

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

**Gomma fluorurata FKM: iter di produzione dalla
caratterizzazione della miscela al riciclo degli
scarti del processo di stampaggio**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Conti

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORI

Dott. Gianfranco Biancini

(Tech-Pol Srl)

Dott. Glauco Soncini

(Tech-Pol Srl)

Dott. Emanuele Maccaferri

Riassunto

È stato studiato il processo di produzione di una guarnizione di tenuta che verrà montata in futuro nel motore delle vetture elettriche. Il processo di lavorazione è quello della tecnica dello stampaggio ad iniezione. In primo luogo è stata caratterizzata una miscela di gomma fluorurata FKM scelta per il progetto. Oltre a questa, ne è stata analizzata preliminarmente un'altra come possibile sostituta per il futuro. Successivamente alla caratterizzazione della miscela vergine con le classiche tecniche termiche, spettroscopiche e fisiche (DSC, TGA, IR-ATR), il prodotto ottenuto dall'intero processo è stato esaminato tramite le tecniche sopra elencate, e prove dinamometriche e durometriche, al fine di determinare le principali proprietà meccaniche. Gli stessi campioni di guarnizione, sono poi stati sottoposti ad un liquido apposito per 300 ore a 150 °C e ritestate nuovamente al dinamometro.

In conclusione, l'ultimo argomento trattato è stato il processo di produzione che comprende le fasi dallo stoccaggio della materia prima al riciclo degli scarti di lavorazione, illustrando il processo dello stampaggio a iniezione nell'ottica di economia circolare.

Abstract

This paper shows the study regarding the production process of a sealing gasket, that will eventually be assembled in the engine of electric cars. The manufacturing process concerns the injection molding technique. Firstly, the FKM fluorinated rubber compound which was chosen for the project was characterized, while, in addition to the first compound, another one was preliminarily analyzed as a possible replacement for the future. After the characterization of the virgin compound with the classic thermal, spectroscopic, and physical techniques (DSC, TGA, IR-ATR), the product obtained from the entire process was examined using the techniques listed above, but also dynamometric and durometric tests that were carried out in order to determine the main mechanical properties. Furthermore, it should be emphasized that the same seals were then subjected to a particular liquid for 300 hours at 150 ° C and then retested on the dynamometer.

In conclusion, the last topic is the production process, starting from the storage of the raw material, up to the recycling of processing waste, illustrating the injection moulding process in the sense of circular economy.

INDICE

1.	La gomma.....	1
1.1.	Introduzione.....	1
1.2.	Classificazione delle gomme	2
1.3.	Elastomeri del gruppo R.....	4
1.3.1.	NR e IR.....	5
1.3.2.	BR (gomma butadiene)	6
1.3.3.	SBR (gomma stirene-butadiene).....	7
1.3.4.	CR.....	8
1.3.5.	IIR e XIIR.....	9
1.3.6.	NBR e HNBR.....	10
1.4.	Elastomeri del gruppo O.....	12
1.5.	Elastomeri del gruppo Q.....	13
1.6.	Elastomeri del gruppo M	14
1.6.1.	AEM.....	15
1.6.2.	CSM	16
1.6.3.	EPDM e EPM.....	16
1.7.	Elastomeri del gruppo U.....	18
1.8.	Elastomeri del gruppo T e Z.....	19
1.9.1.	TPE-S: elastomeri termoplastici stirenici.....	22
1.9.2.	TPE-V: elastomeri termoplastici vulcanizzati.....	23
1.9.3.	TPE-O = elastomeri termoplastici olefinici	23
1.9.4.	TPE-U = elastomeri termoplastici poliuretanic.....	23
1.9.5.	TPE-A = elastomeri termoplastici poliammidici	24
1.9.6.	TPE-E = elastomeri termoplastici poliesterei.....	24
2.	Gomma fluoro elastomerica	26
2.1.	Generalità.....	26

2.1.1.	Copolimeri a base di VDF.....	27
2.1.2.	Copolimeri a base di TFE e olefine.....	29
2.1.3.	Copolimeri perfluoroelastomerici	29
2.2.	Processo di polimerizzazione	30
2.3.	Processo di reticolazione	33
2.3.1.	Reticolazione con DIAMMINA.....	35
2.3.2.	Reticolazione con BISFENOLO	35
2.3.3.	Reticolazione con PEROSSIDI.....	38
2.4.	Processo di lavorazione	41
2.4.1.	Mixing	41
2.4.2.	Estrusione e stampaggio.....	44
2.4.3.	Calandratura	48
2.4.4.	Lattici	48
2.5.	Processo di finitura	49
2.6.	Processo di Post-Curing.....	49
3.	Scopo della tesi.....	50
4.	Studio di mescole fluorurate	51
4.1.	Caratterizzazione dei materiali vergini.....	51
4.1.1.	Analisi DSC.....	51
4.1.2.	Analisi IR-ATR.....	53
4.1.3.	Analisi TGA e ceneri.....	55
4.1.4.	Risultati reometro ODR	58
4.2.	Caratterizzazione del prodotto finito (mescola reticolata)	61
4.2.1.	Prova di trazione.....	61
4.2.2.	Analisi DSC.....	70
4.2.3.	Analisi TGA	71
4.2.4.	Durezza.....	71

4.2.5.	Densità e gravimetria	74
5.	Analisi del processo di stampaggio	76
5.1.	Stoccaggio e alimentazione della miscela	76
5.1.1.	Stoccaggio	76
5.1.2.	Preparazione e alimentazione	76
5.2.	Stampaggio a iniezione.....	77
5.2.1.	Plastificazione	77
5.2.2.	Iniezione	78
5.2.3.	Mantenimento.....	79
5.2.4.	Apertura e pulizia stampo	79
5.3.	Processo di finitura	79
5.4.	Processo di post-curing.....	80
5.5.	Riciclo degli scarti del processo	80
6.	Conclusioni.....	82
7.	Referenze.....	83

1. La gomma

1.1. Introduzione

Risale al 1500, con gli spagnoli, il vero e proprio primo utilizzo della gomma. Fu il popolo iberico che iniziò per primo a sfruttare questo materiale, ricavato dalla pianta di Caucciù, imitando i nativi americani, che già in precedenza ne avevano compreso le potenzialità.

All'inizio, il mercato della gomma non assistette ad alcuna espansione, a causa della difficoltà nell'utilizzarla e lavorarla, dati i pochi e poco sviluppati mezzi presenti all'epoca e data la sua bassa resistenza alla temperatura. Fu invece dal 1800 che la produzione di questo materiale subì un radicale cambiamento: venne, difatti, scoperto che era possibile sciogliere la gomma in idrocarburi e formare, con questa miscela, degli strati spalmabili impermeabili. Successivamente, l'impiego di questo materiale assunse maggiore rilevanza, con la scoperta della formula empirica, con cui fu possibile produrre gomme completamente sintetiche a partire dal monomero iniziale: l'isoprene.

Risale ugualmente al 1839 la sperimentazione della vulcanizzazione (Goodyear) che rende possibile migliorare, attraverso il trattamento con zolfo ad alte temperature, le proprietà della gomma, che diventa più rigida e più resistente sia all'abrasione che alla temperatura.

L'utilizzo e la sintesi di gomma sintetica acquisì ulteriore importanza durante la Seconda Guerra Mondiale, in quanto materiale fondamentale necessario per la produzione degli pneumatici dei veicoli militari. In particolare, gli Americani necessitavano di trovare una via alternativa per produrre questo prezioso materiale poiché erano stati esclusi dal mercato internazionale di gomma prodotta naturalmente, a causa dell'egemonia giapponese sulle piantagioni di caucciù nel Sud-Est asiatico.¹ Furono sviluppate diverse sintesi a partire da fonti rinnovabili; di rilevante importanza è quella in cui viene utilizzato il butanolo per produrre butadiene. Anche i chimici russi e gli italiani, in particolare Giulio Natta, contribuirono notevolmente allo studio per la produzione di gomme sintetiche.

Il XX secolo fu, dunque, segnato da importantissime scoperte che hanno rivoluzionato l'industria della gomma. In particolare, il mercato della gomma naturale raggiunse il suo apice tra gli anni '20 e '40, mentre le gomme sintetiche, che presero il sopravvento dalla guerra mondiale, ancora oggi, mantengono il loro monopolio nell'industria.

Ad oggi, il settore con il maggior consumo di gomma è quello dell'Automotive, che sfrutta questo materiale soprattutto per produrre pneumatici e elementi di tenuta per il motore.

1.2. Classificazione delle gomme

Esistono varie classificazioni della gomma. Si possono distinguere innanzitutto in:

- gomma naturale (caucciù),
- gomme sintetiche.

Oltre a questa classificazione, le gomme spesso vengono divise in base al loro uso finale in tre categorie:

- elastomeri per usi generali,
- elastomeri ad elevate prestazioni,
- elastomeri per usi speciali.

In tabella 1 vengono riportati alcuni esempi delle varie tipologie di gomma e la loro suddivisione.

Tabella 1: classificazione dei principali elastomeri in base agli usi.

USI GENERALI	ELEVATE PRESTAZIONI	USI SPECIALI
→ SBR → IR → NR	→ NBR → IIR → EPDM → CR → CO/ECO → CSM	→ FPM → FFPM → HNBR → XNBR → PU → FMQ → VMQ

Al fine di catalogarli in modo più preciso e specifico, tutti i vari tipi di gomma sono stati divisi secondo la classificazione DIN/ISO 1629:2013 ² per caratteristiche chimiche della catena polimerica, come:

- GRUPPO R, formato da catene di C insaturi ovvero dieni coniugati,
- GRUPPO O, contenenti atomi di carbonio e ossigeno,
- GRUPPO Q, contenenti atomi di ossigeno e silicio,
- GRUPPO M, formato da catene di C saturi, poliolefiniche,
- GRUPPO U, contenenti atomi di ossigeno e azoto,
- GRUPPO T, contenenti atomi di carbonio e ossigeno e zolfo,
- GRUPPO Z, contenenti atomi di fosforo e azoto.

Oltre a questi 7 gruppi, ne esiste un altro, il gruppo N, con atomi di carbonio e azoto nella catena polimerica, che però non contiene alcun elastomero, in quanto al momento della pubblicazione della normativa ISO non esistevano polimeri con queste caratteristiche.

Tabella 2: classificazione degli elastomeri secondo ISO 1629:2013.

GRUPPO R	GRUPPO O	GRUPPO Q	GRUPPO M	GRUPPO U	GRUPPO T	GRUPPO Z
Generali	○ <i>CO</i>	○ <i>FMQ</i>	○ <i>ACM</i>	○ <i>AFMU</i>	○ <i>OT</i>	○ <i>FZ</i>
	○ <i>ECO</i>	○ <i>FVMQ</i>	○ <i>AEM</i>	○ <i>AU</i>	○ <i>EOT</i>	○ <i>PZ</i>
○ <i>ABR</i>	○ <i>GCO</i>	○ <i>MQ</i>	○ <i>ANM</i>	○ <i>EU</i>		
○ <i>BR</i>	○ <i>GECO</i>	○ <i>PMQ</i>	○ <i>BIMSM</i>			
○ <i>CR</i>	○ <i>GPO</i>	○ <i>PVMQ</i>	○ <i>CM</i>			
○ <i>DPNR</i>		○ <i>VMQ</i>	○ <i>CSM</i>			
○ <i>ENR</i>			○ <i>EBM</i>			
○ <i>HNBR</i>			○ <i>EOM</i>			
○ <i>IIR</i>			○ <i>EPDM</i>			
○ <i>IR</i>			○ <i>EPM</i>			
○ <i>MSBR</i>			○ <i>EVM</i>			
○ <i>NBIR</i>			○ <i>FEPM</i>			
○ <i>NBR</i>			○ <i>FFKM</i>			
○ <i>NIR</i>			○ <i>FKM</i>			
○ <i>NOR</i>			○ <i>IM</i>			
○ <i>NR</i>			○ <i>NBM</i>			
○ <i>PBR</i>			○ <i>SEBM</i>			
○ <i>PSBR</i>			○ <i>SEPM</i>			
○ <i>SBR</i>						
○ <i>E-SBR</i>						
○ <i>S-SBR</i>						
○ <i>SIBR</i>						
COOH nella catena						
○ <i>XBR</i>						
○ <i>XCR</i>						
○ <i>XNBR</i>						
○ <i>XSBR</i>						
Con alogeni						
○ <i>BIIR</i>						
○ <i>CIIR</i>						

Vista la grande quantità di elastomeri classificati, verranno considerati solo i principali, ovvero quelli che, nel tempo, hanno assunto maggior rilievo sul mercato e nei vari ambiti di applicazione. Verranno, infatti, descritte le gomme più significative di ogni gruppo, partendo con una breve presentazione del metodo di sintesi, evidenziando poi le proprietà, le temperature di utilizzo e la durezza, infine concludendo con un rapido elenco delle varie applicazioni. Dopo aver parlato degli elastomeri generici, verranno descritti brevemente anche quelli termoplastici.

1.3. Elastomeri del gruppo R

- ABR: Gomma acrilato-butadiene
- BR: Gomma butadiene
- CR: Gomma cloroprene
- DPNR: Gomma naturale deproteinizzata
- ENR: Gomma naturale epossidata
- HNBR: Gomma NBR idrogenata con qualche insaturazione
- IIR: Gomma isobutene-isoprene, nota come gomma butilica
- IR: Gomma isoprene sintetica
- MSBR: Gomma α -metilstirene-butadiene
- NBIR: Gomma acrilonitrile-butadiene-isoprene
- NBR: Gomma acrilonitrile-butadiene
- NIR: Gomma acrilonitrile-isoprene
- NOR: Gomma norbornene
- NR: Gomma naturale
- PBR: Gomma vinilpiridina-butadiene
- PSBR: Gomma vinilpiridina-stirene-butadiene
- SBR: Gomma stirene-butadiene
- E-SBR: Gomma SBR polimerizzata in emulsione
- S-SBR: Gomma SBR polimerizzata in soluzione
- SIBR: Gomma stirene-isoprene-butadiene
- XBR: Gomma carbossilico-butadiene
- XCR: Gomma carbossilico-cloroprenica
- XNBR: Gomma carbossilico-acrilonitrile-butadiene

- XSBR: Gomma carbossilico-stirene-butadiene
- BIIR: Gomma bromobutilica
- CIIR: Gomma clorobutilica

Di questi elastomeri verranno di seguito descritti i principali.

1.3.1. NR e IR

La sigla NR si riferisce alla gomma naturale con formula chimica del poli-isoprene 1,4 cis (figura 1) estratta in natura dal caucciù, mentre con la sigla IR si vuole simboleggiare sempre il poli-isoprene 1,4 cis però prodotto sinteticamente.³

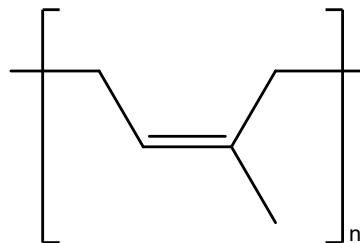


Figura 1: formula del poli-isoprene 1,4 cis.

Il caucciù è un materiale polimerico ottenuto dal lattice estratto dalle piante della famiglia delle Euforbiacee, Moracee, che crescono nelle foreste equatoriali. Esiste, poi, una pianta tipica della Malesia, che produce il poli-isoprene 1,4 trans che risulta più cristallino e quindi più rigido rispetto al cis.

Il lattice da cui si ottiene il caucciù proviene da canali laticiferi che si trovano tra la corteccia e la zona più interna del fusto detta anche zona del cambio.

Oltre che essere prodotto naturalmente dal lattice delle piante, il poli-isoprene 1,4 cis è ricavato per via sintetica e può essere sia ad alto che a basso cis. Se si utilizza la sintesi industriale con catalizzatore Ziegler Natta, si ottengono unità cis fino a 96-97%, mentre con catalizzatori litio-alchili, si possono ottenere fino al 92% di unità cis.

Il poli-isoprene ha un'elevata resistenza all'abrasione, all'usura, elettrica, chimica agli acidi, alcali e alcoli e proprietà di smorzamento con assorbimento degli urti. Purtroppo ha anche difetti come la scarsa resistenza alle radiazioni UV, all'ozono, all'ossigeno, al calore e nulla alla fiamma. È incompatibile con gli olii minerali, vegetali ed animali, idrocarburi alifatici, aromatici e clorurati, solventi (escluso l'acetone). Le temperature

di utilizzo di questo materiale variano da $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e l'intervallo di durezza si aggira intorno a 20/90 Shore A, che gli permettono di essere utilizzato nella produzione delle carcasse radiali degli pneumatici per autocarri di grandi dimensioni, pneumatici giganti per fuoristrada e pneumatici per aerei.³ L'utilizzo di questo elastomero è molto limitato per quanto riguarda la produzione di articoli tecnici.

1.3.2. BR (gomma butadiene)

La gomma butadiene viene sintetizzata a partire dal monomero 1, 3-butadiene. È importante considerare in questa reazione l'addizione che può avvenire, poiché la presenza di due doppi legami coniugati rende possibile l'attacco sia in posizione 1,4 oppure in posizione 1,2, con aumento delle unità viniliche (figura 2). Nel caso avvenga l'addizione 1,4, bisogna anche sottolineare come può variare la stereoisomeria del prodotto in quanto si ottengono unità trans ed unità cis.¹

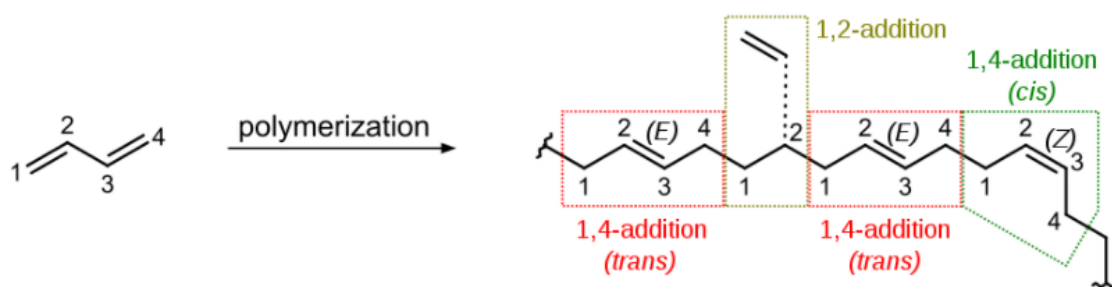


Figura 2: reazioni del butadiene.

È da sottolineare l'importanza dei catalizzatori scelti per avere specifici prodotti in base alle esigenze di impiego, visto che le proprietà del prodotto variano in base al tipo di polimero sintetizzato.

Maggiore è il contenuto di unità cis nel prodotto e maggiore sarà l'elasticità dell'elastomero. Al contrario se ci sono maggiori unità ripetenti trans, il materiale si presenterà con un miglior impaccamento e maggior regolarità, caratteristiche che portano alla formazione di cristalli e quindi a una maggiore rigidità.

Il processo viene svolto in soluzione con vari solventi e catalizzatori. Per ottenere prodotti ad alto cis, si possono utilizzare sali di Cobalto accompagnati da $\text{Al}(\text{iso-Bu})_2\text{Cl}$ o $\text{Al}(\text{iso-Bu})\text{Cl}_2$ (98% alto cis) con una miscela di butene e benzene come solvente, oppure catalizzatori a base di titanio cloruro (catalizzatore Ziegler Natta) con aggiunta di Iodio in solvente toluene (93% alto cis). Il processo di polimerizzazione avviene in

soluzione con solvente idrocarburico, poi il metanolo disattiva i catalizzatori e il tutto viene purificato con la distillazione.

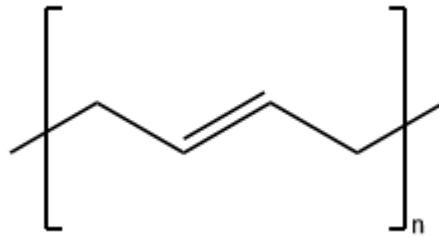


Figura 3: formula del polibutadiene.

Per quanto riguarda il polibutadiene a basso cis (45% cis, 55% trans e 10% vinilico), viene polimerizzato con litio alchili (ad esempio litio butile) in esano con un processo a reattori in serie. Spesso i litio alchili sono utilizzati anche per produrre Polibutadiene con alte unità viniliche (>70%). Il polimero è caratterizzato da un'eccellente resistenza all'abrasione, buona resistenza alla lacerazione e alle basse temperature. Per quanto riguarda la resistenza agli agenti chimici, è molto simile alla gomma naturale, quindi può essere sottoposto all'azione di acidi alcoli e chetoni. Le temperature di utilizzo variano da -50 °C a 90 °C e la durezza varia da 30 a 90 Shore A.

Gli usi e le applicazioni più diffuse sono per la produzione di battistrada di pneumatici ma anche per nastri trasportatori, cinghie e nelle soles. Inoltre, è utilizzato come matrice per HIPS (polistirene ad alto impatto) e resine ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene). Vista l'alta resilienza viene impiegato anche per produrre palline da golf.¹

1.3.3. SBR (gomma stirene-butadiene)

Un altro tipo di gomma insatura è la gomma SBR, copolimero statistico composto da butadiene (70%) e stirene (25%) con un 5% di additivi (figura 4).

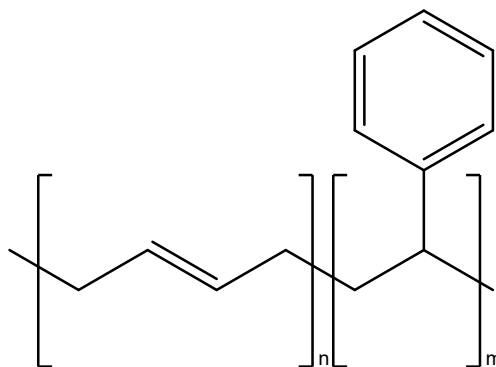


Figura 4: formula dell'SBR.

La gomma SBR viene prodotta principalmente in emulsione a freddo (E-SBR), una polimerizzazione che avviene dentro micelle formate da tensioattivi grazie all'utilizzo di un iniziatore radicalico: di solito, si utilizza un perossido con il solfato ferroso. Il principio della reazione ha come protagonista la goccia di monomero coperta da tensioattivo. Successivamente, grazie all'iniziatore, viene avviata la polimerizzazione, che continuerà fino al completamento della conversione di tutto il monomero contenuto nella goccia di monomero.

Un'altra tipologia di polimerizzazione è la S-SBR ovvero prodotta in soluzione e questo al fine di ridurre l'impatto ambientale derivante dalla trasformazione in emulsione descritta precedentemente.

In generale la gomma SBR è abbastanza economica con buone proprietà fisiche ed una buona resistenza all'abrasione, come le precedenti. Anch'essa però ha una limitata resistenza all'invecchiamento (ozono) e pessimo comportamento in presenza di olii, grassi, acidi forti e idrocarburi. Inoltre, fatica a mantenere le prestazioni alle alte temperature. Discreto il comportamento in acidi e alcali a media concentrazione. Ha una temperatura di utilizzo che varia dai -50 ai 100 °C e una durezza che va da 35 a 95 Shore A.

Essa compone circa il 60% di tutti gli elastomeri sintetici e la sua peculiarità è l'alta resistenza all'abrasione che le permette di sostituire in molti casi il polibutadiene nella produzione di pneumatici, soprattutto per quelli necessari di alte prestazioni. Oltre a ciò viene impiegata per calzature, componenti meccanici, pavimentazione, adesivi, articoli a contatto con prodotti farmaceutici e alimentari, guaine, nastri trasportatori, fondi ad elevata durezza e fogli, materiali tecnici ad elevata durezza.¹

1.3.4. CR

Il policloroprene, noto sul mercato come Neoprene, è la gomma sintetica con uno dei più alti consumi annuale nel mondo (figura 5).

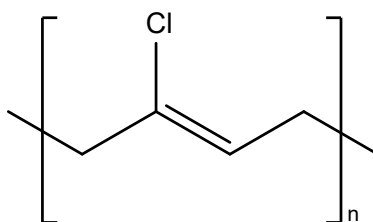


Figura 5: formula del CR.

È stata scoperta nel 1932 dai chimici Carothers e Collins e consiste in un elastomero clorurato, la cui produzione partendo dal butadiene, oggi, è divisa in 3 fasi: clorinazione del butadiene, isomerizzazione, deidroclorinazione.⁴

All'inizio era stato pensato per sostituire la classica gomma naturale in applicazioni che richiedessero una certa resistenza agli oli sia minerali che vegetali, poi si è dimostrato che non solo rispondeva positivamente a quell'esigenza ma anche a vari prodotti chimici organici inclusi benzina e alcuni solventi aromatici o alogenati. Ha anche una buona resistenza all'invecchiamento, elevata resistenza all'ozono e agli agenti atmosferici. A differenza della maggior parte delle altre gomme tipi, CR mostra un livello sorprendentemente più elevato di resistenza ai microrganismi, come funghi e batteri. Inoltre, ha una bassa infiammabilità e un'eccezionale resistenza ai danni provocati da flessioni e torsioni quindi una elevata tenacità. Purtroppo il problema sorge con il cloro e quindi, in alcuni ambienti tende a rilasciare HCl, portando fenomeni di corrosione. Le temperature di utilizzo si aggirano intorno ai -45 fino a 110 ° C e la durezza di questa gomma oscilla tra 25 e 90 Shore A.

Queste sue peculiarità lo rendono utile in varie applicazioni come copritubi immersi in oli, in macchinari per andare a comporre guarnizioni e soffietti. Viene utilizzato anche come isolante per CPU e per i sedili, e nel motore come cinghia di trasmissione e guarnizioni. Inoltre viene ampiamente utilizzato in ambienti tecnici come le tute e le attrezzature per sub in quanto mantiene la flessibilità a basse temperature e non viene attaccato da microorganismi.³

1.3.5. IIR e XIIR

La gomma butile (figura 6) è un copolimero statistico composto da due monomeri principali: isobutene 98% e isoprene (dal 0,5% al 2,5 %). Il polimero prevalentemente saturo è sintetizzato con $AlCl_3$ o altri acidi di Lewis, attraverso una polimerizzazione cationica a basse temperature (-90° C).⁵ Le insaturazioni sono ben distribuite, favorendo una vulcanizzazione omogenea, che viene condotta con zolfo e acceleranti come ZnO e $ZnCl_2$.⁶

La peculiarità di questo elastomero è l'impermeabilità ai gas e lo smorzamento degli sforzi meccanici che lo rendono idoneo alla produzione di camere d'aria, nastri isolanti e rivestimenti di cavi e abbigliamento militare. Le temperature di utilizzo si aggirano attorno ai -45 fino ad arrivare a 120 °C, mentre la durezza in Shore A va da un minimo

di 40 ad un massimo di 85. Un aspetto importante è che grazie alla compatibilità con il sangue, viene sfruttato anche in ambito medicale e infine in quello alimentare per fare i chewing-gum. Inoltre, nel caso in cui la gomma butile venga trattata con cloro o bromo si possono ottenere le gomme alogenata CIIR e BIIR. Questo esperimento è migliorativo per quanto riguarda le proprietà di impermeabilità della gomma, soprattutto per lo sviluppo dello pneumatico tubeless. La figura 6 riporta le formule del IIR e l'alogenata XIIR.

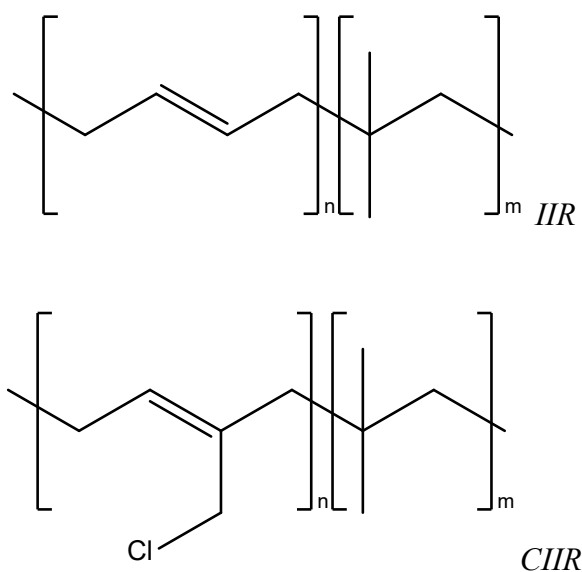


Figura 6: formule delle gomme IIR e CIIR.

