocchettone (o die) in testa all'estrusore è possibile ottenere diverse geometrie dell'estruso, in particolare per il test Garvey si utilizza quello mostrato in fig. 48.

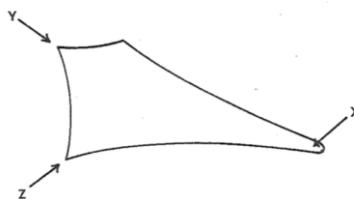


Figura 48. Profilo Garvey.

Lo scopo della prova è quello di valutare il manufatto in relazione a 4 parametri:

- spessore, misurato con uno spessimetro nella parte più spessa del profilo per valutare il grado di rigonfiamento all'uscita dall'estrusore,
- acutezza della punta (angolo X),
- superficie: aspetto superficiale (liscio, rugoso ecc.), eventuale presenza di aggregati superficiali,

- spigoli (angoli Y e Z).

Successivamente, basandosi sulla norma ASTM D2230 System A, viene assegnato per confronto con “standard” di riferimento un voto da 1 (scarso) a 4 (ottimo) ad ogni parametro, e la somma dei voti costituisce l’indice Garvey del campione in analisi: maggiore è il risultato ottenuto, migliore è la qualità dell’estruso (fig. 49).

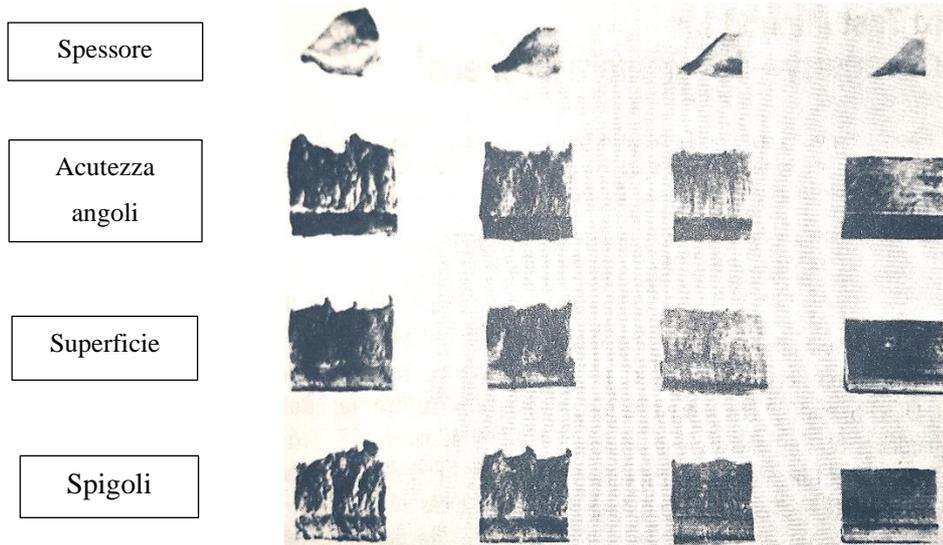


Figura 49. Parametri valutati nell'indice Garvey, con votazioni da 1 a 4 da sinistra verso destra.

#### 4.6 Test di rigonfiamento e ritiro

Il test di rigonfiamento e ritiro si esegue sulle mescole accelerate utilizzando lo stesso estrusore Royle del test Garvey, ma equipaggiato di un bocchettone differente a forma cilindrica; questa prova permette di ottenere misure di rigonfiamento e ritiro del materiale, entrambi legati alla natura elastica dei polimeri.

Il campione cilindrico ottenuto dall’estrusione viene tagliato della lunghezza pari ad 1 metro e viene pesato per ottenere il dato di densità; successivamente, tramite l’eq. 61 si calcola il diametro dell’estruso che permette di ottenere i valori di ritiro, considerato in lunghezza, e di rigonfiamento, considerato invece nella direzione perpendicolare:

$$d_{calc}(cm) = \sqrt{\frac{massa (g)}{densità \left(\frac{g}{cm^3}\right)} \cdot \frac{4}{\pi}} \cdot 10 \quad (61)$$

I due parametri calcolati in funzione del diametro del bocchettone,  $d_{die}$ , risultano complementari, poiché calcolati in direzioni perpendicolari fra loro: se il materiale ritira e si accorcia in lunghezza, l’altezza del profilo aumenterà necessariamente e viceversa.

$$Rigonfiamento(\%) = \left( \frac{d_{calc}^2}{d_{die}^2} - 1 \right) \cdot 100 \quad (62)$$

$$Ritiro(\%) = \left( 1 - \frac{d_{die}^2}{d_{calc}^2} \right) \cdot 100 \quad (63)$$

Le misurazioni avvengono dopo 30 minuti di riposo del materiale per dare il tempo alle macromolecole polimeriche di rilassare adeguatamente: questo corrisponde a misurare le proprietà viscoelastiche dei materiali a frequenza bassa ( $\omega < 0,1$  rad/s). In questa zona, come già precedentemente descritto, i polimeri caratterizzati da un maggior grado di ramificazione mostrano un livello di elasticità maggiore tramite un valore di  $\tan\delta$  minore (vedi paragrafo 4.3).

#### 4.7 *Mooney Scorch*

Questo test si effettua su campioni di mescole accelerate con lo stesso strumento utilizzato per la misura della viscosità Mooney e simula le condizioni di estrusione: in particolare, è utile per valutare il tempo necessario alla mescola accelerata per iniziare a vulcanizzare (a temperatura specificata), in corrispondenza del quale si individua il tempo di scorch (scottatura).

Una volta raggiunto questo punto la mescola non è più processabile tramite estrusore, per questo motivo il test fornisce una misura fondamentale per decidere le condizioni di estrusione (tempo e temperatura), al fine di evitare una pre-vulcanizzazione indesiderata all'interno dell'estrusore stesso. Il risultato di questo test dipende fortemente anche dalla tipologia e quantità di acceleranti presenti nella formulazione della mescola.

Il test, della durata di un'ora, viene effettuato utilizzando il rotore grande (L) a temperature maggiori (121-125°C) di quelle utilizzate per la prova Mooney effettuata sulle mescole (100 °C); si ottiene in grafico l'andamento della torque o coppia S (in MU) in funzione del tempo.

Per le considerazioni finali si valutano diversi tempi caratteristici, quello più utilizzato in campo industriale è il parametro  $t_5$  (fig. 50), considerato come il tempo di incipiente scorch, e definito come il tempo necessario perché la torque aumenti di 5 MU (Mooney Units) rispetto al valore iniziale della mescola non vulcanizzata (valore minimo). Più il valore di questo parametro è elevato, più la mescola viene considerata "sicura" poiché non ha elevata tendenza a vulcanizzare in tempi brevi, e ciò consente un processing più sicuro.

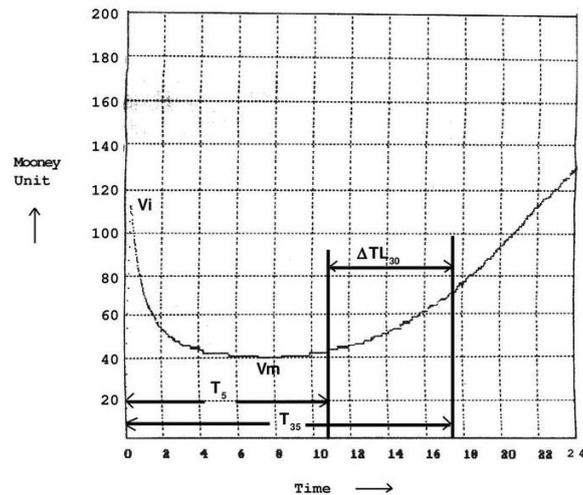


Figura 50. Esempio di curva Mooney scorch: andamento della coppia in funzione del tempo.

#### 4.8 Reometria (MDR) (ASTM D5289 e ISO 6502 - 3)

Tramite la creazione di ponti di atomi di zolfo tra le macromolecole, il processo di vulcanizzazione permette il passaggio dalla mescola accelerata, in cui l'elastomero presenta unicamente entanglements, alla mescola vulcanizzata, caratterizzata principalmente da reticolazioni (o crosslinks).

Il materiale ottenuto dal processo di vulcanizzazione ha le caratteristiche di un solido viscoelastico. Le prove reometriche si effettuano allo scopo di studiare l'intero processo di vulcanizzazione di campioni di mescola accelerata, in modo da poter ottenere alcuni parametri fondamentali per la procedura di stampaggio, come tempo e temperatura.

Per questo test si utilizza un reometro: nel passato veniva usato un reometro ODR (Oscillating Disk Rheometer), contenente un disco oscillante alla frequenza di 1,7 Hz a temperatura fissata; più recentemente, si è affermata una nuova versione dello strumento priva di rotore, chiamata MDR (Moving Die Rheometer) che garantisce una vulcanizzazione il più possibile vicino alla condizione di isothermicità<sup>24</sup>.

L'MDR è caratterizzato da una camera biconica, la cui parte inferiore oscilla alla frequenza di 1,7 Hz, che permette di sottoporre il campione ad una deformazione di tipo sinusoidale pari al 7%. La deformazione dinamica si calcola dal rapporto tra l'angolo di oscillazione della camera inferiore ( $\theta$ ) e l'angolo del cono ( $\alpha$ )<sup>i</sup> (fig. 51).

<sup>i</sup> Da ASTM 5289

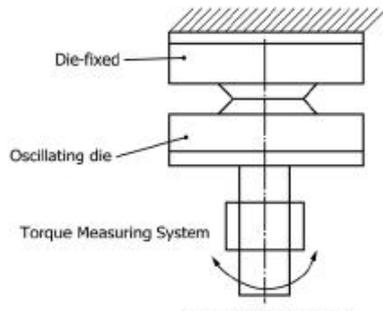


Figura 51. Rappresentazione schematica del reometro MDR.

La miscela accelerata risponde alla deformazione con una coppia complessa  $|S^*|$ , sfasata di un angolo  $\delta$  rispetto alla deformazione. La coppia viene suddivisa nella componente elastica  $S'$ , che risulta in fase con la deformazione, e nella componente dissipativa o viscosa  $S''$ , sfasata rispetto alla deformazione. La curva reometrica rappresenta quindi l'andamento di  $S'$  (misurata in  $dN \cdot m$ ), in funzione del tempo (fig. 52).

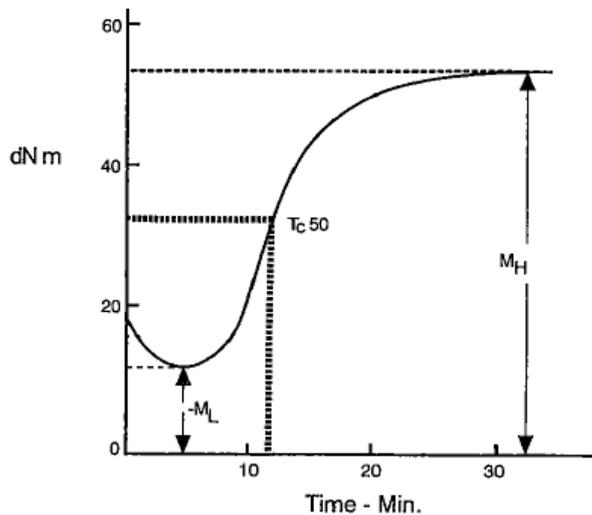


Figura 52. Esempio di curva reometrica, con i principali parametri (J.Dick, "Rubber technology", Hanser Publishers).

Nella zona iniziale del grafico la coppia  $S'$  è bassa (così come il valore di viscosità) poiché il materiale è ancora una miscela accelerata; successivamente, all'aumentare della temperatura la viscosità continua a diminuire fino ad un punto di minimo secondo la legge di Arrhenius:

$$\eta = K * e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (64)$$

dove  $K$  è una costante,  $E$  l'energia di attivazione per lo scorrimento viscoso (J/mol),  $T$  la temperatura (K) ed  $R$  la costante universale dei gas.

Oltre il punto di minimo ha inizio la vulcanizzazione del materiale che comporta un innalzamento del modulo elastico con conseguente aumento della coppia  $S'$ .

Il processo di vulcanizzazione continua fino a raggiungere un valore di  $S'$  pseudo-costante, in corrispondenza del quale si assume che il processo di vulcanizzazione del materiale sia completo.

Dal grafico si ricavano diversi parametri caratteristici:

- $RH$ , la velocità di vulcanizzazione massima istantanea, identificata dalla tangente alla curva nel punto di flesso (punto 2 in fig. 53);
- $M_L$  ed  $M_H$  (dNm), i valori di coppia elastica rispettivamente nel punto di minimo e nel punto dove la curva assume un valore costante al termine della vulcanizzazione;
- $t_{s1}$ , definito tempo di scorch, individua il tempo corrispondente a  $M_L + 1 \text{ dN} \cdot m$ , valore oltre il quale si assume che abbia inizio il processo di vulcanizzazione.

In generale, la formula usata per il calcolo del tempo necessario ( $t_{c,x}$ ) ad ottenere un certo grado percentuale di vulcanizzazione ( $x$ ) è la seguente:

$$t_{c,x} = \left(\frac{x}{100}\right) \cdot (M_H - M_L) + M_L \quad (65)$$

Dall'eq. 65 si può ricavare il  $t_{c90}$ , un parametro largamente utilizzato nell'industria degli elastomeri, che rappresenta il tempo necessario al materiale per vulcanizzare al 90% del valore ottimale: la durata del processo di stampaggio del materiale si basa appunto su questo valore, che tiene conto dell'esigenza di aumentare la produttività senza ridurre però il grado di qualità dei manufatti.

La differenza tra i valori di  $M_H$  ed  $M_L$  risulta invece legata alla densità di reticolazione formata durante la vulcanizzazione, definita come  $\rho_E$ : più è elevata, più il materiale risulta reticolato.

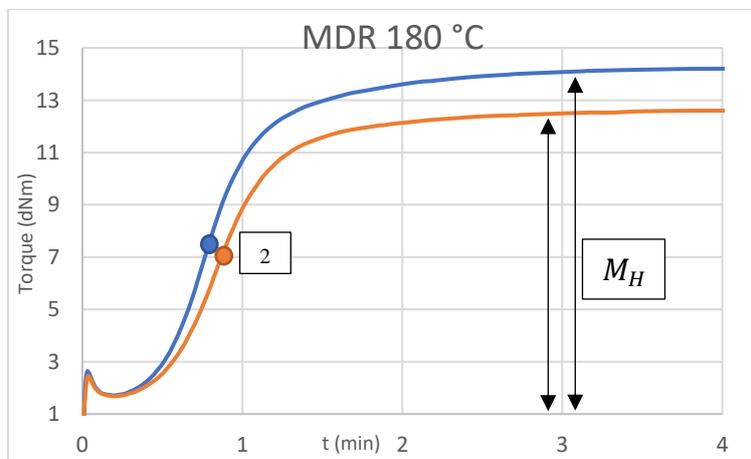


Figura 53. Esempio di curva reometrica per un polimero lineare (blu) ed uno ramificato (arancio) (dati interni aziendali).

L'andamento della curva di vulcanizzazione risulta influenzato anche dalla presenza delle ramificazioni: infatti, le mescole contenenti polimeri lineari mostrano, generalmente, valori di velocità di vulcanizzazione maggiori rispetto a quelle contenenti polimeri ramificati, a causa della maggiore polidispersità che caratterizza le curve di distribuzione dei pesi molecolari dei ramificati.

#### 4.9 Durezza (ASTM D2240/ISO 7619 e ASTM D1415/ISO 48-2)

Questo test permette di ottenere una misura della resistenza che la miscela vulcanizzata oppone alla penetrazione da parte di un penetratore, in condizioni di basse deformazioni.

A seconda della forma del penetratore è possibile individuare diverse tipologie di test di durezza, che utilizzano scale di valori diverse per esprimere i risultati e quindi non risultano direttamente confrontabili.

In generale, a prescindere dalla scala utilizzata, si può affermare che minore è il valore di durezza ottenuto, meno il materiale risulta resistente alla penetrazione.

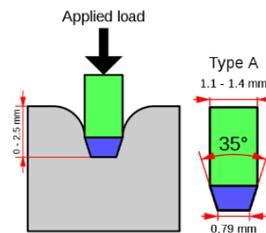


Figura 54. Prova di durezza Shore A, rappresentazione schematica del penetratore e della prova.

In questo lavoro di tesi sono state approfondite in particolare due misure di durezza, entrambe eseguite in camera termostatica.

La prima prova è chiamata Durezza Shore A (fig. 54) e utilizza un durometro con penetratore a punta troncoconica; questa prova è basata sul rilevamento del grado di penetrazione quando una forza viene applicata al penetratore da una molla calibrata: per convenzione interna, il dato di durezza viene misurato dopo un intervallo di 3 secondi.

La durezza è inversamente correlata alla penetrazione e dipende dal modulo elastico e dal comportamento viscoelastico del materiale. È un test molto diffuso a livello industriale, proprio per l'estrema facilità d'uso dello strumento: il durometro è un apparecchio tascabile, che fornisce una misura rapida.

La seconda prova di durezza è chiamata IRHD (International Rubber Hardness Degrees) e sfrutta un penetratore a punta sferica. In questo caso, la durezza è ottenuta dalla differenza nella profondità di penetrazione in due condizioni di contatto con la gomma: a) con una piccola forza iniziale e b) con una forza finale maggiore (5,4 N). Il valore della penetrazione differenziale è misurato dopo 30 secondi e convertito nella scala di durezza in gradi IRHD, nella quale zero rappresenta un materiale avente modulo elastico nullo e 100 rappresenta un materiale di modulo elastico infinito.

#### 4.10 Proprietà tensili (ASTM D412 e ISO 37)

Le prove tensili si eseguono al dinamometro allo scopo di ottenere delle curve sforzo-deformazione (fig. 55) su provini a osso di cane (fig. 41) di mescole vulcanizzate. I provini vengono posti tra due morsetti, tra cui quello superiore è solidale ad una traversa che si muove verso l'alto ad una velocità costante di 500 mm/min fino a rottura del provino. Lo strumento è dotato di una cella di carico che misura la forza necessaria per deformare il materiale e di un estensimetro, che misura l'allungamento del provino: dal test è quindi possibile ricavare gli sforzi (eq. 66) a varie deformazioni (eq. 67) del materiale fino a rottura:

$$\sigma_{tensile} = \frac{F}{A} \quad (66)$$

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (67)$$

dove  $F$  è la forza ed  $A$  è la sezione del provino indeformato.

È inoltre possibile ottenere ulteriori parametri, comunemente denominati “moduli” nel settore industriale della gomma. In realtà, essi corrispondono a sforzi apparenti relativi ad alcuni livelli di deformazione caratteristici (100%, 200% e 300%), calcolati però considerando la sezione del provino iniziale: questo rappresenta un'approssimazione, poiché all'aumentare della deformazione il provino si allunga e la sua sezione si restringe sempre più.

Le proprietà a rottura dei materiali polimerici risultano in genere influenzate da diversi parametri, come la dispersione dei filler, il grado di vulcanizzazione e la presenza di eventuali difetti (occlusioni): ad esempio, nel caso in cui la dispersione dei filler non sia ottimale e si creino degli accumuli localizzati, questi possono agire come punti di concentrazione degli sforzi e portare a rottura prematura del materiale.

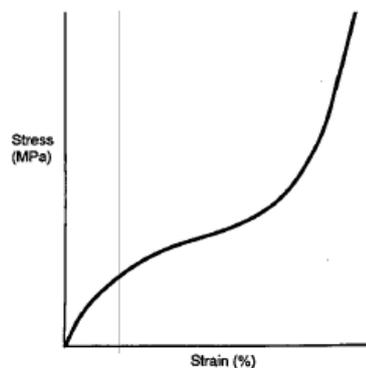


Figura 55. Tipica curva stress strain per la gomma vulcanizzata (J.Dick “Rubber technology”, Hanser Publishers).

#### 4.11 Compression set (ASTM D395-B e ISO 815)

Il compression set è un test eseguito su campioni di mescola vulcanizzata allo scopo di simulare la capacità di tenuta di una guarnizione in gomma.

Tramite questo test si misura la deformazione permanente che il materiale continua a mostrare dopo aver rimosso il carico a cui è stato sottoposto in diverse condizioni di tempo e temperatura.

Viene spesso effettuato a temperature diverse per simulare il comportamento del materiale soggetto o a basse temperature o a lunghi tempi di utilizzo (invecchiamento accelerato ad alte temperature).

Nella prova a bassa temperatura, la temperatura è comunque sufficientemente maggiore della temperatura di transizione vetrosa tipica degli EP(D)M (circa -50/-60°C), di conseguenza il materiale risulta ancora in uno stato elastico anche se a modulo moderatamente più elevato.

I provini da compression set hanno forma cilindrica di altezza 12,5 mm (fig. 41 in basso). Dalla procedura di stampaggio si ottengono 2 provini per ogni campione che vengono posizionati all'interno di alcuni distanziatori metallici: stringendo i quattro bulloni presenti si imprime una deformazione del 25%, che corrisponde ad un'altezza di 9 mm (fig. 56).

Per calcolare il valore di compression set percentuale,  $C_B$ , si procede tramite la formula<sup>ii</sup>:

$$C_B = \frac{(h_0 - h_f)}{(h_0 - h)} \cdot 100 \quad (68)$$

dove con  $h_0$  si intende l'altezza originale del provino, con  $h_f$  l'altezza finale raggiunta dal materiale dopo aver rimosso il carico e con  $h$  lo spessore degli spaziatori metallici utilizzati.



Figura 56. Distanziatore metallico vuoto (sx) e contenente i provini per compression set (dx).

Più il valore di compression set ottenuto è basso, più il materiale presenta migliori caratteristiche elastiche poiché il risultato esprime una deformazione “residua” che il materiale non è in grado di recuperare; viceversa, un materiale poco elastico in grado di recuperare solo una piccola frazione della deformazione impressa fornirà valori più elevati.

Sperimentalmente è stato osservato che polimeri caratterizzati da una curva di distribuzione dei pesi molecolari più stretta forniscono migliori risultati in questo test: ciò è probabilmente dovuto

<sup>ii</sup>ASTM D395-B e ISO 815

all'assenza di una porzione di bassi pesi, presenti invece nelle distribuzioni più larghe, che per loro natura non risultano coinvolti (o solo scarsamente) nella vulcanizzazione, con il risultato di influenzare negativamente le proprietà elastiche del materiale finale.

Nell'ottica di queste considerazioni i prodotti contenenti CLCB, rispetto agli EPDM tradizionali, risultano un'evoluzione poiché vengono sviluppati con una curva di distribuzione allargata verso la zona degli alti pesi molecolari.

## 5. Scopo della tesi

La forza trainante dell'industria chimica è quella di trovare sempre nuovi prodotti o nuove applicazioni per materiali già esistenti, tuttavia, non è secondario l'impegno di intervenire sull'ottimizzazione del ciclo produttivo dei trasformatori, migliorando i prodotti già consolidati sul mercato.

Questi interventi di ottimizzazione della processabilità vengono generalmente racchiusi nel termine di "Easy Processing".

Un tipico esempio è la produzione degli elastomeri EP(D)M dove si persegue l'obiettivo di sviluppare il polimero nell'ottica di miglioramento della processabilità dei compound; un aspetto importante è la riduzione dei tempi di mescolamento, con conseguente risparmio energetico, senza pregiudicare la qualità del manufatto finale.

Un primo intervento, che diede buoni risultati, fu quello di modificare la forma fisica degli EP(D)M, portandoli da prodotti compatti a prodotti friabili, con conseguente sensibile diminuzione del tempo di mixing, specialmente per i compound contenenti prodotti ad elevato peso molecolare, che risultano i più critici.

Un successivo sviluppo si è avuto con i nuovi sistemi catalitici che hanno portato alla produzione di EPDM contenenti CLCB: questo tipo di prodotti permette di ottimizzare il mescolamento intervenendo sul miglioramento dei processi di incorporamento e dispersione dei filler.

Lo scopo di questa tesi è la caratterizzazione di prodotti EPDM CLCB a confronto con i corrispondenti polimeri lineari di riferimento tramite tecnica GPC al fine di valutarne le differenze strutturali e determinare, tramite test di processabilità e fisico-meccanici, l'effetto che la diversa struttura provoca sul comportamento finale delle mescole.

