POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea

Studio di agenti ritardanti di fiamma in compound elastomerico

Tutor

Prof. Alberto FRACHE (tutor accademico)

Flavio CECCONELLO (tutor aziendale)

Candidato

Gustavo Mattia GIOVALE

Dicembre 2019

Sommario

Introduzione 5
1. Introduzione al mondo degli elastomeri 7
1.1. Cenni Storici 7
1.1.1. La scoperta della Gomma Naturale 7
1.1.2. La riscoperta europea della gomma 8
1.1.3. La Gomma Sintetica 10
1.2. Struttura della Gomma 12
1.2.1. Tipologie Di Polimeri 13
1.2.2. Classificazioni della Gomma 14
1.2.3. Gruppi di Elastomeri 15
1.2.4. La Gomma Etilene-Propilene 20
1.3. Compounding 23
1.3.1. Step di compounding 23
1.3.2. Principali ingredienti del compound 27
2. Materiali e Metodi 35
2.1. Macchinari e Materiali 35
2.1.1. Produzione del compound 35
2.1.2. Materiali utilizzati nel compound 37
2.2. Metodi di analisi 40
2.2.1. Analisi reologiche 40
2.2.2. Analisi delle caratteristiche meccaniche 44
2.2.3. Analisi termiche 47
2.2.4. Analisi di infiammabilità 50
2.2.5. Analisi di comportamento alla combustione 54
3. Analisi e Discussione dei risultati ottenuti 57
3.1. Analisi della mescola SG_2000 versione tal quale 57
3.1.1. Analisi reologiche 57
3.1.2. Analisi delle caratteristiche meccaniche 58
3.1.3. Analisi Termiche 60
3.1.4. Analisi di infiammabilità 62
3.1.5. Analisi di comportamento alla combustione 63
3.2. Modifica SG_2000 attraverso ritardanti di fiamma 65

3.2.1. Caratterizzazione degli additivi antifiamma 65
3.2.2. Step I: mescola 'FAIL' 68
3.2.3. Step II: prime varianti della SG_2000 (0001, 0002, 0003, 0004) 68
3.2.4. Step III: varianti 0005, 0006, 0007 72
3.2.5. Step III: varianti 0007 e 0008 75
3.3. Discussione dei risultati ottenuti con le varianti della SG_2000 78
3.3.1. Risultati test UL94 78
3.3.2. Analisi al cono calorimetrico 79
3.3.3. Analisi delle caratteristiche meccaniche 81
4. Conclusioni 85
5. Bibliografia 87

Introduzione

Il tema centrale di questo lavoro di tesi di laurea magistrale è lo studio delle proprietà antifiamma di una mescola elastomerica a base EPDM. Lo sviluppo di questa monografia parte dalla collaborazione con l'azienda S.I.G.E.A. S.p.A. di Avigliana (TO) presso la quale sono state svolte la quasi totalità delle analisi presenti in questa tesi, ad eccezione dei test UL 94 e i test al calorimetro a cono, svolti presso i laboratori del Politecnico di Torino della sede di Alessandria.

Lo scopo di questa tesi è quello di studiare come rendere una mescola elastomerica a base EPDM resistente ai test di infiammabilità UL94 HB e VB di grado V0, senza alterarne in modo eccessivo la formulazione e senza utilizzare additivi contenenti composti alogenati.

La mescola raggiunge, una volta processata mediante stampaggio a iniezione, la forma presente in *figura 0-1*, ovvero un tubo di scarico acqua per il settore elettrodomestico.

Figura 0-1: Tubo di scarico acqua per il settore elettrodomestico

Questa monografia sarà sviluppata partendo da una breve introduzione al mondo della gomma riguardante la sua storia, la struttura e il metodo di compounding. Relativamente alla storia degli elastomeri verrà accennata la scoperta della gomma naturale in Sud America, prima, e la seguente scoperta di essa da parte del mondo europeo, fino ad arrivare all'introduzione delle gomme sintetiche. Verrà quindi analizzata più dettagliatamente la struttura molecolare della gomma e le varie categorie in cui è possibile suddividerla dal punto di vista chimico fino ad arrivare alla descrizione dei processi con cui la gomma può essere mescolata insieme agli altri elementi per ottenere un compound.