1.3.6. NBR e HNBR

La gomma NBR è un copolimero statistico composto da butadiene e acrilonitrile (ACN), che viene sintetizzato attraverso l'uso di radicali liberi come catalizzatori. La percentuale di acrilonitrile va dal 15% al 50% e dalla polimerizzazione si ottiene un lattice che poi viene fatto precipitare con vari sali inorganici. La struttura è molto simile a quella dell'SBR ma in questo caso è stato inserito un cianogruppo, utile per migliorare le proprietà meccaniche, sottoponendo il polimero a invecchiamento in olii idrocarburici, a grassi e a solventi, al calore, e alla permeabilità dell'aria. Questo è reso possibile grazie alla natura polare del gruppo nitrilico, che ottimizza valori di resistenza alle benzine e agli olii minerali, dona una maggiore elasticità e una minore permeabilità ai gas, ma che allo stesso tempo, dà una minore flessibilità, una minor resistenza alle

basse temperature e un peggior compression-set. In base al contenuto di ACN si può dividere l'NBR in cinque gruppi:

- molto alto: 45÷50%
- alto: 38÷40%
- medio: 31%÷34%
- basso: 25÷28%
- molto basso: 15÷25%

In questo polimero le temperature di utilizzo sono migliori rispetto alle gomme viste precedentemente in quanto si parte da -40°C ma si arriva a circa 130 °C.

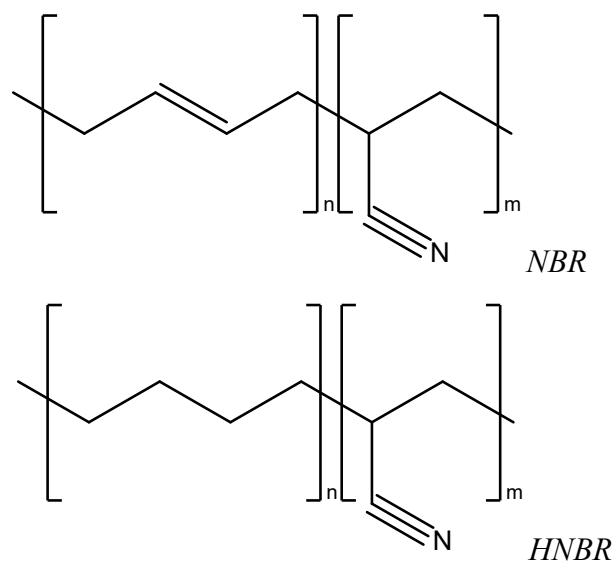


Figura 7: formula di NBR e HNBR.

Per quanto riguarda HNBR, la differenza con la gomma precedentemente descritta è la quasi totale idrogenazione dei segmenti butadienici, ottenuta con una reazione di idrogenazione catalitica.⁴ Ciò conferisce all'elastomero ottime caratteristiche, quali l'eccezionale resistenza all'abrasione, l'elevata resistenza alla deformazione permanente (compression-set), buon comportamento all'invecchiamento e alle alte temperature. Inoltre, mostra resistenza chimica a grassi e olii minerali, animali, vegetali, siliconici, idraulici, idrocarburi alifatici, aromatici e clorurati, solventi polari, ossigeno, ozono, acqua, vapore, gas, Freon e suoi sostitativi. Una peculiarità è quella di riuscire a produrre articoli atossici. Anche il range di temperatura di utilizzo è più ampio rispetto alla semplice NBR, infatti è consentito lavorare sempre da -40 °C fino a 150 °C. Per quanto riguarda la durezza invece, il valore minimo risulta maggiore (da 50 a 90 Shore

A). In generale, queste gomme si mostrano molto prestanti, se impiegate in mezzi quali olii e lubrificanti, piuttosto che in aria. L'uso del materiale riguarda profili e guarnizioni, utilizzati principalmente in campo meccanico ed automobilistico per la parte motoristica ed impianti frenanti, come protezione di ingranaggi ma anche negli impianti per l'industria petrolchimica.

1.4. Elastomeri del gruppo O

A questo gruppo appartengono tutte le gomme sintetizzate a partire dall'epicloridrina.

- CO: Gomma epicloridrina o policlorometilossirano
- ECO: Copolimero di ossido di etilene (ossirano) e clorometilossirano
- GCO: Copolimero di epicloridrina e allil glicidil etere
- GEEO: Terpolimero di epicloridrina-etilene ossido-allil glicidil etere
- GPO: Copolimero di ossido di propilene e allil glicidil etere

Si può ottenere l'omopolimero CO, ma al fine di variare e migliorare le prestazioni si possono ottenere copolimeri come ECO e GCO (con ossirano o con allil glicil etere), fino ad arrivare a terpolimeri come GEEO (con ossirano e insieme allil glicil etere).

Avendo quasi tutte proprietà simili verrà descritta la più nota: ovvero la ECO, copolimero sintetizzato appunto da ossirano e epicloridrina, grazie all'apertura dell'eossido (Figura 8).

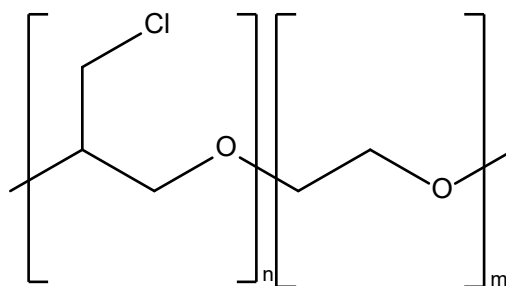


Figura 8: formula dell'ECO.

In seguito alla sintesi, si ottiene un polimero con caratteristiche simili ma rafforzate rispetto all'NBR, con resistenza a calore, ozono e flessibilità a basse temperature migliori. Mostra anche bassa impermeabilità e buon compression set; inoltre, essendo simile alla nitrilica, è in grado di resistere agli oli minerali, ai perossidi di idrogeno, all'ozono, agli alcali e alla fiamma. La gomma epicloridrina ha, però, anche delle mancanze, come l'utilizzo in presenza

di acidi forti e di molti solventi polari come alcoli, ammine, esteri, chetoni e fluidi idraulici a base di esteri o come le scarse proprietà elettriche e bassa resistenza all'abrasione. Le temperature di utilizzo sono simili all’NBR, da -40 °C 135 °C, e mostra una durezza compresa tra 40 e 90 Shore A. I principali campi di applicazione sono nel settore automotive, per fare tubi dove passano idrocarburi o aria, oppure per produrre rulli per le stampanti laser e per dispositivi di smorzamento delle vibrazioni.

1.5. Elastomeri del gruppo Q

Il gruppo Q identifica la tipologia di gomme che sono state sintetizzate utilizzando atomi di silicio e ossigeno.

- FMQ: Gomma siliconica con sostituenti sia metile che fluoro sulla catena
- FVMQ: Gomma siliconica con sostituenti metile, vinile e fluoro sulla catena
- MQ: Gomma siliconica avente solo gruppi sostituenti metilici
- PMQ: Gomma siliconica avente gruppi sostituenti sia metile che fenile sulla catena
- PVMQ: Gomma siliconica con gruppi sostituenti metile, vinile e fenile sulla catena
- VMQ: Gomma siliconica con gruppi sostituenti sia metilici che vinilici sulla catena

Ogni gomma è composta da silicio e ossigeno sulla catena principale ma ciò che varia sono i sostituenti delle catene laterali, che possono essere vinilici (VMQ), fenolici (PMQ), metilici (MQ) e fluorurati (FMQ) o combinati tra loro (FVMQ, PVMQ).

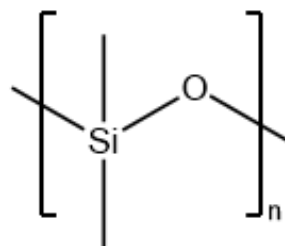


Figura 9: formula del polidimetilsilossano (MQ).

La loro formulazione si ottiene partendo con un'idrolisi del dimetilclorosilano, da cui si ottengono silossani ciclici e lineari. In seguito, i silossani vengono polimerizzati, dando luogo ai polisilossani. Una volta ottenuto il polisilossano, esso va reticolato in modo da formare legami tra le varie catene e quindi avere un comportamento elastomerico. Le tipologie di reticolazione sono principalmente:

- policondensazione, che può avvenire a temperatura ambiente con catalizzatori di stagno;
- poliaddizione sia ad alte che basse temperature, utilizzando il platino come catalizzatore;
- ad alte temperature con i perossidi, che decompongono in radicali e formano legami tra catene.

Spesso nella gomma vengono inseriti anche filler sia per aumentare le proprietà meccaniche, per nulla eccellenti, sia per diminuire i costi.

Questi elastomeri sono veramente prestanti per quanto riguarda la resistenza ad alte temperature e permettono di essere lavorati da -55 a 300 °C. Il range di durezza si aggira tra 30 e 70 Shore A. Ottima la resistenza agli agenti atmosferici e all'ozono, buon compression-set e buona conducibilità elettrica sono altre loro proprietà. Come anticipato precedentemente, questa tipologia non ha particolari proprietà meccaniche e fatica in ambienti con olii, benzine e carburanti. Gli impieghi principali la vedono sicuramente come protagonista per quanto riguarda applicazioni automotive, packaging per cibi, elettronica e soprattutto in ambito medicale. Inoltre, funge da membrana per i processi di separazione di gas e vapori organici.³

1.6. Elastomeri del gruppo M

Il gruppo M definito dalla normativa ISO 1629 contiene tutte le gomme che non contengono insaturazioni lungo la catena elastomerica.

- ACM: Copolimero di alchil acrilato
- AEM: Copolimero di acrilato di etile (o altri acrilati) ed etilene
- ANM: Copolimero di acrilato di etile (o altri acrilati) e acrilonitrile
- BIMSM: Terpolimero di isobutene, para-metilstirene, para bromometilstirene
- CM: Cloropolietilene
- CSM: Clorosulfonilpolietilene
- EBM: Copolimero etilene-butene
- EOM: Copolimero etilene-ottene
- EPDM: Terpolimero di etilene, propilene e un diene
- EPM: Copolimero etilene-propilene
- EVM o EVAc: Copolimero etilene-vinilacetato
- FEPM: Copolimero di tetrafluoroetilene e propilene
- FFKM: Gomma perfluoroelastomerica

- FKM: Gomma fluoroelastomerica
- IM: Poliisobutene
- NBM: Acrilonitrile butadiene stirene idrogenata
- SEBM: Terpolimero stirene-etilene-butene
- SEPM: Terpolimero stirene-etilene-propilene

Anche in questo caso, come nel gruppo R, essendo molte le tipologie di gomma, verranno descritte solo alcune delle più note sul mercato. Tra le più importanti sono di seguito illustrate: AEM, CSM, EPDM e EPM, mentre le gomme fluoroelastomeriche (FKM) saranno trattate nel capitolo successivo.

1.6.1. AEM

Gli elastomeri AEM sono copolimeri sintetizzati a partire da etilene e monomeri acrilati, con l'aggiunta di altri monomeri di curing con gruppi carbossilati, che servono per la vulcanizzazione.

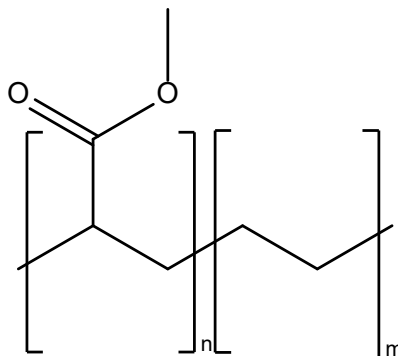


Figura 10: formula dell'AEM.

Le proprietà di questo materiale sono molteplici, maggiori rispetto a gomme a basso costo come NBR e neoprene, pur non raggiungendo le caratteristiche di gomme prestanti e costose come HNBR o FKM. Ad ogni modo, sono buone le sue prestazioni a basse temperature grazie alla componente etilenica inserita, è dotato di un'eccellente resistenza al calore e all'ozono, un singolare smorzamento delle vibrazioni e buone proprietà dinamiche e all'abrasione in un ampio intervallo di temperature. Tuttavia, la resistenza all'acqua e all'umidità è discreta, così come la resistenza agli acidi diluiti e agli alcali. Il materiale non è atossico, le temperature di utilizzo si aggirano attorno ai -30/170 °C, con un range di durezza compreso tra 50 e i 90 Shore A. Le applicazioni tipiche includono guarnizioni e O-ring per trasmissioni e servosterzi automobilistici che

devono essere resistenti ai fluidi idraulici e di trasmissione e a molti lubrificanti automobilistici. Altre applicazioni includono guarnizioni idrauliche, stivali, tubi flessibili, supporti antivibranti, cuscinetti, isolatori elettrici.

1.6.2. CSM

La gomma polietilene clorosolfonato è un elastomero sintetico prodotto dalla clorurazione e allo stesso momento clorosolfonazione del polietilene, quindi i gruppi Cl e SO₂Cl (contenuto <1,5%) vanno a sostituire gli idrogeni in catena laterale e favoriscono molto il processo di vulcanizzazione.⁷

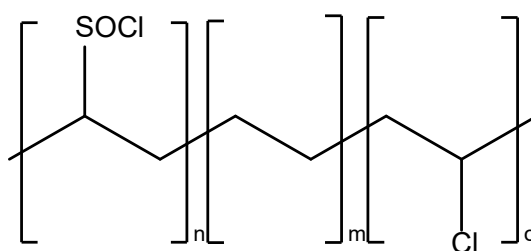


Figura 11: formula del CSM.

Spesso in fase di compounding viene aggiunto idrossido di magnesio, al fine di dare stabilità termica e soprattutto per assorbire gli acidi rilasciati dalla gomma durante la fase di vulcanizzazione. Le caratteristiche principali di questo polimero sono la nota resistenza a alte temperature, agli UV e ozono, a reagenti chimici. È anche impermeabile ai gas, ha principi di autoestinguenza, buone proprietà dielettriche e non consente l'attacco da parte di microorganismi, come nel caso del cloroprene. La sua resistenza all'ozono, agli acidi inorganici concentrati, agli alcali rende il polietilene clorosolfonato superiore alle altre gomme.⁸ Le temperature di lavoro sono da -35 a 125 °C e la durezza si aggira tra 40 e 90 Shore A. È utilizzato per rivestimenti anticorrosivi, cavi isolanti, tubi per autoveicoli, parti di macchine, piastrelle per pavimenti. Le applicazioni speciali includono corrimano per scale mobili, rivestimento per apparecchiature chimiche, fabbricazione di gommoni e kayak pieghevoli; compare anche nella telefonia, utilizzato come semiconduttore grazie al rinforzo di compositi.

1.6.3. EPDM e EPM

I copolimeri statistici EPDM e EPM sono sintetizzati a partire dall'etilene (dal 45 al 75%) e propilene. Gli EPM sono la prima specie prodotta, completamente saturi e

reticolabili solo tramite perossido, che comporta maggior densità della reticolazione. Se ai monomeri di partenza viene aggiunto un terzo monomero, un diene, si forma un terpolimero composto da etilene, propilene con un'insaturazione al 5% (EPDM), che rende possibile la reticolazione con zolfo. Il diene contiene due insaturazioni, una per la polimerizzazione e una per la reticolazione. Risulta essere, quindi, molto importante che i due doppi legami abbiano reattività completamente diverse, al fine di evitare formazione di co-prodotti non voluti.

Sono illustrati in figura 12 esempi di molecole utilizzate per formulare gomme EPDM.

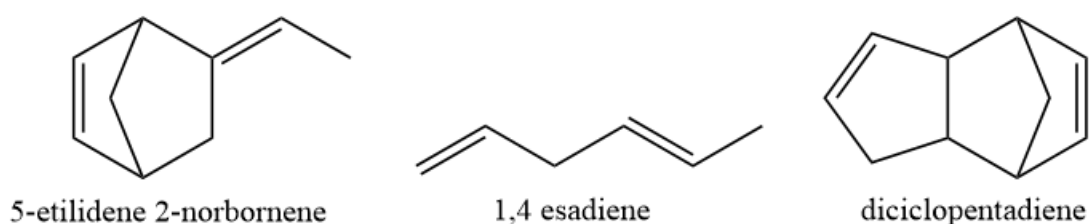


Figura 12: dieni utilizzati per la gomma EPDM.

Questi copolimeri hanno buone proprietà meccaniche anche a -40°C e resistono abbastanza all'ossidazione, all'invecchiamento, al calore e agli UV. La loro resistenza chimica è maggiore contro solventi polari, chetoni e acqua calda e alcali; invece fatica in ambienti idrocarburici, come benzina e cherosene e solventi alogenati. La temperatura di utilizzo va da -45 a 150°C e la durezza minima va da 45 fino a 80 Shore A.

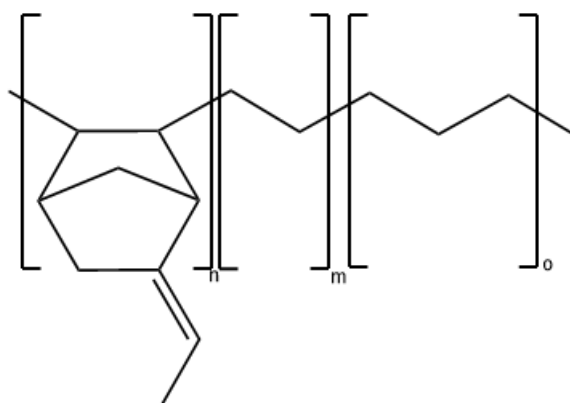


Figura 13: formula dell'EPDM.

L'utilizzo principale che viene fatto di queste gomme è nel settore automotive, in particolare per la realizzazione di tergicristalli e guarnizioni di portiere di tutti i tipi. Viene inserita anche nei frigoriferi come isolante, nei canali di scorrimento dei finestrini, nei radiatori, nei tubi di gomma per giardini ed elettrodomestici, nelle tubazioni, nei rivestimenti per laghetti, nelle lavatrici, nelle cinghie, nell'isolamento elettrico. Al giorno d'oggi, è una delle gomme con campo di applicazioni veramente ampio.

1.7. Elastomeri del gruppo U

Il gruppo U comprende tutte le gomme a base poliuretanic.

- AFMU: Terpolimero di tetrafluoroetilene, trifluoro-nitrosometano e acido nitrosoperfluorobutirrico
- AU: Gomma poliuretanic a base poliester
- EU: Gomma poliuretanic a base polietere

I polimeri uretanic derivano dalla reazione tra diisocianati e polioli e la diversa natura dei reagenti iniziali porta a diverse proprietà del prodotto finale e quindi ad una differenza anche nel suo campo di applicazione.

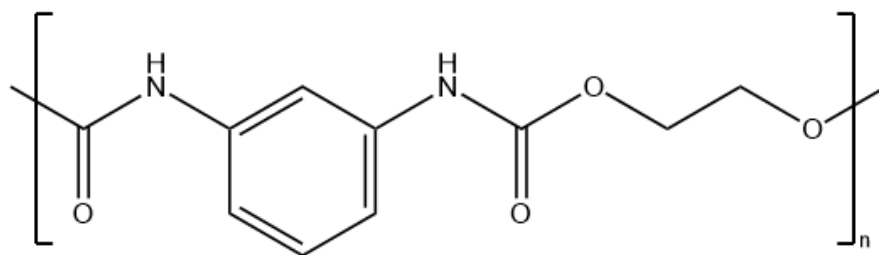


Figura 14: formula del poliuretano.

È importante mettere in evidenza la parte macro del poliolo, in quanto essa può essere composta da segmenti eterei o esterei: i segmenti a base poliester sono più performanti per quanto riguarda le proprietà meccaniche ma non hanno resistenza all'idrolisi; l'opposto vale per i segmenti polieterei. Invece i diisocianati utilizzati spesso sono MDI, ovvero difenilmetano diisocianato, oppure TDI, toluene diisocianato, che dà maggior densità di segmenti rigidi nella catena. Gli elastomeri poliuretanic non sono da confondere con gli

elastomeri termoplastici poliuretani (TPU) che non sono reticolati, hanno simile struttura, ma proprietà differenti. Spesso il peso delle catene del poliuretano è basso in seguito alla fase di polimerizzazione, perciò vengono aggiunti agenti estensori di catena che reagiscono con la parte rigida della catena, ovvero con i diisocianati. La reticolazione di questo elastomero viene svolta utilizzando diisocianati, zolfo e perossidi. È fondamentale che nella catena principale vengano utilizzati, in fase di sintesi, almeno trioli in modo da avere un dominio reticolante nella catena principale. Il prodotto finale può essere rigido o flessibile in base alla natura del poliolo e spesso vengono aggiunti anche agenti espandenti, che con il calore liberano molecole volatili e formano microbolle all'interno dell'elastomero, espandendolo. Questo conferisce al prodotto finale una bassissima densità e molta leggerezza ($\rho = 40 \text{ kg/m}^3$). Le proprietà sono molteplici tra cui un'eccezionale resistenza alla trazione, allo strappo e all'abrasione, bassa deformazione permanente e elevata resilienza. Hanno anche una buona resistenza all'ossidazione, all'ozono, ai solventi alifatici e ai combustibili e agli oli a base di petrolio. Le proprietà elettriche, il compression-set e le proprietà di scorrimento sono discrete e la resistenza al calore è scarsa. Le temperature di utilizzo si aggirano tra i -30 e i 100 °C, con durezza maggiore rispetto alle altre gomme (da 50 Shore A fino 100 Shore A) che alcune volte può superare i 100 Shore A, e la scala utilizzata in questo caso è la Shore D, che cataloga plastiche e gomme dure. I prodotti in poliuretano hanno applicazioni straordinarie in vari campi, tra cui costruzione di edifici, mobili, sedili di automobili, decorazioni per la casa, riempimento di spazi e cavità, serbatoi d'acqua, componenti elettronici, adesivi.⁹

1.8. Elastomeri del gruppo T e Z

Per concludere la descrizione dei gruppi elencati nella normativa, i gruppi T e Z sono brevemente descritti di seguito. Per quanto riguarda il gruppo T, esso contiene:

- OT: Gomma polisolfuro con una catena R alifatica
- EOT: Gomma polisolfuro con una catena R etilica

La gomma polisolfuro viene sintetizzata con una polimerizzazione per condensazione, in cui i reagenti di partenza coinvolti sono i polisolfuri di metalli alcalini, come sodio polisolfuro e con diosgenuri con catena alifatica, come il dicloroetano.

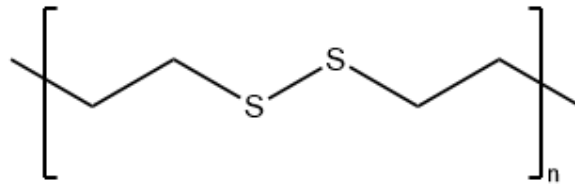


Figura 15: formula del polisolfuro.

Le parti finali della catena sono formate da mercaptani, che sono utilizzati per reticolare attraverso un processo di policondensazione ossidativa. Il prodotto si trova sia in forma liquida che solida, dovuta al peso molecolare sviluppato durante la sintesi. Il fatto che ci sia un alto contenuto di zolfo e l'assenza di insaturazioni, permette di avere elevata resistenza al rigonfiamento in solventi, combustibili e oli, è resistente alla luce solare, all'umidità ed è impermeabile a gas. Al contrario, il polimero tende a rilassarsi e scorre sotto pressione a causa della bassa stabilità dei legami zolfo-zolfo e per dell'assenza di insaturazioni; ciò provoca bassi valori di trazione e poca resistenza all'abrasione.³ Anche queste gomme vengono sempre rinforzate, fattore che favorisce il miglioramento delle diverse proprietà. La temperatura di utilizzo si aggira dai -50 a 120 °C, con durezza che va da 40 a 90 Shore A. Gli utilizzi riguardano le guarnizioni statiche per l'industria aeronautica, edile e navale, stampi flessibili, composti per stampaggio dentale e incapsulamenti elettrici, stivali e guanti. Sono impiegate anche nel settore automotive per rondelle, diaframmi, serbatoi di stoccaggio del carburante gommati e vari tipi di tubi per olio e benzina, dove è richiesta un'elevata resistenza ai solventi. Un altro uso di queste gomme è nella produzione di inchiostri, vernici e rivestimenti, che però degradano PVC e ABS quindi non compatibili con tutti i materiali.

L'ultimo gruppo, Z, invece comprende gomme polifosfazene come FZ e PZ.

- FZ: Gomma con una catena -P = N- e gruppi fluoroalcoossilici attaccati al fosforo nella catena;
- PZ: Gomma avente una catena -P = N- e gruppi arilosi attaccato agli atomi di fosforo nella catena

Esse hanno la catena composta da un doppio legame tra fosforo e azoto, mentre le catene laterali possono variare con una gran assortimento di sostituenti.

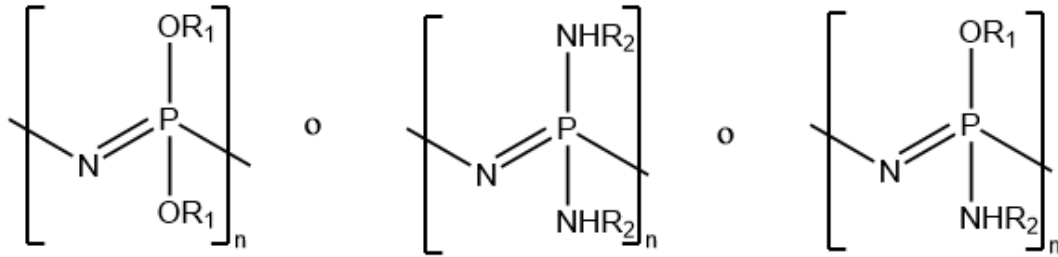


Figura 16: formula dei polifosfazeni.

La sintesi di questo polimero parte da un monomero ciclico, l'esaclorofosfazene, che viene aperto a 250 °C e quindi polimerizzato in poli-diclorofosfazene. In seguito, le molecole di cloro sono sostituite con sostituenti alcossidi, arilossidi o altri gruppi funzionali. Un'altra via possibile è quella di sintetizzare il poli-dicloro fosfazene partendo dal triclorofosforimmina attraverso polimerizzazione cationica vivente.¹⁰ Le proprietà più note sono dovute alla flessibilità della catena principale a basse temperature e resistenza alle radiazioni e al fuoco. Molte altre proprietà dipendono anche dai gruppi laterali della catena, quali la idrofobicità, proprietà biologiche e di trasporto ionico. Le temperature sono variabili in un ampio intervallo da -60 a 180 °C e la durezza si aggira da 30 a 90 Shore A. Le applicazioni riguardano sicuramente il settore automotive, ma ha buone performance anche per l'isolamento termico e acustico.

1.9. TPE - Elastomeri termoplastici

Oltre alle tipologie di gomma sopraelencate, oggi sono di sostanziale importanza i TPE, ovvero gli elastomeri termoplastici. Sono fondamentali per il mercato, poiché molto meno costosi dei vari compound elastomerici ed hanno buone proprietà, applicabili in diversi ambiti tecnologici. Gli elastomeri termoplastici sono una categoria di polimeri a blocchi, quindi con due diverse temperature di transizione vetrosa, composti da una base elastomerica e reticolazioni fisiche note come entanglements. Questi blocchi sono facilmente plasmabili, in quanto un aumento di temperatura comporta la mobilità della parte rigida e quindi delle reticolazioni fisiche.

La loro classificazione di segue la normativa DIN ISO 18064:2014 che li distribuisce in 6 macrogruppi, composti a loro volta da altri sottoinsiemi, riportati in tabella 3.¹¹

Tabella 3: classificazione degli elastomeri termoplastici secondo ISO 18064:2014.