## 6. Discussione dei risultati di analisi GPC e test di processabilità e fisico-meccanici su polimeri EPDM

Come già accennato nel corso di questa tesi, lo studio di nuovi sistemi catalitici per variare la struttura polimerica porta allo sviluppo parallelo di tecniche analitiche in grado di rilevarne le differenze strutturali. Un esempio è l'applicazione di vari tipi di detector GPC (RID, VIS e LS) che permettono di ottenere informazioni più approfondite sullo stesso prodotto, superando le varie problematiche che la variazione della struttura polimerica comporta, come ad esempio, la possibilità di riconoscere il diverso peso molecolare di polimeri con differente macrostruttura, ma che presentano lo stesso volume idrodinamico in soluzione.

Se si analizza la risposta dei tre detector per un polimero lineare ed uno ramificato (un EPR ed un EPDM, in questo caso) si osserva che per il prodotto lineare l'indice di polidispersità, parametro ID, risulta molto simile a prescindere dal tipo di detector usato, mentre la differenza risulta più significativa nel caso del prodotto ramificato.

Per l'EPR i detector RID e VIS si equivalgono fornendo risultati paragonabili, mentre per l'EPDM i dati risultano diversi in quanto il volume idrodinamico è modificato dalla presenza della ramificazione: il RID, a causa delle sue caratteristiche intrinseche, sottostima il parametro  $\overline{M}_w$  e di conseguenza il parametro ID, cosa che non succede per il detector VIS realizzato per essere in grado di riconoscere e discriminare questo effetto tramite la misura della viscosità intrinseca, che è il parametro direttamente collegato al volume idrodinamico tramite la relazione (eq. 22):

$$[\eta] \cdot M = \varphi_0 \cdot 6^{\frac{3}{2}} \cdot V_h$$

Il detector VIS, a differenza del RID, è sensibile alle ramificazioni e permette di ottenere valori più accurati dei parametri  $\overline{M}_w$  e ID che risultano maggiormente influenzati dalla presenza delle ramificazioni.

Tabella 2. Confronto dei parametri molecolari relativi ad un campione lineare ed uno contenente ramificazioni.

	EPR lineare			EPDM ramificato		
	$\overline{M}_n$ (kDa)	$\overline{M}_w$ (kDa)	ID	$\overline{M}_n$ (kDa)	$\overline{M}_w$ (kDa)	ID
<b>RID</b>	86	175	2,0	89	245	2,8
<b>VIS</b>	85	183	2,1	89	324	3,6
<b>LS</b>	115	200	1,7	151	374	2,5

Sia nel prodotto lineare che in quello ramificato i parametri  $\overline{M}_w$  ed  $\overline{M}_n$  determinati tramite detector LS si discostano maggiormente da quelli ottenuti con gli altri detector in quanto:

- il parametro chiave  $\left(\frac{dn}{dc}\right)$  necessario per ottenere il valore del peso molecolare  $\overline{M}_w$  in questo caso non può essere considerato costante, perché i campioni EPDM sono copolimeri reali e pertanto presentano disomogeneità nella composizione lungo il range di pesi molecolari. Per questo motivo il valore inserito nella elaborazione software rappresenta solo una media della composizione del polimero.
- Come già riportato nel paragrafo 3.7.3, il detector LS è molto accurato nella misura del parametro  $R_{g,z}$ , che descrive le dimensioni delle macromolecole, e del peso molecolare medio ponderale  $\overline{M}_w$ , in quanto tali grandezze sono contenute nelle relazioni fondamentali alla base della teoria light scattering. Il valore calcolato di  $\overline{M}_n$  invece, in cui il contributo dei bassi pesi molecolari è preponderante, può risultare affetto dalla scarsa sensibilità del LS nella regione dei bassi pesi molecolari e dal non completo rispetto dell'assunzione di monodispersità delle frazioni eluite, con conseguente tendenza a sovrastimare tale parametro.

Si sono voluti, inoltre, mettere in evidenza gli effetti che la struttura ramificata può provocare sul comportamento finale delle mescole attraverso l'esecuzione di test specifici di processabilità e fisico-meccanici sia sul polimero tal quale che sulle diverse fasi di preparazione delle mescole (master, accelerata e vulcanizzata).

### **6.1 Polimeri EPDM analizzati**

In questo lavoro di tesi i polimeri analizzati sono EPDM a diversa composizione e diverso grado di ramificazione CLCB; come riportato in tab. 3, i campioni sono stati numerati a seconda della tipologia di prodotto (gruppo) e con una lettera è stato indicato il livello di ramificazione teorico (sottogruppo). Per ogni prodotto sono stati determinati sia la composizione (tramite spettroscopia infrarossa, IR) che il comportamento termico (tramite calorimetria differenziale a scansione, DSC), ma poiché risultano parametri non rilevanti per la discussione dello studio sulla ramificazione, che si concentra sulla tecnica GPC, è riportata solo una generica descrizione.

Tabella 3. Descrizione riassuntiva dei campioni analizzati.

Gruppo	Sottogruppo	Descrizione	Contenuto % ENB	Contenuto % propilene	DSC
EPDM1	EPDM1-L	Terpolimero lineare	Medio	Medio	Amorfo
	EPDM1- $R^H$	Alta ramificazione	Medio	Medio	Amorfo
	EPDM1- $R^M$	Media ramificazione	Medio	Medio	Amorfo
	EPDM1- $R^L$	Bassa ramificazione	Medio	Medio	Amorfo
EPDM2	EPDM2-L	Terpolimero lineare	Alto	Medio	Amorfo
	EPDM2- $R^H$	Alta ramificazione	Alto	Medio	Amorfo
EPDM3	EPDM3-L	Terpolimero lineare	Medio-alto	Medio	Amorfo
	EPDM3- $R^H$	Alta ramificazione	Medio-alto	Medio	Amorfo
	EPDM3- $R^L$	Bassa ramificazione	Medio-alto	Medio	Amorfo
EPDM4	EPDM4-L	Terpolimero lineare	Medio	Basso	Paracristallino*
	EPDM4- $R^H$	Alta ramificazione	Medio	Basso	Paracristallino*
	EPDM4- $R^M$	Media ramificazione	Medio	Basso	Paracristallino*
	EPDM4- $R^L$	Bassa ramificazione	Medio	Basso	Paracristallino*

\* Per paracristallinit  (o pseudo cristallinit ) si intende la presenza di segmenti di catene etileniche cristallizzabili che portano per  a strutture diverse da quelle che si formano nel polietilene<sup>25-26-27</sup>.

## 6.2 Metodica di laboratorio

Per esaminare i campioni relativi a questa tesi   stata utilizzata la strumentazione GPC Agilent PL-GPC 220 ad alta temperatura necessaria per ottenere una completa dissoluzione dei campioni EP(D)M, generalmente caratterizzati da elevato peso molecolare. La temperatura di esercizio scelta   di 135 C e l'eluente   o-diclorobenzene (*o*-DCB) addizionato con 200 ppm di antiossidante (butilidrossitoluene, BHT).

  stato utilizzato un banco di tre colonne con particelle da 10 m a porosit  mista di tipo PLgel Mixed-LS, lunghe 30 cm ognuna e caratterizzate da un bassissimo rilascio di particelle, alle quali   associata una pre-colonna di 5 cm.

Lo strumento   equipaggiato con tre detector: detector RID (indice di rifrazione differenziale) con cella da 8  l e sorgente luminosa a 890 nm, detector VIS (viscosimetrico) differenziale a quattro capillari e detector DALLS (dual angle light scattering statico) con angoli di scattering a 15  e 90  rispetto alla direzione del fascio incidente, generato da una sorgente laser a diodi a 658 nm.

Per calibrare lo strumento si è fatto uso della calibrazione universale con standard certificati di polistirene monodisperso aventi pesi molecolari nell'intervallo 1-7000 kDa.

Per effettuare l'analisi GPC i campioni vengono sminuzzati e pesati in vial vuoti da 20 ml, nei quali viene aggiunto il solvente, *o*-DCB, in quantità tale da ottenere una soluzione di esattamente circa 2 mg/ml.

Successivamente, i vial vengono introdotti in un dissolutore a scosse, un apparecchio che riscalda la soluzione alla temperatura di 135°C e contemporaneamente la mantiene in agitazione per facilitare la dissoluzione del soluto: la temperatura dell'apparecchio è definita in modo da essere uguale alla temperatura di esercizio della GPC, con l'intento di evitare eventuali precipitazioni indesiderate del soluto.

Terminata la fase di agitazione, i campioni vengono filtrati a caldo per eliminare il più possibile la presenza di impurezze che causerebbero intasamento e danneggiamento delle colonne.

I campioni, mantenuti nel blocco termostato del dissolutore, vengono filtrati con una pipetta particolare equipaggiata con filtri di acciaio inossidabile da 0.5µm e trasferiti in vials ermeticamente chiusi da 2 ml.

I campioni da analizzare vengono inseriti nell'autocampionatore ponendoli in sequenza tale da alternare un vial contenente solo solvente, che funge da lavaggio per il sistema di iniezione, ad uno contenente il campione da analizzare.

Nella sequenza di iniezione si inserisce come primo campione un vial contenente circa 500 ppm di toluene allo scopo di monitorare l'efficienza di separazione tramite il numero di piatti delle colonne (parametri considerati: ampiezza a metà altezza, ampiezza alla base del picco, asimmetria del picco, ...).

### **6.3 Gruppo EPDM1**

Il gruppo EPDM1 è formato da quattro prodotti, uno considerato il lineare di riferimento e gli altri sintetizzati a grado di ramificazione crescente. Il polimero di base è un polimero amorfo caratterizzato da un contenuto medio sia di ENB che di propilene. Nei test di processabilità e fisico-meccanici è stata studiata una miscela applicativa specifica per questo prodotto con un elevato rapporto olio/polimero.

## 6.3.1 Risultati GPC

### 6.3.1.1 Analisi dei parametri molecolari GPC

#### Detector RID

Sia dai dati riportati in tab. 4 sia dalla rappresentazione grafica dell'andamento della curva di distribuzione dei pesi molecolari (fig. 57), si osserva un allargamento della distribuzione dei pesi molecolari (ID) che va nella stessa direzione del dato teorico di ramificazione. È possibile quindi ricavare che il detector RID, anche se non è sensibile alla presenza delle ramificazioni, è comunque in grado di coglierne l'effetto che si riflette sull'aumento del parametro ID a parità di polimero, cioè nel caso dello stesso prodotto sintetizzato con gradi diversi di ramificazione.

Tabella 4. Valori dei parametri molecolari ottenuti da detector RID.

	EPDM1-L	EPDM1-R <sup>L</sup>	EPDM1-R <sup>M</sup>	EPDM1-R <sup>H</sup>
$\overline{M}_n$ (kDa)	81	82	84	79
$\overline{M}_w$ (kDa)	184	197	209	216
ID	2,3	2,4	2,5	2,7

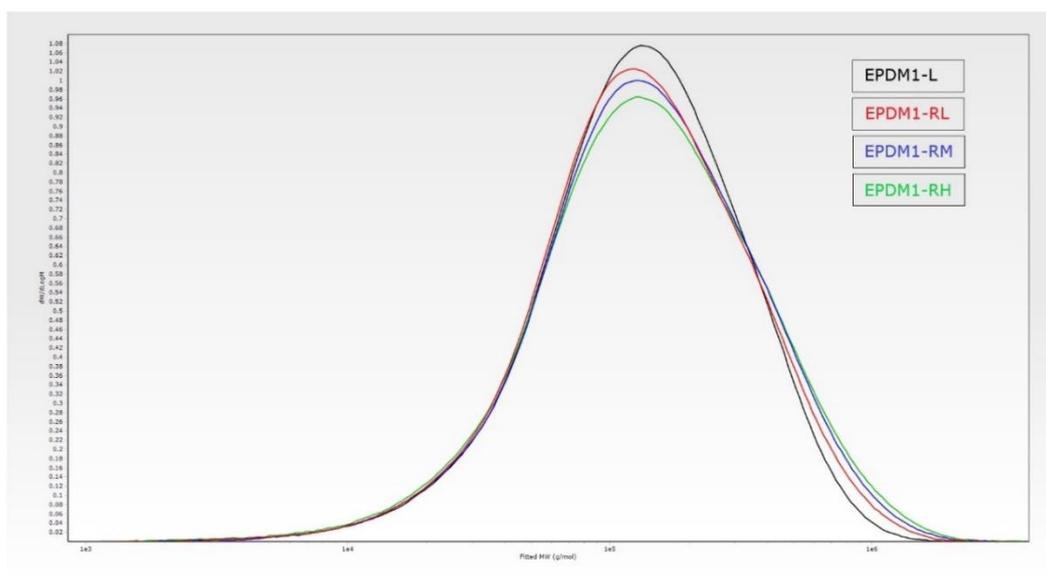


Figura 57. Andamento della distribuzione dei pesi molecolari ottenuto dal detector RID.

#### Detector VIS

Anche dai valori relativi al detector VIS in tab. 5 si nota un aumento del parametro  $\overline{M}_w$  all'aumentare del grado di ramificazione teorico; questo aumento risulta più consistente rispetto a quanto

evidenziato dal detector RID in quanto, come già discusso, il detector VIS è più adatto a misurare i pesi molecolari dei prodotti ramificati.

Tabella 5. Valori dei parametri molecolari ottenuti da detector VIS.

	EPDM1-L	EPDM1-R <sup>L</sup>	EPDM1-R <sup>M</sup>	EPDM1-R <sup>H</sup>
$\overline{M}_n$ (kDa)	73	72	75	70
$\overline{M}_w$ (kDa)	178	200	221	230
ID	2,4	2,8	2,9	3,3

Nell'andamento della distribuzione dei pesi molecolari (fig. 58) risulta più evidente un ampliamento dell'area della curva verso pesi molecolari più alti.

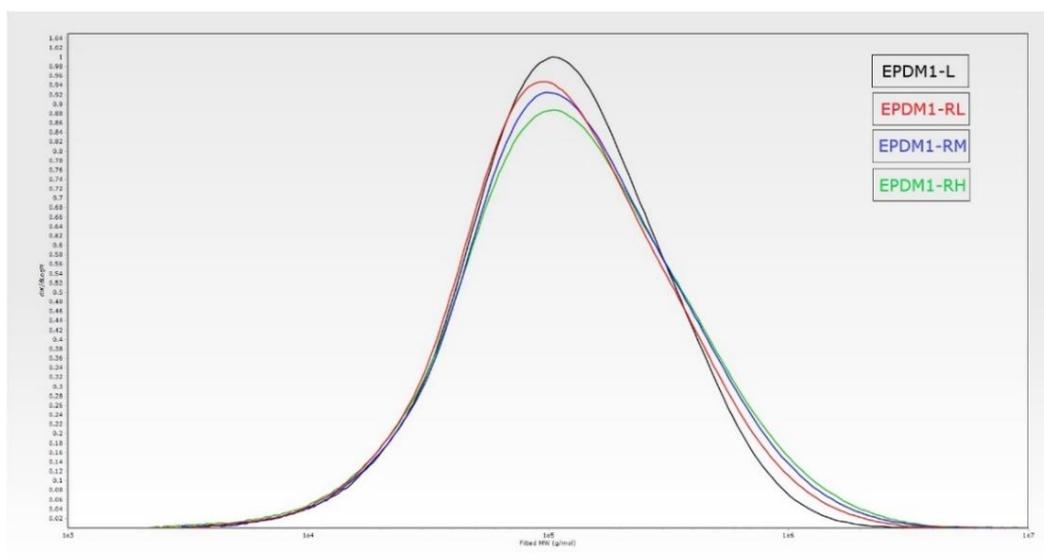


Figura 58. Andamento della distribuzione dei pesi molecolari ottenuto dal detector VIS.

### Detector LS

Anche per quanto riguarda il detector LS dai valori riportati in tab. 6 si ritrova l'effetto di allargamento della curva di distribuzione dei pesi molecolari all'aumentare del contenuto di ramificazioni (aumento del parametro ID) e, come atteso, si ha un leggero spostamento delle curve di distribuzione verso pesi molecolari più alti (fig. 59).

Tabella 6. Valori dei parametri molecolari ottenuti da detector LS.

	EPDM1-L	EPDM1-R <sup>L</sup>	EPDM1-R <sup>M</sup>	EPDM1-R <sup>H</sup>
$\overline{M}_n$ (kDa)	91	91	93	82
$\overline{M}_w$ (kDa)	185	202	230	240
ID	2,0	2,2	2,5	2,9

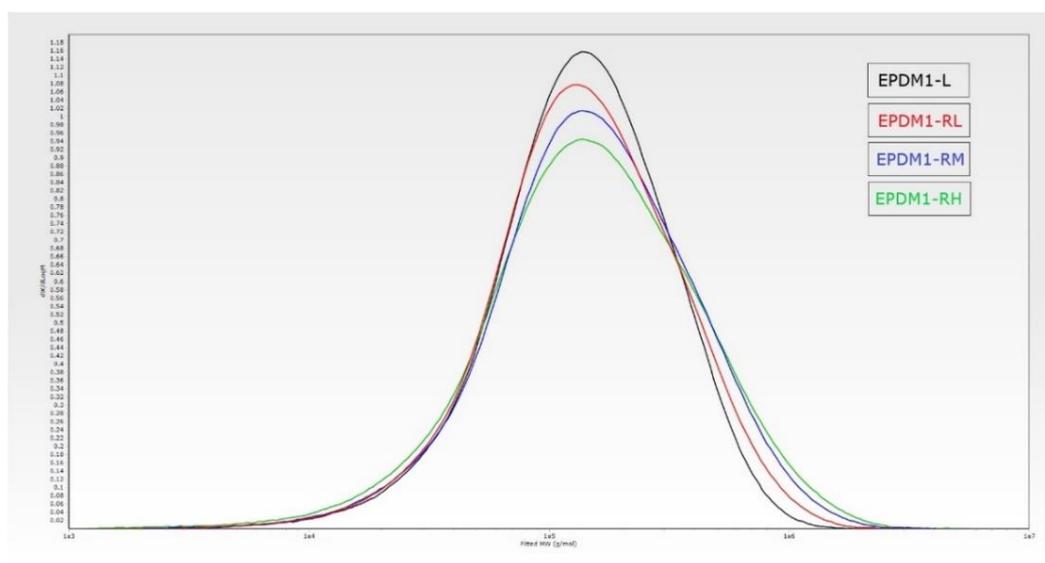


Figura 59. Andamento della distribuzione dei pesi molecolari ottenuto dal detector LS.

Per tutti i detector si ha un aumento del valore dei parametri  $\overline{M}_w$  e ID che va nella stessa direzione del dato teorico di ramificazione.

Da questo punto in poi per la discussione dei parametri  $\overline{M}_w$  e ID degli altri gruppi di EPDM analizzati, ci si riferirà unicamente ai dati ottenuti con il detector VIS.

### 6.3.1.2 Analisi dei parametri GPC specifici di ramificazione

- **Analisi del fattore di contrazione**

#### Detector VIS

Per l'analisi delle ramificazioni è necessario definire un "polimero di riferimento" lineare. In questo lavoro, come "polimero di riferimento" si è deciso di utilizzare la porzione di pesi molecolari del terpolimero lineare, denominato in questo gruppo **EPDM1-L**, compresa nel range  $10^2 - 10^5$  Da (vedi fig. 60).

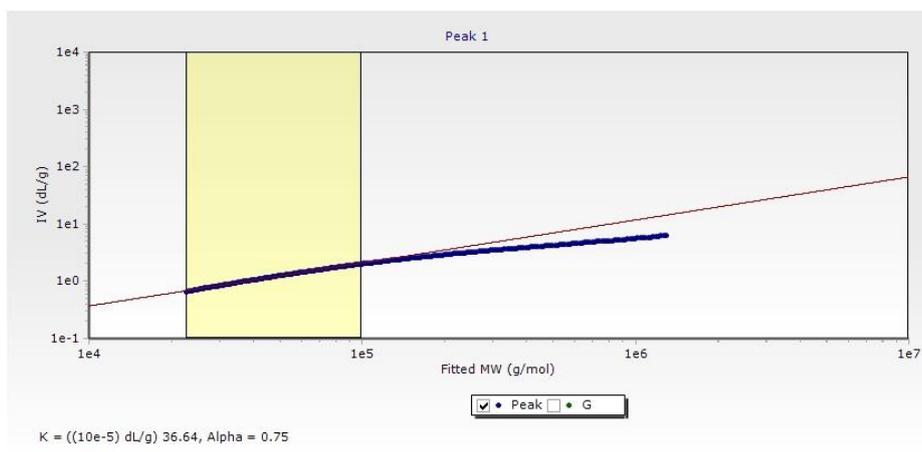


Figura 60. Andamento della viscosità intrinseca in funzione del peso molecolare (Mark-Houwink plot). In giallo la porzione di dati scelta come riferimento lineare.

La motivazione della scelta di un range ridotto per il fitting dei dati risiede nel fatto che l'andamento dei dati sperimentali del campione in esame non è lineare all'aumentare dei pesi molecolari, e questo è probabilmente dovuto alla disomogeneità compositiva che contraddistingue gli EPDM e/o alla presenza di ramificazioni subite nei terpolimeri.

Dal fitting lineare dei dati di viscosità intrinseca del polimero considerato lineare di riferimento è possibile ottenere anche i valori delle costanti di Mark-Houwink,  $K$  e  $\alpha$ , rispettivamente come l'intercetta e la pendenza della retta (fig. 60).

Per l'elaborazione delle tracce dal detector VIS sono stati utilizzati i parametri riportati in fig. 61.

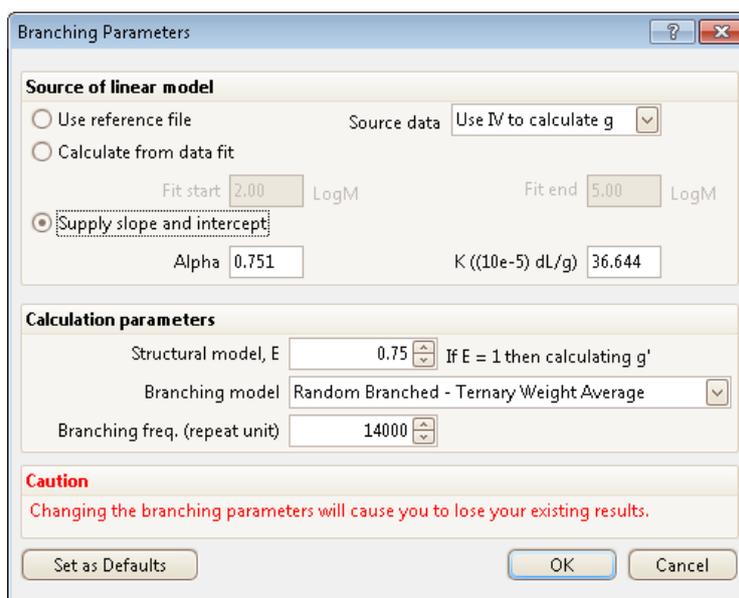


Figura 61. Schermata software con parametri necessari per l'elaborazione delle tracce da VIS.

Una volta definito il riferimento lineare è possibile procedere al calcolo del fattore di contrazione  $g$  dei campioni con ramificazione controllata.

L'utilizzo dei dati sperimentali di viscosità intrinseca consente di ottenere il parametro  $g'$ , correlato al parametro  $g$  dalla relazione (eq. 37):

$$g = g' \varepsilon^{\frac{1}{\varepsilon}}$$

Il fattore di struttura  $\varepsilon$  utilizzato in questo lavoro di tesi è quello comunemente definito per il calcolo delle ramificazioni di polietilene, struttura chimicamente simile e ampiamente studiata in letteratura<sup>28</sup>.

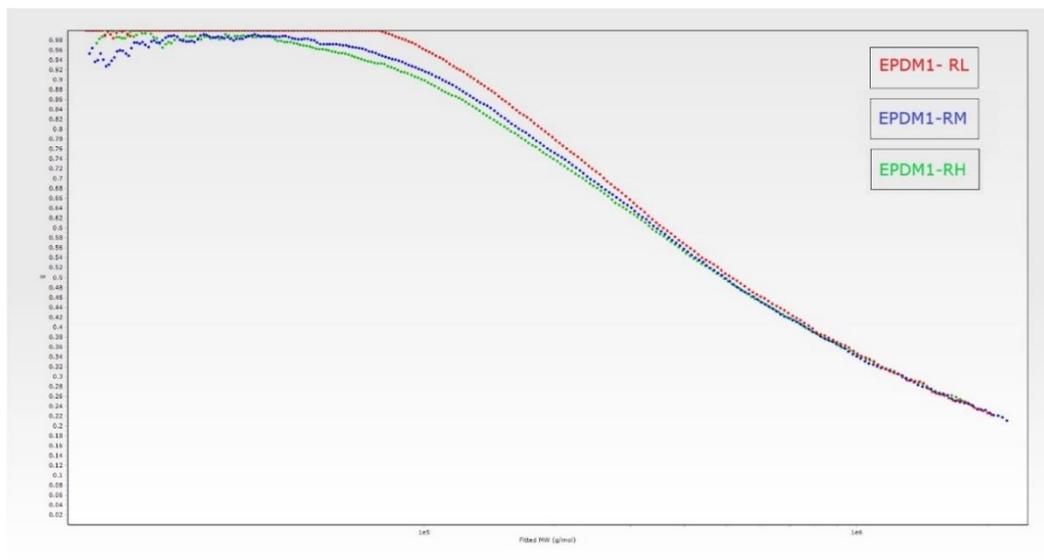


Figura 62. Andamento del fattore di contrazione  $g$ , ottenuto da detector VIS, in funzione del peso molecolare.