Nella seconda parte dell'elaborato verranno esposti le metodologie di preparazione del compound utilizzati e verranno presentati i principali test reologici, meccanici, termici, di infiammabilità e di comportamento alla combustione, che il compound deve superare al fine di soddisfare le richieste descritte in precedenza.

Nella terza e ultima parte della monografia verranno descritti i risultati ottenuti dalla caratterizzazione del compound di partenza attraverso le analisi riportate sopra. Verranno quindi analizzati gli additivi antifiamma mediante analisi TGA e DTA e verranno valutate evoluzioni di tale compound in seguito all'aggiunta di vari agenti antifiamma, concentrando l'attenzione principalmente sulle caratteristiche di ritardo alla fiamma senza tralasciare la parte della resistenza meccanica.

1. Introduzione al mondo degli elastomeri

1.1. Cenni Storici [1-13]

1.1.1. La scoperta della Gomma Naturale

Il primo incontro tra la gomma naturale e la cultura europea avvenne quando Cristoforo Colombo raggiunse l'America a bordo delle sue caravelle nel 1492. Si dice che l'esploratore genovese rimase colpito da un gioco praticato dalle popolazioni locali che prevedeva l'uso di un pallone, una sorta di antenato del moderno *Fútbol,* che colpì successivamente anche il conquistatore Cortez tanto da portare uno di questi palloni alla Corte di Spagna. Questa palla era composta da un materiale prodotto dalle secrezioni di un particolare pianta chiamate Castilla Elastica e Hevea Brasiliensis *(figura 1-1)*, presenti principalmente nella zona settentrionale del Sud America.

Figura 1-1: estrazione del lattice di Hevea Brasiliensis [9]

Recidendo i vasi lattiferi presenti sotto alla corteccia, era possibile ricavare un lattice da essa chiamato dagli indigeni "caoutchouc" (pianta che piange) che, in seguito a particolari trattamenti, sviluppava proprietà molto particolari. Gli indigeni infatti erano soliti usare questo lattice non solo come pallone ma anche per impermeabilizzare gli oggetti/indumenti semplicemente spalmandoci sopra questo lattice che, se lasciato all'aperto, tende a coagulare acquisendo caratteristiche elastiche.

Le prime testimonianze di una prima vulcanizzazione della gomma riconducibili alle culture dei Maya e degli Olmechi, circa 3600 anni prima che la vulcanizzazione venisse scoperta ad opera di Charles Goodyear nel 1839. Questo risultato era raggiunto mescolando il lattice della Castilla Elastica con il succo estratto da un rampicante (l'Ipomea Alba, conosciuta in Italia come "Convolvolo") presente nelle stesse regioni. Tramite questa miscela si riuscivano ad ottenere manufatti con elasticità, aderenza e resistenza migliori rispetto a quelli ottenuti col solo lattice condensato per via della presenza di zolfo nel succo del convolvolo che è in grado di creare ponti solfurei necessari a reticolare le catene polimeriche del lattice. Questo processo è stato recentemente riprodotto in laboratorio da uno studio condotto al MIT (Massachusetts Institute of Technology, M.J. Tarkanian e D. Holser, 2011) [1].

1.1.2. La riscoperta europea della gomma

Attorno al 1700 i popoli europei scoprirono che il caucciù poteva essere utilizzato in molte potenziali applicazioni oltre a quella di curioso oggetto esotico. Durante varie spedizioni in Sud America, alcuni scienziati francesi rimasero colpiti dalle possibili applicazioni di questo materiale, specialmente quella di riuscire a essere un ottimo recipiente per fluidi dalle pareti malleabili, in grado quindi di essere usato come "siringa" per spremere il liquido all'interno mediante pressione sulle pareti.

Si verificò però il problema del trasporto del lattice dalle terre sudamericane a quelle europee perché questo ovviamente tendeva, durante i lunghi viaggi transoceanici, a coagulare, rendendone impossibile il suo impiego. A questo problema posero rimedio due chimici francesi alla fine del XVIII secolo, Maquer e Herissant, che riuscirono a rendere nuovamente liquido il lattice addizionandolo con etere e trementina.