TPE-S	TPE-V	TPE-O	TPE-U	TPE-A	TPE-E
○ TPS-SBS	○ TPV-(EPDM+PP)	○ TPO-(EPDM+PP)	○ TPU-ARES	○ TPA-EE	○ TPE-EE
○ TPS-SEBS	○ TPV-(NBR+PP)	○ TPO-(EPM+PP)	○ TPU-ARET	○ TPA-ES	○ TPE-ES
○ TPS-SEPS	(parte elastomerica vulcanizzata)	(parte elastomerica NON vulcanizzata)	○ TPU-AREE	○ TPA-ET	○ TPE-ET
○ TPS-SIS			○ TPU-ARCE		
			○ TPU-ARCL		
			○ TPU-ALE		
			○ TPU-ALET		

Di seguito sono elencati i più noti:

1.9.1. TPE-S: elastomeri termoplastici stirenici

- SBS = Stirene-butadiene-stirene
- SIS = Stirene-isoprene –stirene
- SEBS = Stirene-etilene butilene-stirene
- SEPS = Stirene- etilene propilene- stirene

I TPE-S sono termoplastici stirenici copolimerizzati a blocchi e si dividono in 4 sottogruppi principali: SBS, SIS, SEBS, SEPS. Ciò che li accomuna è la loro reticolazione fisica composta da stirene con Tg di 100° C che, a temperatura ambiente, rimane sotto forma di solido vetroso. Nei SBS è presente il butadiene, mentre nei SIS interviene l'isoprene, che compone la parte elastica al posto del butadiene. Questi primi due tipi hanno una temperatura di utilizzo intorno ai 60 °C con punte che arrivano fino a 90°C; sono riciclabili e facilmente colorabili. Tuttavia hanno poca resistenza agli UV, malgrado i doppi legami del butadiene. Nei SEBS è presente etilene e butilene, mentre i SEPS sono composti da etilene e propilene come matrice. La loro temperatura di utilizzo è maggiore rispetto ai due precedenti, sono resistenti agli UV, data l'assenza di doppi legami, ed anche agli acidi e alle basi ed anch'essi sono facilmente colorabili e riciclabili. Il campo di impiego dei TPS è molto vasto: sono utilizzati negli pneumatici,

nelle rotelle delle sedie da ufficio, per realizzare guarnizioni, erba sintetica, interni per automotive e molto altro.¹²

1.9.2. TPE-V: elastomeri termoplastici vulcanizzati

- EPDM + PP= Polipropilene + gomma etilene-propilene-diene vulcanizzata
- NBR + PP= Polipropilene + gomma nitrile-butadiene vulcanizzata

I TPE-V sono termoplastici composti da EPDM vulcanizzato sotto forma di micro domini e una fase plastica continua di PP (Polipropilene). Un'altra possibile composizione è quella di NBR e sempre PP come fase continua. La vulcanizzazione avviene con zolfo o con perossidi. Il materiale dimostra buone proprietà meccaniche, buona elasticità a diverse temperature e resistenza a ozono, UV, acidi, oli e soluzioni acquose. Le applicazioni riguardano il settore edile, elettrodomestico, elettrotecnico, per rotelle e per oggetti sotto cofano.¹²

1.9.3. TPE-O = elastomeri termoplastici olefinici

- EPDM + PP= Polipropilene + gomma etilene-propilene-diene NON vulcanizzata
- NBR + PP= Polipropilene + gomma etilene-propilene NON vulcanizzata

I termoplastici a base olefinica invece sono composti da EPDM o EPM non vulcanizzati e una fase plastica composta da PP. Malgrado la bassa resistenza alle alte temperature, applicato a basse temperature è un ottimo materiale flessibile, in grado di resistere a ozono, UV, solventi polari e soluzioni acquose. Viene impiegato per produrre pannelli, tubi, condotti dell'aria e strumenti per sport invernali.¹²

1.9.4. TPE-U = elastomeri termoplastici poliuretanic

- ARES =Segmento rigido aromatico, segmento morbido in poliestere
- ARET =Segmento rigido aromatico, segmento morbido in polietere
- AREE = Segmento rigido aromatico, segmento morbido con legami estere ed etere
- ARCE = Segmento rigido aromatico, segmento morbido in policarbonato
- ARCL = Segmento rigido aromatico, segmento morbido in policaprolattone
- ALE = Segmento rigido alifatico, segmento morbido in poliestere
- ALET = Segmento rigido alifatico, segmento morbido in polietere

I termoplastici poliuretani sono formati da diisocianati, parte rigida della catena, e lunghe catene flessibili di macro glicoli. Esiste una buona varietà di questi polimeri, poiché sono tante le combinazioni ottenibili con la parte rigida e con quella morbida, infatti i segmenti morbidi possono avere una composizione a base di poliestere, polietere, poliestere e polietere accoppiati oppure policarbonato e poli caprolattone; tutti questi elencati hanno la parte rigida aromatica. La parte rigida può anche essere composta da una catena alifatica, mentre la parte morbida sempre in poliestere o polietere. La caratteristica principale dei TPU è la netta differenza tra elastomeri a base di poliesteri, migliori per le loro proprietà meccaniche e per la resistenza agli oli, e quelli a base di polieteri, che tollerano maggiormente l'idrolisi ma hanno proprietà meccaniche minori. Il loro utilizzo riguarda la produzione di guaine di protezione, cinghie di trasmissione, e così via.¹²

1.9.5. TPE-A = elastomeri termoplastici poliammidici

- EE = Segmento morbido con legami estere ed etere
- ES = Segmento morbido in poliestere
- ET = Segmento morbido in polietere

I termoplastici poliammidici sono composti da un blocco rigido di poliammide e un blocco più morbido, che può avere origine da polieteri, poliesteri o entrambi i due gruppi. La presenza del gruppo ammidico favorisce la resistenza ad alte temperature e all'abrasione e permette al materiale di avere una buona flessibilità ed elasticità. Pur essendo resistenti agli oli e all'invecchiamento, i termoplastici poliammidici assorbono acqua e formano un legame H con il gruppo carbonilico, portando a una plastificazione della gomma, in grado di modificare le proprietà meccaniche del materiale. Le sue applicazioni principali sono in ambito medico e sportivo, ad esempio per la produzione di soles di scarpe sportive e corde per racchette da tennis.¹²

1.9.6. TPE-E = elastomeri termoplastici poliesterei

- EE = Segmento morbido con legami estere ed etere
- ES = Segmento morbido in poliestere
- ET = Segmento morbido in polietere

I TPE poliesteri sono composti da glicoli polieteri, poliesteri o combinati flessibili e catene più corte di PBT (Polibutilentereftalato) che si legano tra loro a formare blocchi, che costituiscono impedimenti fisici. Questa categoria di termoplastici ha la capacità di resistere non solo a 150 °C, alla fatica e all'abrasione ma anche a fluidi idraulici e oli. Il loro prezzo insieme alle TPE-A risulta elevato, poiché sono di alta qualità. L'impiego principale è sempre nel settore automotive per produrre airbag, ma anche nell'arredamento per la realizzazione delle doghe del letto.¹²

2. Gomma fluoro elastomerica

2.1. Generalità

Dopo l'introduzione verrà di seguito focalizzata l'attenzione sulla gomma FKM, poiché argomento centrale di questo lavoro di tesi.

La gomma fluoro elastomerica è un tipo particolare di elastomero facente parte del gruppo M, idoneo a resistere a condizioni molto dure. I suoi principali campi di applicazione risultano essere quelli militare, aeronautico e dell'automotive. Il mercato di questa gomma attualmente ammonta a 1.6 miliardi di dollari all'anno e, data la richiesta di standard sempre più elevati di qualità, è in continua espansione. Sono molti i tipi di elastomeri sviluppati che offrono caratteristiche finali diverse a seconda della richiesta. Le guarnizioni O-ring rappresentano la principale categoria di prodotto ad essere costituita da questo elastomero, figurando circa un terzo dell'applicazione di questa particolare gomma. Anche la produzione di guarnizioni dell'albero motore viene effettuata utilizzando miscele elastomeriche fluorurate e anch'essa occupa una notevole porzione degli usi e applicazioni di questo pregiato materiale. La testimonianza della sua resistenza è dimostrata dal fatto che se il materiale viene sottoposto ad una prova di invecchiamento in olio per 70 ore a 250 ° C, si ottiene una perdita di resistenza a trazione solo del 30%, di elongazione a rottura del 50% e la durezza diminuisce di 15 punti rispetto al valore iniziale. Nessun altro elastomero, se sottoposto a tali prove, riporterebbe risultati del genere.¹³ I vantaggi di questo materiale non risiedono solo nella grande resistenza a alte temperature e a solventi aggressivi, ma anche nella possibilità di creare molte tipologie di gomma fluorurata, idonee ad adattarsi a specifiche esigenze.

I monomeri iniziali più conosciuti sono sei e dalla loro combinazione, secondo precise proporzioni, è possibile adattare la gomma alle richieste di ogni cliente. In figura 17 sono riportati tutti i monomeri noti che sono utilizzati industrialmente:

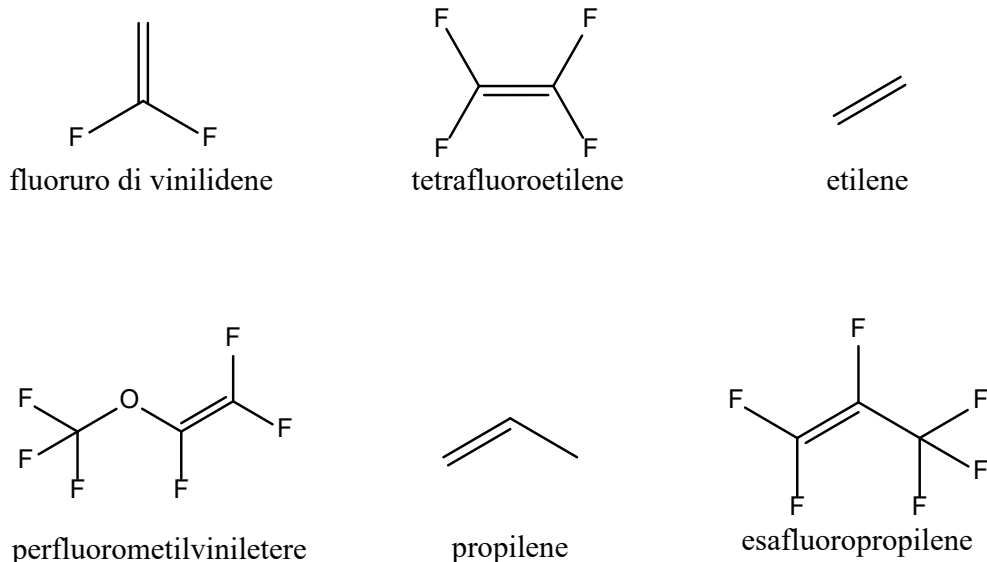


Figura 17: monomeri utilizzati per fluoroelastomeri.

Una delle gomme più conosciute sul mercato è la gomma Viton lanciata nel 1955 dalla DuPont Dow, azienda pioniera della produzione di questo materiale, ancora oggi leader del mercato. Da allora sono nate diverse formulazioni riportate, come da esempio, in tabella 4.¹³

Tabella 4: combinazioni dei vari monomeri.

Monomers with Bulky Side Groups	Monomers in Straight Chain Segments			Example
	VDF	TFE	E	
HFP	■	■		Viton A Viton B
PMVE	■	■	■	Viton GLT Viton ETP Kalrez Perfluoroelastomer
P	■	■		Aflas 100 Aflas 200

Di seguito verranno descritte le principali composizioni delle gomme e le loro caratteristiche, così da comprenderne al meglio anche i possibili impieghi.

2.1.1. Copolimeri a base di VDF

I copolimeri più noti sono composti da fluoruro di vinilidene (VDF) e esafluoropropilene (HFP) in una percentuale di circa 80/20. Spesso sono curati con

bisfenolo e garantiscono un utilizzo in temperatura che va da circa -18°C a 250°C , un'ottima soluzione per la produzione di O-ring. Hanno anche una buona resistenza a compressione. Un'alternativa alla prima combinazione è sostituire alcune unità di VDF con il tetrafluoretilene (TFE), in modo da donare al materiale maggiore resistenza agli oli; con l'introduzione di maggiore percentuale di fluoro, però si ha una perdita di flessibilità a bassa temperatura, e questo perché il TFE è altamente cristallino. La reticolazione può essere svolta con un perossido e un monomero che consente il curing coi radicali. È frequente, poi, la sostituzione del monomero HFP con perfluorometilvinilene (PVME) a formare la Viton GTL, così da rendere la gomma più flessibile a basse temperature (fino a -40°C). La gomma a base di VDF, comunque, rimane un ottimo materiale, anche se questo monomero, essendo polare, la rende solubile in chetoni o esteri ad alto peso molecolare e se vulcanizzata va incontro a rigonfiamento. Inoltre, se curate con il bisfenolo, c'è la possibilità di indebolimento in seguito ad attacchi dovuti a fluidi acquosi caldi, poiché la gomma contiene ossidi di metalli utili per la reticolazione. Quindi, riassumendo, un aumento di VDF provoca un abbassamento della T_g ma allo stesso tempo un indebolimento della resistenza ai fluidi, a causa del minore quantitativo di fluoro. Per avere caratteristiche elastomeriche, le percentuali monomeriche devono essere limitate entro un certo range. I grafici riportati in figura 18 mostrano il confine elastomerico da quello elastoplastico fino al limite plastico.

Il grafico a sinistra riguarda la famiglia di fluoroelastomeri VDF-HFP-TFE, dove VF2 corrisponde a VDF. Con un eccesso di HFP, si avrebbe T_g troppo alta, bassa cristallinità, e non sarebbe possibile avviare una polimerizzazione. D'altra parte un eccesso di TFE o VDF comporterebbe invece un aumento di cristallinità, determinando quindi un comportamento plastico con temperature di fusione prossime a 120°C . Nella regione elastomerica invece la T_g massima non deve superare i 20°C e la temperatura di fusione deve essere di circa di 60°C , con basse entalpie di fusione. In secondo luogo invece, la famiglia di fluoroelastomeri composta da PMVE-VDF-TFE mostrati a destra della Figura 18, tollera un eccesso di PMVE, ma non di TFE o VDF e l'area di tolleranza per ottenere un elastomero risulta essere più grande.

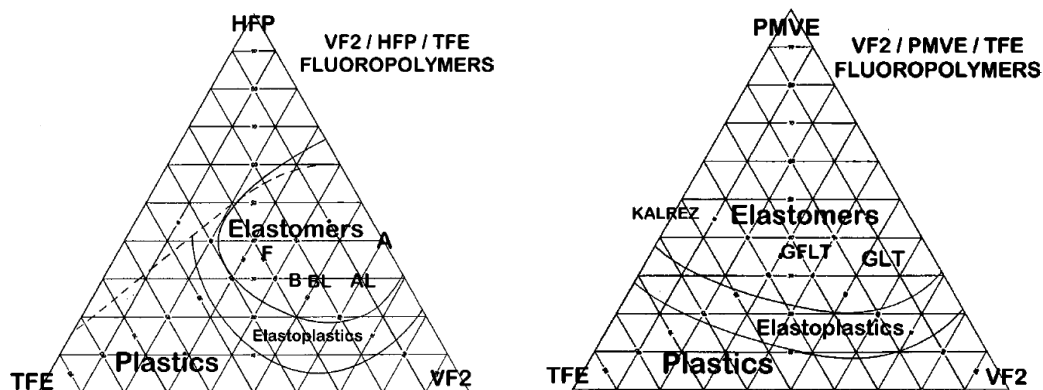


Figura 18: caratteristiche dei polimeri ottenibili dai tre monomeri di partenza.¹³

2.1.2. Copolimeri a base di TFE e olefine

L'idea di questa nuova formulazione è conseguenza diretta alla scarsa resistenza dei polimeri formati da HFP e VDF ai solventi polari e alle basi. Perciò si è pensato di usare il TFE (53% mole) copolimerizzato con un'olefina (la combinazione più nota è col propilene). Tuttavia, questa gomma oltre ad avere un basso contenuto di fluoro (55%), contiene il TFE molto cristallino: si presenteranno, dunque, problemi per la resistenza a solventi idrocarburici e bassa flessibilità a basse temperature, tenuto conto del fatto che la Tg cade intorno a 0° C. Questo materiale viene utilizzato per la produzione di fili e cavi e in alcuni settori dell'automotive. Successivamente a questa nuova formulazione, è stata creata una nuova combinazione aggiungendo al TFE, il PMVE e l'etilene che, reticolando con un perossido, dà vita a un terpolimero con ottime caratteristiche a bassa temperatura e resistente alle basi. Infine, è stato realizzato un elastomero tetrapolimerico sostituendo parte dell'etilene con il VDF.¹³

2.1.3. Copolimeri perfluoroelastomerici

Questa tipologia di copolimeri rientra fra le migliori in merito alla resistenza ai fluidi. L'utilizzo di questo elastomero è dedicato in particolare a condizioni dure. Di solito, viene polimerizzato il TFE con il PMVE (circa 45%), oppure, al posto del metile del PMVE, si può inserire un gruppo alchilico o alcossido. La resistenza ai fluidi è massima e la gomma mantiene anche buona flessibilità. Il range di temperatura di utilizzo, però, non è estremamente elevato, tranne in alcuni casi in cui si estende fino ai 300° C. Spesso

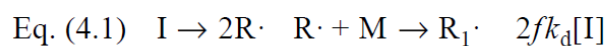
viene usato nell'industria chimica come guarnizione per trasporto di fluidi aggressivi e in ambito aeronautico.¹³

2.2. Processo di polimerizzazione

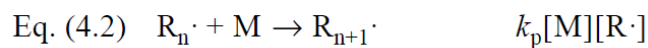
Il processo più comune di produzione di questa tipologia di gomma è una polimerizzazione radicalica in emulsione. La sintesi può essere condotta in impianti semi-batch o anche in impianti continui. Essendo una polimerizzazione radicalica, la sintesi si divide in 4 step: inizio, propagazione, trasferimento e terminazione. L'iniziatore può essere attivato in diversi modi: termico, redox, fotochimico, uso di raggi X, termico sul monomero, termico con monomero e ossigeno.

Nelle sintesi di fluoroelastomeri, l'iniziatore è di solito termico, perciò svolge la propria funzione tramite attivazione per mezzo del riscaldamento. Di seguito si riporta lo schema generale di questo tipo di polimerizzazione (Figura 19).

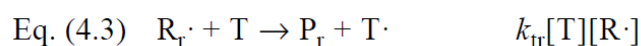
Initiation:



Propagation:



Transfer:



Termination:

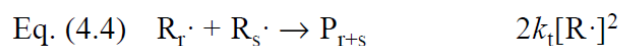


Figura 19: step di una polimerizzazione radicalica generica.¹³

La reazione di propagazione è molto veloce e dà vita a diversi tipi di concatenamento: testa-coda e testa-testa o coda-testa e coda-coda. Spesso si ottengono polimeri atattici o sindiotattici. Oltre a ciò, il coefficiente k_p della velocità di polimerizzazione dipende dall'ultima unità aggiunta alla catena, dalla tipologia di monomero stesso e non dalla lunghezza della catena.

L'utilizzo di trasferitori di catena (o regolatori) avviene quando si vuole inserire, ad esempio, un inibitore o ritardante (k_{tr} elevata), oppure nel caso in cui si voglia controllare il peso e la

lunghezza della catena. Le reazioni di trasferimento che avvengono tra monomeri e catene polimeriche possono portare a ramificazioni come nel caso dell'LDPE.

Per quanto riguarda la terminazione, essa può avvenire per accoppiamento o disproporzionamento. Per rilevare la più frequente si devono usare iniziatori con isotopi marcati.

Dopo aver descritto la polimerizzazione radicalica, è importante descrivere come avvenga la produzione di gomma FKM a livello industriale. Come accennato, la sintesi viene svolta tramite semi-batch (figura 20) o in continuo: la descrizione seguente è relativa ad un impianto batch, ma i passaggi per uno in continuo si equivalgono. I monomeri sono inseriti nel reattore attraverso un compressore, poiché spesso sono sotto forma di gas. Nel reattore, poi, vengono aggiunti anche altri reagenti liquidi come acqua, iniziatore sapone, trasferitori di catena e monomeri per curing. Il reattore svolge la sintesi nelle dovute condizioni di temperatura e pressione, senza impurezze e senza aria. Il polimero si forma sotto forma di particelle solide di diametro 100-1000 μm .

Dopo aver prodotto il polimero, l'emulsione deve essere degasata in modo da togliere il monomero non reagito, che verrà recuperato e riciclato. Dopo questa operazione, si procede con la purificazione attraverso una coagulazione chimica, dove il polimero solido viene separato dalla fase acquosa contenente sali, asciugato ed essiccato. La coagulazione avviene grazie ad agenti quali sali di alluminio, magnesio e calcio. Infine viene pellettizzato e spesso subisce anche il compounding, prima di essere confezionato e spedito.

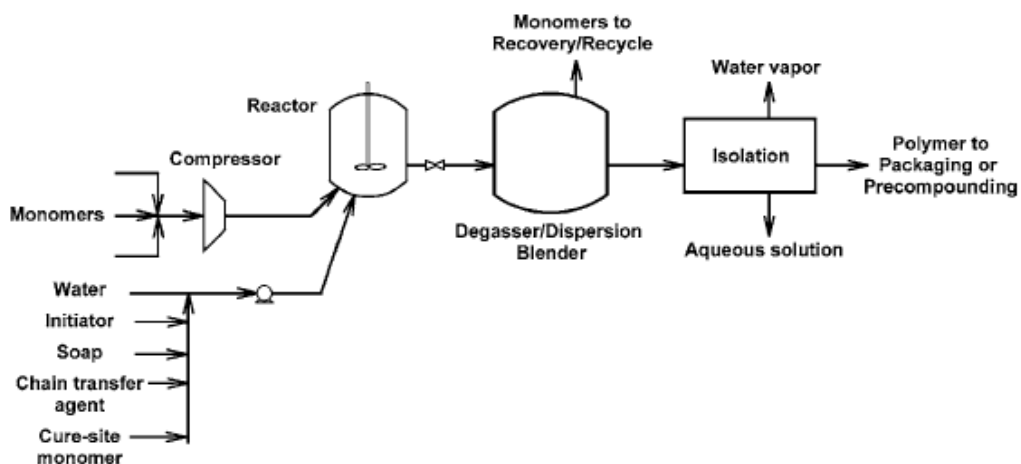


Figura 20: schema di sintesi semi-batch della gomma.¹³

La polimerizzazione può avvenire in emulsione (figura 21) o in sospensione. Nel primo caso, vengono aggiunti dei surfattanti che servono a formare le micelle in fase acquosa. L'iniziatore attivato termicamente è solubile in fase acquosa (di solito persolfato) e forma due radicali dalla scissione del legame O-O dell'anione. La formazione è influenzata sia dalla temperatura ($>80^{\circ}\text{C}$) che dal pH (3-6). Qualora non ci sia la possibilità di lavorare a tale temperatura, è necessario aumentare la concentrazione di iniziatore e, in alcuni casi, aggiungere catalizzatori che aumentino la velocità di degradazione dell'iniziatore.

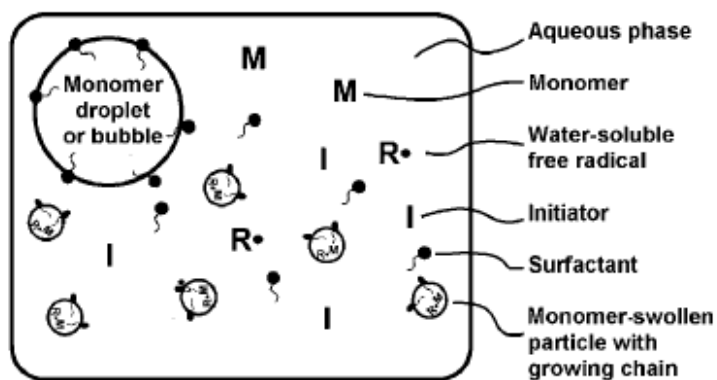


Figura 21: polimerizzazione in emulsione.¹³

Il meccanismo di nucleazione ha inizio con il radicale libero che si addiziona al monomero, dopodiché inizia la propagazione della catena in fase acquosa. Spesso si hanno reazioni di terminazione premature che portano alla formazione di piccole catene di basso peso molecolare. Raggiunta una certa dimensione Z la catena può entrare in una micella già formata oppure continuare l'addizione di altri monomeri, fino al raggiungimento di un valore critico, in cui la particella diventa insolubile e precipita. Questa particella poi verrà alimentata a sua volta da altre catene di lunghezza Z al fine di aumentarne il peso molecolare. La figura 22 ne schematizza il meccanismo.

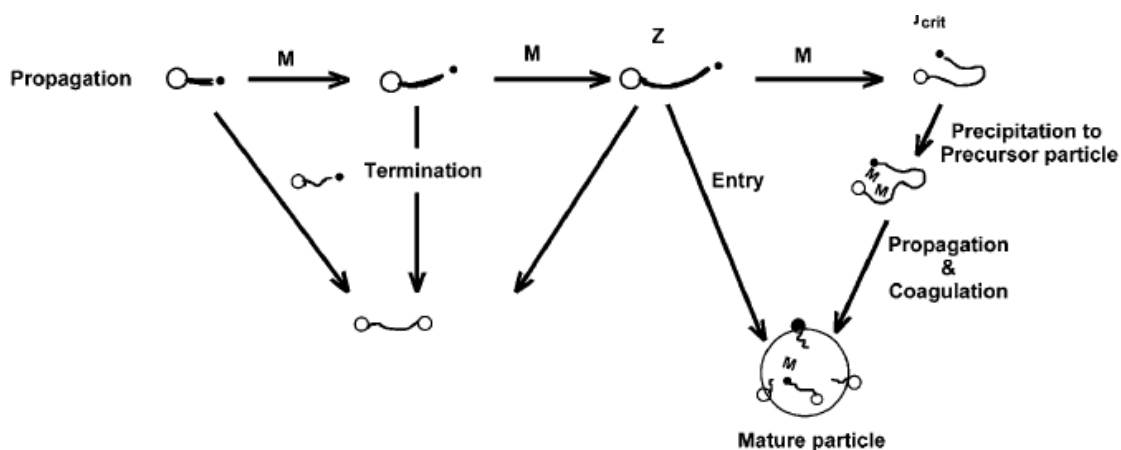


Figura 22: meccanismo di formazione e nucleazione della particella.¹⁴

Invece la polimerizzazione in sospensione è ottima per produrre elastomeri a base di VDF/HFP/TFE e VDF/PMVE/TFE, poiché la velocità di propagazione è elevata anche a basse temperature e concentrazioni di reagente. Il vantaggio di questa metodologia di sintesi, rispetto all'emulsione, è che non vengono utilizzati surfattanti e gruppi ionici difficili da separare, ma si sfrutta una gomma idrosolubile in piccole quantità. L'iniziatore utilizzato è sempre un perossido organico e il reattore viene portato a circa 60° C e ad una pressione di 7 MPa. Dopo avere polimerizzato in particelle di diametro di 0,1 mm, il reattore viene raffreddato, degasato e il polimero separato con centrifugazione; dopodiché viene lavato con acqua per togliere i residui della sospensione.¹³

2.3. Processo di reticolazione

Definito come elastomero, il polimero FKM deve necessariamente contenere reticolazioni chimiche all'interno della sua struttura, ottenute con un processo di pre-vulcanizzazione e post-curing. Verranno di seguito descritti tre sistemi principali utilizzati per la reticolazione di queste gomme, a partire dalla reticolazione utilizzando diammine, bisfenolo o con perossido. Per controllare l'andamento della quantità di reticolazioni, la maggior parte delle industrie che producono o lavorano gomma ha un reometro a disco oscillante (ODR), uno strumento che misura la variazione del momento torcente del polimero in funzione del tempo ad una precisa temperatura di reticolazione, di solito quella che sviluppa massima velocità. Viene misurato il momento torcente perché, con lo scorrere del tempo, si formano sempre più reticolazioni che aumentano le proprietà del polimero in questione, come nel caso della deformazione a sforzo. Ciò implica che, per deformare il materiale che reticola, servirà

sempre più forza, e quindi un aumento del momento torcente nel tempo. Per comprendere meglio, si riporta un grafico ODR di una gomma generica (figura 23).