Dall'andamento grafico del fattore di contrazione  $g$  in funzione del peso molecolare (fig. 62) si ricavano informazioni circa la presenza e la quantità (relativa) di ramificazioni nei campioni; il valore unitario del parametro  $g$  descrive un prodotto lineare, mentre la sua diminuzione indica un aumento del livello di ramificazione nel campione.

Nel grafico è evidente la diminuzione del valore del parametro  $g$  che corrisponde ad un aumento del livello di ramificazione passando dal campione **EPDM1- $R^L$**  al campione **EPDM1- $R^H$** , in accordo con l'andamento teorico (**EPDM1- $R^H$**  > **EPDM1- $R^M$**  > **EPDM1- $R^L$** ); si nota, inoltre, che la presenza della ramificazione nei campioni compare a pesi molecolari sempre più bassi all'aumentare della ramificazione teorica, tendendo poi a convergenza per pesi molecolari superiori a  $10^6$  Da.

Tabella 7. Valori del fattore di contrazione  $g$  ottenuti da detector VIS.

	<b>EPDM1-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^M</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^H</math></b>
$g$ factor ( $\overline{M}_n$ )	1,000	0,957	0,942
$g$ factor ( $M_p$ )	0,953	0,900	0,876
$g$ factor ( $\overline{M}_w$ )	0,781	0,727	0,702

## Detector LS

Analogamente a quanto visto per il detector VIS, è possibile ottenere il fattore di contrazione  $g$  anche dall'elaborazione delle tracce LS. In questo caso, i dati di  $R_g$  del terpolimero considerato lineare (sempre **EPDM1-L**), hanno un andamento che consente di effettuare un fitting lineare su tutto il range di pesi molecolari (fig. 63).

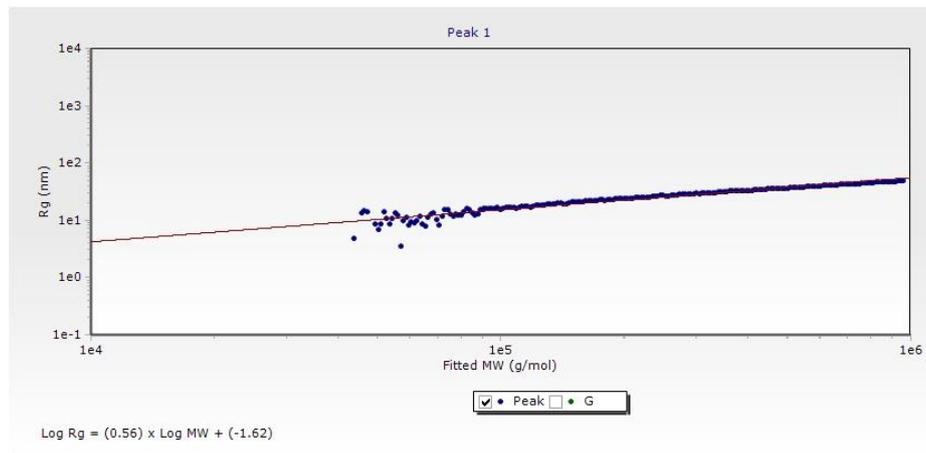


Figura 63. Andamento del raggio girazionale in funzione dei pesi molecolari (Conformation plot).

Una volta definito il riferimento lineare, nel caso del detector LS è possibile procedere direttamente al calcolo del fattore di contrazione  $g$  senza avvalersi del fattore di struttura,  $\epsilon$  (fig. 64).

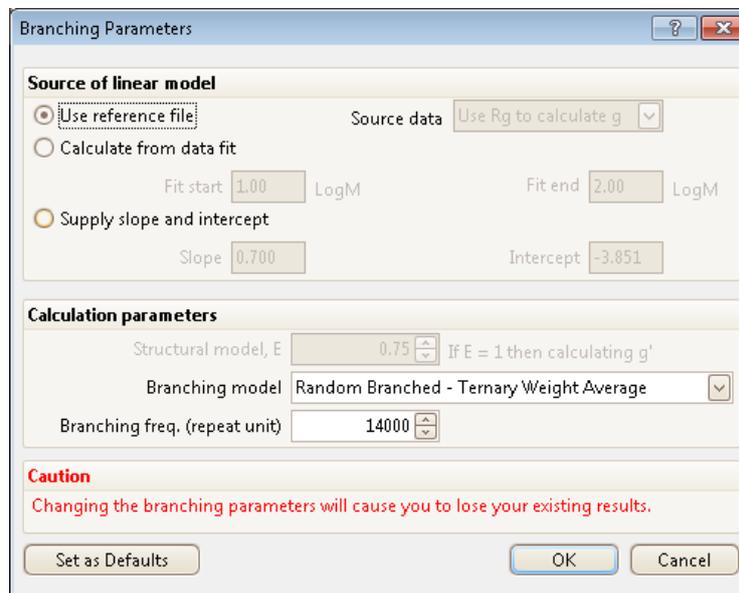


Figura 64. Schermata software con parametri necessari per l'elaborazione delle tracce da LS

Come discusso nella parte teorica, il detector LS risulta meno performante nell'analisi della ramificazione relativa ai bassi pesi molecolari, come evidenziato dal grafico: per gli stessi polimeri, infatti, l'analisi LS fornisce valori del fattore di contrazione  $g$  che rimangono pari al valore unitario fino al peso molecolare corrispondente circa al loro  $\overline{M}_w$ .

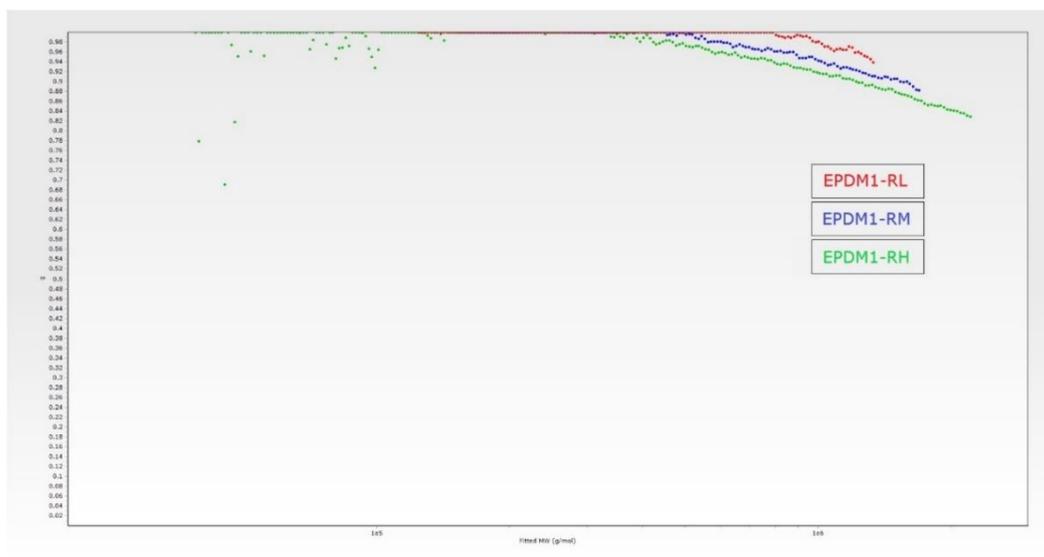


Figura 65. Andamento del fattore di contrazione  $g$ , ottenuto da detector LS, in funzione del peso molecolare.

Anche nel caso del LS l'aumento della ramificazione rispecchia l'andamento già rilevato dal detector VIS (fig. 65).

Tabella 8. Valori del fattore di contrazione  $g$  ottenuti da detector LS.

	<b>EPDM1-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^M</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^H</math></b>
$g$ factor ( $\overline{M}_n$ )	1,000	1,000	0,968
$g$ factor ( $M_p$ )	1,000	1,000	1,000
$g$ factor ( $\overline{M}_w$ )	1,000	1,000	0,995

- **Branching number plot**

Dal fattore  $g$  si possono ricavare altri parametri utili per l'analisi delle ramificazioni, a patto che si conoscano o si ipotizzino a priori la tipologia di ramificazioni (forma e lunghezza) e la frequenza dei punti di ramificazione lungo la catena macromolecolare principale.

Queste informazioni sono infatti necessarie per ricavare i parametri branching number ( $Bn$ ) e lambda ( $\lambda$ ), i cui valori hanno significato fisico e risultano più o meno accurati in funzione di quanto le ipotesi sopra citate siano attinenti alla realtà.

Tra i vari modelli disponibili per l'analisi e l'elaborazione delle ramificazioni, per questo lavoro di tesi è stato scelto il modello “*Random Branched – ternary weight average*”, che si basa sull'ipotesi della formazione di punti di ramificazione casuali lungo la catena polimerica, di tipo ternario (punto di ramificazione a tre braccia) e di tipo weight average, condizione in cui la frequenza di ramificazione si intensifica all'aumentare del peso molecolare.

Inoltre, per esprimere il grado di ramificazione dei campioni in termini di frequenza di ramificazione ossia come numero di ramificazioni per unità ripetitiva R, che nel caso del polietilene assume il valore di 14, è stato inserito il valore di  $14000^{29}$  (fig. 61 in basso).

#### Detector VIS

Di seguito è riportato l'andamento grafico del parametro branching number ( $Bn$ ) che, richiamando la teoria, è definito come il numero di ramificazioni ogni mille atomi di carbonio della catena principale.

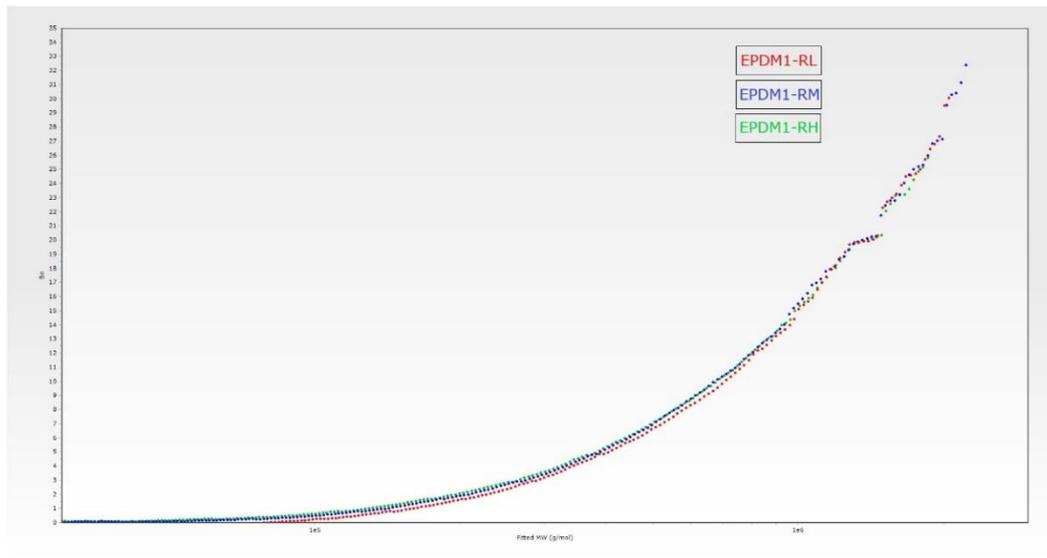


Figura 66. Andamento del parametro  $Bn$ , ottenuto da detector VIS, in funzione del peso molecolare.

Sia dal grafico in fig. 66 che dalla tab. 9 si nota, come atteso, un incremento del parametro  $Bn$  all'aumentare dei pesi molecolari; i dati in tabella evidenziano meglio l'andamento relativo tra i campioni osservato nel caso del parametro  $g$ .

Tabella 9. Valori di branching number ottenuti da detector VIS.

	EPDM1- $R^L$	EPDM1- $R^M$	EPDM1- $R^H$
$Bn (\overline{M}_n)$	-0,05	0,233	0,323
$Bn (M_p)$	0,254	0,617	0,820
$Bn (\overline{M}_w)$	1,685	2,215	2,566

## Detector LS

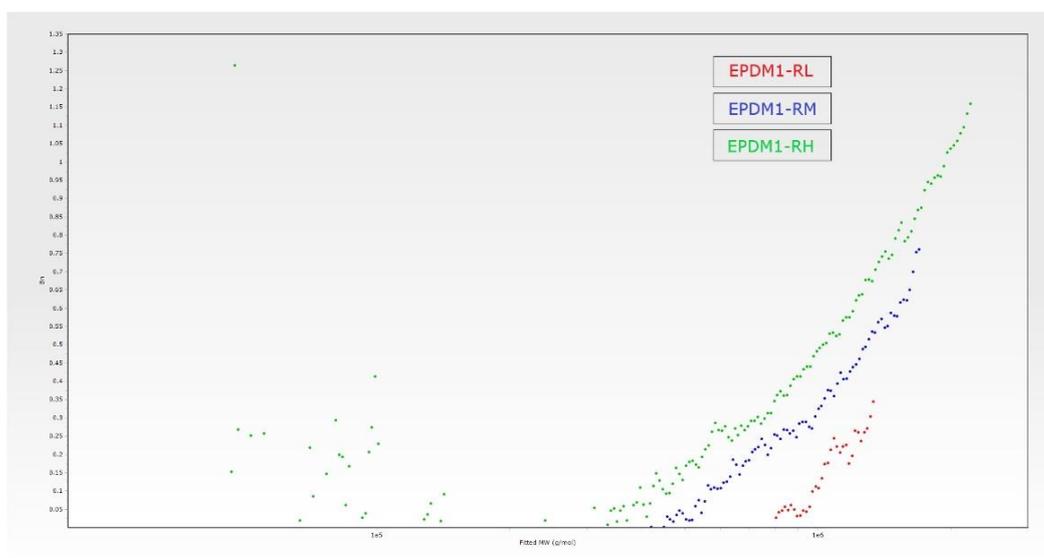


Figura 67. Andamento del parametro  $Bn$ , ottenuto da detector LS, in funzione del peso molecolare.

Il detector LS non risulta in grado di rilevare la presenza di ramificazioni nei bassi pesi molecolari anche nel caso del  $Bn$ , a causa della dipendenza di tale parametro dal fattore di contrazione  $g$ ; inoltre, anche i valori di ramificazione ottenuti in corrispondenza degli alti pesi molecolari risultano significativamente inferiori rispetto a quelli ottenuti con il detector VIS (fig. 67).

Tabella 10. Valori di branching number ottenuti da detector LS.

	<b>EPDM1-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^M</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^H</math></b>
$Bn(\overline{M}_n)$	-0,797	-0,003	0,199
$Bn(M_p)$	-0,750	-0,002	-0,054
$Bn(\overline{M}_w)$	-0,667	-0,001	0,019

- **Lambda plot**

Detector VIS

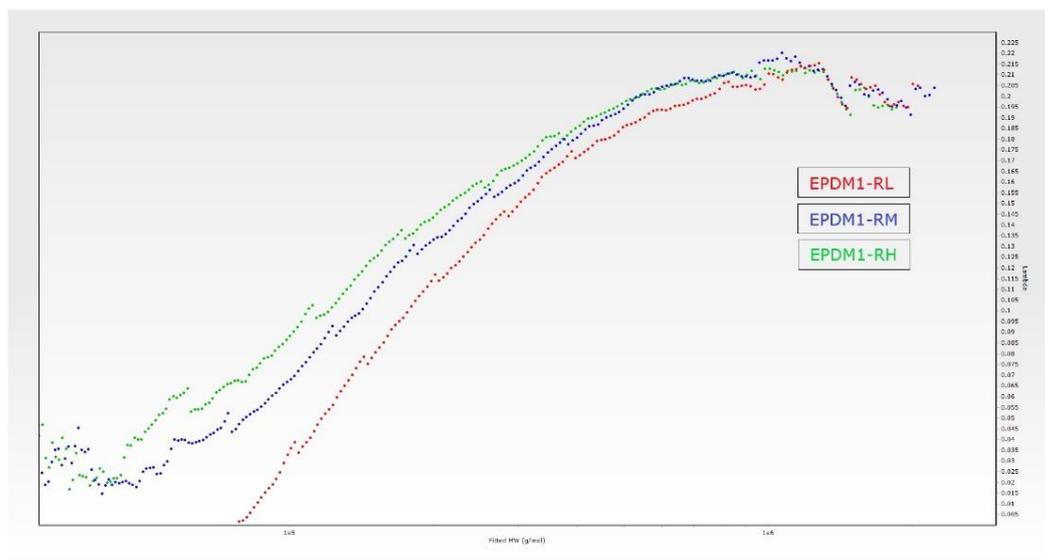


Figura 68. Andamento del parametro lambda, ottenuto da detector VIS, in funzione del peso molecolare.

I valori del parametro  $\lambda$ , definito come la frequenza di ramificazione, sono riportati in tab. 11.

Tabella 11. Valori di lambda ottenuti da detector VIS.

	<b>EPDM1-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^M</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^H</math></b>
<i>Lambda</i> ( $\overline{M}_n$ )	-0,001	0,043	0,063
<i>Lambda</i> ( $M_p$ )	0,034	0,078	0,103
<i>Lambda</i> ( $\overline{M}_w$ )	0,118	0,140	0,155

Si nota che i dati di frequenza di ramificazione confermano l'andamento teorico del livello di ramificazione nei prodotti e la frequenza aumenta all'aumentare dei pesi molecolari, fino ad arrivare a plateau in corrispondenza di valori di peso molecolare di circa  $10^6$  Da.

## Detector LS

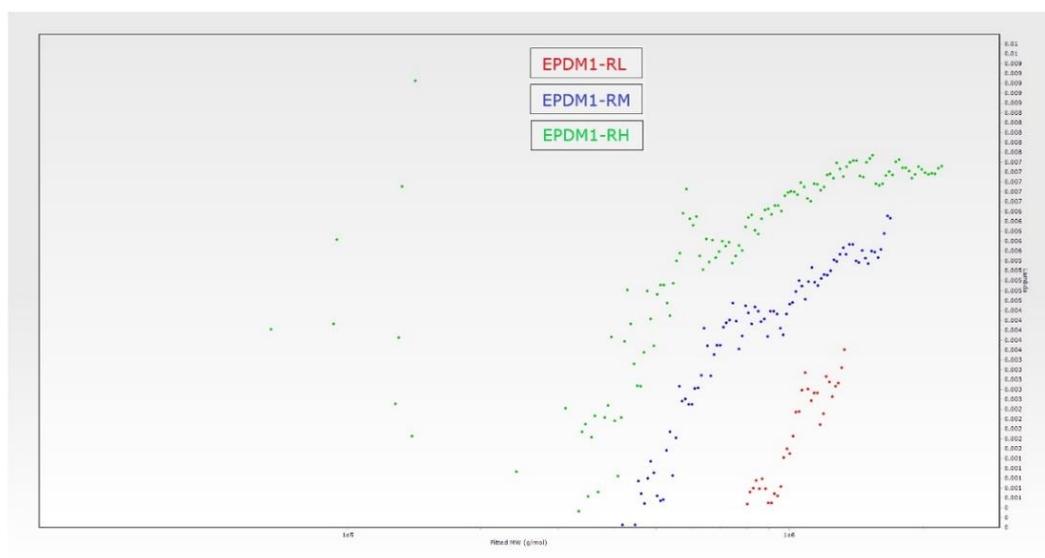


Figura 69. Andamento del parametro lambda, ottenuto da detector LS, in funzione del peso molecolare.

Anche nell'analisi del parametro  $\lambda$  il detector LS replica quanto visto per il parametro  $Bn$ : non è in grado di rilevare la frequenza di ramificazione nei bassi pesi molecolari e anche i valori riportati in tab. 12 sottolineano l'inefficienza del detector nell'osservazione di questi campioni.

Tabella 12. Valori di lambda ottenuti da detector LS.

	<b>EPDM1-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^M</math></b>	<b>EPDM1-<math>R^H</math></b>
<i>Lambda</i> ( $\overline{M}_n$ )	-0,012	0,000	-0,005
<i>Lambda</i> ( $M_p$ )	-0,013	0,000	0,034
<i>Lambda</i> ( $\overline{M}_w$ )	-0,011	0,000	0,001

Inoltre, come si può notare dai valori in tabella che risultano estremamente bassi e scatterati, il detector LS effettua per questo parametro un'analisi poco accurata e affetta da un elevato rumore.

- **Mark-Houwink plot**

Come accennato nella parte teorica, il Mark-Houwink plot risulta uno strumento valido per analizzare il contenuto di ramificazioni.

Per questa classe di polimeri l'andamento curvilineo della viscosità intrinseca al variare del peso molecolare rende difficoltoso il fitting dei dati anche per il campione considerato lineare di riferimento (curva tratteggiata nera in fig. 70); infatti, il fitting lineare generato dal software applicato in tutto il range di pesi molecolari porta alla determinazione di valori del parametro  $\alpha$  non significativi, rendendo impossibile ogni deduzione sulla quantificazione delle ramificazioni.

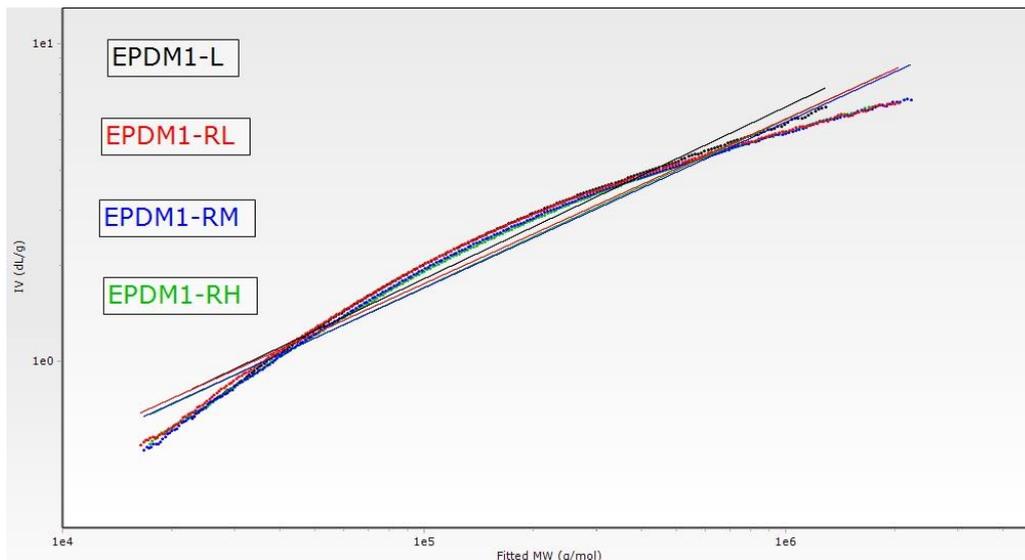


Figura 70. Mark-Houwink plot: andamento della viscosità intrinseca in funzione del peso molecolare.  
Curve tratteggiate = dati di viscosità dei campioni; rette= fitting lineare dei dati sperimentali.

- **Conformation plot**

Il conformation plot in fig. 71 mostra un andamento abbastanza lineare che sembra discriminare tra le ramificazioni dei vari polimeri perché le rispettive curve hanno una pendenza minore rispetto al campione considerato lineare di riferimento (curva nera), ma la differenza nella quantità di ramificazioni nei campioni è valutata con maggiore sensibilità e significatività dal  $g$  plot ottenuto dall'analisi viscosimetrica.