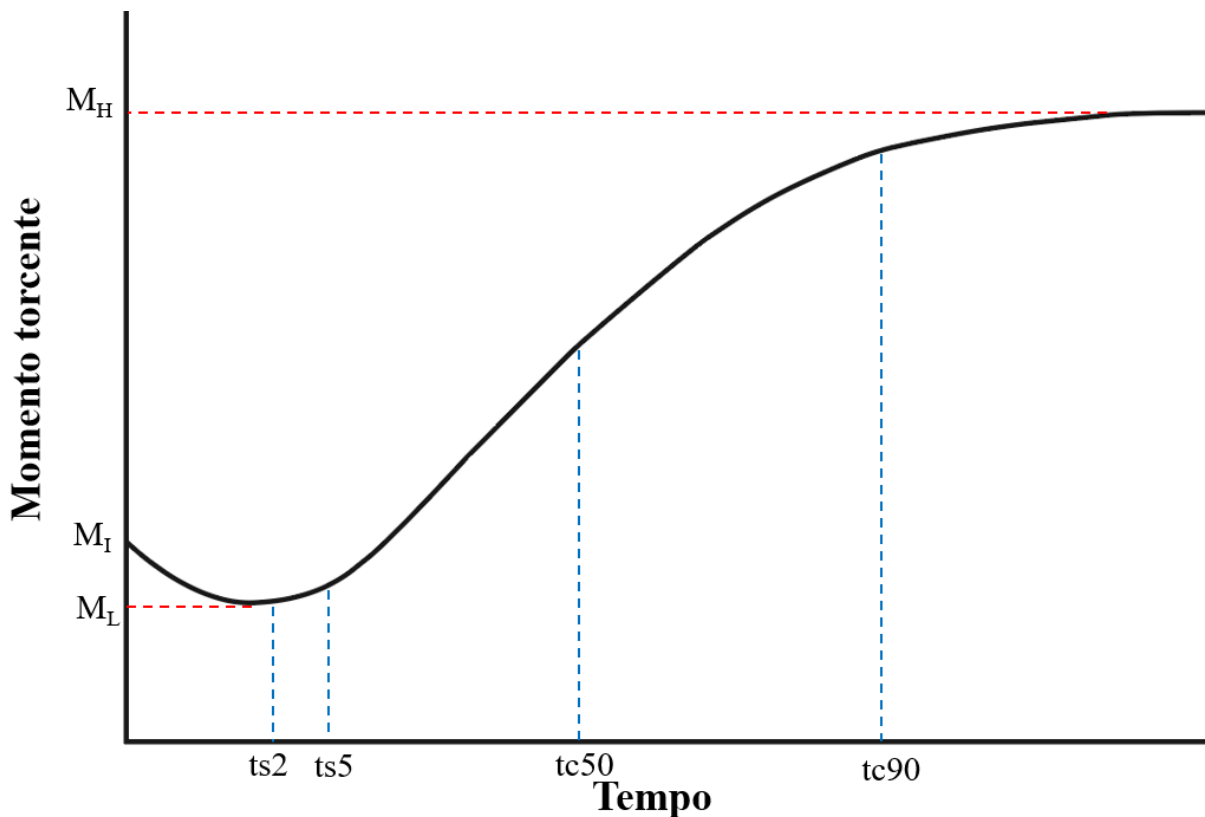


Figura 23: generica curva reometrica di un ODR.

Dal grafico si possono rilevare informazioni utili riguardo al momento torcente e al tempo:

- M_I = momento torcente all'inizio del test
- M_L = momento torcente minimo dovuto alla pressione ed al riscaldamento iniziale
- M_H = momento torcente massimo dovuto alla reticolazione
- ts_2 = tempo in cui il valore del momento torcente sale di due unità dopo M_L
- ts_5 = tempo di scorch in cui il valore di M_L sale di 5 unità
- tc_{50} = tempo in cui reticola al 50%
- tc_{90} = tempo in cui reticola al 90%

Spesso la parte finale della curva rimane lineare, il che significa che il numero di reticolazioni non cambia con il tempo, ma può accadere che le reticolazioni possono continuare ad aumentare o diminuire in base alla gomma presa in esame. Perciò sarà un'ulteriore

informazione utile in quanto servirà a capire come processare meglio il materiale in analisi e ridurre quindi i margini di errore.

Di seguito sono esplicitati i meccanismi di reticolazione delle maggiori famiglie di fluorurati.

2.3.1. Reticolazione con DIAMMINA

In questo tipo di reticolazione la diammina svolge due funzioni base: 1) insieme all'MgO deidrofluorura le catene del polimero e l'HF reagisce con l'ossido senza rovinare la struttura molecolare. 2) funge da connessione tra le varie catene andando a reagire con il doppio legame formato precedentemente. Spesso viene utilizzato il sale carbammato dell'esametildiammina che, essendo nucleofilo, attacca il doppio legame della catena e ne forma un altro con struttura imminica. L'acqua prodotta dalla neutralizzazione dell'acido HF viene rimossa attraverso trattamento in forno, poiché potrebbe provocare idrolisi dei siti reticolati. Oggigiorno questo tipo di reticolazione viene scarsamente utilizzato poiché o mostra qualche difetto, come scottature premature del materiale da 100 a 140 °C e poche reticolazioni a 180 °C nello stampo. Inoltre gli oli motore in cui sono immerse contengono molte ammine multifunzionali che possono reagire ancora con la gomma e formare ulteriori reticolazioni, indurendola quindi troppo e abbassando proprietà di compression set.¹⁵

2.3.2. Reticolazione con BISFENOLO

La metodologia che ha sostituito il curing con diammina è quella con il bisfenolo. Questo nuovo sistema ha infatti un processo molto più sicuro e permette maggiori velocità di reticolazioni e compression set ad alte temperature. Tra le varie molecole adatte per questo processo, la migliore e la più conosciuta rimane il Bisfenolo AF, 2-bis-(4-idrossifenil) -esafluoropropano (figura 24).

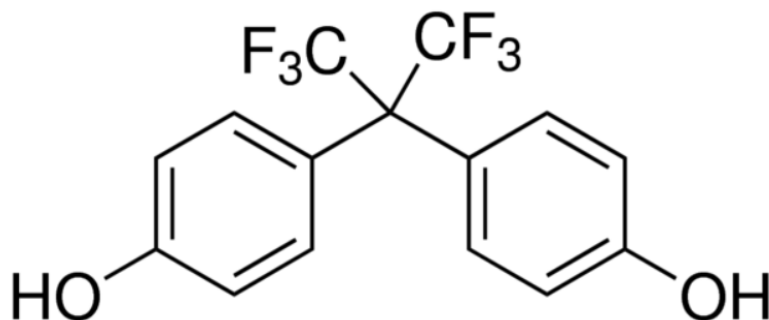


Figura 24: bisfenolo AF.

Di solito il bisfenolo è accompagnato da reagenti quali benziltrifenilfosfonio e basi inorganiche che accelerano il processo di reticolazione e possono essere dosati in base alle esigenze della lavorazione (esempio stampaggio a iniezione) che la materia prima dovrà subire.

È importante vedere le fasi del processo:

- deidrofluorurazione sale di fosfonio e fenolato,
- reazione tra sale di fosfonio e fenolato con doppio legame,
- reazione tra un'altra molecola del sale di fosfonio e fenato con un'altra catena per formare i legami tra le due catene polimeriche.

Avvenuta la deprotonazione della struttura di partenza liberando HF, il fenato va ad attaccare i legami insaturi formati, creando un legame etero con la prima catena polimerica, attraverso una sostituzione nucleofila del gruppo OArO^- con F^- . Si aggrega poi un'altra catena polimerica in cui il diene viene attaccato dal gruppo $-\text{OArOH}$ legato già alla prima catena; l'attivazione avviene grazie al sale di fosfonio che, con il gruppo fenato, strappa via l'idrogeno del gruppo $-\text{OArOH}$ e dando origine ad un'altra sostituzione nucleofila del fluoruro della seconda catena vicino al doppio legame $\text{C}=\text{C}$. Alla fine della reazione avremo il gruppo fosfonio legato al fluoruro libero, il gruppo fenato che non ha fatto la reticolazione sarà ritornato bisfenolo e si saranno quindi instaurati due legami eteri $-\text{OArO}-$ tra due catene diverse. Viene riportato lo schema di questo meccanismo in figura 25.

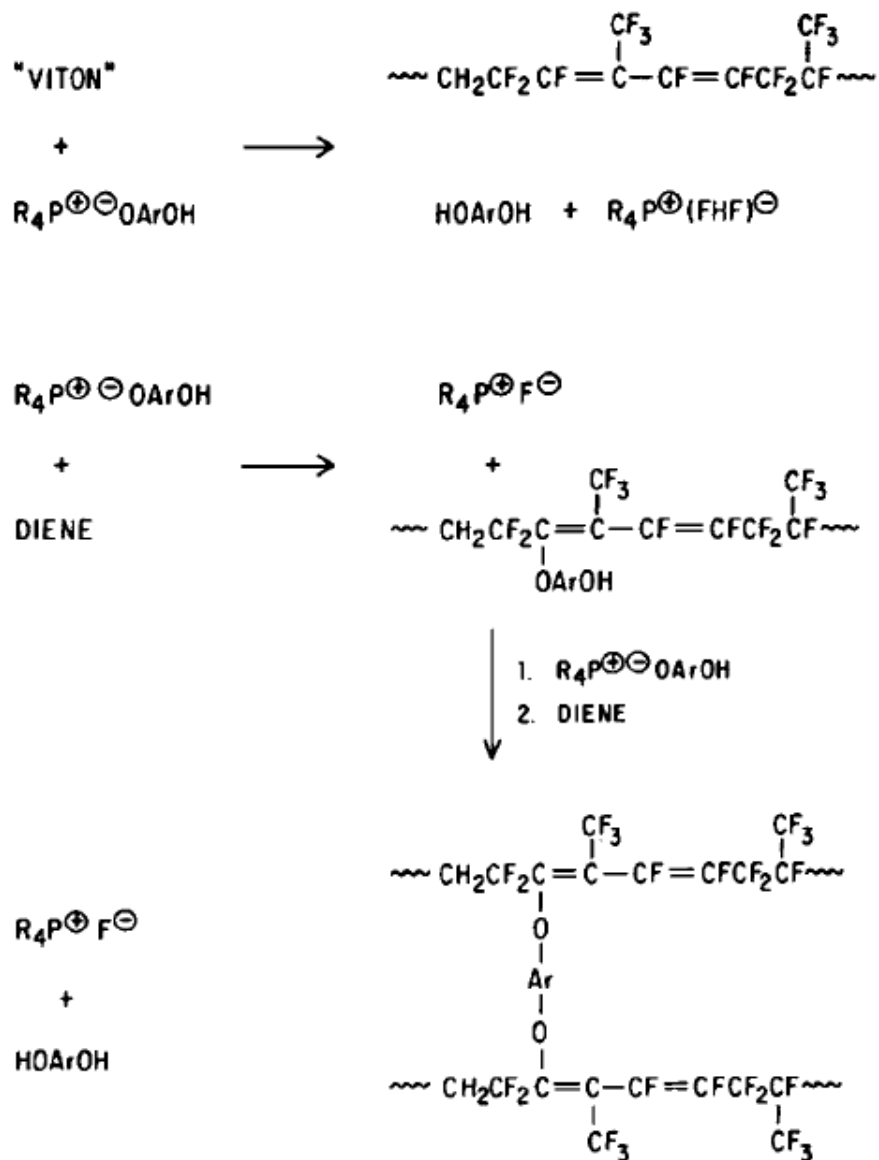


Figura 25: meccanismo di reticolazione con il bisfenolo AF.¹⁶

Si è notato che nei processi di reticolazioni in terpolimeri con alti contenuti di fluoro, la velocità di reazione è molto bassa. Ciò è dovuto al fatto che il terpolimero è meno polare e quindi non stabilizza bene le forme ioniche; inoltre la mobilità delle molecole è minore. A questo proposito sono stati scelti altri tipi di acceleranti come tetrabuttilammonio idrogeno solfato, che dà alte velocità in presenza di alte percentuali di fluoro. Il problema di questo metodo è però la bassa resistenza del prodotto finale a acqua calda, vapore e acidi, dovuta alle numerose reticolazioni delle catene.¹⁷

2.3.3. Reticolazione con PEROSSIDI

Uno dei metodi di reticolazione più noti che ha migliorato le prestazioni del precedente con bisfenolo è quello svolto con perossidi, pur presentando resistenza e stabilità alle alte temperature minori. Per ottenere il risultato è necessario inserire in fase di polimerizzazione alcuni monomeri in grado di formare il radicale. A questo proposito, negli anni '70 la Dupont rilasciò un fluoroelastomero contenente 0,5/0,9 % del monomero bromurato 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluoro butene (figura 26).

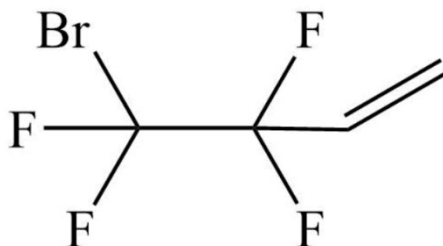


Figura 26: formula del-bromo-3,3,4,4-tetrafluoro butene.

Il processo di inserimento del monomero bromurato è molto più facile da controllare nella polimerizzazione continua in emulsione rispetto a quella in semibatch, dato il minor tempo di permanenza del prodotto nel reattore.

Dopo aver inserito il monomero bromurato, sarà necessario aggiungere anche un agente che andrà a collegare le catene: una trappola di radicali multifunzionale. Questa trappola forma reticolazioni poco resistenti al calore che ne comportano il decadere delle proprietà di compression set e di resistenza in generale. Per rimediare a questo difetto sono stati aggiunti monomeri a base di iodio oltre al bromo, per far sì che ci siano più siti.¹⁸ Per quanto riguarda invece le trappole di radicali, la più utilizzata è sicuramente la molecola TAIC, triallilisocianurato, che assicura maggior efficacia e velocità di reticolazione e allo stesso tempo anche proprietà migliori del prodotto finale. Sono note altre due molecole simili: il TMAIC, trimetilallil isocianurato, che abbassa la velocità di reticolazione e il TAC, triallil cianurato, che ha buone velocità, ma abbassa la stabilità termica del prodotto.

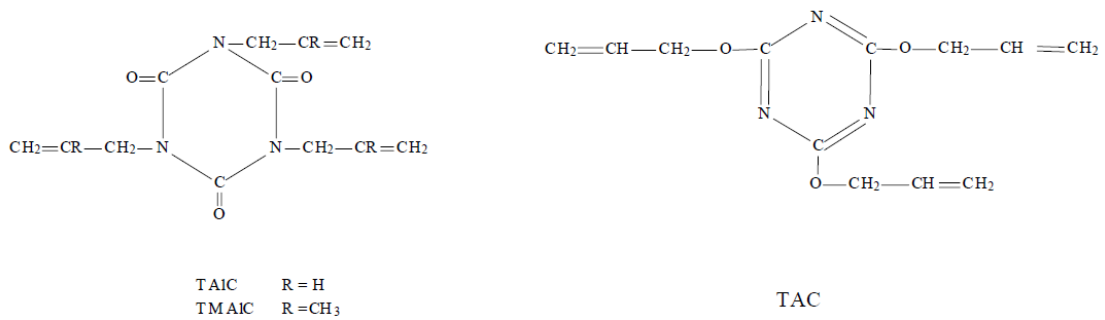


Figura 27: formule del TAIC, TMAIC e TAC.¹³

L'ultimo elemento fondamentale per la reticolazione è il perossido. I più utilizzati ed efficaci sono gli alifatici 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperossiesano (DHBP) e il 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperossies-3-ino, con la stessa struttura del DHBO, ma con un gruppo alchilico al centro. Questi sono stati in grado di dimostrare tempo di mezza vita tale da permettere una reticolazione efficace. Altri alifatici con pesi più bassi si sono dimostrati troppo volatili e quelli con elementi aromatici invece davano risultati troppo variabili.

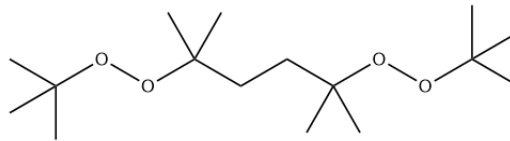


Figura 28: formula del perossido DHBP.¹³

Il processo di reticolazione si divide nelle seguenti fasi:

- decomposizione del perossido
- reazione tra radicale e TAIC
- reazione tra TAIC e catena bromurata
- reazione tra il radicale della catena e TAIC

La prima cosa che avviene è la decomposizione termica del perossido, che ha come prodotto il tert-butoxide radicale, che si decompone in acetone (in grandi quantità) e radicale metilico. Ci sono anche altri meccanismi secondari che avvengono in percentuali molto minori. Ciò che interessa quindi è il radicale metilico, perché esso va a reagire con uno dei doppi legami di una molecola di TAIC, andando a formare un radicale addotto. Da qui inizia il meccanismo di propagazione della reticolazione. Il

coagente addotto formato va a reagire con il sito bromurato della catena polimerica; in questo modo la catena si radicalizza e il bromo passa alla molecola di TAIC. A questo punto la catena radicalica incontra una nuova molecola di TAIC e reagisce con la parte vinilica. Il radicale sarà quindi sull'addotto, che reagirà nuovamente con un'altra catena di bromurata, in modo da formare una catena radicalica che andrà a reagire con l'addotto di TAIC con già presente una catena. Dopo che la reazione è avvenuta 3 volte, si avrà la completa reticolazione della gomma. Al fine di comprendere meglio il meccanismo si riporta in figura 28 il meccanismo completo.

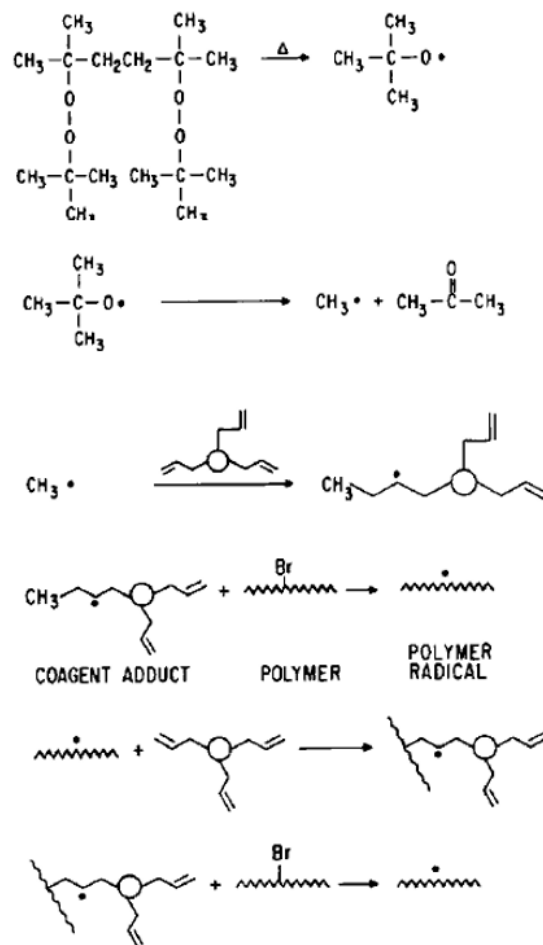


Figura 29: meccanismo di reticolazione con perossidi. ¹⁹

Per concludere, al fine di migliorare la processabilità delle mescole preparate per vulcanizzare con il perossido, sono aggiunti degli agenti come radicali amminici o fenolici (per esempio 2,6-di-t-butil-4-metilfenolo).¹⁹ Questi ritardano il processo di vulcanizzazione (t Scorch calcolato dal grafico ODR sopra descritto), che a volte può essere innescato prematuramente a causa di aumenti di temperatura durante la lavorazione, dovuti spesso a attriti.

2.4. Processo di lavorazione

Ci sono diversi processi sviluppati nel il corso della storia che hanno permesso le molteplici lavorazioni della gomma in esame. Alcuni di essi sono stati sviluppati al fine di compoundare e personalizzare le mescole di partenza (come ad esempio aggiungendo alcuni agenti reticolanti piuttosto che altri). Altre tecniche (lo stampaggio a iniezione) servono per dare specifiche forme e permettere al materiale di reticolare e quindi assumere una forma finale specifica. In generale, i fluoroelastomeri possono dare problemi in molte lavorazioni a causa della loro bassa velocità di rilassamento, inoltre molti additivi sono insolubili in tale gomma, perciò la dispersione non risulta facile.

Di seguito verranno spiegate le varie fasi di lavorazione.

2.4.1. Mixing

Ad avvenuta polimerizzazione ed isolato il prodotto, il processo deve essere completato aggiungendo additivi, rinforzi e agenti reticolanti idonei all'impiego finale e alle richieste del cliente. A tal fine sono due le principali tecniche di mescolamento sviluppate: *rubber mill mixing*, la tecnica dei mulini aperti e *l'internal mixing*, la tecnica dei miscelatori interni. La prima, anche in termini anagrafici presenta (figura 30) due rulli che ruotano in senso opposto e con velocità diverse al fine di mantenere una differenza di attrito nel punto di contatto dove vengono aggiunti i materiali per il compound. La forza non deve essere eccessiva per non danneggiare il materiale; inoltre è importante regolare correttamente la distanza tra i rulli nel range che va da 2 a 6 mm. Dopo il trattamento, le lastre prodotte sono raffreddate in acqua o aria forzata e poi conservate in magazzini. La tecnica funziona per piccole produzioni batch ma non dà troppa uniformità e inoltre può alterare il peso molecolare del prodotto che viene perfettamente controllato nella fase precedente di polimerizzazione.¹³

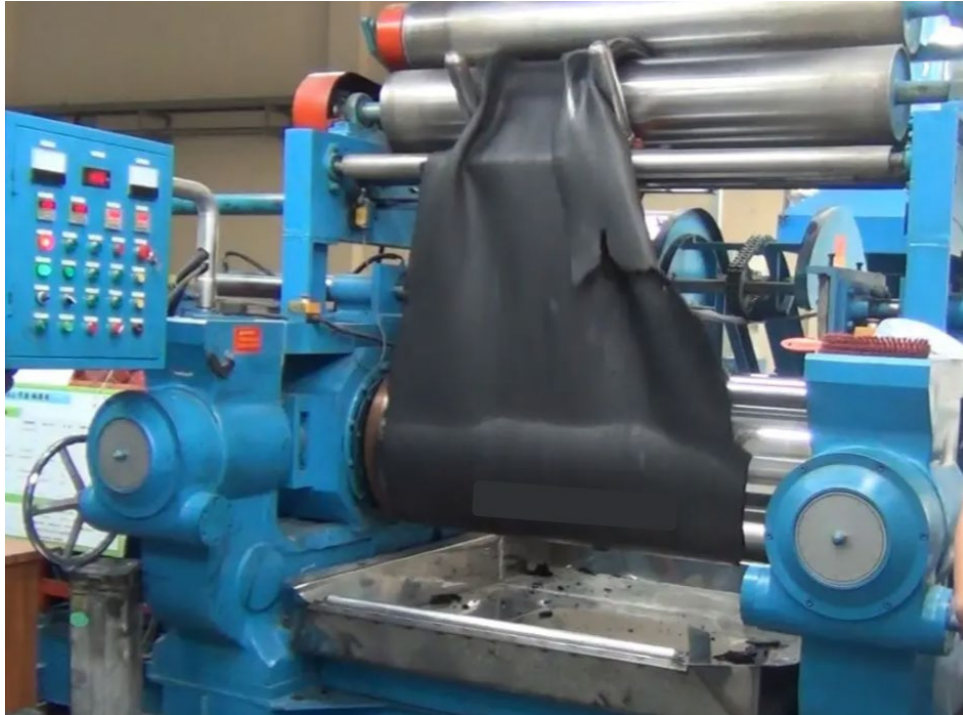


Figura 30: mulino di miscelazione per gomma (rubber mill mixing).

La tecnica sviluppata successivamente, che ha sostituito la precedente dei mulini miscelanti, è quella dei miscelatori interni. Due sono i modelli di miscelatori esistenti: il “Banbury mixer” e il “Shaw Intermix”. Questi due modelli lavorano similmente, con alcune differenze che permettono diverse miscelazioni e distribuzioni dei particolati e degli additivi. Il principio di funzionamento di questi macchinari è molto semplice: la gomma viene spinta da un pistone in una camera con due rotori che girano, miscelando il composto con precisi additivi. Il modello “Banbury mixer” (figura 31), ha al suo interno due rotori con le estremità che non si ingranano che gli consentono di girare a diverse velocità, in modo da far avvenire la miscelazione in tutta la camera.

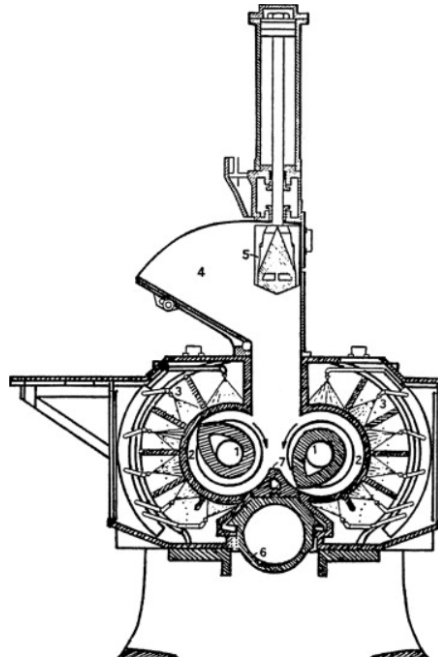


Figura 31: Banbury mixer.²⁰

Il secondo mixer “Shaw Intermix” (figura 32), al contrario del primo, ha le estremità dei rotori ingranate e consente una miglior miscelazione in mezzo ai due, al centro della camera. In questo caso le velocità di rotazione devono essere uguali, altrimenti potrebbe esserci una collisione tra i due rotori.

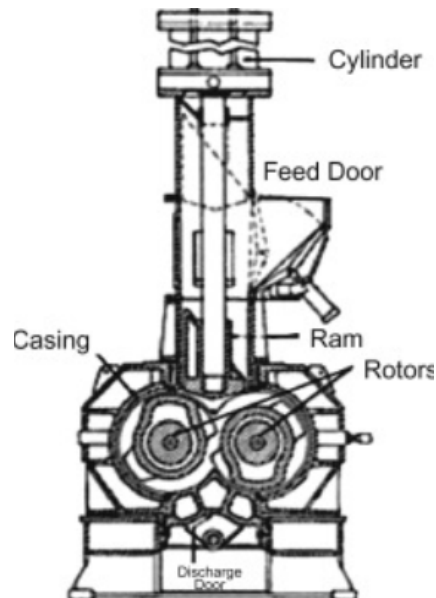


Figura 32: Shaw Intermix.²⁰

2.4.2. Estrusione e stampaggio

I processi di formatura del prodotto finale sono principalmente due: estrusione e stampaggio, che comprende molteplici tecniche utilizzate in maniera specifica, in base alla forma e funzione del prodotto che viene realizzato.

L'estrusione viene impiegata molto per trattare e isolare la gomma da eventuali residui della polimerizzazione e dare una forma comoda per lo stoccaggio, ma allo stesso tempo è utilizzata anche come processo di produzione continuo per produrre ad esempio rivestimenti di fili e tubi o preforme, che poi saranno compresse per stampaggio e poi vulcanizzate. Il processo parte con la plastificazione della gomma che avviene in una trafilatura con controllo termico delle varie zone, con all'interno una vite con rapporto lunghezza/diametro di 12:1. Il materiale viene successivamente estruso in testa, che di solito è funzionalizzata con diverse tecnologie per avere un preciso prodotto finito, ad esempio estrusione di cavi elettrici, estrusione di tubi o di lamine.

Il processo di stampaggio risulta essere molto simile nel trattamento del materiale all'inizio. Per dare la forma finale al prodotto viene invece inserito del materiale plastificato in uno stampo.

Sono tre le tipologie di stampaggio più note della gomma fluoroelastomerica: a compressione, per trasferimento, a iniezione.¹³

- **Stampaggio a compressione**

Lo stampaggio a compressione è una tra le lavorazioni più datate e allo stesso tempo semplici, mai utilizzate. Il pezzo non reticolato della miscela preformato con peso maggiore del pezzo finale (> 6-10% del peso) viene posto nello stampo e poi sottoposto ad una pressione idraulica che ne imprime la forma. Lo stampo viene scaldato a temperatura di reticolazione nel caso degli elastomeri.

Ci sono diversi vantaggi come i bassi costi di investimento e i pochi sprechi di materia prima molto costosa. La produzione è adatta a piccoli volumi e pezzi non esageratamente complessi. Ci sono però degli svantaggi come, ad esempio, la bassa riproducibilità del pezzo dovuta all'intervento umano, causa dell'abbassamento degli standard qualitativi e dell'innalzamento dei costi per la manodopera. L'intervento dell'uomo sarà infatti necessario in molte fasi della lavorazione: un operatore dovrà caricare la preforma con un preciso criterio, togliere e rifinire il pezzo che esce dallo stampo.

La viscosità della miscela deve essere media: un'elevata viscosità comporterebbe bruciature e difficoltà nel liberare aria durante la compressione, che portano a difetti superficiali.¹³ La figura 33 mostra uno schema semplificato dello stampaggio.