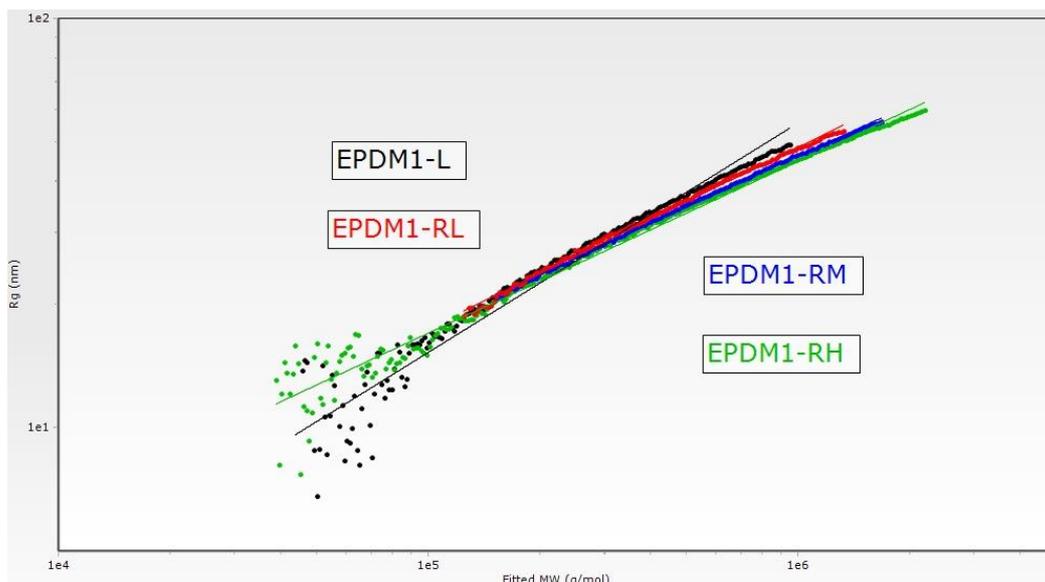


Figura 71. Conformation plot: andamento del parametro  $R_g$  in funzione del peso molecolare.

Dall'analisi completa dei parametri di branching si evidenzia che l'analisi viscosimetrica risulta essere la più adatta alla valutazione della ramificazione in questi sistemi polimerici.

Per questo motivo, nell'analisi dei prossimi gruppi di EPDM verrà discusso solamente il risultato dell'analisi viscosimetrica.

### 6.3.2 Risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici

I risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici dipendono da molti parametri chimico-fisici relativi alla natura dei polimeri analizzati: paracristallinità, contenuto di etilene/ propilene, contenuto di ENB, ecc. Per lo scopo di questa tesi è stato in particolare discusso ed evidenziato l'effetto del contenuto di ramificazioni nella struttura polimerica, e come la sua presenza più o meno considerevole influisca sui risultati dei test.

I test di processabilità e fisico-meccanici sono stati eseguiti sia sui polimeri tal quali sia sulle varie tipologie di mescole, nell'ordine: mescole master, accelerate e vulcanizzate.

#### 6.3.2.1 Polimeri crudi

- **Test viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation**

Tabella 13. Risultati dei test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation sui polimeri crudi.

Mooney crudi (125°C)	EPDM1-L	EPDM1-R <sup>L</sup>	EPDM1-R <sup>M</sup>	EPDM1-R <sup>H</sup>
ML (1+4) (MU)	71	72	73	75
MLRA	217,3	322,7	374,3	505,8
MLRA/ML	3,1	4,5	5,1	6,8

Dai dati di viscosità Mooney si nota che il valore di viscosità cresce lungo il gruppo passando dal polimero considerato lineare (**EPDM1-L**) fino al polimero con il grado di ramificazione maggiore (**EPDM1-R<sup>H</sup>**), seguendo l'andamento già evidenziato dall'analisi GPC.

Anche per quanto riguarda il test di Mooney Stress Relaxation si osserva quanto già evidenziato dal test di viscosità Mooney: i polimeri mostrano un valore di Area su Mooney (parametro MLRA/ML in tab. 13) che aumenta all'aumentare del grado di ramificazione del polimero.

- **Test dinamico-meccanico di Frequency sweep**

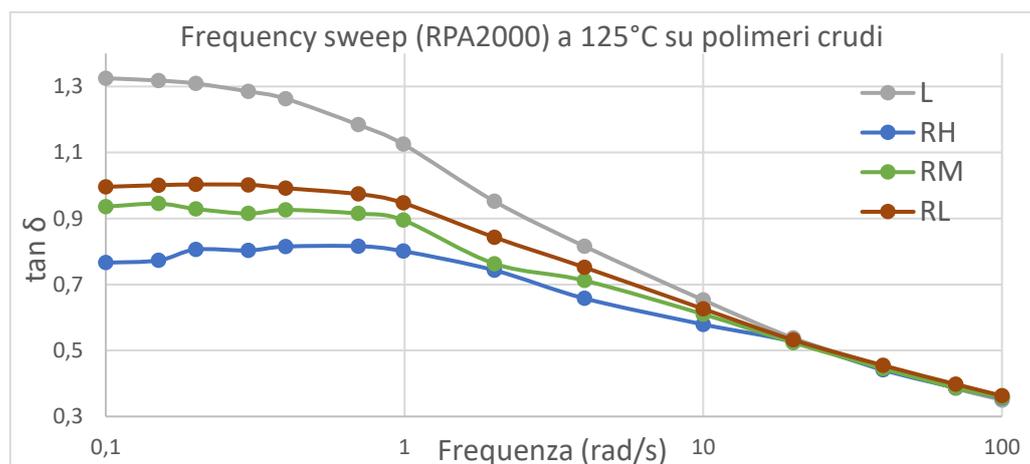


Figura 72. Andamento grafico del parametro  $\tan \delta$  in scansione di frequenza (test di Frequency sweep).

Da questo test si ottiene un'indicazione sul grado di elasticità del polimero in funzione del contenuto di ramificazioni.

I risultati ottenuti (fig. 72) rispecchiano l'andamento del grado di ramificazione osservato nell'analisi GPC: in particolare, riferendosi ai valori di  $\tan \delta$  relativi alle basse frequenze (0,1 rad/s, zona in cui il fenomeno della ramificazione è predominante), si osserva che una diminuzione di  $\tan \delta$  passando dal polimero considerato lineare a quello più ramificato, che risulta essere più elastico.

### 6.3.2.2 Mescole master

Lo studio delle mescole definite "master", ovvero mescole contenenti il polimero, i filler e tutti gli altri ingredienti ad eccezione del sistema vulcanizzante, permette di ricavare informazioni utili sulla dispersione dei filler e sulla processabilità.

- **Profili di potenza di mixing**

Di seguito si riportano separatamente i grafici di confronto tra il polimero considerato lineare ed i polimeri **EPDM1-R<sup>H</sup>** ed **EPDM1-R<sup>M</sup>**, per visualizzare meglio le differenze nei profili di potenza. Il confronto con il prodotto a più basso contenuto di ramificazione non è stato riportato perché risulta molto simile.

Durante il procedimento di mescolamento del polimero con gli additivi contenuti nella formulazione, i rotori del mescolatore interno compiono un lavoro meccanico con l'obiettivo di disperdere efficacemente i filler: una delle caratteristiche principali dei polimeri ramificati consiste nell'agire in sinergia con il lavoro meccanico aumentandone il campo di sforzi e migliorando la dispersione dei

filler. Il fenomeno si evidenzia, in questi grafici (fig. 73-74), con un aumento di potenza nella fase iniziale del mixing.

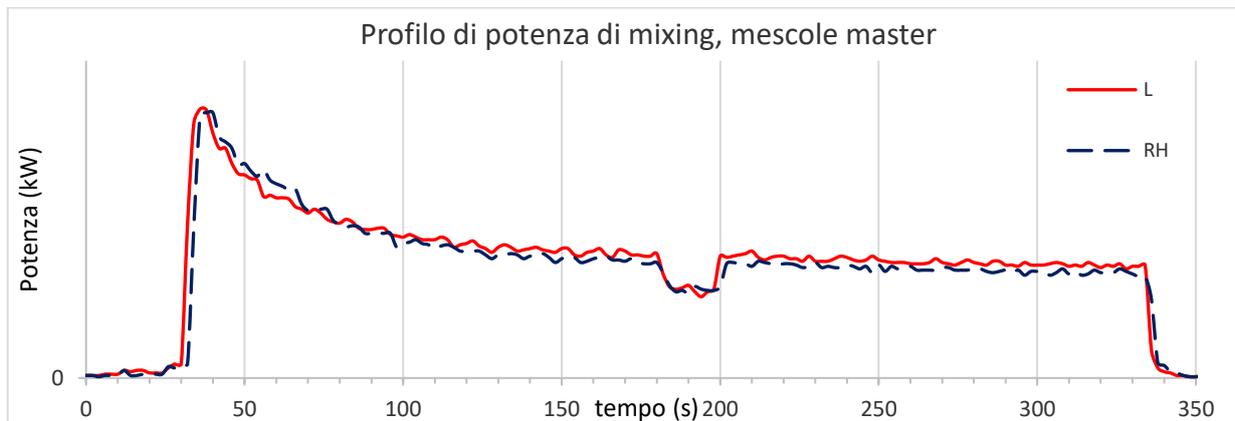


Figura 73. Confronto profili di potenza di mixing relativi alle mescole master dei campioni L ed RH in funzione del tempo.

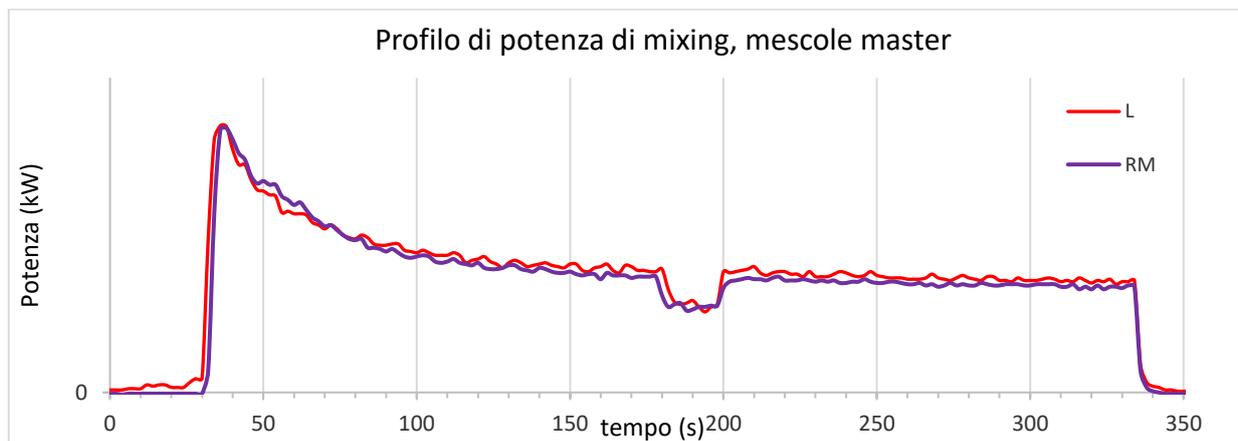


Figura 74. Confronto profili di potenza di mixing relativi alle mescole master dei campioni L ed RM in funzione del tempo.

Analizzando altri due parametri, quali l'energia totale di mixing (area sottesa dalla curva) e la potenza allo scarico riportati nelle tabelle seguenti, si conferma che i polimeri ramificati apportano un sensibile miglioramento delle condizioni di mixing, che aumenta all'aumentare del grado di ramificazione. Il miglioramento apportato dalla struttura ramificata si evince dalla diminuzione dei dati di energia totale consumata e di potenza allo scarico, che risulta più consistente all'aumentare del grado di ramificazione.

Tabella 14. Valori di energia totale di mixing e di potenza allo scarico delle mescole master.

Mescole	Energia totale di mixing (kW s)
<b>EPDM1-<math>L_{master}</math></b>	319.9
<b>EPDM1-<math>R^L_{master}</math></b>	310.0
<b>EPDM1-<math>R^M_{master}</math></b>	305.3
<b>EPDM1-<math>R^H_{master}</math></b>	306.3

Mescole	Potenza allo scarico (kW)
<b>EPDM1-<math>L_{master}</math></b>	0.89
<b>EPDM1-<math>R^L_{master}</math></b>	0.87
<b>EPDM1-<math>R^M_{master}</math></b>	0.83
<b>EPDM1-<math>R^H_{master}</math></b>	0.74

Anche confrontando l'andamento della temperatura nel corso del mescolamento si ha un'indicazione sull'effetto della presenza della struttura ramificata (fig. 75).

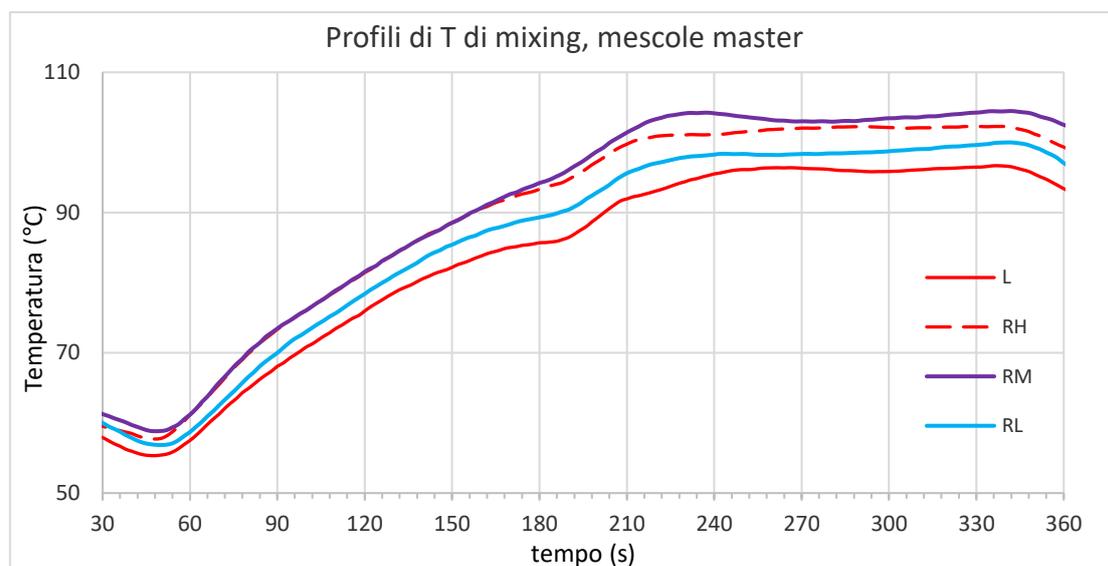


Figura 75. Profili di temperature di mixing in funzione del tempo.

Si può infatti notare che la mescola contenente il polimero considerato lineare risulta caratterizzata da un profilo di temperatura più basso rispetto alle altre, e questo conferma l'ipotesi che i polimeri ramificati migliorino il ciclo di mixing delle rispettive mescole aumentando l'efficacia del lavoro meccanico dei rotori. Questo, infatti, corrisponde ad un aumento di temperatura più elevato e, conseguentemente, una diminuzione più marcata della viscosità della mescola (secondo la legge di Arrhenius), che si traduce in un valore minore di potenza allo scarico.

### 6.3.2.3 Mescole accelerate

Le mescole master vengono successivamente additivate con il sistema accelerante.

- **Profili di potenza di mixing**

Anche su questo tipo di mescole sono state effettuate rilevazioni della potenza e della temperatura relative al processo di mixing; poichè i risultati ottenuti sono in linea con quanto visto sulle mescole master.

- **Test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation**

Il test di Viscosità Mooney viene eseguito alla temperatura di 100 °C, per evitare la prevulcanizzazione del materiale all'interno della camera di prova del viscosimetro.

Tabella 25. Risultati dei test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation sulle mescole accelerate.

Mooney mescola accelerata (100°C)	EPDM1- $L_{accel}$	EPDM1- $R_{accel}^L$	EPDM1- $R_{accel}^M$	EPDM1- $R_{accel}^H$
ML (1+4) (MU)	67	58	59	57
MLRA	424,5	412,1	424,5	411,9
MLRA/ML	5,7	7,1	7,1	7,3

Nel caso delle mescole accelerate la differenza dei valori del parametro MLRA/ML (tab. 15) tra il prodotto maggiormente ramificato ed il lineare è più contenuta di quanto visto per i polimeri crudi (tab. 13); questo potrebbe essere dovuto all'elevata frazione volumetrica di filler contenuta in questo tipo di mescole, che può rendere meno evidente l'effetto dei diversi gradi di ramificazione.

- **Indici Garvey**

Questo test simula il processo di estrusione delle mescole e viene svolto con l'obiettivo di valutare a livello puramente estetico la superficie dell'estruso.

Le determinazioni vengono effettuate a due diverse velocità di rotazione della vite dell'estrusore, 60 e 90 rpm e ad una temperatura di 90°C.

Tabella 16. Indici Garvey alle diverse velocità per le mescole accelerate.

Indice Garvey 60 rpm	EPDM1- $L_{accel}$	EPDM1- $R_{accel}^L$	EPDM1- $R_{accel}^M$	EPDM1- $R_{accel}^H$
Swelling	4	4	4	4
Edge	4	4	4	4
Surface	4	3,5	4	4
Corners	4	4	4	4
Index	16	15,5	16	16
Indice Garvey 90 rpm	EPDM1- $L_{accel}$	EPDM1- $R_{accel}^L$	EPDM1- $R_{accel}^M$	EPDM1- $R_{accel}^H$
Swelling	4	4	4	4
Edge	4	4	4	4
Surface	4	3,5	4	4
Corners	4	4	4	4
Index	16	15,5	16	16

In questo test l'estruso della mescola contenente il polimero a minore grado di ramificazione ha presentato lievi difetti superficiali sottoforma di piccoli agglomerati, mentre la mescola contenente il polimero considerato lineare ha dato risultati paragonabili ai prodotti con livelli di ramificazione maggiori; da questo si deduce che con questo tipo di test non è possibile rilevare la presenza della struttura ramificata all'interno del gruppo di campioni.

- **Test di rigonfiamento e ritiro**

Questo test permette di ottenere misure di rigonfiamento e ritiro del materiale, entrambi legati alla natura elastica dei polimeri; si effettua sullo stesso estrusore utilizzato per i profili Garvey, sostituendo però il bocchettone che in questo caso ha forma cilindrica.

I due parametri vengono misurati dopo 30 minuti di riposo del materiale, per dare il tempo alle macromolecole polimeriche di rilassare adeguatamente: questo corrisponde a misurare le proprietà viscoelastiche dei materiali a frequenza di deformazione estremamente bassa, indicativamente nella zona di 0,1 rad/s. In questa zona, come già precedentemente descritto, i polimeri che mostrano un valore di  $\tan \delta$  minore, ossia un livello di elasticità maggiore, sono caratterizzati da un maggior grado di ramificazione.

Il test viene effettuato nelle stesse condizioni utilizzate per i profili Garvey.

Tabella 37. Risultati del test di rigonfiamento e ritiro sulle mescole accelerate.

Royle 60 rpm		EPDM1- $L_{accel}$	EPDM1- $R_{accel}^L$	EPDM1- $R_{accel}^M$	EPDM1- $R_{accel}^H$
Rigonfiamento	%	9,2	17,6	22,5	27,7
Ritiro	%	8,4	14,9	18,4	21,7
Peso del trafilato	g/m	41	44	46	48
Densità	g/cc	1,190	1,186	1,190	1,191

Dai valori in tab. 17 si nota che la mescola contenente il lineare ha una minore tendenza al ritiro ed al rigonfiamento rispetto a quelle contenenti i ramificati: essendo parametri legati alla natura elastica del polimero, più i polimeri sono ramificati maggiore può essere la tendenza al rigonfiamento e al ritiro.

Anche in questo caso l'andamento dei due parametri rispecchia l'andamento del grado di ramificazione rilevato dall'analisi GPC tramite i parametri  $g$  e  $Bn$ .

- **Mooney scorch**

Tabella 18. Risultati del test di Mooney scorch sulle mescole accelerate.

Mooney scorch (121°C)	EPDM1- $L_{accel}$	EPDM1- $R_{accel}^L$	EPDM1- $R_{accel}^M$	EPDM1- $R_{accel}^H$
$t_5$ (min)	9	10	9	9

Per quanto riguarda il test di Mooney scorch i dati ottenuti sono in linea per tutte le mescole testate, mostrando così che la presenza di ramificazioni non ha effetto sui risultati.

- **Reometria (MDR)**

Questo test è propedeutico allo stampaggio dei provini di mescola accelerata: in particolare, per questo gruppo di polimeri è stata scelta una temperatura di stampaggio di 180°C.

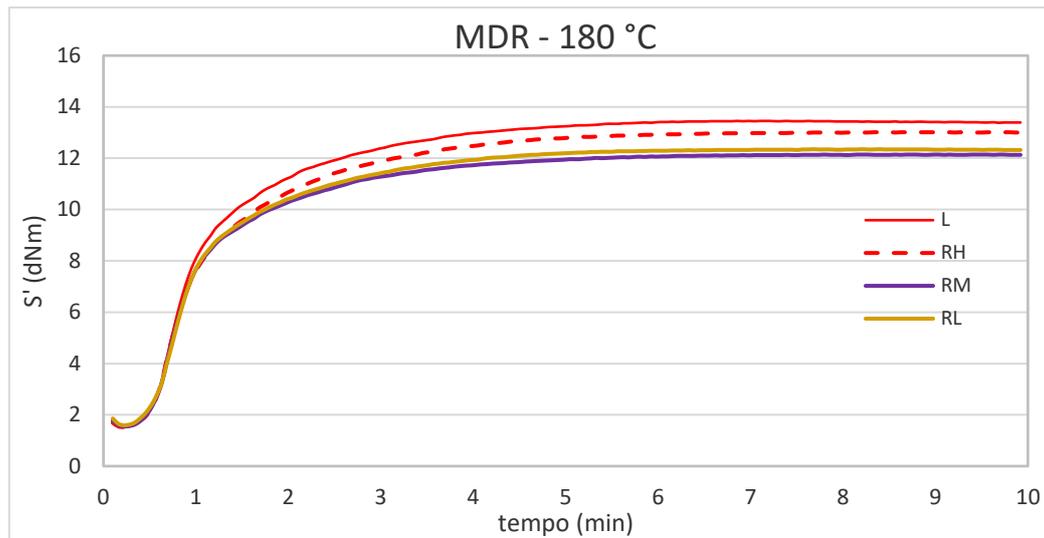


Figura 76. Andamento della prova reometrica su mescole accelerate.

Dal grafico in fig. 76 è possibile notare che la mescola accelerata contenente il polimero considerato lineare mostra una vulcanizzazione più efficace in termini di  $M_H - M_L$ : ciò può dipendere dalla sua polidispersità, misurata dall'analisi GPC (parametro ID), che risulta inferiore rispetto agli altri campioni e dalla non ottimale dispersione dei filler, che aumenta il valore del parametro  $M_H$  (tab. 19).

Tabella 19. Risultati delle prove reometriche sulle mescole accelerate.

MDR 180°C		EPDM1- $L_{accel}$	EPDM1- $R^L_{accel}$	EPDM1- $R^M_{accel}$	EPDM1- $R^H_{accel}$
$M_L$	dNm	1,5	1,6	1,6	1,5
$M_H$	dNm	13,5	12,4	12,1	13,0
$M_H - M_L$	dNm	11,9	10,8	10,6	11,5
$t_{S1}$	min	0,6	0,6	0,6	0,6
$t_{90}$	min	2,9	2,8	2,7	3,0
RH	S'/min	15,6	14,2	14,4	14,5

Per quanto riguarda il comportamento all'interno del gruppo di mescole con i prodotti ramificati, quella ottenuta con il polimero con grado di ramificazione più elevato si distingue rispetto alle altre.

#### 6.3.2.4 Mescole vulcanizzate

- **Condizioni di stampaggio**

Le mescole accelerate vengono sottoposte a stampaggio in una pressa a compressione per ottenere provini di forma diversa a seconda del test che si intende effettuare.

Le condizioni di stampaggio utilizzate per questo gruppo di polimeri sono 180°C e 10 minuti.

- **Durezza**

Tabella 20. Risultati delle prove di durezza sulle mescole vulcanizzate.

	EPDM1- $L_{vulc}$	EPDM1- $R^L_{vulc}$	EPDM1- $R^M_{vulc}$	EPDM1- $R^H_{vulc}$
Durezza Shore A 3''	65	63	63	63
Durezza IRHD	69	66	66	65

I valori di durezza ottenuti per i campioni sono abbastanza confrontabili tra loro, generalmente più elevati per la mescola contenente il polimero lineare, come atteso dai risultati del test MDR (paragrafo 6.3.2.3, Reometria (MDR)).

Per il gruppo di mescole vulcanizzate ottenute con i polimeri ramificati questo test non risulta discriminante.

- **Prove tensili**

Per questo tipo di test si riporta in fig. 77 solamente il confronto tra il polimero considerato lineare e quello maggiormente ramificato perché è l'unico che mostra differenze rilevabili.

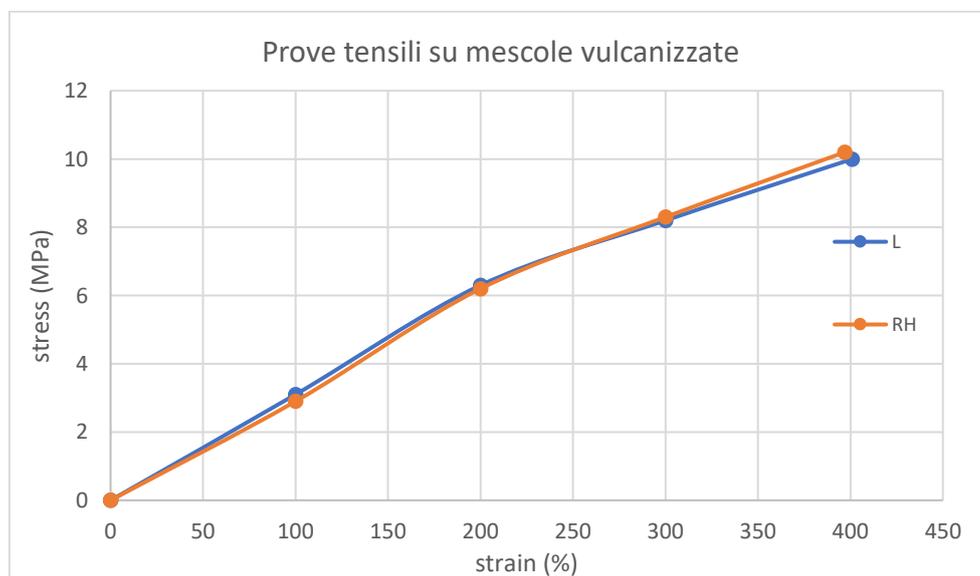


Figura 77. Andamento delle prove tensili su mescole vulcanizzate.

Tra i dati ottenuti dal test il più interessante è il parametro definito come indice di rinforzo, che si ottiene dal rapporto tra i moduli M300 ed M100 (tab. 21). Le mescole contenenti i ramificati mostrano valori di indice di rinforzo maggiori e questa è un'evidenza del beneficio che la struttura ramificata apporta rispetto a quella lineare in termini di migliore dispersione del filler.

Da sottolineare che lo scarso contenuto di polimero nella formulazione della miscela non consente di discriminare l'effetto del livello di ramificazione all'interno della serie dei polimeri ramificati.

Tabella 24. Risultati delle prove tensili sulle mescole vulcanizzate.

ASTM D412 C	EPDM1- $L_{vulc}$	EPDM1- $R_{vulc}^L$	EPDM1- $R_{vulc}^M$	EPDM1- $R_{vulc}^H$
M100 (MPa)	3,1	2,9	2,8	2,9
M200 (MPa)	6,3	6,1	6,1	6,2
M300 (MPa)	8,2	8,3	8,0	8,3
M300/M100 (indice di rinforzo)	2,6	2,9	2,9	2,9
Tensile strength (MPa)	10,0	9,7	9,7	10,2
Elongation at break (%)	401	365	386	397

- **Compression set**

Per questo gruppo di polimeri il test di compression set è stato effettuato a tre temperature diverse, 100°C, 70°C e -25°C per una durata in ore indicata in tab. 22.

Tabella 22. Risultati del compression set sulle mescole vulcanizzate.

	EPDM1- $L_{vulc}$	EPDM1- $R_{vulc}^L$	EPDM1- $R_{vulc}^M$	EPDM1- $R_{vulc}^H$
Compr set 100°C (22h)	24	24	19	24
Compr set 70°C (70h)	15	17	14	16
Compr set -25°C (22h)	28	33	24	25

Anche per quanto riguarda questo test, lo scarso contenuto di polimero nella formulazione della miscela non consente di discriminare l'effetto del livello di ramificazione, infatti i dati non presentano un andamento direttamente correlabile alla presenza e al grado di ramificazione.

Per il gruppo EPDM1 si è trovata una buona correlazione tra le informazioni sulla struttura ramificata dei polimeri ottenute dall'analisi GPC e i risultati di una buona parte dei test di processabilità e fisico-meccanici, che hanno mostrato il miglioramento che la struttura ramificata produce sul comportamento finale delle mescole.

## 6.4 Gruppo EPDM2

Il gruppo EPDM2 è costituito da soli due prodotti, il polimero considerato lineare di riferimento e un prodotto sintetizzato con grado di ramificazione elevato. Il polimero di partenza è un prodotto amorfo caratterizzato da un contenuto di ENB alto e un contenuto di propilene medio.

Nei test di processabilità e fisico-meccanici è stata studiata una miscela applicativa specifica per questo prodotto, caratterizzata da un elevato rapporto olio/polimero.

### 6.4.1 Risultati GPC

#### 6.4.1.1 Analisi dei parametri molecolari GPC (VIS)

Tabella 53. Valori dei parametri molecolari ottenuti da detector VIS.

	EPDM2-L	EPDM2-R <sup>H</sup>
$\overline{M}_n$ (kDa)	99	107
$\overline{M}_w$ (kDa)	264	459
ID	2,7	4,3

Dai valori relativi ai parametri molecolari dei campioni in tab. 23 si nota che il prodotto ramificato presenta un valore del parametro  $\overline{M}_w$  molto più elevato rispetto al prodotto considerato lineare, come si può osservare anche dall'andamento della curva di distribuzione dei pesi molecolari (fig. 78) che risulta più allargata e scodata nella zona degli alti pesi molecolari.

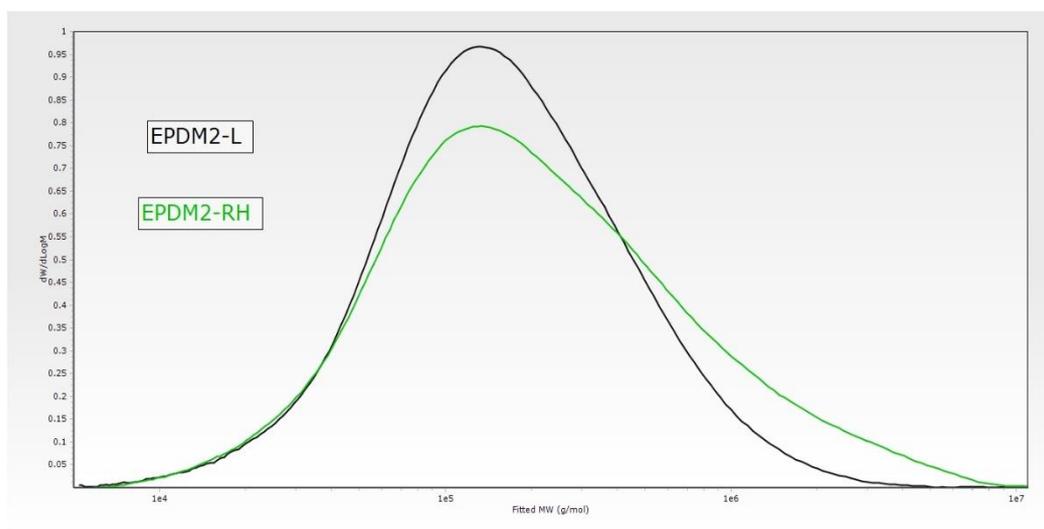


Figura 78. Andamento della distribuzione dei pesi molecolari ottenuto dal detector RID.

### 6.4.1.2 Analisi dei parametri GPC specifici di ramificazione (VIS)

- **Analisi del fattore di contrazione**

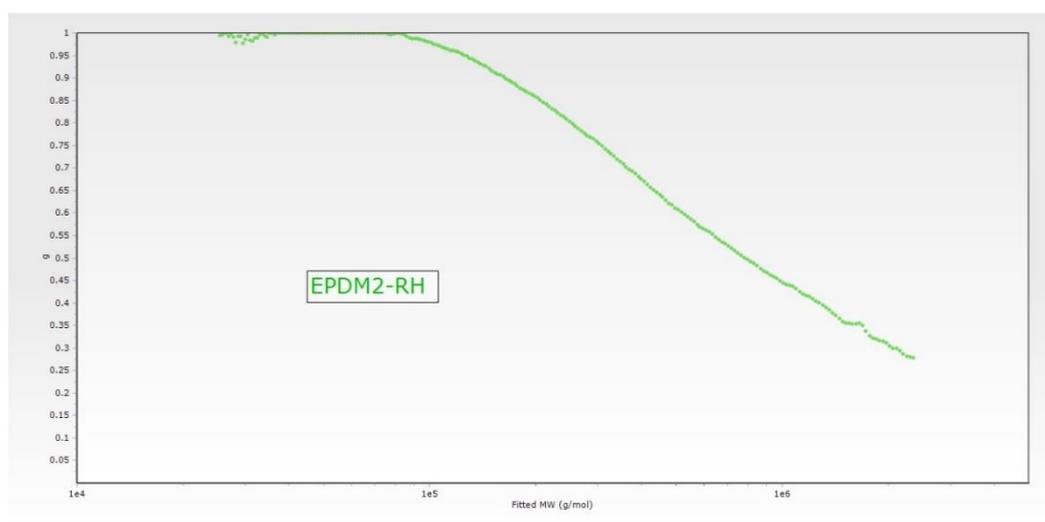


Figura 79. Andamento del fattore di contrazione  $g$  in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

Dal grafico in fig. 79 è evidente la diminuzione del valore del parametro  $g$  che inizia all'incirca in corrispondenza di pesi molecolari dell'ordine di  $10^5$  Da, confermando la presenza delle ramificazioni.

Anche i valori del parametro  $g$  in corrispondenza delle principali medie dei pesi molecolari (tab. 24) mostrano, discostandosi maggiormente dal valore unitario, un andamento crescente di ramificazioni all'aumentare del peso molecolare.

Tabella 64. Valori del fattore di contrazione  $g$  ottenuti da detector VIS.

	<b>EPDM2-R<sup>H</sup></b>
$g$ factor ( $\overline{M}_n$ )	0,870
$g$ factor ( $M_p$ )	0,834
$g$ factor ( $\overline{M}_w$ )	0,593

- **Branching number plot**

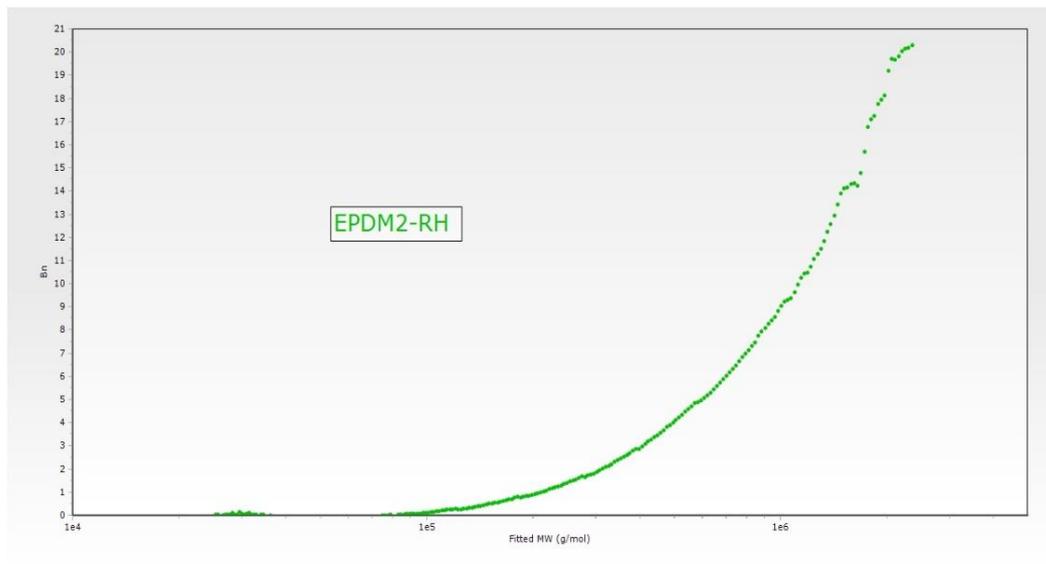


Figura 80. Andamento del parametro  $Bn$  in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

Sia dalla fig. 80 che dalla tab. 25 è evidente un incremento del parametro  $Bn$  all'aumentare dei pesi molecolari, come prevedibile dai risultati del fattore di contrazione  $g$ .

Tabella 75. Valori di branching number ottenuti da detector VIS.

	<b>EPDM2-R<sup>H</sup></b>
$Bn(\overline{M}_n)$	0,809
$Bn(M_p)$	1,106
$Bn(\overline{M}_w)$	4,427

- **Lambda plot**

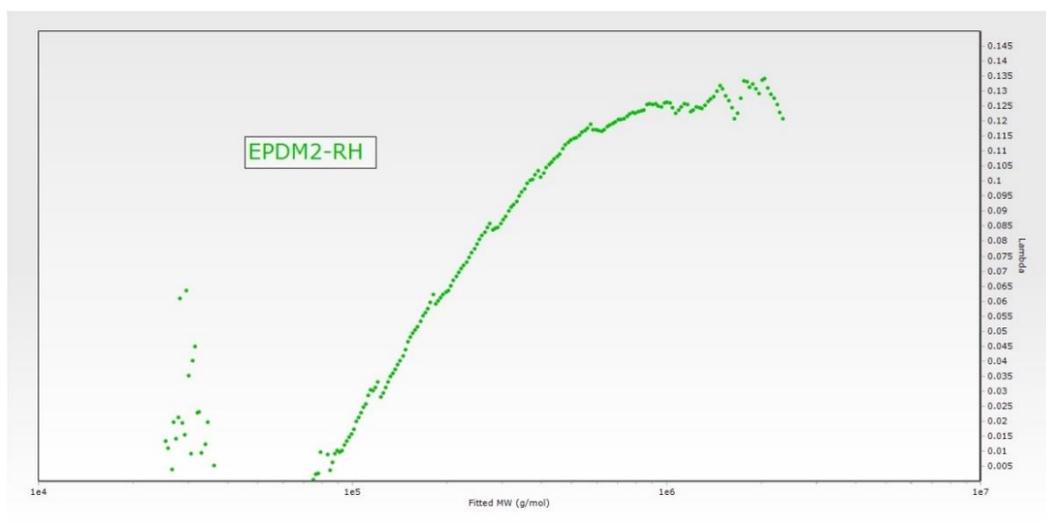


Figura 81. Andamento del parametro lambda in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

Come atteso, la frequenza delle ramificazioni aumenta all'aumentare dei pesi molecolari fino ad arrivare a plateau in corrispondenza del valore di circa  $10^6$  Da.

Tabella 86. Valori di lambda ottenuti da detector VIS.

	<b>EPDM2-<math>R^H</math></b>
<i>Lambda</i> ( $\overline{M}_n$ )	0,106
<i>Lambda</i> ( $M_p$ )	0,110
<i>Lambda</i> ( $\overline{M}_w$ )	0,135

## 6.4.2 Risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici

### 6.4.2.1 Polimeri crudi

- **Test viscosità Mooney e Mooney stress Relaxation**

Tabella 97. Risultati dei test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation sui polimeri crudi.

Mooney RAW (125°C)	<b>EPDM2-L</b>	<b>EPDM2-<math>R^H</math></b>
ML (1+4) (MU)	69	75
MLRA/ML	4.95	13.5

I dati relativi al test di viscosità Mooney (tab. 27) mostrano che il valore di viscosità è maggiore per il campione **EPDM2- $R^H$** , che nell'analisi GPC si è dimostrato ramificato.

Questo effetto è osservabile anche nel valore del parametro MLRA/ML relativo al test di Mooney Stress Relaxation, che assume un valore decisamente più elevato per il campione ramificato **EPDM2- $R^H$** .

- **Test dinamico-meccanico di Frequency sweep**

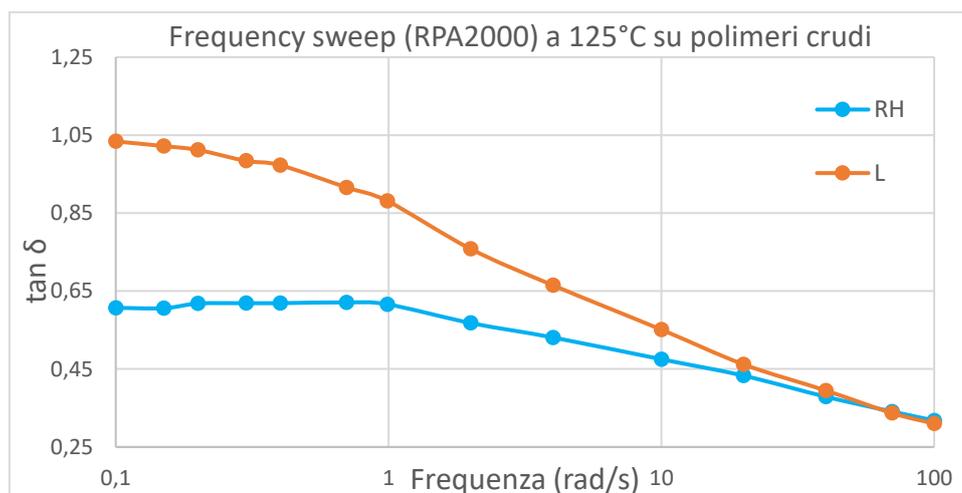


Figura 82. Andamento grafico del test di Frequency sweep.

L'andamento del valore del parametro  $\tan \delta$  riportato in fig. 82 riflette quanto osservato nell'analisi GPC: nella zona delle basse frequenze (0,1 rad/s), infatti, il campione ramificato **EPDM2-R<sup>H</sup>** è caratterizzato da un valore di tale parametro decisamente minore, cosa che denota un elevato contenuto di ramificazioni e, conseguentemente, una maggiore elasticità rispetto al campione considerato lineare.

#### 6.4.2.2 Mescole master

Per ricavare informazioni sulla dispersione dei filler e sulla processabilità si analizzano anche le mescole master.

Per questo gruppo di polimeri le mescole sono state eseguite al Brabender che, a differenza del mescolatore di tipo Banbury, fornisce in uscita valori di torque (Nm). Il fattore di riempimento utilizzato è 0.7.

- **Profili di torque di mixing**

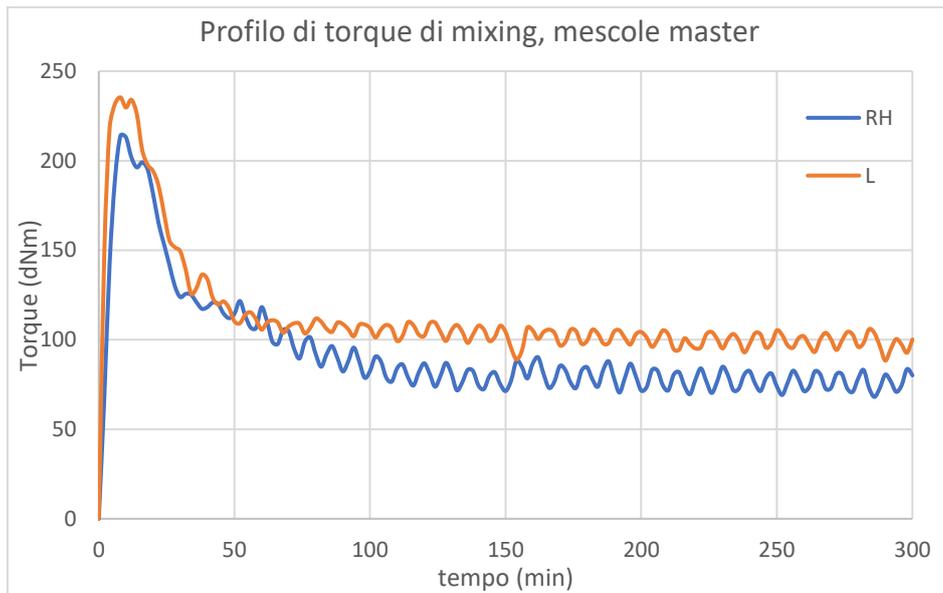


Figura 83. Profili di torque di mixing relativi alle mescole master in funzione del tempo.

Nel grafico di torque relativo al confronto tra il campione **EPDM2- $R^H$**  ed **EPDM2- $L$**  (fig. 83), il campione ramificato fornisce valori di coppia globalmente minori rispetto al campione lineare e ciò risulta in linea con il fatto che il prodotto ramificato assicura una migliore dispersione del filler.

Dai valori dei parametri di energia totale di mixing e di torque allo scarico in tab. 28 si nota che il polimero ramificato agisce migliorando il processo di mixing tramite una minore energia totale consumata ed una minore torque allo scarico.

Tabella 108. Valori di energia totale di mixing e di torque allo scarico delle mescole master.

Mescole	Energia totale di mixing (kW s)
<b>EPDM2-<math>L_{master}</math></b>	212.4
<b>EPDM2-<math>R^H_{master}</math></b>	176.4

Mescole	Torque allo scarico (Nm)
<b>EPDM2-<math>L_{master}</math></b>	97.1
<b>EPDM2-<math>R^H_{master}</math></b>	77.2

### 6.4.2.3 Mescole accelerate

- **Profili di torque di mixing**

Anche su questo tipo di mescole sono state effettuate rilevazioni della torque relativa al processo di mixing; poichè i risultati ottenuti sono in linea con quanto visto sulle mescole master.

- **Test di viscosità Mooney e Mooney stress Relaxation**

Tabella 29. Risultati dei test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation sulle mescole accelerate.

Mooney mescola accelerata (100°C)	EPDM2- $L_{accel}$	EPDM2- $R_{accel}^H$
ML (1+4) (MU)	52	45
MLRA	361,9	487,6
MLRA/ML	7,0	10,9

Anche nel caso delle mescole accelerate si conferma quanto già visto per i polimeri crudi, ma in questo caso la variazione del parametro MLRA/ML del prodotto ramificato rispetto al polimero considerato lineare è più ridotta (tab. 29).

Da queste considerazioni si può ipotizzare comunque che il campione **EPDM2- $R_{accel}^H$**  potrebbe garantire un vantaggio in termini di maggiore portata in estrusione ed una migliore dispersione dei filler.

- **Indici Garvey**

La prova di estrusione Garvey viene effettuata a due differenti velocità di rotazione della vite, 60 e 100 rpm, alla temperatura di 90°C.

Tabella 30. Indici Garvey alle diverse velocità per le mescole accelerate.

Indice Garvey 60 rpm	EPDM2- $L_{accel}$	EPDM2- $R_{accel}^H$
Swelling	4	4
Edge	3,5	3
Surface	4	3
Corners	4	4
Index	15,5	14

Indice Garvey 100 rpm	EPDM2- $L_{accel}$	EPDM2- $R_{accel}^H$
Swelling	4	4
Edge	3,5	3
Surface	4	3
Corners	3	3
Index	14,5	13

Relativamente a questo test, dall'indice ottenuto (tab. 30) non risulta percepibile alcun vantaggio dovuto alla presenza di ramificazioni nella struttura polimerica. Questo aspetto è stato più evidente all'analisi visiva, in quanto l'estruso derivante dal campione lineare ha mostrato, complessivamente, qualità superiori rispetto all'estruso del campione ramificato.

- **Mooney scorch**

*Tabella 31. Risultati del test di Mooney scorch sulle mescole accelerate.*

Mooney scorch (125°C)	EPDM2- $L_{accel}$	EPDM2- $R_{accel}^H$
$t_5$ (min)	8	6

Il test di Mooney scorch evidenzia un comportamento migliore per il campione lineare, probabilmente dovuto al fatto che il polimero lineare di riferimento è caratterizzato da una distribuzione dei pesi molecolari decisamente più stretta, come già osservato nell'analisi GPC. Per quanto riguarda il parametro di incipiente vulcanizzazione, quindi, la ramificazione non introduce alcun miglioramento ed è da valutare, a seconda delle applicazioni, se possa costituire un aspetto problematico per le lavorazioni.

- **Reometria (MDR)**

Questo test è propedeutico allo stampaggio dei provini di mescola accelerata: in particolare, per questo gruppo di polimeri è stata scelta una temperatura di stampaggio di 180°C.