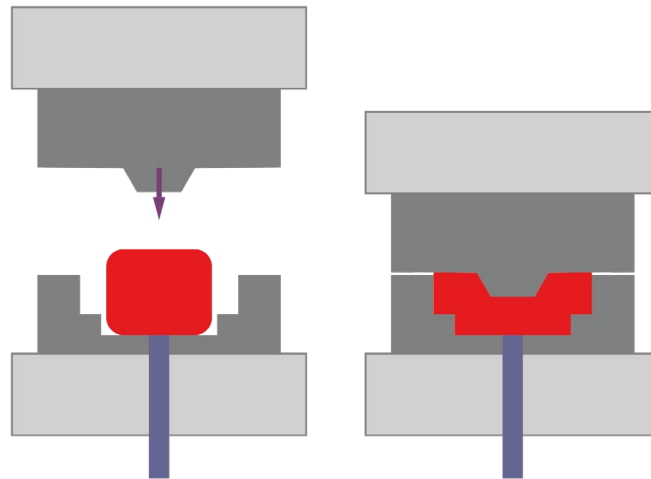


Figura 33: stampaggio a compressione.

- **Stampaggio per trasferimento**

Tale processo è oggi largamente utilizzato. Uno stampo viene riempito iniettando il materiale attraverso un cilindro, con l'ausilio di un pistone (figura 34).

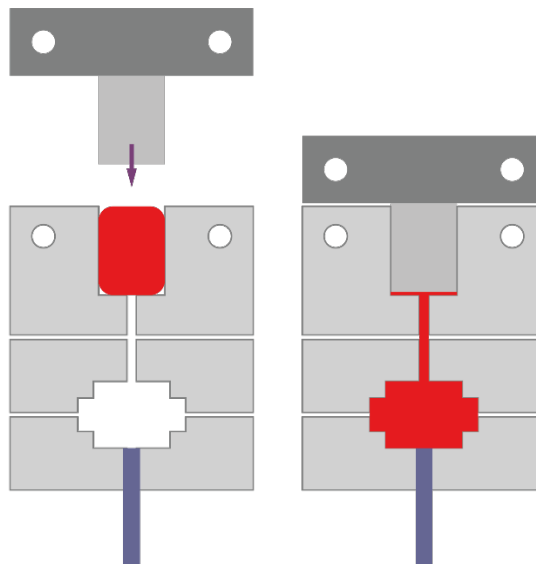


Figura 34: stampaggio a trasferimento.

Il materiale passa attraverso un foro, per finire nello stampo e prendere la forma finale. Una volta reticolato, l'elastomero viene estratto dallo stampo. A differenza dello stampaggio a compressione, viene ottenuto un prodotto migliore anche con forme

complesse. I tempi ciclo sono inferiori e c'è una migliore integrazione degli inserti metallici. Purtroppo sono più numerosi gli scarti che rimangono nella zona di iniezione e compressione dello stampo e che devono essere rimossi manualmente da un operatore. Le preforme anche in questo caso devono essere ben preparate, però necessitano di tempi di preparazione inferiori rispetto al compression molding. A differenza dello stampaggio a compressione, la miscela deve essere poco viscosa altrimenti con la pressione, si potrebbero accumulare punti di calore e quindi scottature e difficoltà di iniezione nello stampo.¹³

- **Stampaggio a iniezione**

Una delle tecniche più all'avanguardia per lo stampaggio degli elastomeri fluorurati (e non solo) è lo stampaggio a iniezione, tecnologia utilizzata nella parte sperimentale alla base della presente tesi.

Il principio è molto simile a quello del transfer molding, fatta eccezione per la preforma che viene sostituita da una vite alimentata in continuo che plastifica la gomma rendendola morbida e iniettabile. Questa vite, detta punzonante, avendo accumulato in testa una precisa quantità di materiale, lo inietta in uno stampo continuando con la stessa pressione in modo da bloccare il ritorno di materiale. Nello stampo scaldato ad una precisa temperatura, avviene la reticolazione, poi il prodotto viene estratto e così ricomincia il ciclo di plastificazione e accumulo del materiale in testa alla trafilatura dove è contenuta la vite. La figura 35 riporta l'immagine schematizzata di una pressa a iniezione generica, ma nel caso di quasi tutte le gomme l'alimentazione avviene con una striscia non vulcanizzata al posto dei granuli utilizzati nella lavorazione dei termoplastici.

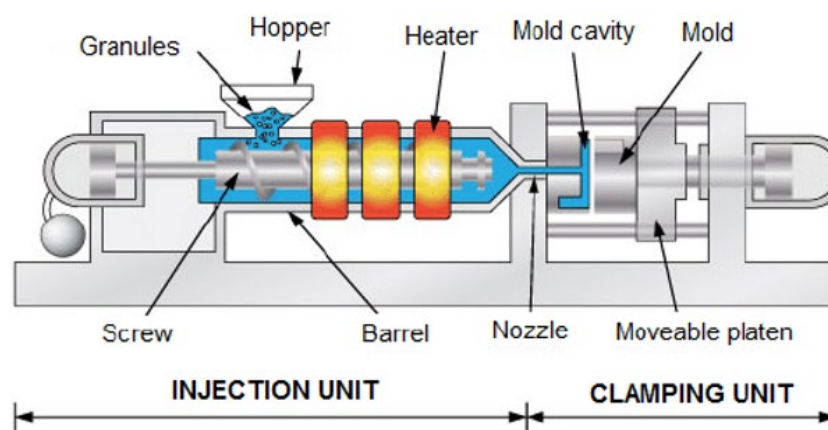


Figura 35: schema generico di una pressa per stampaggio a iniezione.

La pressa è suddivisa in due zone: una dove avviene l'iniezione e quindi dove è situata la vite e l'altra dove avviene la chiusura dello stampo con un'apposita unità. È importante precisare che le presse esistono sia con iniezione orizzontale, come riporta la figura 35, sia con iniezione verticale. Esistono 3 tecnologie di iniezione della gomma, di cui 2 sono quelle più utilizzate:

- unità di iniezione con pistone a fase singola
- unità di iniezione con vite reciprocata
- unità di iniezione con vite e pistone

Nel primo caso, il materiale viene rammollito con il calore in una camera, per poi essere iniettato in uno stampo da un pistone (poco efficace e bassa qualità di stampaggio). Il secondo esempio, ad oggi, risulta il sistema più utilizzato e consiste di una vite che gira e plastifica il materiale, dopodiché essa stessa svolge l'iniezione nello stampo. Infine una tecnologia costosa ma comunque utilizzata è l'uso di una vite che plastifica il materiale e lo accumula in una camera, poi verrà spinto nello stampo grazie alla pressione di un pistone esterno. Il cambio tra vite e pistone viene gestito da una valvola intermedia che apre il flusso in base alla fase di stampaggio.

La pressione applicata dalla parte mobile dello stampo deve essere la più alta consentita, in quanto evita sbavature eccessive, quindi fuoriuscita di materiale dalla forma dello stampo e sprechi che dovranno essere poi eliminati con i processi di finitura. La temperatura in trafila si aggira intorno ai 80/90 °C, non deve essere eccessiva altrimenti si rischiano scottature, però allo stesso tempo non deve essere troppo bassa, ma deve consentire un rammollimento del materiale tale da renderlo più iniettabile. Lo stampo invece raggiunge temperatura intorno a 180 °C, tale da consentire una reticolazione veloce e quindi tempi ciclo buoni. Rispetto agli altri due metodi di stampaggio, questo dà la miglior qualità di prodotti e con maggiore velocità di esecuzione e ciò lo rende idoneo a produzioni di grandi volumi, inoltre può essere utilizzato per forme complesse senza avere eccessivi scarti. L'unico aspetto negativo sono gli alti costi di investimento per le attrezzature e per la manutenzione. Capita di dover pulire alcune bave, ovvero accumuli di materiale che si hanno sul perimetro del pezzo, nella congiunzione tra le due matrici dello stampo, poiché il materiale va a occupare il posto dell'aria quindi va a riempire gli sfoghi d'aria, e materozze, materiale di riempimento tra il canale con cui il materiale viene trasportato dalla testa della vite all'interno dello stampo, che rimangono attaccate sullo stampo. Al fine di ovviare a questo problema, ci sono dei rulli

automatici che, dopo l'apertura dello stampo, portano via pezzi finiti ed eventuali residui, il tutto per rendere il processo più veloce e automatizzato possibile.¹³

2.4.3. Calandratura

La calandratura viene usata per produrre film, fogli e laminazioni di materiale fluoroelastomerico con spessori molto bassi. Questa lavorazione avviene facendo passare il materiale attraverso tre o quattro rulli che ruotano alla stessa velocità. Lo spessore viene regolato dalla distanza tra i rulli, che deve essere impostata in ordine decrescente in modo da far arrivare il materiale gradualmente allo spessore voluto senza stressarlo troppo. È di fondamentale importanza la viscosità della mescola e anche il controllo della temperatura dei rulli che varia dai 50 ai 70 °C in base al tipo di agente reticolante usato. Dopo che il materiale è stato avvolto in una bobina, esso viene lasciato riposare per far sì che gli stress interni vengano annullati, poi viene fatto il curing in un'autoclave a 170/180 °C. Può capitare che prima del trattamento a alte temperature, il materiale debba essere ritrattato in calandra per una misura più precisa. Al termine viene applicato uno strato di TEFLON o PTFE (poli tetrafluoroetilene) che rende la parte superficiale impermeabile, liscia e resistente.¹³

2.4.4. Lattici

Il lattice è una tipologia di applicazione che viene spesso usata per apporre su un qualsiasi materiale uno strato superficiale di rivestimento che lo renda resistente in ambienti non sostenibili dal materiale di partenza. Viene ad esempio utilizzato per produrre guanti con uno strato protettivo o comunque tutti gli altri tipi di rivestimento che necessitano di migliori caratteristiche di resistenza chimica a elevate temperature. Di solito si utilizzano terpolimeri di VDF HFP e TFE con percentuali di fluoruro al 68%. In pratica viene eseguita una polimerizzazione in dispersione, si aumentano le dimensioni degli agglomerati solidi e infine si filtrano. Poi vanno aggiunti saponi e tensioattivi che bloccano la crescita degli agglomerati e anche regolatori del pH. Il prodotto viene quindi conservato con aggiunta di biocidi. Il lattice viene anche compoundato con elementi per la reticolazione, come le diammine; il curing avviene a basse temperature al fine di non rovinare il substrato su cui viene depositato il lattice.¹³

2.5. Processo di finitura

Ogni tipologia di oggetto ha le proprie tecniche di finitura, con cui tutti i residui e gli scarti sono rimossi da prodotto, quindi in base al processo di lavorazione utilizzato si avranno molteplici tecniche per pulirlo. Il processo di finitura utilizzato nel progetto affrontato in azienda riguarda le guarnizioni prodotte dallo stampaggio a iniezione, che devono essere innanzitutto pulite dalle bave e dalle materozze.

Si possono utilizzare due tecniche: la prima è la burattatura, ovvero i pezzi sono gettati in un rotoburatto che contiene al suo interno i pezzi stampati, sassi levigati di diverse dimensioni in base all'abrasione che si vuole ottenere e acqua. Il processo dura all'incirca 10 ore in continuo ed è una lavorazione molto sporca che necessita di locali a parte, inoltre presenta molta difficoltà nello smaltimento degli scarti.

La seconda invece è molto più innovativa poiché vengono utilizzati dei rotoburatti che lavorano con azoto liquido e sfere di policarbonato. In questo modo il freddo che si crea nella camera irrigidisce e quindi facilita il processo di distaccamento della parte in eccesso e questo grazie anche all'attrito del policarbonato. Alla fine di questo processo si ha un prodotto liscio e ben levigato.

2.6. Processo di Post-Curing

Dopo che il prodotto è stato lavorato e rifinito perfettamente, necessita di un periodo di cottura abbastanza lungo, che serve per imprimere le varie proprietà meccaniche e reologiche del prodotto finito. Questa operazione viene svolta utilizzando appositi forni con volumi molto ampi, caricandolo all'interno con appositi carrelli che sorreggono i pezzi finiti da perfezionare. Il forno è dotato di cappe di aspirazione interne, che servono per rimuovere i fumi oleosi tossici contenenti particelle fluorurate. Questi fumi sono poi inviati ad un abbattitore a coalescenza, che utilizza degli accumulatori di goccioline, in modo da renderle sempre più grandi fino a farle precipitare in un filtro. Dopo questo trattamento il prodotto è pronto per l'utilizzo.

3. Scopo della tesi

Il periodo di tirocinio alla base del presente lavoro è stato svolto presso Tech-pol S.r.l. di Morro d'Alba (AN), azienda specializzata nel “metal replacement technology”, ovvero sostituzione dei componenti in metallo presenti nei motori delle auto con materie termoplastiche composite e non, lavorate con la tecnica dello stampaggio a iniezione. L'azienda ha deciso di espandere il mercato con questo progetto di tesi, iniziando lo stampaggio a iniezione di elastomeri termoindurenti.

Lo scopo della tesi consiste fondamentalmente in tre principali argomentazioni:

- studio e caratterizzazione di due mescole vergini non lavorate, una omologata per il progetto (la mescola A) ed una di riserva (mescola B);
- analisi approfondita del processo di stampaggio a iniezione e dei parametri che possono influenzare maggiormente la qualità e la buona riuscita della lavorazione;
- caratterizzazione del prodotto finale ottenuto con la mescola A e relative proprietà meccaniche.

Per la prima parte, sono state svolte analisi termiche, meccaniche e fisiche sulle mescole prima della lavorazione e per la mescola A, in particolare, anche dopo lo stampaggio del prodotto finito. Inoltre, il prodotto ottenuto è stato testato attraverso una prova di invecchiamento in apposito liquido e si sono ripetute le analisi per valutarne l'effetto.

Per quanto riguarda la fase di produzione, sono state analizzate tutte le apparecchiature e i macchinari che servono per la preparazione, per la produzione e per la finitura. In particolare, sono stati sottolineati alcuni parametri del processo di stampaggio, che risulta essere la parte fondamentale e più complicata dell'intera realizzazione, in quanto anche minimi dettagli possono cambiare la qualità del prodotto finale e la riuscita di una buona produzione.

Al fine di sottolineare il concetto di economia circolare, è stata anche sviluppata una breve ricerca riguardo al possibile riutilizzo degli scarti del processo per ridurre l'impatto ambientale generale.

4. Studio di mescole fluorurate

In questo capitolo sono riportati i risultati dei vari test effettuati su due mescole di partenza, che sono nominate A e B per riservatezza. La miscela A omologata per il progetto è stata utilizzata per tutto il processo produttivo, mentre la miscela B è stata solo caratterizzata tal quale, in quanto, essendo una possibile sostituta, deve ancora essere testata in produzione. Oltre ai dati sulle mescole, vengono riportati anche i dati riguardanti i prodotti ottenuti dallo stampaggio della guarnizione, nei quali la miscela è reticolata.

4.1. Caratterizzazione dei materiali vergini

La prima serie di dati che viene presentata riguarda la caratterizzazione termica e fisica della miscela presa in esame. Sarà di fondamentale importanza l'interpretazione del grafico reometrico per il capitolo successivo in cui si esaminerà l'aspetto produttivo.

4.1.1. Analisi DSC

Il comportamento termico delle mescole A e B vergini, quindi non reticolate, è stato studiato attraverso calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA). Per quanto riguarda la DSC, i termogrammi sono stati ottenuti impostando una rampa di temperatura da $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una velocità di riscaldamento di $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

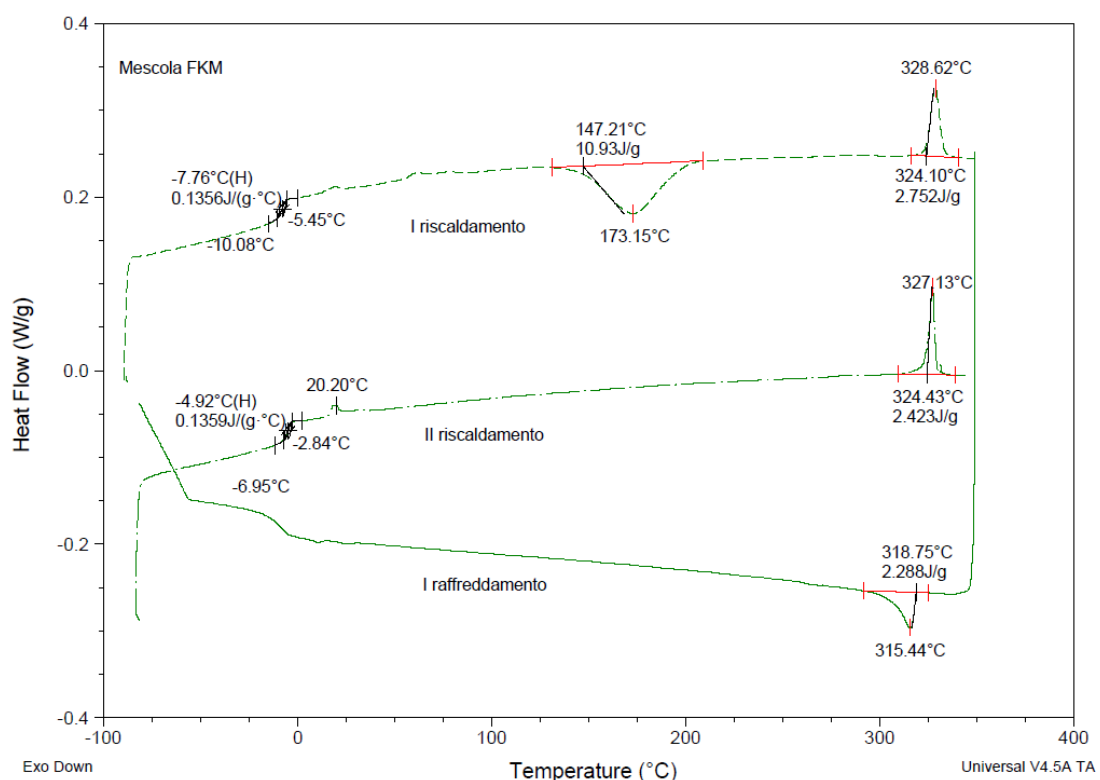


Figura 36: termogramma DSC della miscela A vergine.

All'inizio è stata svolta una stabilizzazione isoterma a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 5 minuti, poi si sono succeduti 3 cicli termici, due di riscaldamento ed uno di raffreddamento.

In figura 36 è riportato il termogramma della miscela A non reticolata: si nota una transizione vetrosa (T_g) di $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ nel primo ciclo di riscaldamento e di $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ nel secondo ciclo. Questa lieve differenza tra T_g può essere giustificata perché nella prima curva viene cancellata la storia termica del materiale e quindi, con il rilassamento delle tensioni interne, la T_g si sposta a temperature leggermente più alte. Una temperatura di transizione simile può essere attribuita a gomme composte da TFE/VDF/HFP. Nel caso in cui non fosse presente il TFE, la T_g sarebbe più bassa, poiché il contenuto di fluoro sarebbe minore e allo stesso modo si presenterebbero in maniera più limitata i sostituenti polari e la forza intramolecolare. Si può notare un debole picco endotermico di fusione a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, tipico di queste gomme che di solito esibiscono questa caratteristica ad una temperatura compresa tra 0 e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. A $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ è visibile un picco esotermico con entalpia di 11 J/g , dovuto al processo di reticolazione che libera energia nella formazione di legami tra catene. Questo primo dato è un indice della temperatura da utilizzare per avere il massimo della velocità di reticolazione in fase di processo. Non è più presente tale segnale nel secondo ciclo di riscaldamento, poiché la gomma è stata reticolata completamente nel ciclo precedente. Si ha un ultimo picco endotermico di fusione a $329\text{ }^{\circ}\text{C}$, che si ripete anche nel secondo ciclo di riscaldamento e ciò esclude la degradazione del materiale. È stato quindi ipotizzato che è possibile che in fase di polimerizzazione siano stati aggiunti dal compoundatore microdomini di PTFE, con un punto di fusione tipico a $329/330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quest'aggiunta costituisce un legame prettamente fisico, e non viene intaccata da processi di reticolazione della miscela, perciò il picco rimane anche in DSC nella miscela stampata. Il PTFE viene aggiunto perché funge da distaccante nello stampo e soprattutto autolubrificante, poiché in fase di stress del materiale migra sulla parte superficiale e fluidizza la miscela, facendola scivolare. Inoltre il PTFE aggiunto come fluidizzante appartiene alla stessa famiglia di gomma fluorurata, perciò mantiene alte le prestazioni del materiale e non degrada con gli invecchiamenti o con il tempo.

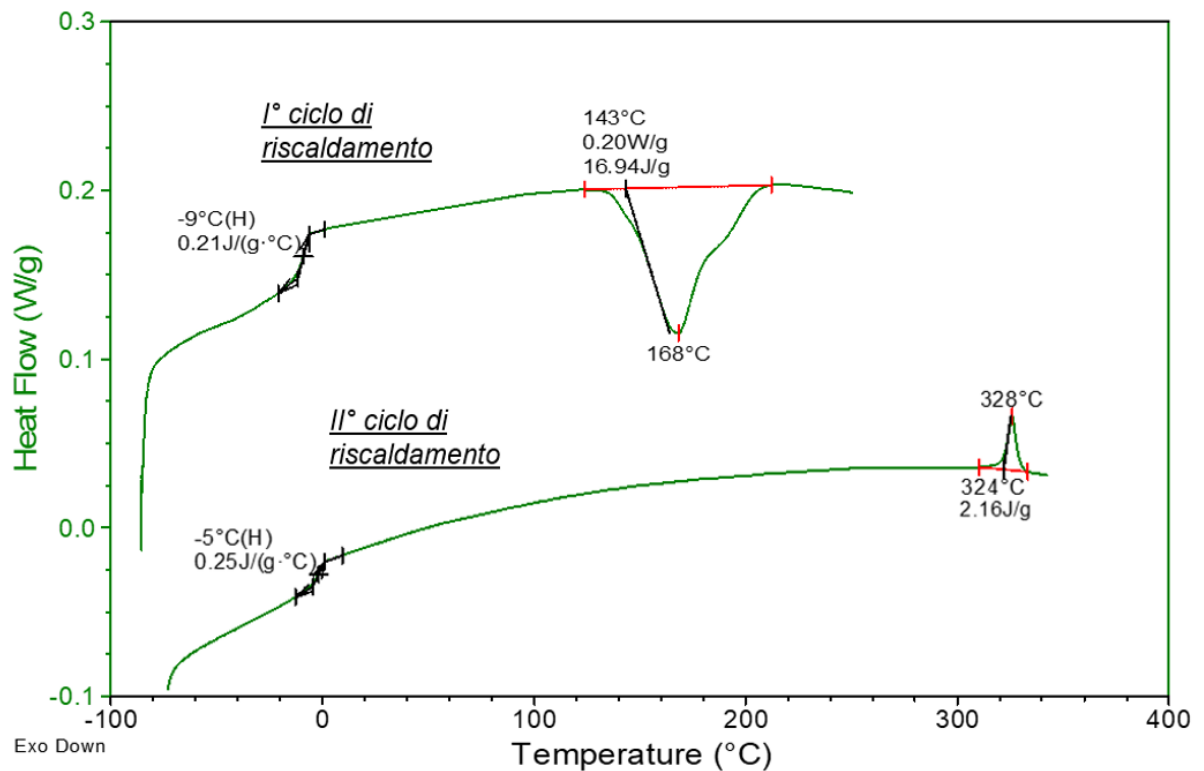


Figura 37: termogramma DSC della miscela B.

Il termogramma in figura 37 della miscela B non mostra molte differenze rispetto alla miscela A. Infatti si può notare solamente una leggerissima differenza di temperatura di reticolazione a 168°C , mentre quella della miscela A si presenta a 173°C . Un'altra differenza che può essere interessante è l'entalpia di reticolazione che varia di $6\text{J}/\text{g}$ ($11\text{J}/\text{g}$ di A contro $17\text{J}/\text{g}$ di B), fatto che potrebbe implicare maggiore reticolazione e quindi maggior resistenza elastica e maggior rigidità.

Le T_g dei materiali sono pressappoco le stesse con lievissime variazioni tra A e B e anche in questo caso è presente un picco di fusione a 328°C associato al PTFE.

I risultati ottenuti sono quelli attesi, in quanto le due mescole dovrebbero avere le stesse caratteristiche finali per andare a produrre lo stesso oggetto, quindi è corretto che siano molto simili tra loro in quasi tutte le proprietà.

4.1.2. Analisi IR-ATR

L'analisi infrarossa è stata condotta sulle mescole A e B vergini tramite uno spettrofotometro Nicolet is5 a riflettanza totale attenuata, per riconoscerne la composizione.

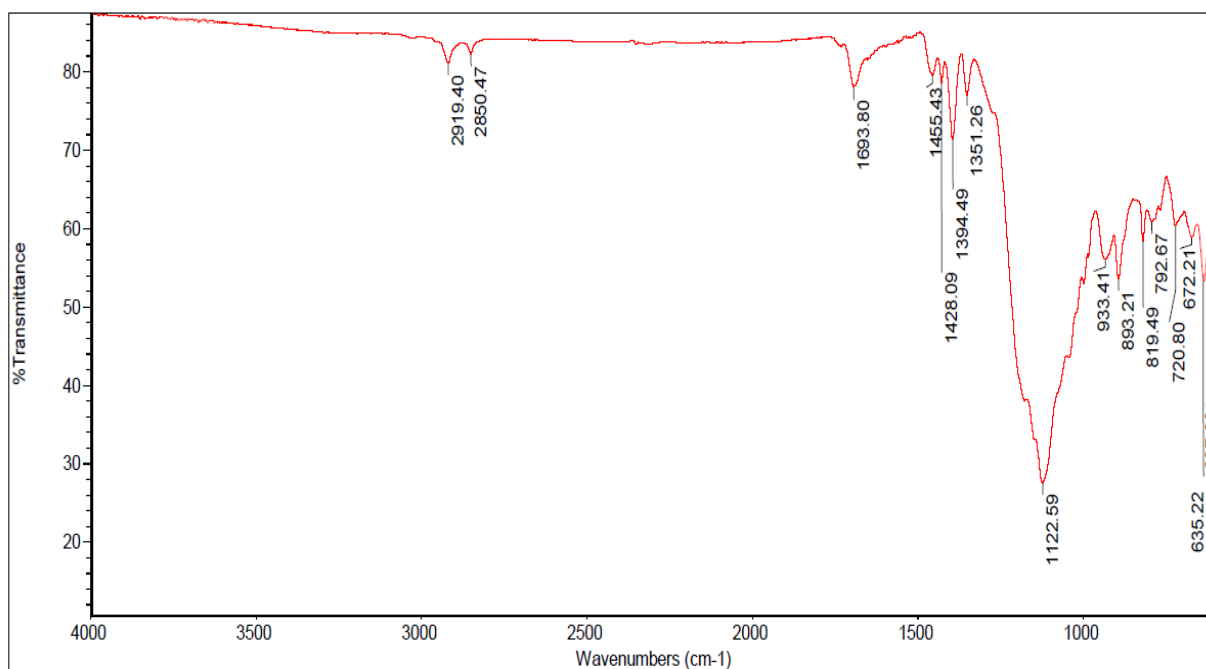


Figura 38: spettro IR-ATR della miscela A.

Nel spettro riportato della miscela A (figura 38) sono presenti alcuni segnali rilevanti:

- 2919,40 cm^{-1} e 2850,47 cm^{-1} , attribuibili allo stretching simmetrico e antisimmetrico del legame C-H
- 1693,80 cm^{-1} , derivante dallo stretching del legame C=O
- 1122,59 cm^{-1} , dovuto allo stretching del legame C-F

Quest'ultimo segnale conferma la presenza dell'unità ripetitiva dovuta al monomero VDF, che viene sempre inserito ed è fondamento di quasi tutte le gomme fluorurate di base, oltre ad HFP. Un'ulteriore conferma che si tratta del VDF arriva da John A. Hiltz, che ha caratterizzato le diverse tipologie di FKM, con contenuti variabili di VDF attraverso la spettroscopia infrarossa ed ha ottenuto lo stesso risultato.²¹ L'intensità del segnale è molto bassa: ciò significa che non ne sarà contenuta una grande quantità e questa informazione, a sua volta, testimonia la presenza di un terzo monomero. Esso è necessario vista l'impossibilità di produrre una gomma da solo VDF e HFP, che risulterebbe essere un polimero con caratteristiche plastomeriche. Il debole segnale attribuito allo stretching del C=O può appartenere all'agente reticolante (TAIC o TMAIC), presente in quantità minime.