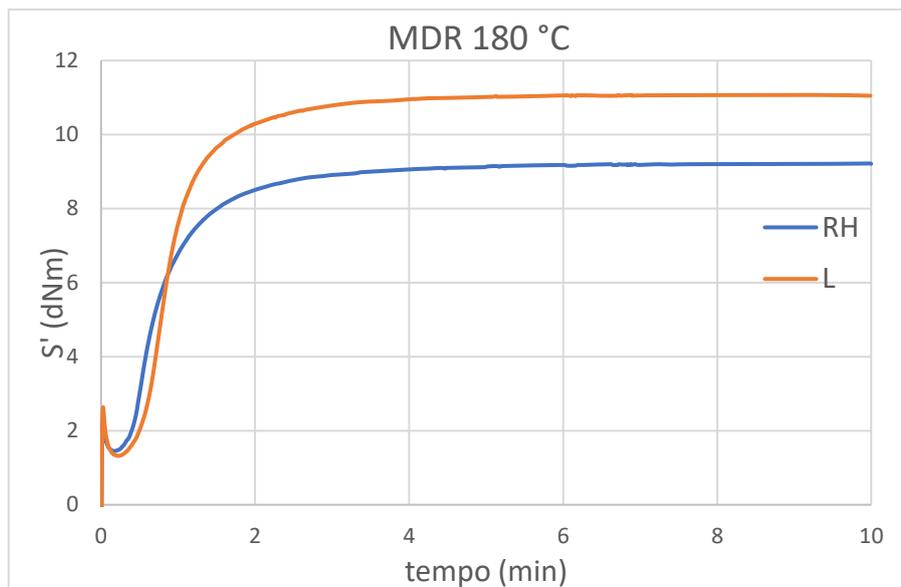


Figura 84. Andamento della prova reometrica su mescole accelerate.

In questo test la maggiore ampiezza della distribuzione dei pesi molecolari che caratterizza il campione ramificato (parametro ID ricavato dall'analisi GPC) si riflette in un anticipo nella partenza del processo di vulcanizzazione ( $t_{s1}$  minore, tab. 32) rispetto al campione lineare, e ciò risulta in linea con il test di Mooney scorch.

Tabella 112. Risultati della prova reometrica sulle mescole accelerate.

MDR 180°C		EPDM2- $L_{accel}$	EPDM2- $R^H_{accel}$
$M_L$	dNm	1,32	1,45
$M_H$	dNm	11,07	9,22
$M_H - M_L$	dNm	9,75	7,77
$t_{s1}$	min	0,55	0,46
$t_{90}$	min	1,80	1,92
RH	S'/min	13,75	11,35

L'ampia distribuzione dei pesi molecolari del polimero ramificato influenza anche la velocità di vulcanizzazione (parametro RH) e la densità di reticolazione (parametro  $M_H - M_L$ ) che, risultando entrambe inferiori rispetto al campione lineare, sono indice di un peggioramento della processabilità.

#### 6.4.2.4 Mescole vulcanizzate

- **Condizioni di stampaggio**

Le mescole accelerate vengono sottoposte a stampaggio, in una pressa a compressione, nelle condizioni operative di 180°C e 10 minuti.

- **Durezza**

Tabella 123. Risultati delle prove di durezza sulle mescole vulcanizzate.

	EPDM2- $L_{vulc}$	EPDM2- $R_{vulc}^H$
<b>Durezza Shore A 3''</b>	56	53

Per entrambi i campioni il test di durezza fornisce valori che possono essere considerati analoghi quindi non si ha l'evidenza di alcun effetto, né positivo né negativo, introdotto dalla presenza delle ramificazioni.

- **Prove tensili**

Tabella 134. Risultati delle prove tensili sulle mescole vulcanizzate.

ASTM D412 C	EPDM2- $L_{vulc}$	EPDM2- $R_{vulc}^H$
M100 (MPa)	2,3	2,0
M200 (MPa)	4,1	3,6
M300 (MPa)	5,5	4,9
M300/M100	2,39	2,45
Tensile strength (MPa)	7,1	6,4
Elongation at break (%)	401	407

Il test relativo alle prove tensili fornisce risultati comparabili per entrambi i campioni (tab. 34); l'unico parametro che mostra una lieve differenza è l'indice di rinforzo (parametro M300/M100) che indica un leggero vantaggio a favore del campione ramificato, probabilmente dovuto alla migliore dispersione del filler.

I moduli risultano sempre più bassi per il campione **EPDM2- $R_{vulc}^H$** , riflettendo una peggiore densità di reticolazione già osservata precedentemente (paragrafo 6.4.2.3, Reometria (MDR)).

Dato l'elevato contenuto di ramificazioni rilevato dall'analisi GPC (g plot), per il prodotto ramificato ci si sarebbe aspettato un comportamento migliore rispetto al campione lineare di riferimento.

- **Compression set**

Per questo gruppo di polimeri il test di compression set è stato effettuato in due condizioni differenti, a 100°C e a -25°C per una durata di 24 ore in entrambi i casi.

Tabella 145. Risultati del compression set sulle mescole vulcanizzate.

	<b>EPDM2-<i>L</i><sub>vulc</sub></b>	<b>EPDM2-<i>R<sup>H</sup></i><sub>vulc</sub></b>
<b>Compr set 100°C</b>	40	45
<b>Compr set -25°C</b>	32	44

Dai dati si può notare un comportamento migliore del campione lineare di riferimento (tab. 35); si ritiene che la sensibile differenza tra i valori relativi ai due campioni, che si enfatizza alle basse temperature, sia attribuibile alla differente ampiezza delle rispettive distribuzioni dei pesi molecolari, come evidenziato dall'analisi GPC ( $ID_{EPDM2-RH} \gg ID_{EPDM2-L}$ ).

Per il gruppo EPDM2 l'analisi GPC ha mostrato l'elevata ramificazione del prodotto **EPDM2-*R<sup>H</sup>*** e i test di processabilità e fisico-meccanici hanno confermato la presenza consistente della ramificazione, che però non è risultata sempre migliorativa.

Dai risultati dei vari test si può dedurre che il grado di ramificazione di un polimero deve essere ottimizzato in fase di sintesi tenendo presente il tipo di applicazione finale del materiale, in quanto un eccessivo contenuto di ramificazioni può portare a problematiche nella lavorazione stessa.

### 6.5 Gruppo EPDM3

Il gruppo EPDM3 è costituito da tre prodotti, il polimero considerato lineare di riferimento e due prodotti sintetizzati con grado di ramificazione crescente. Il polimero di partenza è un prodotto amorfo caratterizzato da un contenuto di ENB medio-alto e un contenuto di propilene medio. Nei test di processabilità e fisico-meccanici è stata studiata una miscela ASTM, formulata con un numero limitato di ingredienti ed una bassa quantità di olio rispetto alle mescole applicative.

## 6.5.1 Risultati GPC

### 6.5.1.1 Analisi dei parametri molecolari GPC (VIS)

Tabella 156. Valori dei parametri molecolari ottenuti da detector VIS.

	EPDM3-L	EPDM3-R <sup>L</sup>	EPDM3-R <sup>H</sup>
$\overline{M}_n$ (kDa)	90	77	89
$\overline{M}_w$ (kDa)	250	283	324
ID	2,8	3,7	3,6

Dai valori relativi ai parametri molecolari (tab. 36) si nota che il valore del parametro  $\overline{M}_w$  cresce all'aumentare del grado di ramificazione teorico, mentre il parametro  $\overline{M}_n$  risulta inferiore per il campione **EPDM3-R<sup>L</sup>**.

Come si può osservare dall'andamento della distribuzione dei pesi molecolari (fig. 85) il campione a minore grado di ramificazione è caratterizzato da una curva più allargata verso pesi molecolari più bassi rispetto alle altre. Questo implica la presenza di una frazione di bassi pesi che influenza il valore del parametro  $\overline{M}_n$  e, conseguentemente, produce un aumento del parametro molecolare ID.

Per quanto riguarda il campione **EPDM3-R<sup>H</sup>** la frazione di alti pesi molecolari contenuta nella curva di distribuzione è la causa del valore più elevato del parametro ID rispetto al campione considerato lineare **EPDM3-L**.

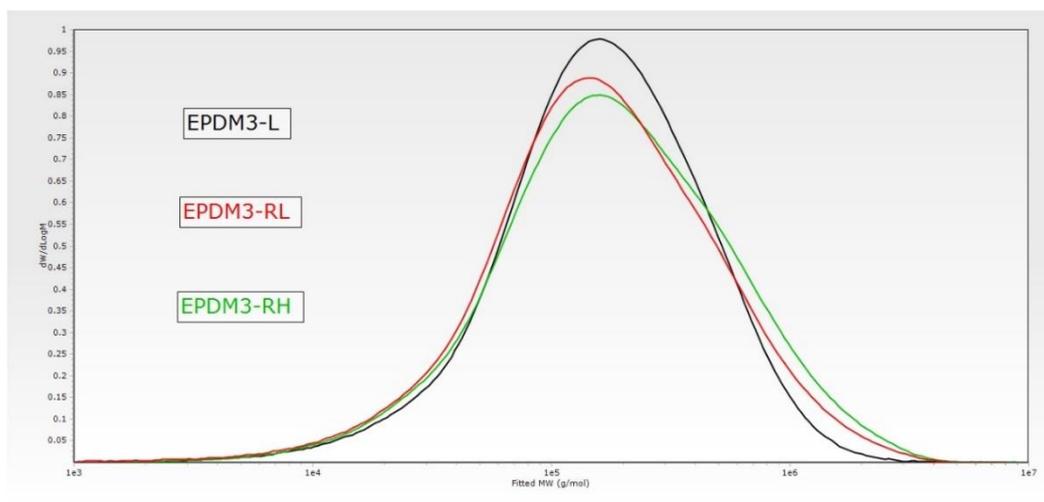


Figura 85. Andamento della distribuzione dei pesi molecolari ottenuto da detector VIS.

### 6.5.1.2 Analisi dei parametri GPC specifici di ramificazione (VIS)

- **Analisi del fattore di contrazione**

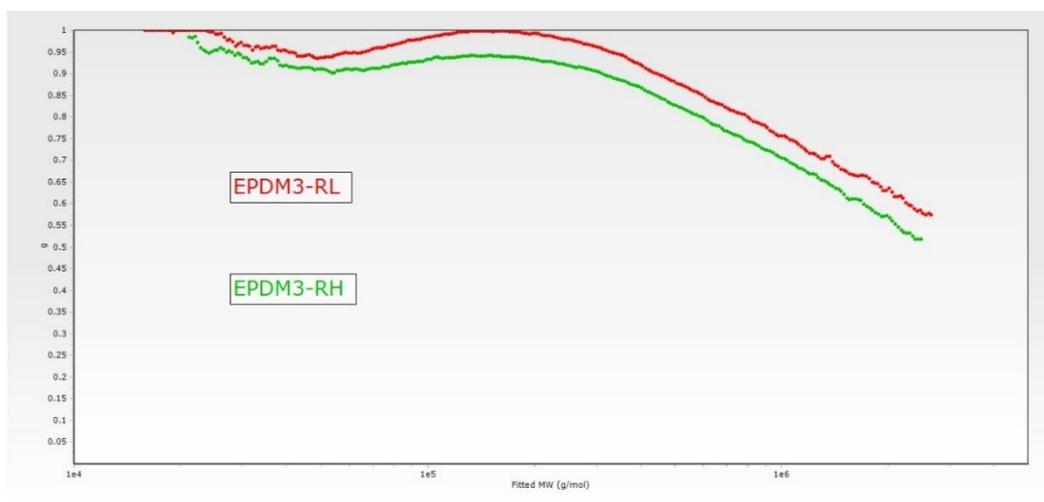


Figura 86. Andamento del fattore di contrazione  $g$  in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

Da valori di peso molecolare di  $10^5$  Da il parametro  $g$  diminuisce progressivamente all'aumentare dei pesi molecolari per entrambi i campioni (fig. 86).

Dal grafico è evidente che il prodotto **EPDM3- $R^H$**  risulta caratterizzato da un valore di  $g$  inferiore rispetto al prodotto **EPDM3- $R^L$**  e questa differenza si mantiene praticamente costante lungo tutti i pesi molecolari: l'aumento della ramificazione passando dal campione **EPDM3- $R^L$**  al campione **EPDM3- $R^H$**  rispetta l'andamento teorico del grado di ramificazione.

Il leggero avvallamento che si riscontra nella porzione di grafico relativa ai bassi pesi molecolari è dovuto ad un artefatto strumentale attribuibile ad un problema di acquisizione dei dati del campione lineare di riferimento.

Tabella 167. Valori del fattore di contrazione  $g$  ottenuti da detector VIS.

	<b>EPDM3-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM3-<math>R^H</math></b>
$g$ factor ( $\overline{M}_n$ )	0,963	0,927
$g$ factor ( $M_p$ )	0,998	0,941
$g$ factor ( $\overline{M}_w$ )	0,967	0,895

- **Branching number plot**

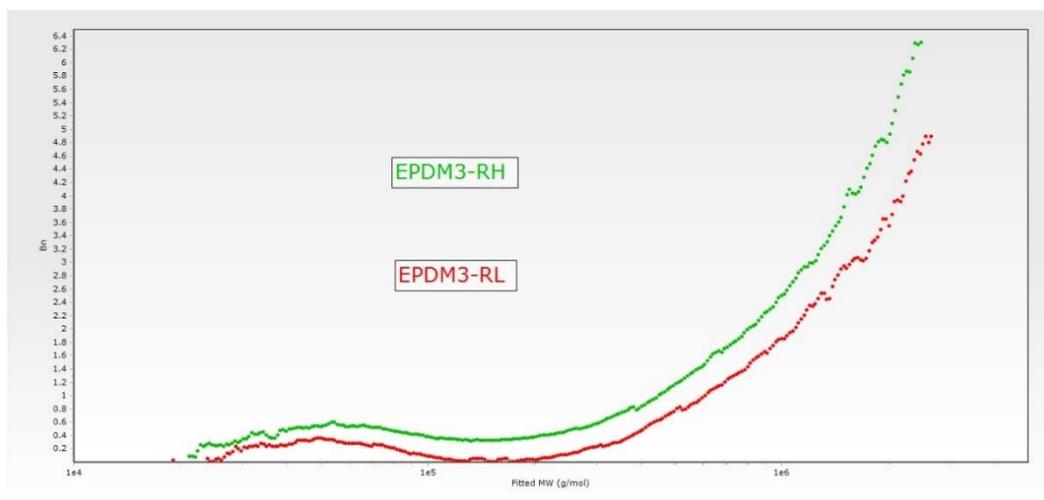


Figura 87. Andamento del parametro  $Bn$  in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

Trascurando l'effetto dovuto dall'artefatto già discusso nel caso del parametro  $g$ , il parametro  $Bn$  aumenta all'aumentare del peso molecolare e mostra valori maggiori per il campione **EPDM3- $R^H$**  in tutto il range di pesi molecolari.

Tabella 178. Valori di branching number ottenuti da detector VIS.

	EPDM3- $R^L$	EPDM3- $R^H$
$Bn(\overline{M}_n)$	0,238	0,420
$Bn(M_p)$	0,051	0,332
$Bn(\overline{M}_w)$	0,206	0,660

- **Lambda plot**

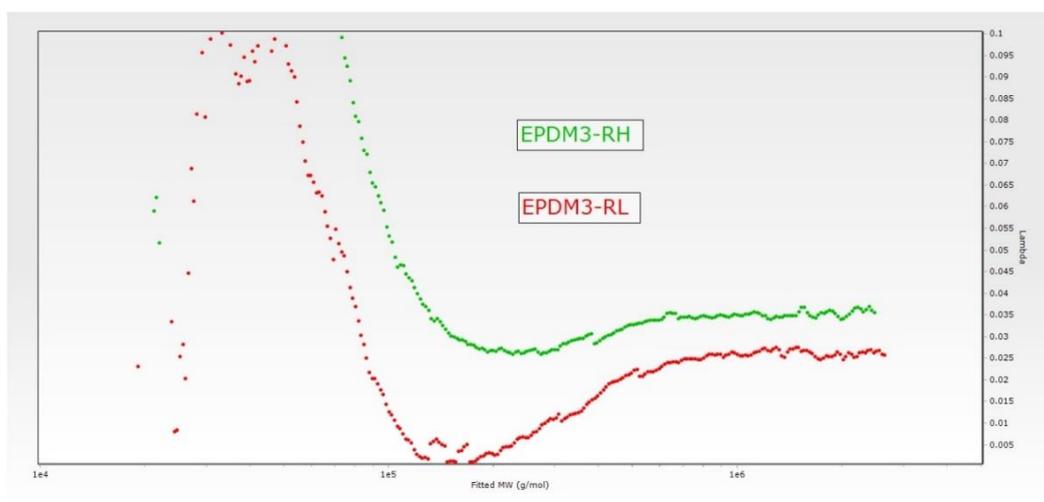


Figura 88. Andamento del parametro lambda in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

L'andamento iniziale del parametro  $\lambda$  in fig. 88 mostra scattering dei dati, ma è comunque possibile ritrovare l'andamento già evidenziato per gli altri due parametri di ramificazione: infatti, si hanno valori di  $\lambda$  sempre maggiori per il campione **EPDM3- $R^H$**  in tutto il range di pesi molecolari.

Per entrambi i campioni la frequenza di ramificazione aumenta all'aumentare del peso molecolare fino al raggiungimento di un valore di plateau nella zona antecedente a  $10^6$  Da.

Tabella 189. Valori di lambda ottenuti da detector VIS.

	<b>EPDM3-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM3-<math>R^H</math></b>
<i>Lambda</i> ( $\overline{M}_n$ )	0,044	0,066
<i>Lambda</i> ( $M_p$ )	0,005	0,030
<i>Lambda</i> ( $\overline{M}_w$ )	0,010	0,028

## 6.5.2 Risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici

### 6.5.2.1 Polimeri crudi

- **Test viscosità Mooney e Mooney stress Relaxation**

Tabella 40. Risultati dei test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation sui polimeri crudi.

<b>Mooney RAW (125°C)</b>	<b>EPDM3-<math>L</math></b>	<b>EPDM3-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM3-<math>R^H</math></b>
ML (1+4) (MU)	87	79	86
MLRA	320,9	513,5	773,1
MLRA/ML	3,7	6,5	9,0

Nel test di Mooney Stress Relaxation si osserva che il valore del parametro MLRA/ML (tab. 40) aumenta all'aumentare del grado di ramificazione teorico e assume il valore più elevato per il campione ramificato **EPDM3- $R^H$** .

- **Test dinamico-meccanico di Frequency sweep**

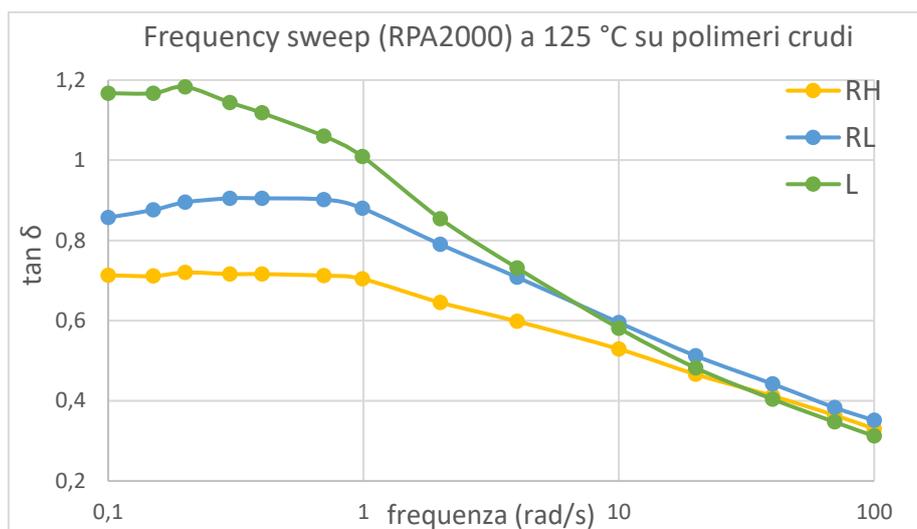


Figura 89. Andamento grafico del test di Frequency sweep.

Nel grafico in fig. 89 i valori del parametro  $\tan \delta$  ottenuti da questo test riflettono quanto evidenziato dall'analisi GPC: nella zona delle basse frequenze (0,1 rad/s), infatti, il valore decrescente di tale parametro segue l'andamento del contenuto di ramificazione individuato dall'analisi GPC e mostra quindi un maggiore grado di elasticità per il campione più ramificato, **EPDM3- $R^H$** .

I dati di polidispersità dei campioni ottenuti dall'analisi GPC si riflettono anche nelle pendenze delle curve di  $\tan \delta$  nella zona del grafico relativa alle frequenze più elevate (circa 100 rad/s): infatti, in questa zona la curva del campione lineare **EPDM3- $L$** , al contrario di quelle dei due ramificati che non mostrano differenze accentuate, è caratterizzata da una pendenza più elevata, indice di una minore polidispersità.

### 6.5.2.2 Mescole master

Per questo gruppo di polimeri le mescole sono state eseguite al mescolatore interno di tipo Banbury (fattore di riempimento 0.75).

Si riporta solamente il confronto grafico tra le curve del campione lineare e quella del campione maggiormente ramificato perché è quello che presenta le differenze più rilevanti.

- **Profili di potenza di mixing**

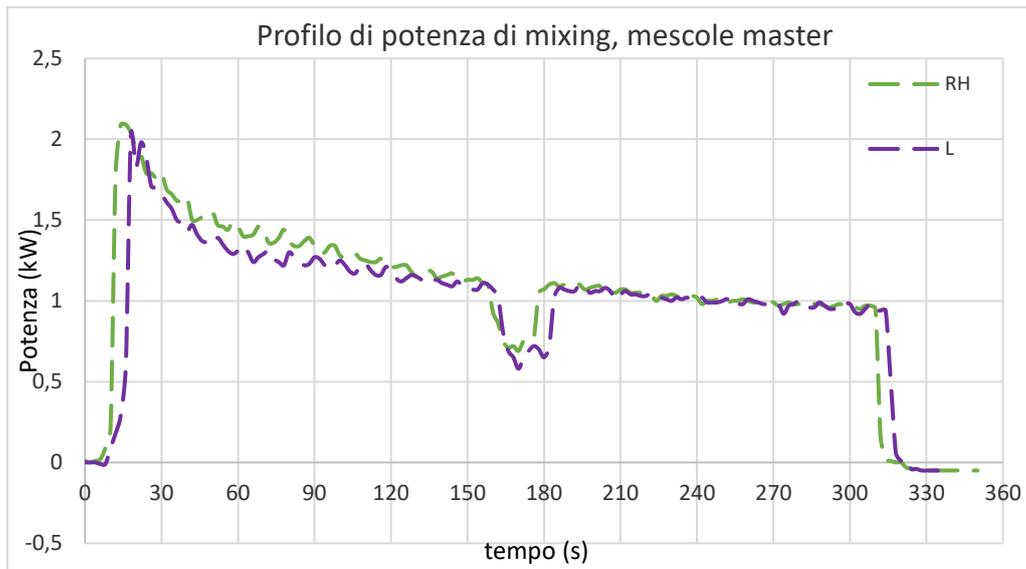


Figura 90. Confronto tra i profili di potenza di mixing relativi alle mescole master dei campioni L ed RH in funzione del tempo.

Nel grafico in fig. 90 la curva del campione maggiormente ramificato mostra, nella parte iniziale della mescolazione, un maggiore trasferimento di potenza al sistema con l'effetto di ottenere una migliore dispersione del filler; non risulta però possibile discriminare questo effetto in relazione al grado di ramificazione.

Questo effetto è riscontrabile anche nel grafico della temperatura relativa al processo di mixing (fig. 91), nel quale i campioni ramificati sviluppano maggiormente calore rispetto al lineare proprio per la loro azione di dispersione del filler.

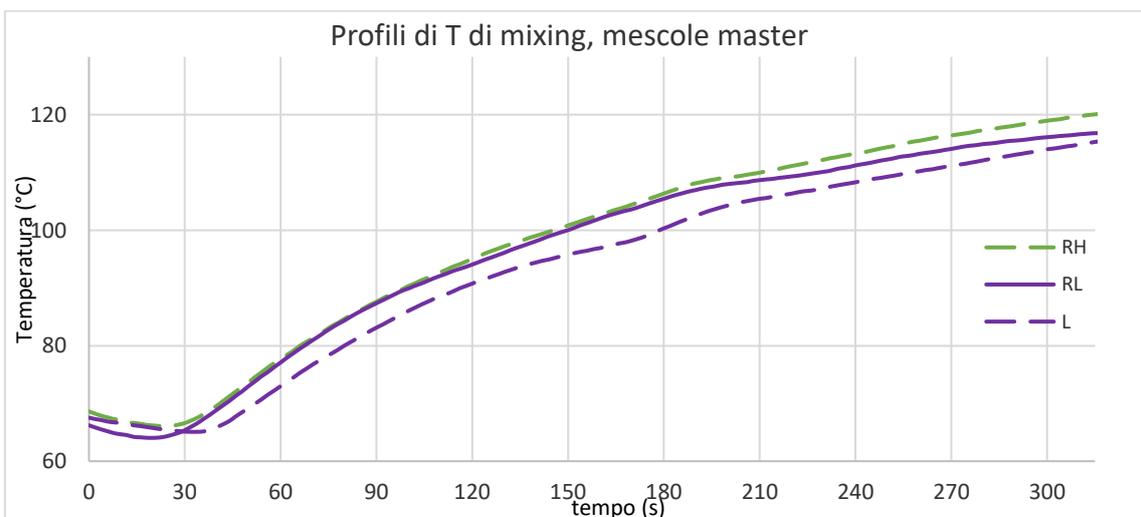


Figura 91. Profili di temperature di mixing in funzione del tempo.

### 6.5.2.3 Mescole accelerate

- **Profili di potenza di mixing**

Per quanto riguarda le mescole accelerate (mescole master additivate con il sistema accelerante), il profilo di potenza ha fornito risultati coerenti con quanto evidenziato dal profilo di potenza delle mescole master.

- **Test di viscosità Mooney e Mooney stress Relaxation**

Tabella 41. Risultati dei test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation sulle mescole accelerate.

Mooney mescola accelerata (100°C)	EPDM3- $L_{accel}$	EPDM3- $R_{accel}^L$	EPDM3- $R_{accel}^H$
ML (1+4) (MU)	75	65	68
MLRA	524,7	524,0	706,8
MLRA/ML	7,0	8,1	10,4

La presenza delle ramificazioni è rilevabile dall'aumento del valore del parametro MLRA/ML (tab. 41) passando dal polimero lineare a quello più ramificato, anche se tale variazione risulta più ridotta rispetto ai dati sui polimeri crudi.

- **Indici Garvey**

La prova di estrusione Garvey viene effettuata a tre differenti velocità di rotazione della vite, 20, 60 e 100 rpm, ad una temperatura di 90°C.

Tabella 192. Indici Garvey alle diverse velocità per le mescole accelerate.

Indice Garvey 20 rpm	EPDM3- $L_{accel}$	EPDM3- $R_{accel}^L$	EPDM3- $R_{accel}^H$
Swelling	2,5	2,5	2
Edge	3	3,5	4
Surface	3	4	4
Corners	3,5	4	4
Index	12	14	14

Indice Garvey 60 rpm	EPDM3- $L_{accel}$	EPDM3- $R^L_{accel}$	EPDM3- $R^H_{accel}$
Swelling	3	2,5	2,5
Edge	2	3	2,5
Surface	2	3	3
Corners	2,5	3	3
Index	9,5	11,5	11

Indice Garvey 100 rpm	EPDM3- $L_{accel}$	EPDM3- $R^L_{accel}$	EPDM3- $R^H_{accel}$
Swelling	3	2,5	2,5
Edge	2	2	2
Surface	2	2,5	3
Corners	2	3	2,5
Index	9	10	10

Per questo gruppo di polimeri il test Garvey ha fornito risultati migliori per le mescole contenenti i prodotti ramificati (tab. 42): in tutte le condizioni di estrusione in cui è stata condotta la prova, l'aspetto superficiale del prodotto lineare è risultato inferiore all'analisi visiva e si ritiene che questo sia dovuto ai benefici apportati dalla struttura ramificata in termini di migliore dispersione del filler. Con questo test non risulta comunque possibile discriminare tra loro i due campioni ramificati.

- **Mooney scorch**

*Tabella 203. Risultati del test di Mooney scorch sulle mescole accelerate.*

Mooney scorch (121°C)	EPDM3- $L_{accel}$	EPDM3- $R^L_{accel}$	EPDM3- $R^H_{accel}$
$t_5$ (min)	9	12	11

Il test di Mooney scorch evidenzia che la struttura ramificata apporta, in generale, un vantaggio nel tempo di scorch, ma mentre l'analisi GPC individua il diverso grado di ramificazione dei polimeri, questo test non permette di discriminarli.

- **Reometria (MDR)**

Questo test è propedeutico allo stampaggio dei provini di mescola accelerata: in particolare, per questo gruppo di polimeri è stata scelta una temperatura di stampaggio di 160°C.

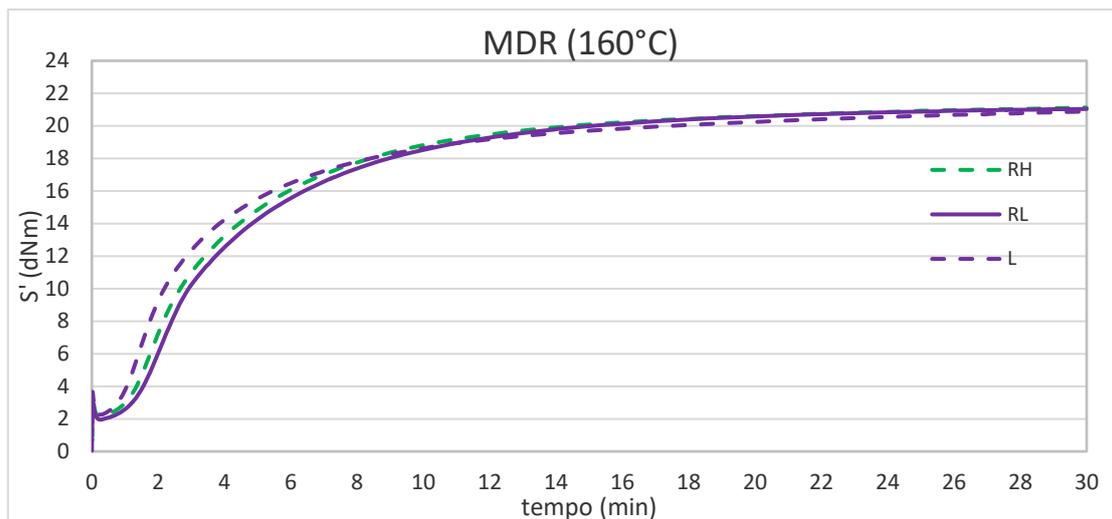


Figura 92. Andamento della prova reometrica su mescole accelerate.

L'andamento grafico della coppia  $S'$  nella prova reometrica in fig. 92 suggerisce, come già anticipato dal test di Mooney scorch, che le mescole contenenti i campioni ramificati sono caratterizzate da una partenza ritardata della vulcanizzazione rispetto a quella del lineare (parametro  $t_{S1}$  maggiore, tab. 44); questo aspetto rende le mescole dei prodotti ramificati più sicure dal punto di vista della processabilità.

Tabella 214. Risultati della prova reometrica sulle mescole accelerate.

MDR 160°C		EPDM3- $L_{accel}$	EPDM3- $R^L_{accel}$	EPDM3- $R^H_{accel}$
$M_L$	dNm	2,26	1,95	2,15
$M_H$	dNm	20,89	21,04	21,13
$M_H - M_L$	dNm	18,6	19,1	19,0
$t_{S1}$	min	0,87	1,2	1,08
$t_{90}$	min	11,41	11,56	11,2
RH	S'/min	6,13	4,93	5,21

L'ampia distribuzione dei pesi molecolari, che caratterizza entrambi i prodotti ramificati, influisce sulla velocità di vulcanizzazione (parametro RH) che risulta minore rispetto a quella della mescola del campione considerato lineare, mentre la densità di reticolazione (parametro  $M_H - M_L$ ) è confrontabile.

Dai dati di questo test non è possibile trovare una netta correlazione con l'andamento dei livelli di ramificazione individuato dalla GPC.

#### 6.5.2.4 Mescole vulcanizzate

- **Condizioni di stampaggio**

Le mescole accelerate vengono sottoposte a stampaggio, in una pressa a compressione, nelle condizioni operative di 160°C e 30 minuti.

- **Durezza**

Tabella 225. Risultati del test di durezza sulle mescole vulcanizzate.

	<b>EPDM3-<math>L_{vulc}</math></b>	<b>EPDM3-<math>R_{vulc}^L</math></b>	<b>EPDM3-<math>R_{vulc}^H</math></b>
<b>Durezza Shore A 3''</b>	67	65	66

Il test di durezza fornisce valori che risultano analoghi, quindi non evidenzia alcun effetto dovuto alla presenza delle ramificazioni.

- **Prove tensili**

Tabella 236. Risultati delle prove tensili sulle mescole vulcanizzate.

<b>ASTM D412 C</b>	<b>EPDM3-<math>L_{vulc}</math></b>	<b>EPDM3-<math>R_{vulc}^L</math></b>	<b>EPDM3-<math>R_{vulc}^H</math></b>
M100 (MPa)	3,6	3,1	4
M200 (MPa)	9,6	8,4	10,6
M300 (MPa)	-	-	-
Tensile strength (MPa)	10,2	11,3	12,4
Elongation at break (%)	210	254	223

Le prove tensili indicano valori confrontabili dei moduli (tab. 46); un comportamento leggermente migliore può essere attribuito ai campioni ramificati solo per quanto riguarda le proprietà a rottura, in quanto sforzo ed allungamento a rottura sono entrambi indici di una migliore dispersione del filler.

- **Compression set**

Per questo gruppo di polimeri il test di compression set è stato effettuato in due condizioni specifiche: a 100°C e a -25°C, per una durata di 24 ore in entrambi i casi.

Tabella 247. Risultati del compression set sulle mescole vulcanizzate.

	EPDM3- $L_{vulc}$	EPDM3- $R^L_{vulc}$	EPDM3- $R^H_{vulc}$
Compr set 100°C	22	32	27
Compr set -25°C	19	17	17

Nel test di compression set alle alte temperature il campione considerato lineare **EPDM3- $L_{vulc}$**  ha mostrato un comportamento migliore e ciò si ritiene ascrivibile alla minore ampiezza della sua curva di distribuzione dei pesi molecolari, come evidenziato dall'analisi GPC.

Per il gruppo EPDM3 la maggior parte dei test di processabilità e fisico-meccanici ha messo in luce diversi aspetti migliorativi dovuti alla presenza delle ramificazioni, ma non è sempre stata trovata una buona correlazione con le informazioni ricavate dall'analisi GPC: alcuni test hanno evidenziato differenze non concordi con l'analisi GPC, mentre altri non sono stati in grado di riconoscere le differenze di livello di ramificazione nei prodotti ramificati.

## 6.6 Gruppo EPDM4

Il gruppo EPDM4 è costituito da quattro prodotti, il polimero considerato lineare di riferimento e tre prodotti sintetizzati con grado di ramificazione crescente. Il polimero di base è un prodotto paracrallino caratterizzato da un contenuto di ENB medio e un contenuto di propilene basso.

Per i test di processabilità e fisico-meccanici è stata preparata una miscela ASTM che, per sua caratteristica, è formulata con un numero limitato di ingredienti ed una bassa quantità di olio rispetto alle mescole applicative.

### 6.6.1 Risultati GPC

#### 6.6.1.1 Analisi dei parametri molecolari GPC (VIS)

Tabella 258. Valori dei parametri molecolari ottenuti da detector VIS.

	EPDM4- $L$	EPDM4- $R^L$	EPDM4- $R^M$	EPDM4- $R^H$
$\overline{M}_n$ (kDa)	62	65	65	61
$\overline{M}_w$ (kDa)	207	238	242	250
ID	3,3	3,6	3,8	4,1

Dai valori relativi ai parametri molecolari dei campioni (tab. 48) si nota che il parametro  $\overline{M}_w$  aumenta all'aumentare del grado teorico di ramificazione, anche se risulta simile soprattutto per i campioni a grado di ramificazione intermedio.

Dall'andamento delle curve di distribuzione dei pesi molecolari dei campioni (fig. 93) si nota che, in generale, i campioni ramificati mostrano una curva più allargata verso gli alti pesi molecolari rispetto al prodotto considerato lineare di riferimento.

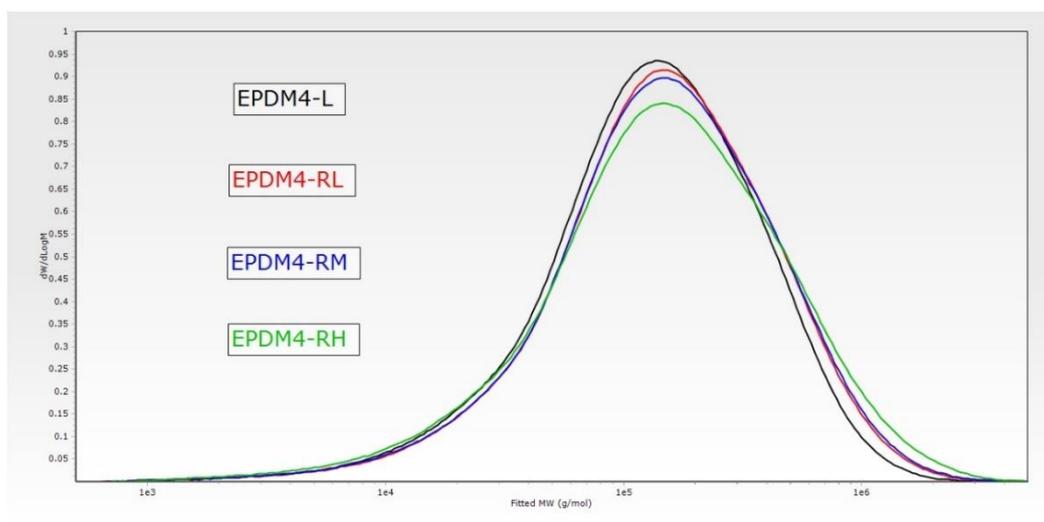


Figura 93. Andamento della distribuzione dei pesi molecolari ottenuto dal detector RID.

### 6.6.1.2 Analisi dei parametri GPC specifici di ramificazione (VIS)

- **Analisi del fattore di contrazione**

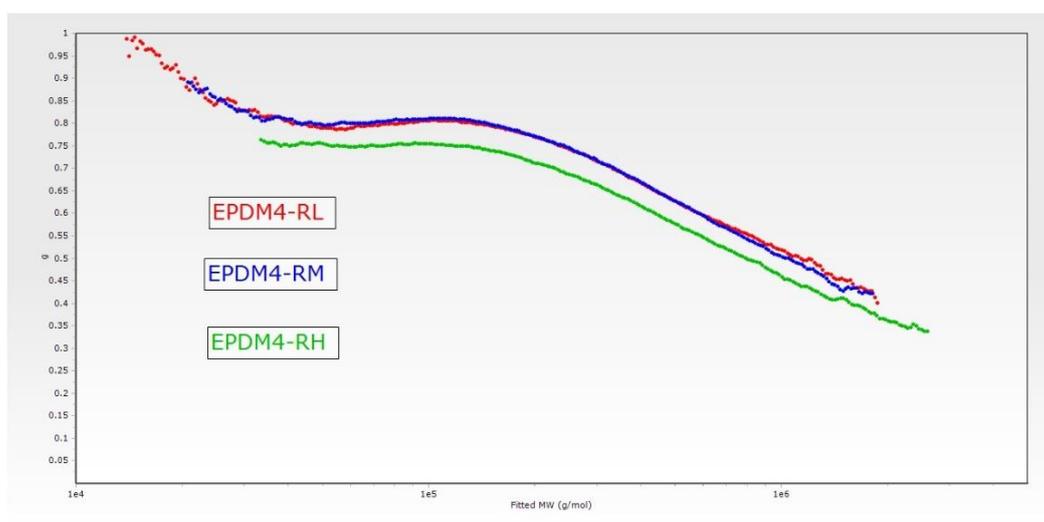


Figura 94. Andamento del fattore di contrazione  $g$  in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

Per tutti i campioni è presente una zona del grafico in fig. 94, fino a valori di  $10^5$  Da, in cui il parametro  $g$  assume valori praticamente costanti al variare dei pesi molecolari, ma sempre inferiori

al valore unitario; questo denota la presenza di ramificazioni anche in corrispondenza di bassi pesi molecolari.

Nella zona oltre a  $10^5$  Da la ramificazione aumenta all'aumentare dei pesi molecolari in tutti i prodotti.

In tutto il range di pesi molecolari il campione **EPDM4- $R^H$**  è caratterizzato da valori di  $g$  inferiori rispetto agli altri due campioni, confermando il maggiore grado di ramificazione teorico.

Dall'andamento del fattore  $g$  relativo ai campioni **EPDM4- $R^L$**  ed **EPDM4- $R^M$** , invece, non sembra possibile attribuire sostanziali differenze in termini di grado di ramificazione tra i due campioni.

Tabella 269. Valori del fattore di contrazione  $g$  ottenuti da detector VIS.

	<b>EPDM4-<math>R^L</math></b>	<b>EPDM4-<math>R^M</math></b>	<b>EPDM4-<math>R^H</math></b>
$g$ factor ( $\overline{M}_n$ )	0,794	0,801	0,748
$g$ factor ( $M_p$ )	0,797	0,796	0,739
$g$ factor ( $\overline{M}_w$ )	0,749	0,750	0,680

- **Branching number plot**

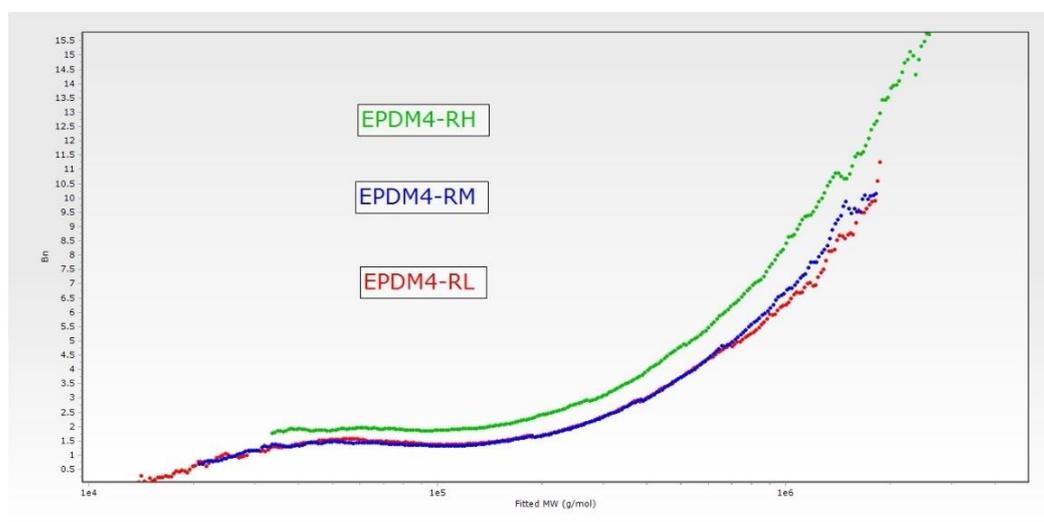


Figura 95. Andamento del parametro  $Bn$  in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

Sia dal grafico (fig. 95) che dalla tab. 50 è evidente un incremento del parametro  $Bn$  all'aumentare dei pesi molecolari, come previsto dai risultati del fattore di contrazione  $g$ .

Anche per il parametro  $Bn$  si ritrova lo stesso andamento relativo tra i campioni, infatti il campione **EPDM4- $R^H$**  mostra valori più elevati per tutto il range di pesi molecolari, mentre gli altri due campioni non presentano differenziazioni evidenti.

Tabella 50. Valori di branching number ottenuti da detector VIS.

	EPDM4- $R^L$	EPDM4- $R^M$	EPDM4- $R^H$
$Bn (\overline{M}_n)$	1,506	1,432	1,958
$Bn (M_p)$	1,479	1,480	2,061
$Bn (\overline{M}_w)$	1,942	1,933	2,898

- **Lambda plot**

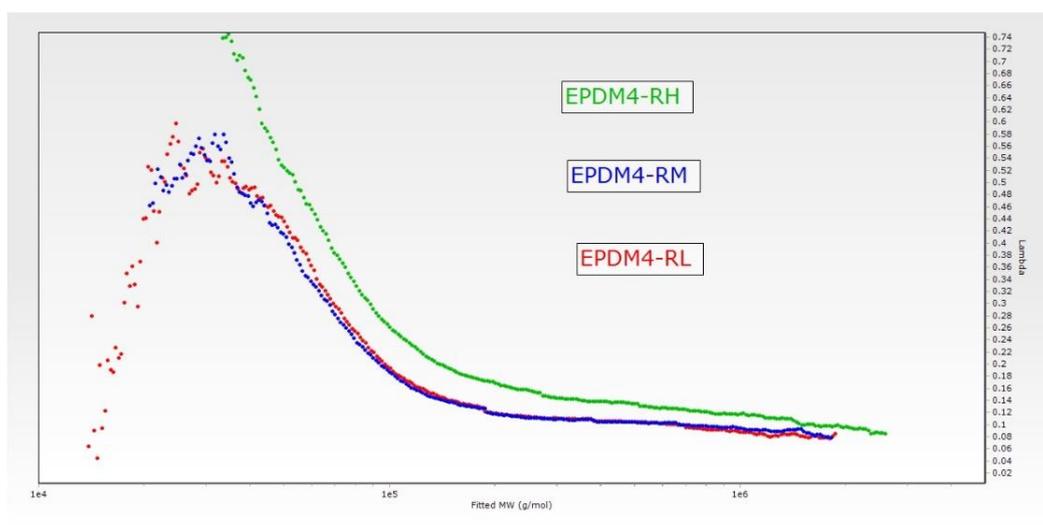


Figura 96. Andamento del parametro lambda in funzione dei pesi molecolari da detector VIS.

Fino a valori di circa  $10^5$  Da le curve del parametro  $\lambda$  in fig. 96 mostrano un certo grado di scattering dei dati, ma nella zona successiva è comunque possibile ritrovare l'andamento relativo già evidenziato per gli altri due parametri specifici di ramificazione: per tutti i campioni la frequenza di ramificazione decresce in tutto il range di pesi molecolari e assume valori maggiori per il campione **EPDM4- $R^H$** .

Quanto osservato è evidenziato anche dai valori di  $\lambda$  riportati in tab. 51.

Tabella 51. Valori di lambda ottenuti da detector VIS.

	EPDM4- $R^L$	EPDM4- $R^M$	EPDM4- $R^H$
$\text{Lambda} (\overline{M}_n)$	0,324	0,311	0,461
$\text{Lambda} (M_p)$	0,142	0,137	0,192
$\text{Lambda} (\overline{M}_w)$	0,114	0,112	0,153

## 6.6.2 Risultati dei test di processabilità e fisico-meccanici

### 6.6.2.1 Polimeri crudi

- **Test viscosità Mooney e Mooney stress Relaxation**

Tabella 272. Risultati dei test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation sui polimeri crudi.

Mooney RAW (125°C)	EPDM4-L	EPDM4-R <sup>L</sup>	EPDM4-R <sup>M</sup>	EPDM4-R <sup>H</sup>
ML (1+4) (MU)	78	85	85	84
MLRA	278,7	456,7	488,2	595,8
MLRA/ML	3,6	5,4	5,8	7,1

Come si può vedere dai dati in tab. 52, il parametro di viscosità Mooney differenzia solamente tra il campione considerato lineare di riferimento, **EPDM4-L** ed il gruppo di campioni ramificati, che mostra lo stesso valore.

Il parametro MLRA/ML riproduce lo stesso andamento rilevato dallo studio GPC: il valore del parametro cresce passando dal prodotto lineare a quello più ramificato.