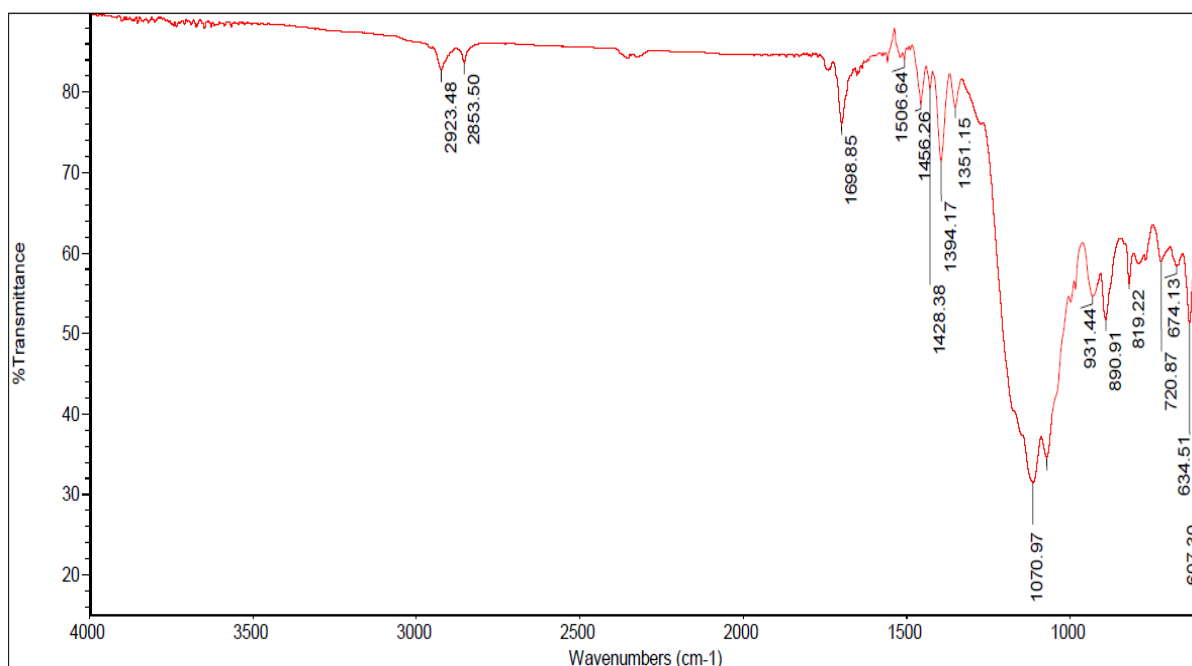


Figura 39: spettro IR-ATR della miscela B.

Lo spettro della miscela B (figura 39) è del tutto simile, a parte il segnale del legame C-F, leggermente spostato verso numeri d'onda inferiori. Questa variazione è dovuta probabilmente al fatto che ogni fornitore ha compoundato con una sua precisa formula e ci si deve aspettare una diversità di additivi e delle loro percentuali.

4.1.3. Analisi TGA e ceneri

Di seguito viene riportata l'analisi termogravimetrica insieme ai risultati dell'analisi delle ceneri con cui è stato determinato il residuo di carica inorganica.

Nel termogramma di figura 40 è riportata in nero la curva della perdita in peso percentuale della gomma A vergine ottenuta con velocità di riscaldamento di 10 °C/min fino a 700 °C.

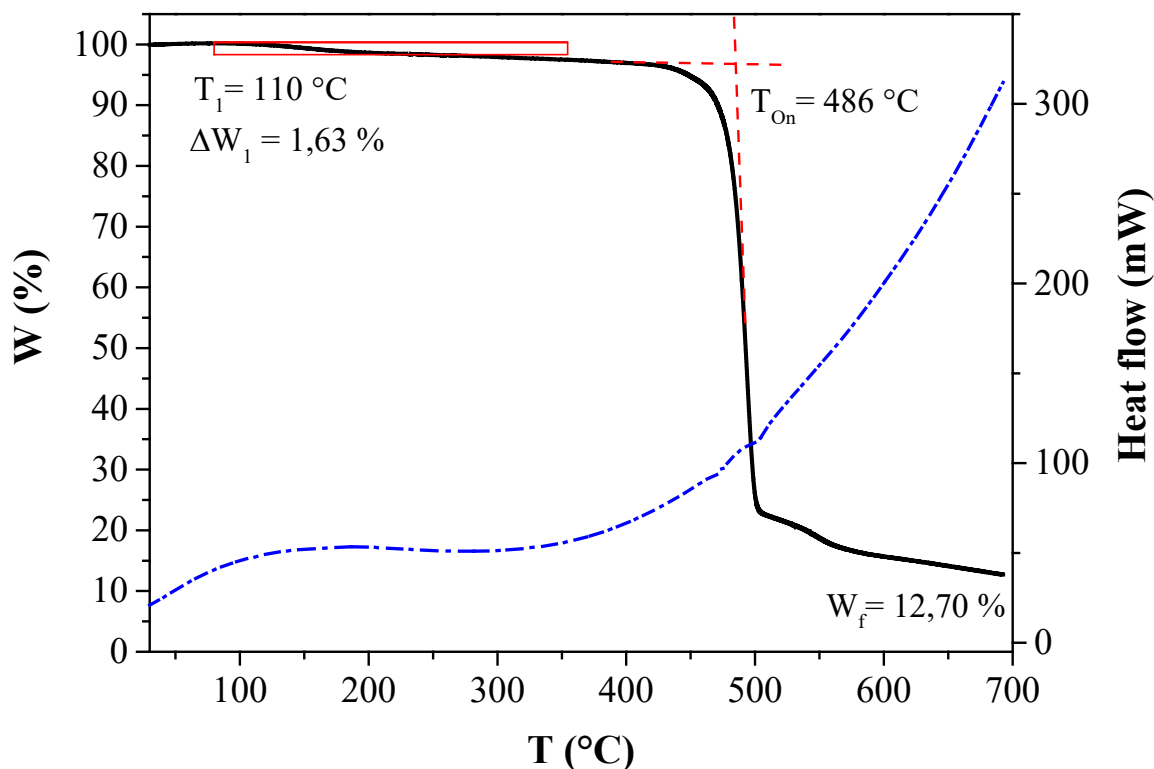


Figura 40: termogramma TGA della miscela A vergine.

Alla temperatura di 110 °C avviene una perdita in peso dell'1,63%, dovuta principalmente all'acqua assorbita dalla miscela. Dopodiché c'è una breve stabilizzazione in peso fino a circa 400 °C, dove inizia la vera e propria degradazione del polimero ($T_{\text{onset}} = 486$ °C). Si può notare quindi una rapida perdita in peso, che subisce un rallentamento dopo una perdita di circa l'80% in peso ad una temperatura di 505 °C. Dopo questa breve stabilizzazione, l'ultima parte del campione viene ancora degradata fino al raggiungimento di un residuo di 13%. Avendo raggiunto la temperatura finale di 700 °C, il materiale rimasto è composto da residuo sia inorganico che organico, in quanto il carbon black utilizzato come rinforzo, nucleante e anche come colorante nero non degrada a questa temperatura.

Oltre alla curva relativa al peso, durante la misurazione è stato analizzato anche l'andamento del flusso di calore relativo alla degradazione termica (curva blu tratteggiata): appena inizia la degradazione, si ha un'impennata della curva verso valori maggiori di potenza, a simboleggiare la grande endotermicità del processo.

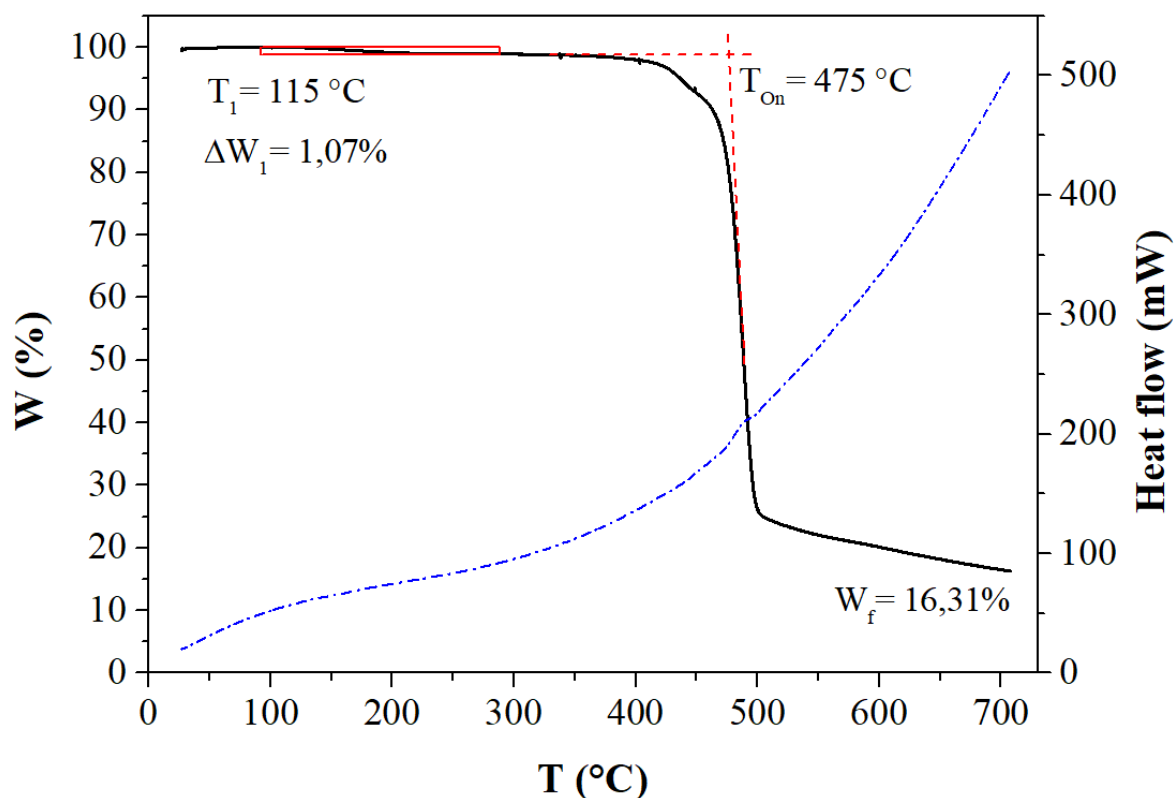


Figura 41: termogramma TGA della miscela B vergine.

Il termogramma riportato in figura 41 è stato ottenuto per la miscela B vergine ponendo le stesse condizioni dell'analisi della miscela A. I termogrammi di A e B sono simili: si può notare solo una lieve differenza in percentuale di acqua ed una piccola differenza nella temperatura di degradazione (10 $^{\circ}\text{C}$). Gli unici dati rilevanti sono la percentuale finale del peso, che ammonta a 16% rispetto al 13% della miscela A, e il calore fornito per la degradazione che risulta essere maggiore nel caso della miscela B.

Tabella 5: tabella con i risultati dei residui inorganici delle mescole.

ANALISI DELLE CENERI		
N misurazioni	MESCOLA A %	MESCOLA B %
1	7,4	10,0
2	7,3	10,1
3	7,3	9,9
MEDIA	7,3	10,0
DEV STD	0,1	0,1

In tabella 5 sono riportati i risultati delle analisi delle ceneri, che danno le percentuali dei residui inorganici delle mescole A e B.

Dopo aver pesato una parte della mescola, essa è stata degradata in muffola a 950 °C per 30 minuti e il residuo è stato pesato e rapportato al peso iniziale. Sono state svolte tre prove per ogni materiale ed è stata calcolata anche la deviazione standard per vedere quando discostavano le misurazioni tra di loro. Dai dati considerati nella tabella si può notare che la mescola A contiene un residuo inorganico minore rispetto alla B di circa un 2/3 %. Inoltre, è possibile calcolare per differenza anche la percentuale di carbon black di entrambe le mescole, partendo dal dato ottenuto dalla TGA a 700 °C e andando a sottrarre la carica inorganica trovata in questa analisi. Nel caso della mescola A abbiamo una differenza del 6%, attribuibile appunto ai residui carboniosi derivanti da combustione incompleta. Per quanto riguarda la mescola B, invece, la percentuale di inorganico è maggiore e nel termogramma 41 risulta un peso finale di 16% che implica una percentuale di residuo carbonioso di 6%, uguale a quello nella mescola A.

4.1.4. Risultati reometro ODR

Il reometro ODR (Oscillating disk rheometer) viene ampiamente utilizzato in campo elastomerico, soprattutto per valutare il grado di reticolazione delle varie tipologie di gomme (figura 42).

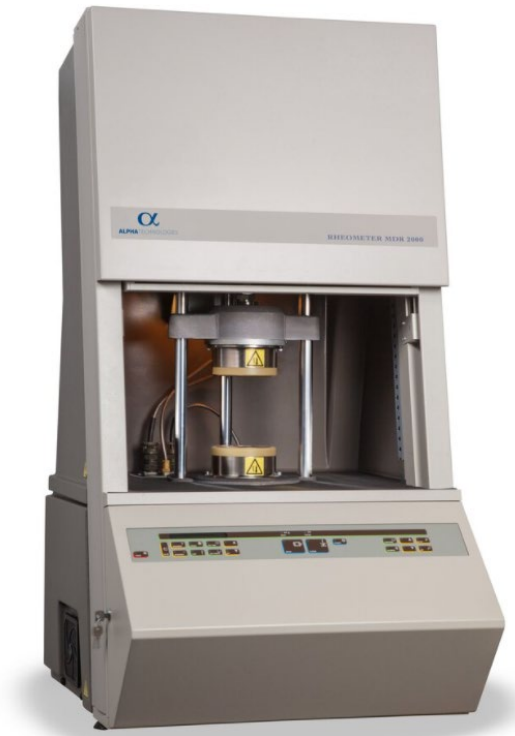


Figura 42: immagine di un reometro ODR.

Esso misura un cambiamento del momento torcente applicato sulla gomma in funzione del tempo, ad una precisa temperatura, in questo caso 180 °C.

Nelle figure 43 e 44 si riportano le curve reometriche che sono state ricavate per le mescole A e B.

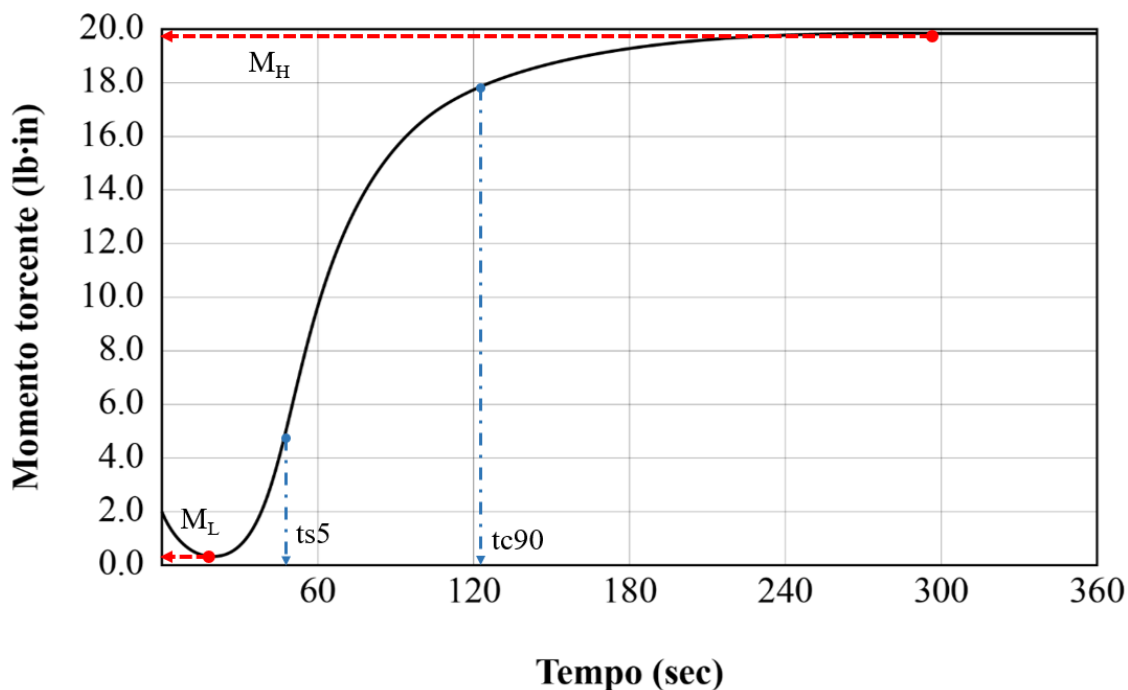


Figura 43: curva reometrica della mescola A.

Esse permettono di ricavare alcuni dati fondamentali al fine di valutare i tempi ciclo e i parametri di lavorazione della mescola, tra cui tc_{90} e t scorch. I dati ricavati (paragrafo 2.3) sono riportati in tabella 6. Dopo un primo momento di rammollimento derivante dal riscaldamento e condizionamento della gomma, registrato con un calo del momento torcente fino ad un minimo M_L , inizia il processo di reticolazione e il valore del momento torcente comincia a crescere, rendendo così possibile valutare il t scorch ovvero ts_5 , tempo in cui il momento torcente acquisisce 5 unità. La reticolazione va avanti fino al tc_{90} , che è di fatto il parametro con cui si definisce la permanenza nello stampo, poiché con una reticolazione del 90% le proprietà sono quasi tutte ben consolidate.

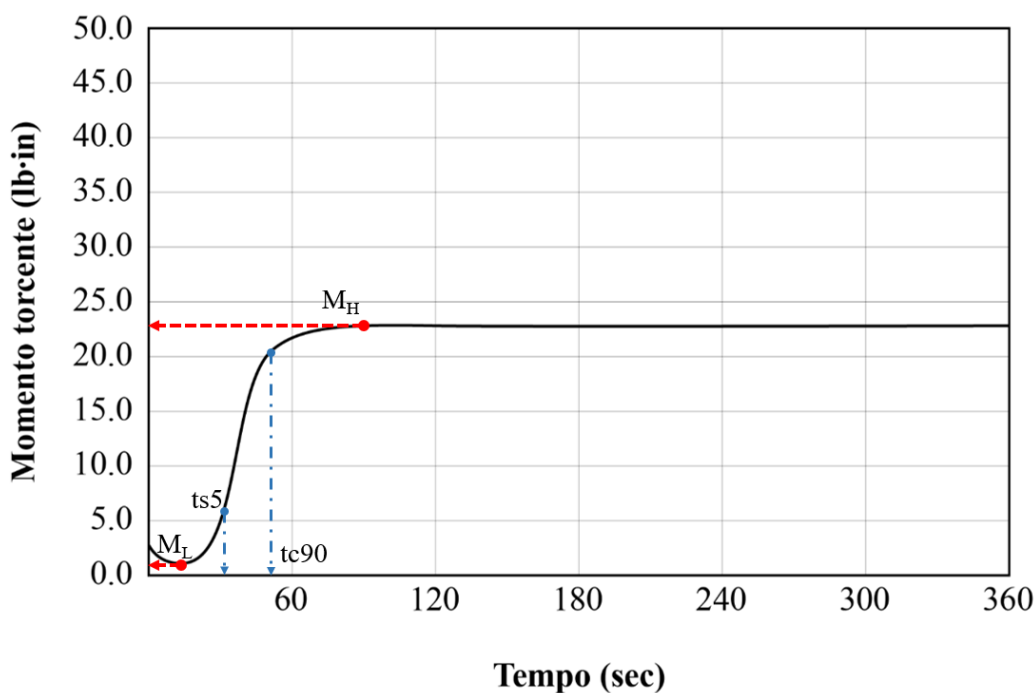


Figura 44: curva reometrica della mescola B.

Tabella 6: parametri fondamentali ricavati dai grafici reometrici delle mescole.

	T (°C)	MH (lb in)	ML (lb in)	ts5 (sec)	tc90 (sec)
Mescola A	178	19,9	0,32	52	123
Mescola B	180	22,8	1,2	31	54

Dai dati raccolti si possono ricavare differenze importanti dal punto di vista del processo. Innanzitutto la mescola A ha bisogno del doppio del tempo per reticolare al 90%, ma ha un ts5 maggiore rispetto alla mescola B a 180 °C, ciò significa che in trafila, anche se ci saranno temperature molto minori di 180°C, la mescola A avrà un tempo maggiore prima di iniziare a vulcanizzare prematuramente. Di solito per fare misure del tempo di scorch si utilizza un viscosimetro Mooney, con valori di temperatura più bassi, ovvero quelli utilizzati nella trafila. Quindi si ha uno svantaggio dal punto di vista della velocità di produzione, ma comunque la gomma consente una maggiore tempo di trafilatura e meno rischi che si deteriori in fase di plastificazione e quindi meno difficoltà di stampaggio e blocchi di produzione. Inoltre un'altra azienda ha fornito la mescola A con valori per i quali risulta essere molto meno viscosa e quindi più fluida

rispetto alla B, dato importante per il processo del quale si dovrà tenere conto nella fase di plastificazione e di iniezione.

4.2. Caratterizzazione del prodotto finito (mescola reticolata)

Dopo la caratterizzazione della mescola A, sono stati eseguiti dei test di confronto sul prodotto finito cioè la guarnizione stampata, alcuni anche su richiesta di clienti, al fine di capire le prestazioni del materiale.

Sono state svolte prove meccaniche di trazione, termiche (DSC e TGA) e fisiche. Inoltre le prestazioni finali sono state evidenziate attraverso un invecchiamento del prodotto a 150 °C per 300 ore in un liquido apposito utilizzato nell'impianto di raffreddamento delle auto, conforme alle specifiche suggerite dal cliente. I risultati ottenuti con prodotti pre e post-invecchiati sono stati confrontati e riportati nei paragrafi successivi.

4.2.1. Prova di trazione

Analisi sui provini stampati

Le curve della figura 45 sono state ottenute dalla prova di trazione svolta su 20 campioni. Poiché il pezzo in analisi è una guarnizione, i provini sono stati ricavati come strisce con tratto utile di circa 40 mm. Per la prova di trazione a rottura, la velocità preimpostata è di 50 mm/min e per svolgere questa prova è stata montata una cella di carico di 1 kN. Sono stati svolti due cicli di carico-scarico con velocità di 10 e 50 mm/min, ma al fine di avere un'analisi più precisa e un segnale poco rumoroso, si è preferito cambiare la cella con una da 100 N, in quanto l'intervallo di interesse era 0-70 N.

Nel grafico della figura 45 si riporta lo sforzo σ (in MPa) in funzione della deformazione ϵ . Il valore del carico in Newton è stato precedentemente normalizzato con il valore della sezione resistente che risulta essere 24 mm², mentre la deformazione è stata ricavata rapportando la corsa (spostamento della traversa in mm) al tratto utile del provino, misurato prima di ogni prova. Il valore medio del tratto utile è circa 40 ± 1 mm. Dalle curve sforzo-deformazione è stato possibile valutare le proprietà meccaniche in trazione del materiale, ovvero modulo elastico, sforzo a rottura, deformazione a rottura e tenacità. Quest'ultima è stata calcolata integrando l'area sottesa dalla curva σ -

ε , usando il metodo dei trapezi. In tabella 7 sono riportati tutti i valori delle proprietà sopra elencate.

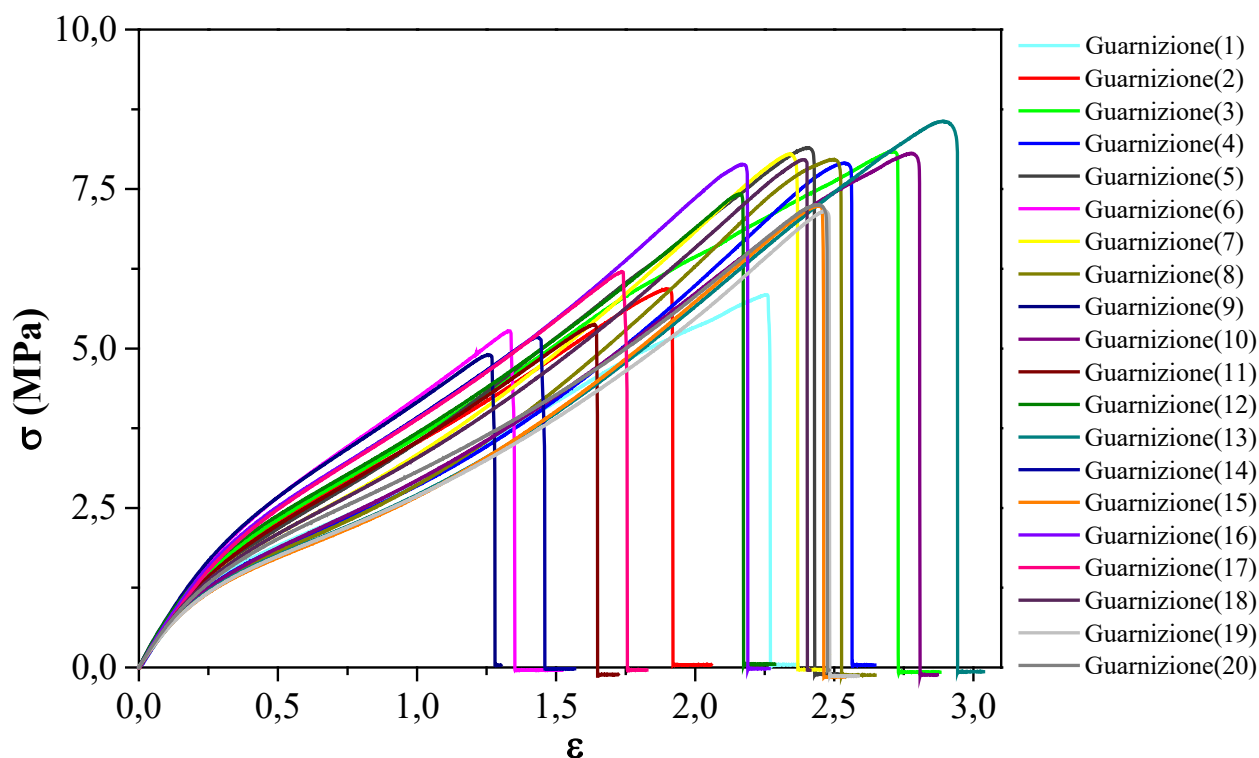


Figura 45: curve sforzo –deformazione del prodotto della miscela A finito.

Il modulo di Young, indicativo della rigidità del materiale, è stato ricavato calcolando la pendenza della curva nell'intervallo 0-0,06 di deformazione, come mostrato in figura 46. Il modulo è stato ricavato calcolando il coefficiente angolare m dalle rette $y = mx + q$ che sono state individuate nelle parti iniziali della curva sforzo-deformazione.

Secondo la legge di Hooke il modulo è definito come:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Il valore di q è uguale a 0, in quanto per deformazioni nulle lo sforzo è 0. Per avere una retta più precisa possibile e correlata a tutti i punti del grafico è stata svolta una regressione lineare (anziché prendere il primo e ultimo punto di interesse per evitare di avere valori troppo approssimati di modulo).

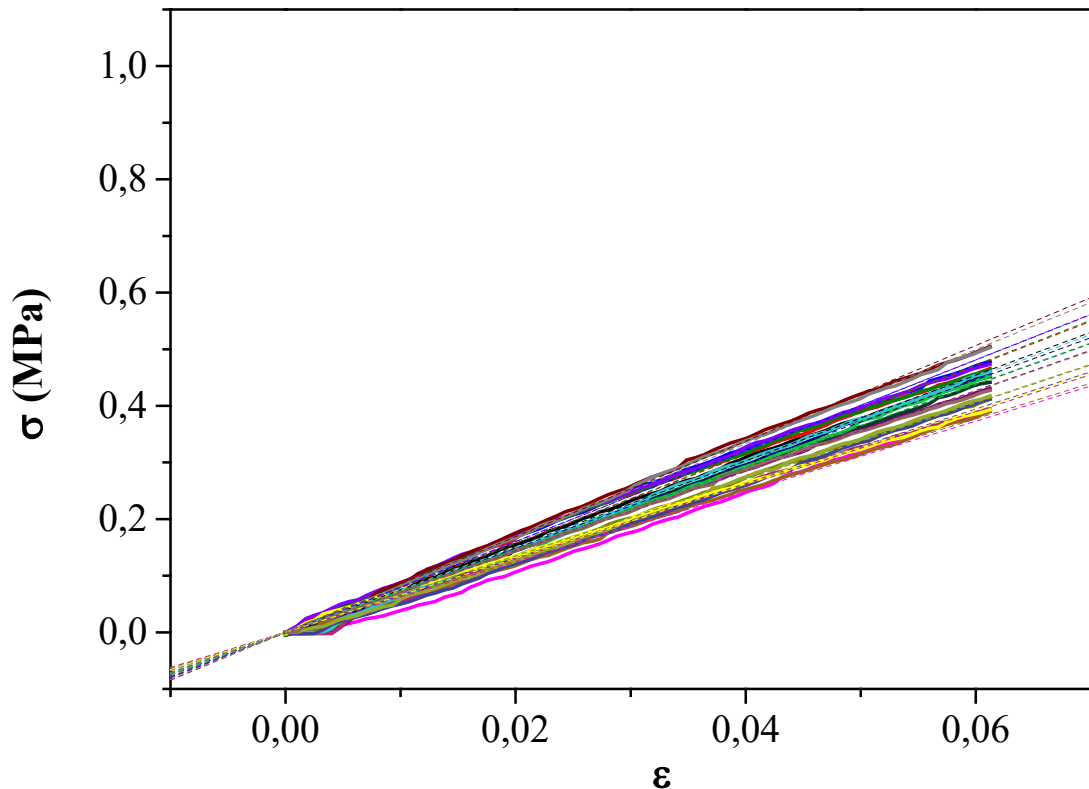


Figura 46: tratto iniziale della curva sforzo-deformazione ($0 < \varepsilon < 0,06$) considerato per il calcolo del modulo elastico delle guarnizioni stampate.

Dopo aver preso la retta con inizio nell'origine degli assi, è stato calcolato il coefficiente angolare di essa con la regressione lineare. Inoltre è stato inserito l'indice R^2 in modo da valutare l'approssimazione svolta della retta con la regressione lineare. Nella tabella 7 sono riportati tutti i risultati dell'elaborazione dati svolta per il calcolo del modulo elastico confrontati con i valori dei moduli ottenuti da quelle invecchiate.

Analisi sui provini stampati ed invecchiati

Le prove eseguite sulle guarnizioni stampate sono state svolte egualmente anche su quelle che hanno subito un invecchiamento a 150 °C per 300 ore. Le guarnizioni sono state tagliate in strisce in modo tale da ottenere, come in precedenza, un tratto utile di 40 ± 1 mm. La figura 47 mostra gli andamenti delle 7 curve relative ai provini invecchiati. Si nota immediatamente che lo sforzo massimo risulta inferiore rispetto ai valori mostrati dalle guarnizioni non invecchiate (4,3 MPa contro 7 MPa). Nella tabella 8 sono riportati i valori di allungamento a rottura, sforzo a rottura, tenacità, modulo elastico e R^2 per le guarnizioni invecchiate.

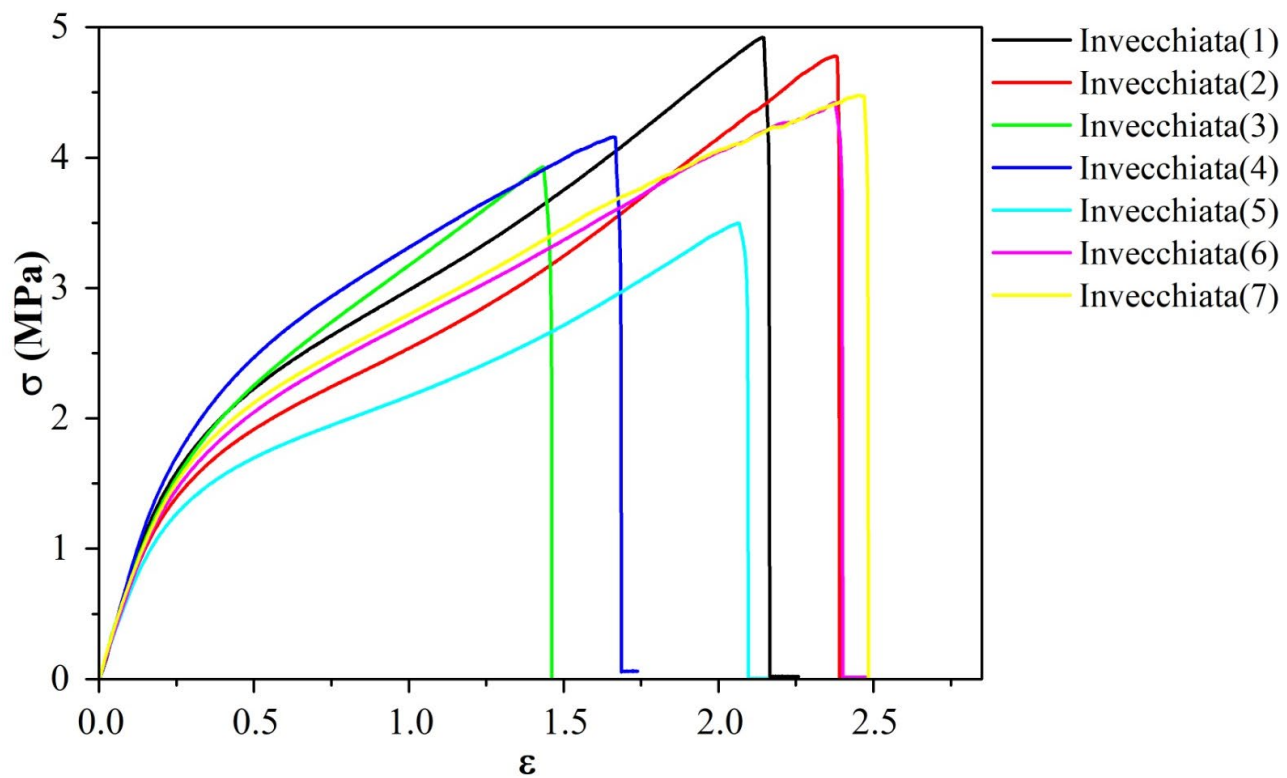


Figura 47: curva sforzo-deformazione delle guarnizioni invecchiate.

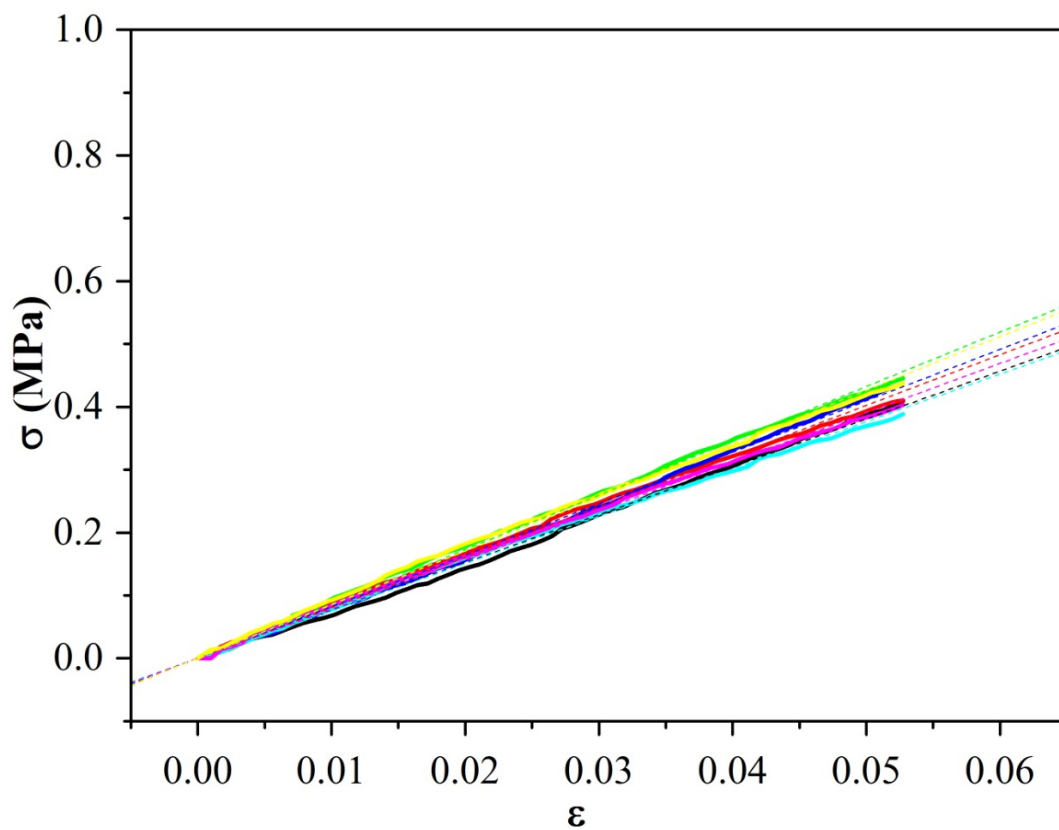


Figura 48: tratto iniziale della curva sforzo-deformazione ($0 < \epsilon < 0,053$) considerato per il calcolo del modulo elastico delle guarnizioni stampate ed invecchiate.

La figura 48 riporta le rette dell'intervallo elastico considerato per il calcolo del modulo elastico. La deformazione massima considerata in queste prove è di 0,053, in quanto la linearità della retta di regressione è peggiore per deformazioni maggiori. Quindi, accorciando l'intervallo in esame è stato possibile avere un R^2 molto più vicino al valore unitario (tabella 8).

Confronto prestazioni meccaniche tra provini stampati ed invecchiati

Tabella 7: proprietà meccaniche a trazione per i provini stampati e relative deviazioni standard.

Provini stampati					
Provino	ϵ_r	σ_r (MPa)	Tenacità (MPa)	E (MPa)	R^2 (E)
1	2,3	5,8	7,9	7,6	0,9997
2	1,9	5,9	6,2	7,8	0,9991
3	2,7	8,1	12,2	8,0	0,9993
4	2,6	7,9	9,2	6,2	0,9958
5	2,4	8,1	11,0	7,9	0,9990
6	1,4	5,3	6,8	7,4	0,9995
7	2,4	8,0	10,2	8,0	0,9990
8	2,5	8,0	10,2	7,1	0,9990
9	1,3	4,9	3,9	8,4	0,9995
10	2,8	8,1	11,6	6,7	0,9993
11	1,7	5,4	5,3	7,3	0,9998
12	2,2	7,4	9,1	8,3	0,9997
13	2,9	8,6	12,6	6,3	0,9995
14	1,5	5,2	6,8	7,3	0,9987
15	2,5	7,2	8,7	6,5	0,9991
16	2,2	7,9	9,3	7,5	0,9993
17	1,8	6,2	6,3	6,6	0,9982
18	2,4	8,0	10,3	6,8	0,9991
19	2,5	7,2	8,8	6,5	0,9994
20	2,5	7,3	9,6	7,1	0,9999
<i>MEDIA</i>	2,2	7	9	7,3	0,9991
<i>DEV STD</i>	0,5	1	2	0,7	0,0009

La tabella 7 mostra i valori di allungamento a rottura, sforzo a rottura, tenacità, modulo elastico e R^2 , associato al modulo per i provini stampati. La tabella 8 riporta i risultati ottenuti in seguito all'invecchiamento.

Tabella 8: proprietà meccaniche a trazione per i provini stampati e invecchiati e relative deviazioni standard.

Provini stampati e invecchiati					
Provino	ϵ_r	σ_r (MPa)	Tenacità (MPa)	E (MPa)	R ² (E)
1	2,2	4,9	6,7	7,6	0,9993
2	2,4	4,8	6,7	8,1	0,9994
3	1,5	3,9	3,8	8,6	0,9996
4	1,7	4,2	4,8	8,2	0,9996
5	2,1	3,5	4,5	7,5	0,9994
6	2,4	4,4	6,5	7,8	0,9996
7	2,5	4,5	7,4	8,5	0,9993
<i>MEDIA</i>	2,1	4,3	6	8,1	0,9994
<i>DEV STD</i>	0,4	0,5	1	0,4	0,0001

Si può osservare che l'invecchiamento in liquido apposito ha diminuito le proprietà della gomma. Di seguito sono riportati 4 istogrammi, dove sono confrontati i valori ottenuti dalle analisi e le deviazioni standard. Come mostra l'istogramma in figura 50, lo sforzo a rottura è quello che ne ha risentito maggiormente. Anche la tenacità (figura 51) ha subito una variazione significativa. Il modulo elastico dei provini invecchiati, invece, resta statisticamente confrontabile con il valore misurato per i provini non invecchiati (figura 52).

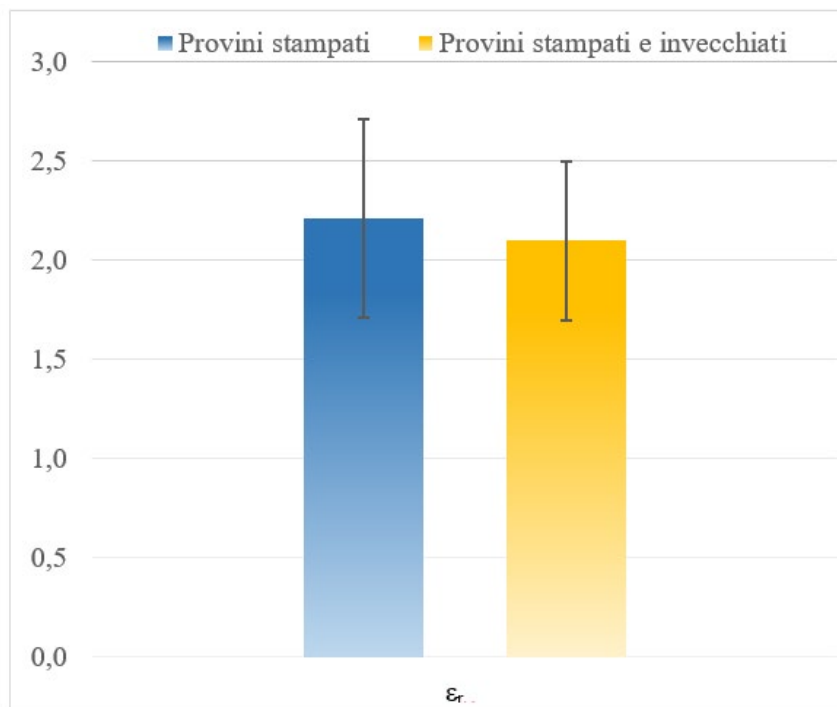


Figura 49: istogramma derivato dalle medie di allungamento a rottura per le guarnizioni stampate e quelle invecchiate, con relativa deviazione standard.

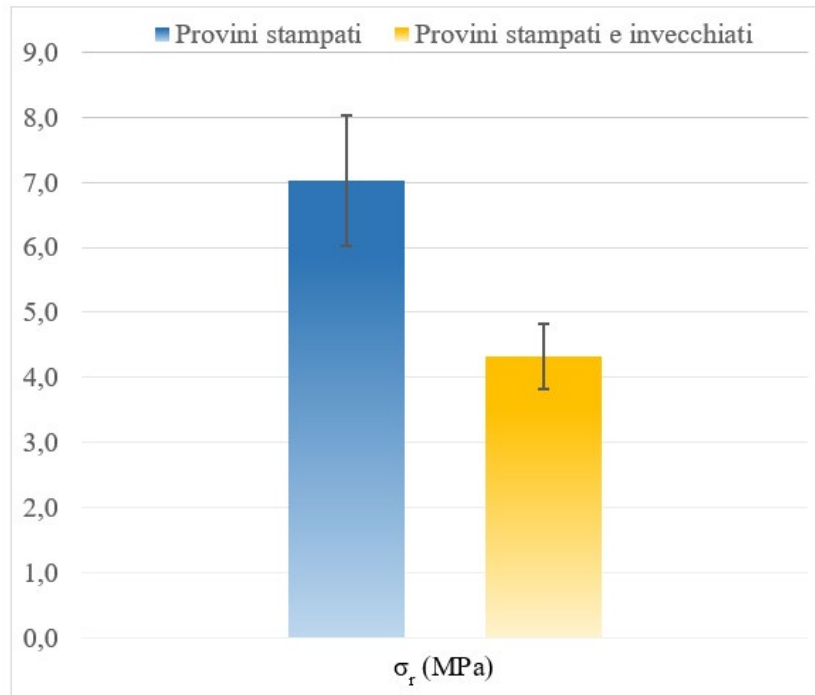


Figura 50: istogramma derivato dalle medie di sforzo a rottura per le guarnizioni stampate e quelle invecchiate, con relativa deviazione standard.

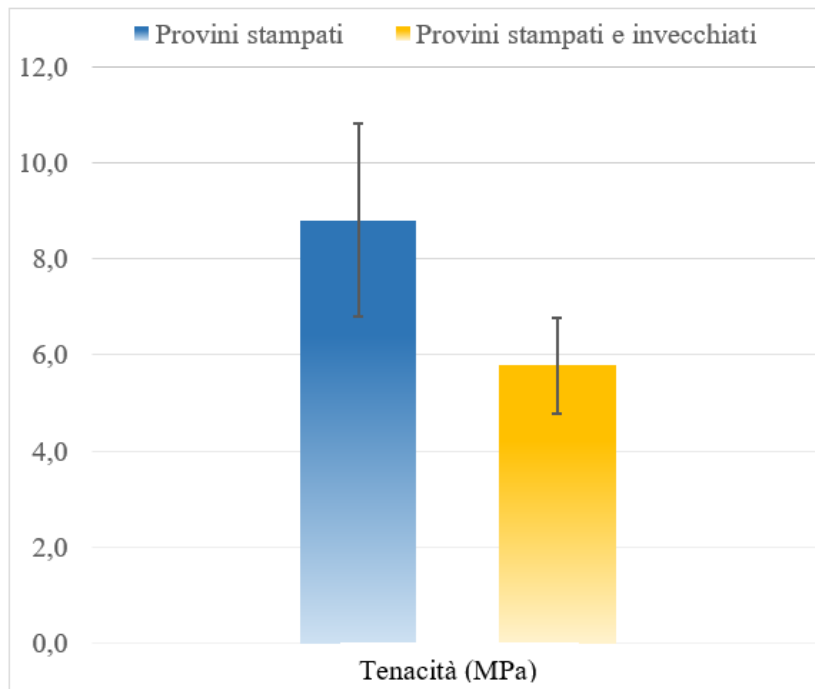


Figura 51: istogramma derivato dalle medie di tenacità per le guarnizioni stampate e quelle invecchiate, con relativa deviazione standard.

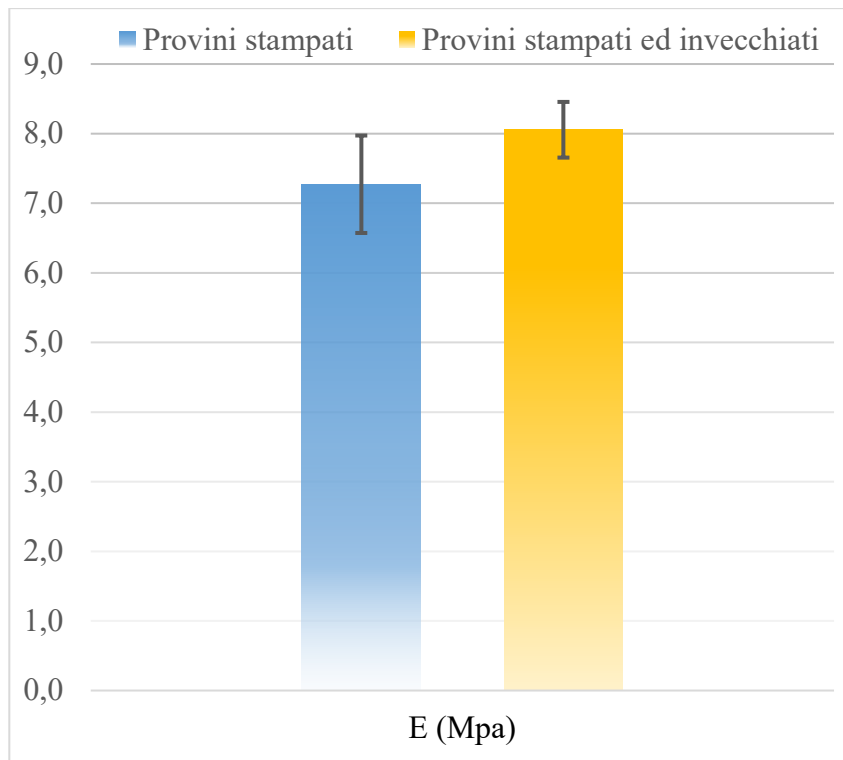


Figura 52: istogramma derivato dalle medie di modulo elastico per le guarnizioni stampate e quelle invecchiate, con relativa deviazione standard.

In particolare lo sforzo è calato del 41%, la tenacità è diminuita del 33%. L'invecchiamento non ha modificato la capacità della gomma stampata di allungarsi, mostrando una deformazione a rottura invariata (figura 49). Un piccolo irrigidimento (+11% del valore medio di E) si è tuttavia verificato e ciò ha influenzato anche i valori di durezza che, come vedremo successivamente, sono aumentati in seguito all'invecchiamento.

Cicli di carico-scarico

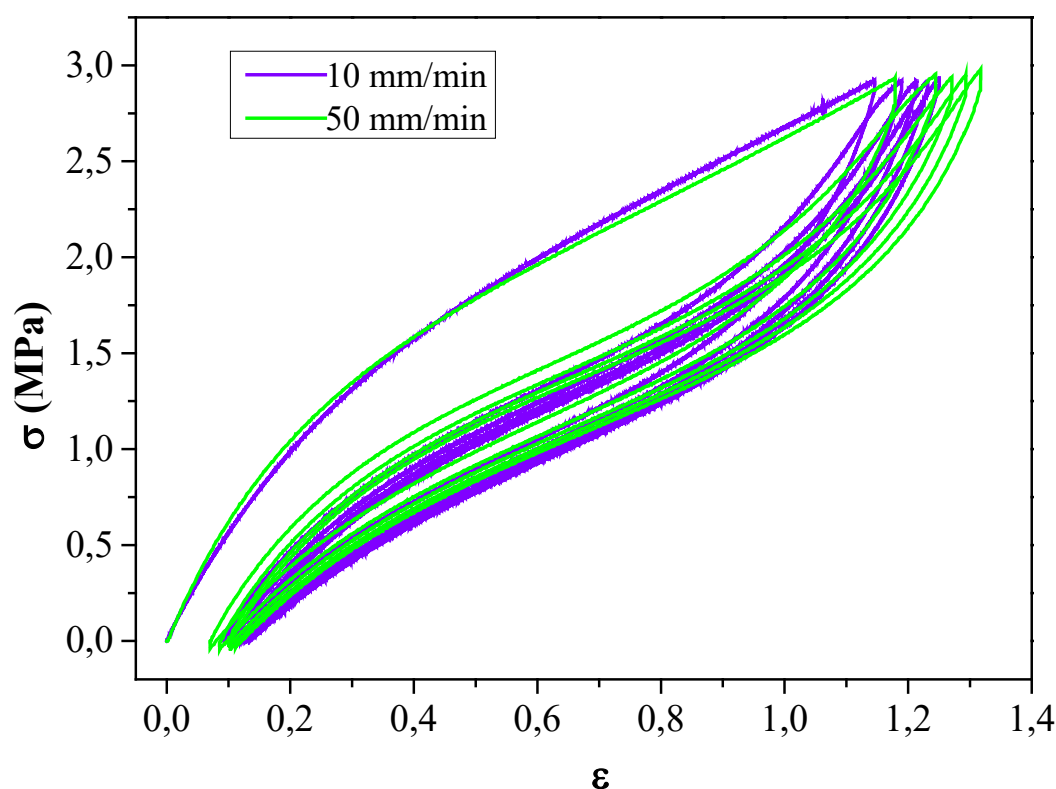


Figura 53: cicli di carico-scarico nell'intervallo 0-3 MPa.

Per finire la caratterizzazione della gomma è stata fatta una prova ciclica, sempre in modalità trazione, che consiste in 5 cicli di carico- scarico (utilizzando una cella di 100 N), testando solo guarnizioni stampate (figura 53). La prova è stata fatta in controllo di sforzo (forza) nell'intervallo di 0-3 MPa allo scopo di valutare diverse proprietà tra cui la velocità di ritorno della gomma in seguito ad una trazione esterna. La prova è stata fatta a 10 mm/min e a 50 mm/min ed in entrambi i casi la gomma non è ritornata al punto di partenza; ciò significa che le velocità con cui la gomma si riorganizza e torna al suo punto iniziale è molto più bassa rispetto a quelle testate. Inoltre un'altra considerazione da fare è che applicando una maggiore velocità di deformazione, le curve della prova si sono spostate verso deformazioni maggiori, in quanto la gomma non ha lo stesso tempo di organizzarsi e a parità di sforzo tende a deformarsi maggiormente. Per di più, considerando una sola curva, ad esempio la verde, ad ogni ciclo che avviene, a parità di sforzo massimo si verifica uno spostamento sempre verso deformazioni maggiori, poiché nel ciclo seguente si accumula la deformazione non completamente recuperata di quello precedente. Come ultimo dato considerevole, si può sottolineare il ciclo di isteresi della gomma: ovvero il tragitto di ritorno non coincide

con quello di andata, poiché non è una gomma ideale. Avviene, quindi, dissipazione di energia, la quale viene convertita in calore.

4.2.2. Analisi DSC

È stata svolta un'analisi DSC anche sulla miscela A stampata e post-curata, il cui termogramma è riportato in figura 54.

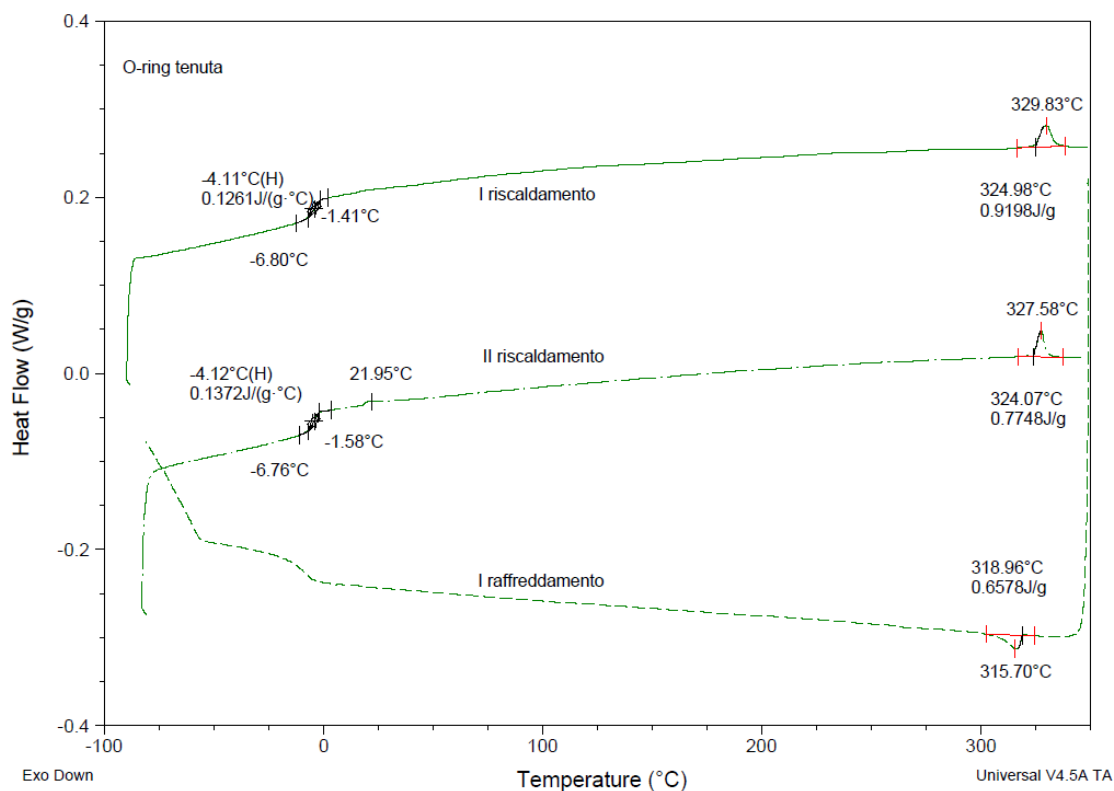


Figura 54: termogramma DSC della miscela A stampata.