- **Test dinamico-meccanico di Frequency sweep**

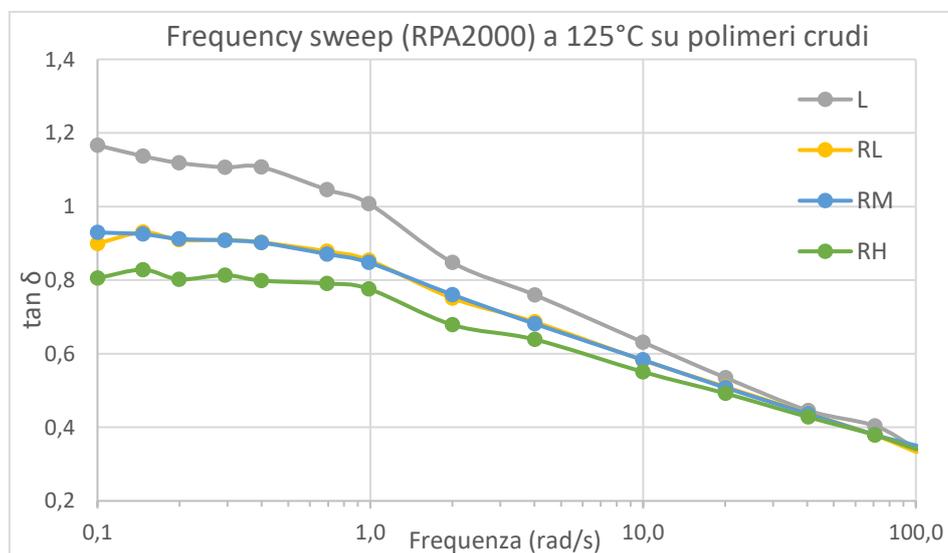


Figura 97. Andamento grafico del test di Frequency sweep.

L'andamento grafico (fig. 97) del parametro  $\tan \delta$  in scansione di frequenze riflette quanto già osservato dall'analisi GPC: nella zona delle basse frequenze (0,1 rad/s), infatti, il campione maggiormente ramificato, **EPDM4-R<sup>H</sup>** è caratterizzato da un valore di tale parametro minore rispetto agli altri ramificati e, corrispondendo ad un elevato contenuto di ramificazioni, indica una maggiore

elasticità. In questo test il comportamento dei campioni **EPDM4- $R^M$**  ed **EPDM4- $R^L$**  risulta praticamente indistinguibile.

### 6.6.2.2 Mescole master

Per questo gruppo di polimeri le mescole sono state eseguite al mescolatore interno di tipo Banbury (fattore di riempimento 0.75).

Per questo gruppo di campioni si è deciso di riportare solamente il confronto grafico relativo al campione maggiormente ramificato ed al lineare di riferimento, poiché è quello che presenta le differenze più rilevanti.

- **Profili di potenza di mixing**

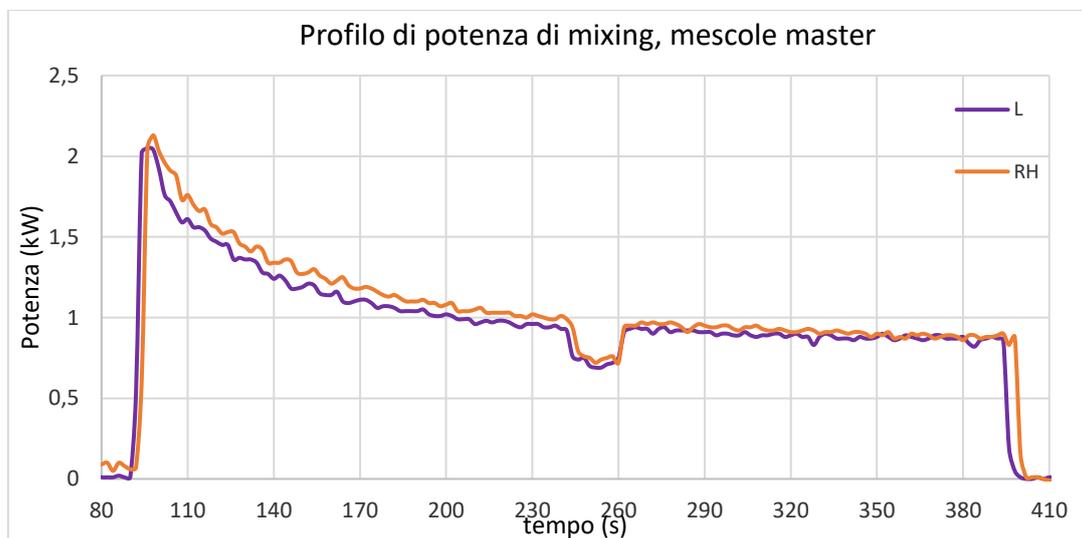


Figura 98. Confronto tra i profili di potenza di mixing relativi alle mescole master dei campioni L ed RH in funzione del tempo.

Dall'andamento della potenza nel tempo in fig. 98 è possibile notare che il campione **EPDM4- $R^H$**  è in grado di trasferire una quota maggiore di potenza al sistema: questo effetto è evidente soprattutto nella fase iniziale di mixing e comporta una migliore dispersione del filler.

### 6.6.2.3 Mescole accelerate

- **Profili di potenza di mixing**

Per quanto riguarda le mescole accelerate il profilo di potenza ha fornito risultati coerenti con quanto evidenziato dal profilo di potenza delle mescole master.

- **Test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation**

Tabella 5328. Risultati dei test di viscosità Mooney e Mooney Stress Relaxation sulle mescole accelerate.

Mooney mescola accelerata (100°C)	EPDM4- $L_{accel}$	EPDM4- $R_{accel}^L$	EPDM4- $R_{accel}^M$	EPDM4- $R_{accel}^H$
ML (1+4) (MU)	49	52	50	50
MLRA	313,9	433,1	433,0	485,3
MLRA/ML	6,4	8,3	8,6	9,7

La presenza delle ramificazioni è evidente confrontando i valori di viscosità Mooney delle mescole (tab. 53) con i valori di viscosità Mooney dei polimeri crudi (tab. 52): le mescole contenenti i polimeri ramificati presentano sempre una diminuzione maggiore rispetto alla mescola contenente il polimero lineare (l'EPDM4- $R_{accel}^H$  passa da un valore di 84 MU a 50 MU, mentre l'EPDM4- $L_{accel}$  passa da 78 MU a 49 MU).

Anche il parametro MLRA/ML aumenta in accordo con il grado di ramificazione teorico confermato dall'analisi GPC.

- **Indici Garvey**

La prova di estrusione Garvey viene effettuata a tre differenti velocità di rotazione della vite, 20, 60 e 100 rpm alla temperatura di 90°C.

Tabella 294. Indici Garvey alle diverse velocità per le mescole accelerate.

Indice Garvey 20 rpm	EPDM4- $L_{accel}$	EPDM4- $R_{accel}^L$	EPDM4- $R_{accel}^M$	EPDM4- $R_{accel}^H$
Swelling	4	3	3	3
Edge	4	4	4	4
Surface	4	4	4	4
Corners	4	4	4	4
Index	16	15	15	15

Indice Garvey 60 rpm	EPDM4- $L_{accel}$	EPDM4- $R_{accel}^L$	EPDM4- $R_{accel}^M$	EPDM4- $R_{accel}^H$
Swelling	3	3	3	3
Edge	4	4	4	3,5
Surface	4	4	4	4
Corners	4	4	4	4
Index	15	15	15	14,5
Indice Garvey 100 rpm	EPDM4- $L_{accel}$	EPDM4- $R_{accel}^L$	EPDM4- $R_{accel}^M$	EPDM4- $R_{accel}^H$
Swelling	3	3	3	3
Edge	3,5	4	3,5	4
Surface	4	4	4	4
Corners	4	4	4	4
Index	14,5	15	14,5	15

I risultati del test Garvey per il gruppo **EPDM4** (tab. 54) sono confrontabili e non discriminano un eventuale effetto della presenza di ramificazioni nella struttura polimerica.

- *Test di rigonfiamento e ritiro*

Il test viene effettuato nelle stesse condizioni del test Garvey a velocità di rotazione della vite di 60 e 90 rpm.

Come nel caso dei profili di potenza, anche per questo test è riportato solamente il confronto tra il campione considerato lineare di riferimento ed il prodotto con grado di ramificazione maggiore, in quanto è l'unico campione che ha mostrato differenze rilevabili.

*Tabella 305. Risultati del test di rigonfiamento e ritiro sulle mescole accelerate.*

Royle 60 rpm		EPDM4- $L_{accel}$	EPDM4- $R_{accel}^H$
Rigonfiamento	%	59,9	71,2
Ritiro	%	37,5	41,6
Peso del trafilato	g/m	55	59
Densità	g/cc	1,090	1,092

Royle 90 rpm		EPDM4- $L_{accel}$	EPDM4- $R^H_{accel}$
Rigonfiamento	%	65,7	76,9
Ritiro	%	39,7	43,5
Peso del trafilato	g/m	57	61
Densità	g/cc	1,090	1,093

Solo per il campione **EPDM4- $R^H_{accel}$** , con un livello più alto di ramificazioni, è stato possibile osservare l'effetto della presenza della struttura ramificata: i valori dei parametri di rigonfiamento e ritiro risultano, infatti, più elevati rispetto al campione lineare di riferimento.

- **Mooney scorch**

Tabella 316. Risultati del test di Mooney scorch sulle mescole accelerate.

Mooney scorch (121°C)	EPDM4- $L_{accel}$	EPDM4- $R^L_{accel}$	EPDM4- $R^M_{accel}$	EPDM4- $R^H_{accel}$
$t_5$ (min)	17	16	16	16

Data la somiglianza dei valori del parametro di incipiente vulcanizzazione tra il campione considerato lineare di riferimento ed il gruppo dei ramificati (non discriminabili tra loro), si può affermare che la presenza della ramificazione non risulta rilevabile nel test di Mooney scorch.

- **Reometria (MDR)**

Questo test è propedeutico allo stampaggio dei provini di mescola accelerata: in particolare, per questo gruppo di polimeri è stata scelta una temperatura di stampaggio di 160°C.

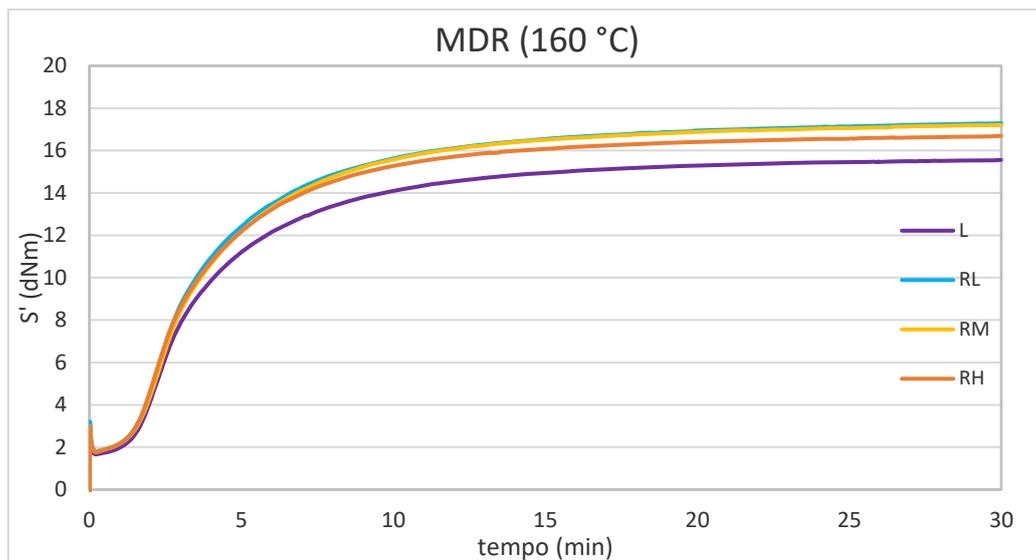


Figura 99. Andamento della prova reometrica su mescole accelerate.

Dall'andamento grafico della coppia  $S'$  in fig. 99 è possibile notare che, rispetto al campione considerato lineare, le curve dei campioni ramificati presentano una pendenza maggiore, effetto che corrisponde ad una maggiore velocità di vulcanizzazione (parametro RH, tab. 57). L'aumento dei parametri relativi alla velocità di vulcanizzazione e alla densità di reticolazione (parametro  $M_H - M_L$ ) risulta attribuibile all'incremento della polidispersità dei campioni ramificati rispetto al campione lineare di riferimento.

Tabella 327. Risultati della prova reometrica sulle mescole accelerate.

MDR 160°C		EPDM4- $L_{accel}$	EPDM4- $R^L_{accel}$	EPDM4- $R^M_{accel}$	EPDM4- $R^H_{accel}$
$M_L$	dNm	1,67	1,82	1,79	1,77
$M_H$	dNm	15,56	17,29	17,21	16,69
$M_H - M_L$	dNm	13,89	15,47	15,42	14,92
$t_{S1}$	min	1,53	1,46	1,48	1,44
$t_{90}$	min	10,31	10,4	10,28	9,73
RH	S'/min	4,16	4,55	4,4	4,58

In generale, nella prova reometrica il gruppo **EPDM4** ha mostrato un vantaggio, in termini di migliore processabilità, relativo alla presenza delle ramificazioni nei campioni ramificati ma senza possibilità di discriminare tra i vari gradi di ramificazione.

#### 6.6.2.4 Mescole vulcanizzate

- **Condizioni di stampaggio**

Le mescole accelerate vengono sottoposte a stampaggio, in una pressa a compressione, alle condizioni operative di 160°C e 30 minuti.

- **Durezza**

Tabella 338. Risultati del test di durezza sulle mescole vulcanizzate.

	EPDM4- $L_{vulc}$	EPDM4- $R_{vulc}^L$	EPDM4- $R_{vulc}^M$	EPDM4- $R_{vulc}^H$
Durezza Shore A 3''	64	64	64	66

I valori ottenuti con il test di durezza si considerano comparabili per tutto il gruppo e non evidenziano alcun effetto relativo alla presenza di ramificazioni.

- **Prove tensili**

Come nel caso del test di rigonfiamento e ritiro, anche per questo test è riportato solamente il confronto tra il campione considerato lineare di riferimento ed il prodotto con grado di ramificazione maggiore, **EPDM4- $R_{vulc}^H$** , in quanto è l'unico campione che ha mostrato differenze rilevabili.

Tabella 349. Risultati delle prove tensili sulle mescole vulcanizzate.

ASTM D412 C	EPDM4- $L_{vulc}$	EPDM4- $R_{vulc}^H$
M100 (MPa)	3,3	3,5
M200 (MPa)	8	8,8
M300 (MPa)	13,2	-
M200/M100	2,42	2,51
Tensile Strength (MPa)	13,6	14,2
Elongation at break (%)	313	286

Dai dati forniti dalle prove tensili (tab. 59) è possibile osservare che il parametro indice di rinforzo, definito come il rapporto tra i moduli M200 ed M100, risulta leggermente più alto per il campione

ramificato; questo effetto è probabilmente associabile alla migliore dispersione del filler ed alle migliori proprietà reometriche che caratterizzano la mescola ottenuta con il prodotto ramificato.

- **Compression set**

Per questo gruppo di polimeri il test di compression set è stato effettuato alla temperatura di 100°C per una durata di 22 ore.

*Tabella 60. Risultati del compression set sulle mescole vulcanizzate.*

	<b>EPDM4-<math>L_{vulc}</math></b>	<b>EPDM4-<math>R_{vulc}^L</math></b>	<b>EPDM4-<math>R_{vulc}^M</math></b>	<b>EPDM4-<math>R_{vulc}^H</math></b>
<b>Compr set</b>	38	35	35	36

I risultati del test di compression set mostrano che la presenza della struttura ramificata ha un effetto migliorativo sulle proprietà elastiche delle mescole che la contengono rispetto alla mescola contenente il campione considerato lineare.

Per il gruppo EPDM4 la maggior parte dei test di processabilità e fisico-meccanici ha messo in luce diversi aspetti migliorativi dovuti alla presenza delle ramificazioni e in quasi tutti i test è stata trovata una correlazione con le informazioni ricavate dall'analisi GPC.

## 7. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha riguardato la caratterizzazione di terpolimeri EPDM contenenti ramificazioni lunghe controllate (CLCB) tramite tecnica GPC e del successivo confronto dei risultati GPC con quelli di alcuni test di processabilità e fisico meccanici, ottenuti dallo studio sia dei polimeri crudi che delle mescole, al fine di valutare l'effetto della struttura ramificata sul miglioramento dei processi di incorporamento e dispersione del filler (Easy Processing) e la sua influenza sulle principali proprietà fisico-meccaniche dei materiali.

Per quanto riguarda lo studio GPC effettuato su gruppi di EPDM diversi a differente contenuto di ramificazione, si può affermare che:

- La GPC equipaggiata con detector RID, VIS ed LS si è rivelata una tecnica sensibile per l'analisi delle ramificazioni. Per ogni gruppo di polimeri analizzati è stato possibile, infatti, sia riconoscere la presenza delle ramificazioni che discriminare anche piccole differenze nel contenuto di CLCB dei vari campioni.
- Il detector RID ha confermato di non essere in grado di rilevare i pesi molecolari reali dei prodotti ramificati, ma risulta comunque assolutamente indispensabile per fornire dati esatti di concentrazione utilizzati dai detector VIS e LS nelle rispettive elaborazioni.
- Il detector VIS si è confermato come il più adeguato all'analisi delle ramificazioni CLCB degli EPDM perché ha permesso di ottenere valori più corretti dei pesi molecolari dei prodotti ramificati, grazie alla misura diretta della viscosità intrinseca, e di calcolare i parametri molecolari specifici di ramificazione ( $g$ ,  $Bn$  e  $\lambda$ ).
- Il detector LS consente di ottenere valori accurati di  $\overline{M}_w$ , ma si è dimostrato poco efficiente nell'analisi della ramificazione degli EPDM a causa della bassa sensibilità verso i bassi pesi molecolari (fino a circa  $10^5$  Da).
- È di fondamentale importanza individuare in modo corretto il polimero lineare di riferimento, perché lo studio della struttura ramificata tramite tecnica GPC è sempre basato sul confronto tra il prodotto di riferimento lineare ed il prodotto ramificato.
- Per la determinazione dei parametri molecolari specifici di ramificazione ( $g$ ,  $Bn$  e  $\lambda$ ) è necessario scegliere il tipo di modello di ramificazione che rappresenti più realisticamente possibile il polimero in esame, al fine di ottenere parametri che abbiano un significato fisico.

Per quanto riguarda il confronto tra i risultati dello studio GPC e quelli dei test di processabilità e fisico meccanici si è osservato che:

- In tutti i gruppi di polimeri studiati, la maggior parte dei test di processabilità e fisico-meccanici ha evidenziato la presenza delle ramificazioni CLCB ed i principali vantaggi apportati in termini di minore viscosità delle mescole, migliore comportamento elastico e maggiore potenza trasferita al mescolatore. Questi aspetti influenzano in modo positivo vari parametri di processabilità legati, in particolar modo, al processo di estrusione; lo studio approfondito di questi aspetti esula però dallo scopo di questa tesi.
- A differenza dell'analisi GPC, che è risultata sensibile anche a minime variazioni nel contenuto di ramificazioni CLCB dei campioni, alcuni test, specie fisico-meccanici, si sono rivelati meno discriminanti mostrando risultati simili per i vari gradi di ramificazione individuati dalla GPC. In particolare, la sensibilità minore è stata riscontrata nei test eseguiti sulle mescole vulcanizzate, in cui l'effetto della ramificazione è risultato abbondantemente smorzato dalla complessità formulativa della mescola vulcanizzata; per questi test è più difficoltoso rilevare delle variazioni di comportamento nei prodotti con bassi livelli di ramificazione.
- È molto importante che il contenuto di ramificazioni venga accuratamente ottimizzato in fase di sintesi in base alla tipologia di applicazione finale del materiale perché alcuni test hanno messo in luce alcuni svantaggi derivanti da un'eccessiva presenza di ramificazioni.

Questo lavoro di tesi costituisce una fase preliminare di attività sulla messa a punto della metodologia di studio di prodotti ramificati sperimentali utilizzando la nuova strumentazione GPC presente in laboratorio. A questa attività si è affiancato uno studio di test mirati di processabilità e fisico-meccanici che hanno permesso di osservare gli effetti della ramificazione sul materiale finale.

## 8. Bibliografia

---

- <sup>1</sup> “Fondamenti di scienza dei polimeri”, M.Guaita, F.Ciardelli, F.La Mantia, E.Pedemonte, ed. Nuova Cultura, vol. 3, AIM, 2009
- <sup>2</sup> “Process Evaluation/Research Planning EPDM Rubber”, Nexant, 2015
- <sup>3</sup> “Fondamenti di struttura, proprietà e tecnologia dei polimeri”, E. Pedemonte, ed. Nuova Cultura, vol. 4, AIM, 2011
- <sup>4</sup> “GPC Glossary”, Tosoh Bioscience
- <sup>5</sup> “Size Exclusion Chromatography”, S. Mori, H.G. Barth, ed. Springer, 1999
- <sup>6</sup> “Size exclusion chromatography”, S. Mori, H.G. Barth, ed. Springer 1999, p.20 (rif.32 p.29)
- <sup>7</sup> T.Pathaweisariyakul, K.Narkchamnan, B.Thitisak, W.Rungswang, W.W.Yau, “An alternative method for long chain branching determination by triple-detector gel permeation chromatography”, *Polymer*, Volume 107, 2016, p. 122-129
- <sup>8</sup> “Introduction to SEC (GPC) Detection”, A.M.Striegel, NIST
- <sup>9</sup> “Polymer molecular weight measurement”, M. G. Neira-Velázquez, M.T. Rodriguez-Hernández, E. Hernández-Hernández, A.R.Y. Ruiz-Martínez, 2013, pag. 365
- <sup>10</sup> “Multiple Detection in Size Exclusion Chromatography”, A. Striegel
- <sup>11</sup> “Advanced GPC – GPC and Light Scattering”, Agilent Technologies (documentazione aziendale)
- <sup>12</sup> “On-line measurement of molecular weight and radius of gyration of polystyrene in a good solvent and in a theta solvent measured with a two-angle light scattering detector”, K.Terao, J.W.Mays, *European Polymer Journal*, 2004
- <sup>13</sup> “The role of rheology in polymer extrusion”, J.Vlachopoulos
- <sup>14</sup> De Gennes P.G. “Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles”, *J. Chem. Phys.* 55, 572 - 579 (1971)
- <sup>15</sup> K. Dullaert, G. van Doremaele, M.van Duin, H.Dikland, “Rubber Chemistry and Technology”, vol.86, No 4, p.503, 2013
- <sup>16</sup> “Reometria di polimeri in regime oscillatorio”, D.Ferri, *Polimeri Europa*, 2006
- <sup>17</sup> “Rheologie des elastomeres” J.L.Leblanc, Ed. Artel, 1996
- <sup>18</sup> “Polimeri EPDM con catene lunghe a ramificazione controllata”, H.J.H. Beelen, DSM Elastomers Europe, *Elastica materie prime, l’industria della gomma/elastica*, 1999
- <sup>19</sup> “The influence of EP polymer structure on production efficiency”, G.Stella, G. Wouters, ExxonMobil Chemical, 2000
- <sup>20</sup> H. Burhin, W. Spreutels and J. A. Sezna, "MV 2000 Mooney Viscometer- Mooney Relaxation Measurements on Raw and Compounded Rubber Stocks," presented at the Detroit ACS Rubber Div. Meeting, 1989
- <sup>21</sup> International Synthetic Rubber Producers (IISRP) Working Group on Mooney stress relaxation – 2001
- <sup>22</sup> J. Clarke, P.K. Freakley, “Reduction in viscosity of an SBR compound caused by mastication and disagglomeration during mixing”, 1993, *Institute of Polymer technology and materials engineering*, vol. 67, p. 712
- <sup>23</sup> R.P.Brown “Physical testing of rubber”, Ed. Chapman & Hall, 1996
- <sup>24</sup> J.Dick “Rubber technology”, Hanser Publishers
- <sup>25</sup> Li-Zhi Liu, Benjamin S. Hsiao, Bruce X. Fu, Shaofeng Ran, Shigeyuki Toki, Benjamin Chu, Andy H. Tsou and Pawan K. Agarwal, *Macromolecules* 36, 1920-1929 (2003)
- <sup>26</sup> M. Demaio, O. Chiantore / *Polymer* 44 6675–6680 (2003)
- <sup>27</sup> Pizzoli M, Righetti MC, Vitali M, Ferrari P. *Polymer* ;39:1445 (1998)
- <sup>28</sup> *Macromolecules* 2001, 34, 6812-6820
- <sup>29</sup> “Rubber Chemistry and Technology”, Vol. 86, No. 4, pp. 503–520 (2013)