Si può notare l'assenza del picco esotermico di reticolazione nella prima rampa di riscaldamento poiché il prodotto è stato lavorato e reticolato. Il picco di fusione a 22 °C è ancora presente nel secondo ciclo di riscaldamento, ma non è ben visibile nel primo ciclo. Il picco di fusione a 329 °C persiste in entrambi i cicli di riscaldamento e conferma quindi la presenza di una parte di miscela polimerizzata come PTFE. La T_g nel primo ciclo è di -4, °C e rimane uguale nel secondo.

4.2.3. Analisi TGA

Oltre alla DSC è stata svolta un'analisi termica TGA sul prodotto finito derivante dalla miscela A, il cui termogramma viene riportato in figura 55.

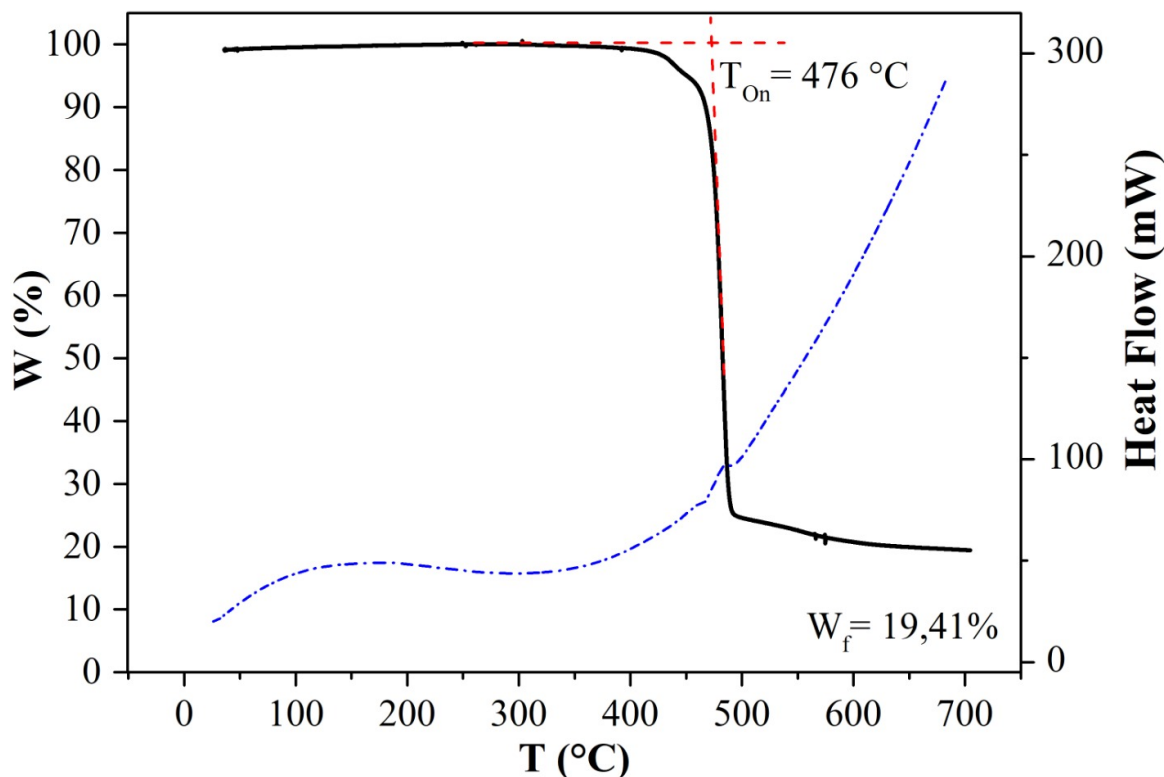


Figura 55: termogramma TGA della miscela A stampata.

Si può notare che non è presente acqua, in quanto il materiale ha subito molte lavorazioni ad alte pressioni e temperature che hanno vaporizzato l'umidità residua. La temperatura di onset, ovvero di degradazione, risulta essere 10 °C più bassa (476 °C vs 486 °C) della miscela vergine a causa dei processi di lavorazione che hanno abbassato il peso molecolare del prodotto, riducendone leggermente le caratteristiche termiche. Il peso finale percentuale risulta maggiore rispetto a quello della miscela vergine, indicando una percentuale maggiore di residui inorganici e carboniosi nel materiale reticolato.

4.2.4. Durezza

La misura della durezza risulta fondamentale nelle gomme, soprattutto come controllo per la qualità, ma anche per avere un feedback del processo produttivo che si sta applicando al materiale vergine. Essa indica la resistenza alla penetrazione di un materiale. La Shore A è la scala maggiormente utilizzata per esprimere un risultato: una

lettura 0 indica che il penetratore è entrato fino alla massima profondità, mentre una lettura 100 indica assenza di penetrazione.

Tabella 9: dati ottenuti dalla misurazione della durezza delle mescole A e B a vari stadi.

DUREZZA (SHORE A)								
N misurazioni	A VERG	B VERG	A PREVUL	B PREVUL	A VUL	B VUL	A INVE	B INVE
1	39	45	56	59	62	65,5	66	68
2	38,5	46	56,5	58,5	63	64,5	67,5	69
3	38	46	55	58	63,5	65	67	68
4	39	45,5	55,5	58	63	66	66	67,5
5	39	47	56	58,5	63	64,5	66,5	68
6	38,5	46,5	56,5	58	62,5	64	65	66,5
MEDIA	38,7	46,0	55,9	58,3	62,8	64,9	66,3	67,8
DEV STD	0,4	0,7	0,6	0,4	0,5	0,7	0,9	0,8

Nella tabella 9 sono riportati i valori ottenuti in seguito alla misurazione di durezza delle mescole A e B. Sono stati presi i pezzi delle relative mescole vergini con spessore ≥ 6 mm per avere misure veritiere da parte dello strumento e sono stati misurati, dopodiché sono stati posti in forno a 180 °C per 20 minuti in modo da prevulcanizzare i frammenti. Le due mescole sono state misurate in durezza in sei punti, poi inserite di nuovo in forno a 230 °C per 24 h per simulare la completa vulcanizzazione e stabilizzazione delle proprietà meccaniche. Sono state svolte altre misurazioni ed infine i pezzi curati sono stati messi ad invecchiare insieme ai provini per le prove di trazione. Dopo 300 ore, le misurazioni di durezza sono state riprese anche per questi due ultimi pezzi.

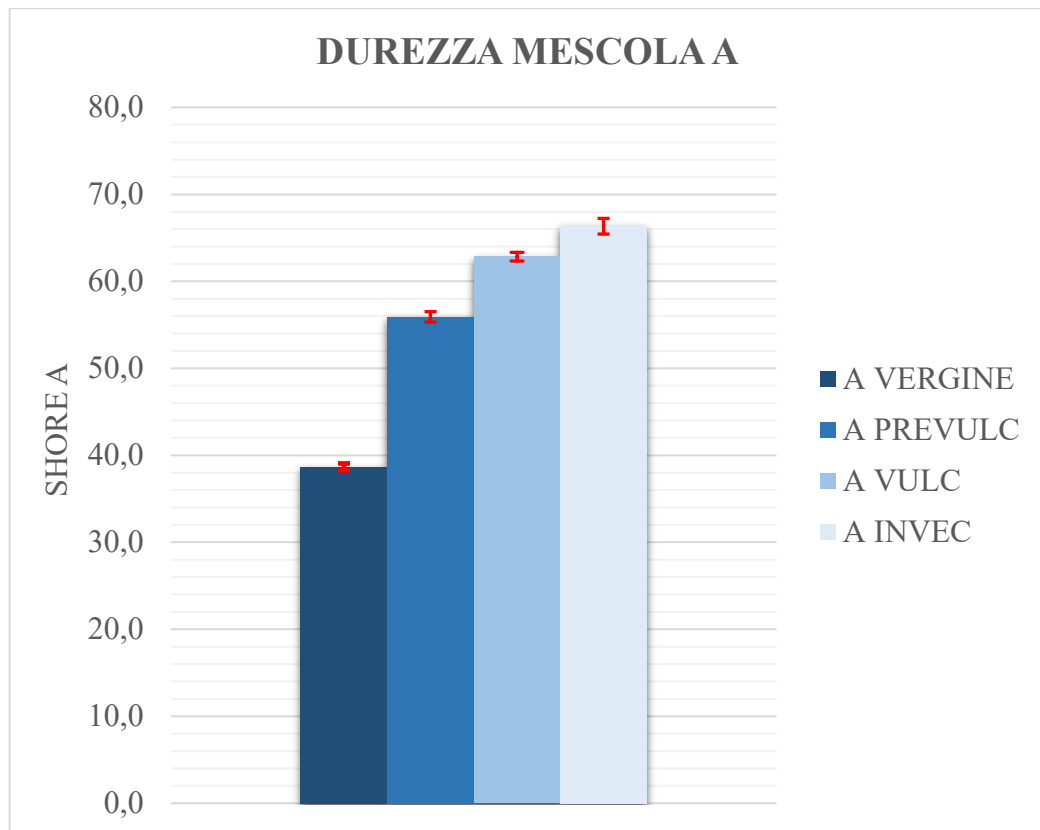


Figura 56: confronto delle durezza della mescola A con i relativi intervalli di deviazione standard.

L'istogramma in figura 56 mostra l'andamento della durezza per la mescola A mentre il grafico in figura 57 mostra quello della mescola B: in entrambi i casi l'andamento è crescente. La gomma vergine rimane morbida, per cui la sua durezza risulta abbastanza bassa. Dopo averla prevulcanizzata, si sono formati legami chimici, per cui si ha un indurimento. Con il processo post-curing le proprietà vengono ben consolidate e ciò implica un lieve aumento di durezza in entrambi i casi studiati. Per finire, l'invecchiamento svolto con liquido apposito porta ad un irrigidimento del materiale, che si traduce anche in un aumento di durezza e degradazione delle proprietà meccaniche.

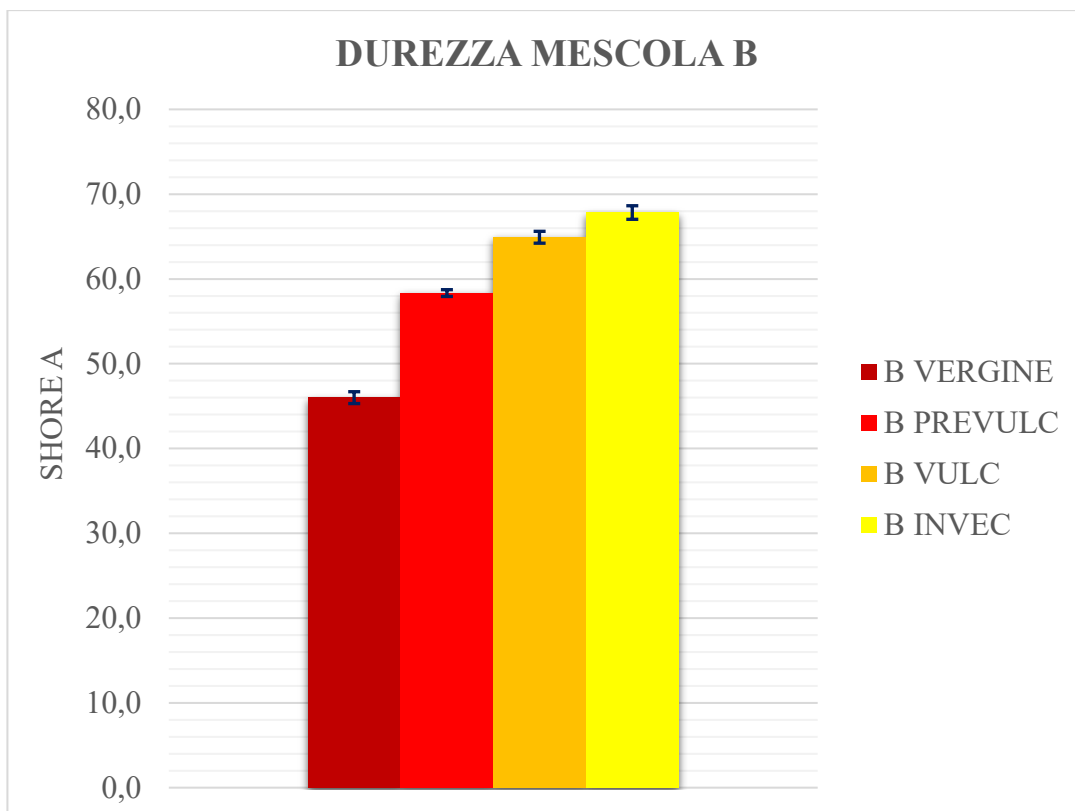


Figura 57: confronto delle durezza della mescola B con i relativi intervalli di deviazione standard.

Dalle analisi svolte risulta che la mescola B è più dura rispetto alla mescola A e conserva questa caratteristica anche nella vulcanizzazione e nel post invecchiamento.

4.2.5. Densità e gravimetria

La densità è stata misurata con una bilancia, confrontando il peso dell'oggetto prima in aria e poi in acqua, utilizzando un apposito kit, sfruttando il principio di Archimede. La misura è stata svolta per le due mescole vulcanizzate in laboratorio. Inoltre per quanto riguarda la prova di invecchiamento, i campioni sono stati pesati prima e dopo la prova ed è risultata una differenza di peso in quanto alcuni additivi si sono solubilizzati nel bagno di liquido utilizzato per il circuito di raffreddamento delle auto.

Tabella 10: misurazioni della densità dalle mescole vulcanizzate.

DENSITA'		
N misurazioni	A Vulc (g/cm ³)	B Vulc (g/cm ³)
1	2,01	2,05
2	2,02	2,04
3	2,01	2,02
MEDIA	2,01	2,04
DEV STD	0,01	0,02

Le tabelle 10 e 11 riportano i valori ottenuti dalle varie misurazioni di entrambe le prove. Le densità delle mescole risultano simili così come i valori di durezza, pari a quelli richiesti del cliente. La prova di invecchiamento ha fatto sì che alcune sostanze fossero rilasciate nel liquido, quindi dopo aver pesato i pezzi è stata riscontrata una differenza dello 0,32 % in meno per la mescola A e lo 0,39% in meno per la mescola B.

Tabella 11: elaborazione dati dopo le misurazioni del peso pre e post invecchiamento.

PROVE GRAVIMETRICHE						
N misurazioni	A Vulcan (g)	B Vulcan (g)	A Invecch (g)	B Invecch (g)	Δm A (%)	Δm B (%)
1	10,344	12,078	10,319	12,032	-0,32	-0,39
2	10,351	12,095	10,310	12,046		
3	10,339	12,085	10,308	12,039		
MEDIA	10,345	12,086	10,312	12,039		
DEV STD	0,006	0,009	0,006	0,007		

5. Analisi del processo di stampaggio

In questo capitolo viene descritto l'iter produttivo della gomma, che è stato seguito basandosi sui dati ottenuti dalle analisi commentate precedentemente.

5.1. Stoccaggio e alimentazione della mescola

5.1.1. Stoccaggio

La mescola fornita da aziende compoundatrici viene controllata tramite misure di densità e durezza, al fine di avere un primo riscontro dello standard qualitativo.

Il materiale deve essere conservato in un luogo non esposto al sole e al calore, con controllo dell'umidità, e deve essere utilizzato entro 5 mesi dalla data di produzione in modo che non ne vengano alterate le caratteristiche, per non avere problemi di lavorazione e di proprietà nel prodotto finale.

5.1.2. Preparazione e alimentazione

La mescola viene fornita sotto forma di bobine lavorate con la tecnica della calandratura. La dimensione della larghezza del foglio risulta eccessiva per essere alimentata in pressa perciò deve subire una lavorazione attraverso una taglierina industriale (figura 58), che procederà al taglio in modo da formare strisce con larghezza di circa 3,5 centimetri che possono essere inserite nella pressa. Esse sono conservate in un box a bordo pressa, pronte per essere inserite e alimentate in continuo da un operatore nella zona di coda della vite



Figura 58: immagine di una taglierina industriale.

5.2. Stampaggio a iniezione



Figura 59: pressa orizzontale utilizzata per il processo di produzione.

5.2.1. Plastificazione

La miscela viene alimentata in coda alla vite per dare inizio al processo di plastificazione. Nella lavorazione seguita in Tech-Pol è stata utilizzata una pressa col blocco di iniezione posto in orizzontale rispetto al piano, con vite reciprocata che svolge la funzione di plastificare e poi iniettare il materiale nello stampo. È stata anche valutata l'iniezione attraverso un pistone, ma i costi di investimento della macchina erano maggiori. La trafilata, zona dove è situata la vite e il materiale, è riscaldata al fine di aiutare il processo di rammollimento necessario a rendere l'iniezione realizzabile. La rotazione della vite ha sia lo scopo di rammollimento, sia di portare avanti il materiale dalla coda ed accumularlo in testa, comprimendolo. È importante impostare una carica del materiale (che si traduce in millimetri), proporzionale alla quantità necessaria per la produzione di una singola stampata di oggetti. La quantità da iniettare (denominata "shot") che deve essere accumulata in testa può essere ricavata dal peso stimato dei pezzi riportato nel disegno del progetto, che vai poi diviso per la densità del materiale

in uso, ottenendo così un volume come risultato. Perciò basterà stimare la distanza tra la punta della vite e il foro di iniezione (da impostare come valore alla macchina) in quanto il volume da accumulare in testa può essere approssimato a quello di un cilindro, che ha come altezza la carica e come diametro di base quello della vite. Di seguito sono illustrate le formule per ottenere i millimetri di caricamento del materiale in testa alla pressa per ogni ciclo.

$$V_{iniezione} = \frac{\text{massa pezzo stimata} \cdot \text{numero di cavità in stampo}}{\rho \text{ del materiale}}$$

$$\text{Carica della vite} = \frac{V_{iniezione}}{\text{Superficie di base calcolata con diametro della vite}}$$

Dopo che il materiale è stato plastificato ad una temperatura in trafilatura intorno a 90 ± 5 °C e caricato in testa, è pronto per essere iniettato nello stampo.

5.2.2. Iniezione

Il materiale viene iniettato attraverso dei canali, che possono essere caldi oppure termoregolati. Il canale caldo implica che il materiale reticoli anche al suo interno, perciò avremo scarto, e una piccola parte di materiale prevulcanizzato (materozza) sarà da buttare ogni volta. Il canale termoregolato consente, invece, di non gettare nulla, poiché la temperatura viene controllata e mantenuta uguale a quella di plastificazione, permettendo al materiale nel canale di rimanere pronto per l'iniezione. In questo progetto è stato utilizzato un particolare tipo di stampo, che consente un facile impiego dei canali caldi, a discapito dei canali termoregolati. Lo stampo di solito consente di produrre 4 cavità di pezzi, però in questo caso ne sono stati accoppiati due ed è stato quindi progettato un cosiddetto stampo "a sandwich" che consente di fare 4+4 pezzi nello stesso ciclo produttivo, ottenendone così 8. Lo stampo è già preriscaldato a 180 °C, come studiato con la curva reometrica, e la temperatura rimane sempre costante durante il processo. Di solito i canali sono cromati per favorire lo scorrimento e diminuire gli attriti; tuttavia essi non devono essere troppo stretti, altrimenti il flusso sarà ostacolato e non sarebbe sicura la riuscita di buoni prodotti, con conseguente aumento degli scarti.

5.2.3. Mantenimento

Dopo che il materiale è stato iniettato, deve essere mantenuto nello stampo per un tempo che viene indicato dal grafico reometrico (t_{c90}). Il tempo ciclo è influenzato molto da questo dato, poiché maggiore è il tempo t_{90} e maggiore sarà il ciclo produttivo e quindi bassa produttività. Molto importante per evitare di rovinare il materiale o di prevulcanizzarlo (come nel caso delle gomme), è non ipercompattarlo o spingerlo nello stampo con troppa pressione.

5.2.4. Apertura e pulizia stampo

Successivamente, lo stampo viene aperto e due rulli scendono, soffiando contro le superfici aria compressa in modo da facilitare il distacco del pezzo, che non deve rompersi. Se esso dovesse risultare troppo appiccicoso o troppo fragile, significherebbe che la compattazione e il ciclo non sono ben ottimizzati e sono tali da non permettere la reticolazione totale del pezzo in stampo.

Il pezzo viene trascinato dai rulli sotto la pressa, poi successivamente un operatore raccoglierà le varie casse che vengono riempite dopo un preciso tempo.

5.3. Processo di finitura

Le guarnizioni che sono state stampate vengono buttate in rotoburatti contenenti sassolini di diverse dimensioni che iniziano a ruotare, in modo da rimuovere tutti i residui esterni di lavorazione e rendere il pezzo levigato e ben rifinito.



Figura 60: rotoburatto utilizzato per la sbavatura dei prodotti.

Il processo dura circa 9/10h in base alla levigatura ottenuta; poi le guarnizioni vengono estratte, sciacquate e preparate per il processo di post-curing in un forno. La figura 60 mostra un tipo di rotoburatto utilizzato.

5.4. Processo di post-curing

Dopo essere state rifinite, le guarnizioni sono poggiate su un carrello mobile che viene trasferito in un forno e sottoposte ad un riscaldamento programmato indicato per la particolare gomma, in quanto ogni tipologia di mescola ha i suoi tempi e le sue temperature.



Figura 61: forno per la vulcanizzazione della gomma.

In questo caso la gomma necessita di 24 ore a 220 °C, con rilascio di fumi oleosi fluorati che sono raccolti e convogliati ad un apposito abbattitore. Una volta pronte, le guarnizioni sono raffreddate a temperatura ambiente, poi imballate e spedite al cliente. Un tipico forno utilizzato per questo processo è riportato in figura 61.

5.5. Riciclo degli scarti del processo

Se un materiale è vulcanizzato, significa che ha instaurato legami chimici e ciò non consente il suo riutilizzo in nessun processo, poiché ha perso la sua lavorabilità, perciò deve essere smaltito. Tutto ciò che subisce una vulcanizzazione, parziale o completa, se non conforme agli standard del processo viene classificato come scarto, quindi ad esempio i canali di

riempimento, le bave e le guarnizioni non buone. Per questo oggi la ricerca verte molto su materiali elastomeri termoplastici, in quanto possono essere fusi e riutilizzati, per non parlare del minor costo di lavorazione, della materia prima e del recupero dello scarto industriale.

Le gomme vulcanizzate comunque sono ancora utilizzate per la produzione di oggetti ad alto valore e prestazioni (come in questo progetto), in quanto le termoplastiche non sono in grado di raggiungere questi standard.

Gli scarti del processo di produzione sono raccolti e possono subire diversi trattamenti: rigranulazione, ricubettazione o polverizzazione. Le prime due tecniche sono poco utilizzate in quanto il prodotto finale risulta irregolare e con dimensioni grandi, perciò poco utilizzabile. Invece la polverizzazione è la tecnica che viene usata più spesso e consente una perfetta omogeneizzazione di prodotto ed un particolato molto fine.

Ci sono due tecniche che consentono la polverizzazione: la classica con un mulino, che però ha difficoltà con le mescole troppo elastiche, che non si rompono ma provocano solo attrito e accumulo di calore tale da impastare e bloccare il mulino, oppure la tecnica criogenica, dove le gomme sono congelate in modo da diventare molto fragili, per poi essere macinate. Questa tecnica è di sicuro la più efficiente.

Una volta ottenuta, la polvere può avere due utilizzi principali: può essere integrata al massimo in percentuali fino al 10% con mescole vergini per avere prodotti meno performanti oppure si può inserire in asfalti, per donare elasticità ed evitare crepe del manto stradale in seguito a contrazioni e dilatazioni dovute al clima, oppure in bitumi, quindi polvere mischiata con pece che va sotto i tetti delle case per creare un isolamento termico.

6. Conclusioni

Sono state studiate e confrontate due gomme fluorurate per la produzione di guarnizioni. Dal punto di vista chimico le due mescole coincidono, hanno stesse proprietà termiche e fisiche. Dal punto di vista della lavorabilità, la mescola A ha dimostrato criteri di stampabilità migliori, con tempi di scottatura più lunghi e viscosità minori, ma risulta molto più lenta nella produzione in quanto allunga di molto i tempi ciclo per via del tempo di permanenza in stampo per la reticolazione. La mescola B si dimostra molto veloce nella reticolazione, ma non risulta di facile lavorabilità in quanto ha tempi stretti prima di degradare e risulta anche più viscosa, quindi impedirà un buon flusso in trafilatura e negli stampi. Sicuramente la mescola B è da ritoccare, perché ha margini di errore troppo bassi e non adatti a favorire la continuità e riproducibilità di un processo di lavorazione. Le guarnizioni ottenute con la mescola A sono state testate e soddisfano l'alta qualità del materiale e del prodotto richiesta dai clienti, poiché le proprietà elastiche della gomma (allungamento a rottura) sono praticamente rimaste invariate dopo 300 ore di invecchiamento. Lo sforzo a rottura è effettivamente diminuito, mentre l'allungamento a rottura è rimasto costante, in quanto la guarnizione deve mantenere comportamenti elastici costanti per lunghi tempi. L'irrigidimento è normale in quanto il liquido deteriora e secca il materiale. Il processo di stampaggio a iniezione risulta in generale abbastanza stabile, tranne per qualche intoppo dovuto alla scottatura della mescola.

7. Referenze

- ¹ Sadhan K De; J R White; **Rubber technologist's book**, Rapra Technology Limited, (2001)
- ² International Standars, ISO 1629:2013, **Rubber and latices- Nomenclature**, 4th edition (2013)
- ³ Visakh, P.M., Thomas, S., Chandra, A.K., Mathew, A.P. (Eds.), **Advances in Elastomers I- Blends and Interpenetrating Networks**, Advanced Structured Materials 11, (2013)
- ⁴ R.C Klingender, **Handbook of Specialty Elastomers**, CRC Press 1° Ed, (2008)
- ⁵ Puskas, J.E., Wilson, G., Duffy, J., **Synthesis of Butyl Rubber by cationic polymerization**, Ullman's Encycl. Ind. Chem. (1998), pp 51–57
- ⁶ Vukov, R., **Zinc Oxide crosslinking chemistry of Halobutyl Elastomers—a model compound**, Rubber Chemistry and Technology (1984) Vol 57 (2), pp 284–290
Approach, Rubber Chem. Technol, (1984), pp 284–290
- ⁷ Warner, R.R.: **Hypalon S-2—New Elastomer**. **Rubber Age**, 71, (1952), p 205
- ⁸ Maynard, J. T., **Crosslinking Chlorosulfonated Polyethylenes**, Rubber Chem. Technol. 36, (1963), pp 963-974
- ⁹ Hepburn, C., **Polyurethane Elastomers**, Applied Science Publishers, New York (1982)
- ¹⁰ Sandra Rothmund and Ian Teasdale, **Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review**,
- ¹¹ International Standars, **ISO 18064:2014 Thermoplastic elastomers — Nomenclature and abbreviated terms**, 2nd Ed., (2014)
- ¹² Jiri, G.D.: **Handbook of Thermoplastic Elastomer**, William Andrew Publishing, New York (2007)
- ¹³ Albert L. Moore, **Fluoroelastomers Handbook The Definitive User's Guide and Databook**, 2nd Ed., 2005
- ¹⁴ Gilbert, R. G., **Emulsion Polymerization – A Mechanistic Approach**, Academic Press (1995), p299
- ¹⁵ Arnold, RG, Barney, AL, Thompson, DC, **Rubber Chemistry and Technology, Fluoroelastoemrs**, vol. 46; Iss. 3, (1973)
- ¹⁶ W. W. Schmiegel, **Crosslinking of elastomeric vinylidene fluoride copolymers with nucleophiles**, Macromolecular, Materials and Engeneering Volume76, Issue1, (1979) p51
- ¹⁷ A. Taguet, Bruno Ameduri, Bernard Boutevin, **Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers**, Advances in polymer science, Springer Verlag, (2005), 184, pp.127-211
- ¹⁸ D. Apotheker and P. J. Krusic, **US Patent 4,035,565, assigned to DuPont Co.**, (1977)

¹⁹ Apotheker, D., Finlay, J. B., Krusic, P. J., and Logothetis, A. L., **Rubber Chemistry and Technology**, 55, (1982) pp 1004-1018

²⁰ Jiri George Drobny, **Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers**, in Handbook of Thermoplastic Elastomers Second Edition, (2014)

²¹ John A. Hiltz, **Characterization of fluoroelastomers by various analytical techniques including pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry**, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 109, (2014), pp 283–295