La gomma si diffuse quindi nel modo europeo: nel 1770 si scoprì che poteva essere usata per cancellare i segni delle matite, da cui deriva il nome "Rubber" (da to rub = sfregare). Ancora oggi questa scoperta è considerata una delle più importanti relative all'uso di questo materiale, tanto che in USA ancora oggi il 15 aprile si celebra il giorno della gomma per ricordare il 15 aprile del 1770 quando Sir Joseph Priestley scoprì per caso la caratteristica della gomma di cancellare i segni di matita nera (ripresa e commercializzata poi dall'inglese E. Naime con il nome di "indian rubber").

Nel 1803 si iniziarono a produrre i primi elastici e fu fondata a Parigi la prima fabbrica di gomma mentre nel 1823 Thomas Hancock scoprì che se si lavorava il caucciù attraverso dei laminatoi, attraverso un procedimento che ad oggi si chiama di mescolatura e masticazione, essa diventava malleabile pur non raggiungendo ancora elevate resistenze alle alte e alle basse temperature.

Si deve agli studi di Faraday, nel 1826, la determinazione della sua formula minima, C_5H_8. Faraday era consapevole che anche $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, … potevano essere anche queste le formule molecolari, tuttavia mai avrebbe pensato che la formula che più si avvicinava alla realtà era del tipo $C_{50000}H_{80000}$ perché l'idea di macromolecola non era ancora stata scoperta. Fino al 1920 infatti, per spiegare l'alto peso molecolare dei polimeri naturali o di sintesi, era in auge la 'Teoria micellare', sviluppata a partire dagli studi di Graham del 1861. Veniva ipotizzata l'esistenza dei 'colloidi', aggregati di molecole a basso peso molecolare (filtrati da una membrana semipermeabile di pergamena) tenute insieme da deboli forze intermolecolari (strutture supramolecolari, diremmo oggi), in modo analogo a come un lungo filo di

spago è tenuto assieme dall'aggrovigliamento di fibre corte. Gli alti pesi molecolari stimati mediante le proprietà colligative erano ritenuti una conseguenza di quest'aggregazione. Sulla struttura della gomma naturale il dibattito era molto vivace, veniva stimato (correttamente) un peso molecolare M >100.000 uma. Dopo una serie di teorie che ipotizzavano la struttura della gomma naturale come un insieme di catene concentriche e cicliche ripiegate su sé stesse, finalmente negli anni '30 Wallace Carothers in America ed Hermann Staudinger in Germania, svilupparono la "Teoria delle macromolecole" [11] e riuscirono a ricavarne la struttura chimica (*figura 1-2*).

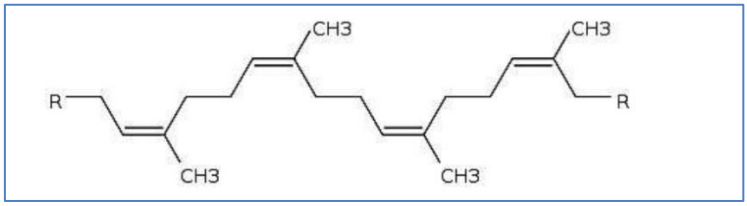


Figura 1-2: Struttura chimica del caucciù [12]

Una svolta radicale nella storia della gomma la segnò l'americano Charles Goodyear che nel 1839 scoprì che il caucciù, se addizionato a zolfo e biacca di piombo e successivamente scaldata, perdeva gran parte della sua adesività ma incrementava notevolmente le sue caratteristiche elastiche e la sua resistenza a intemperie e agenti atmosferici (analogamente al processo usato dalle popolazioni Maya e Olmechi descritto precedentemente). Questo procedimento prese il nome di Vulcanizzazione (*figura 1-3*) e, insieme al procedimento di mescolatura e masticazione, divenne il fondamento dell'industria della gomma. Questa scoperta aprì la strada al brevetto del pneumatico ad opera del veterinario John Boyd Dunlop nel 1888.

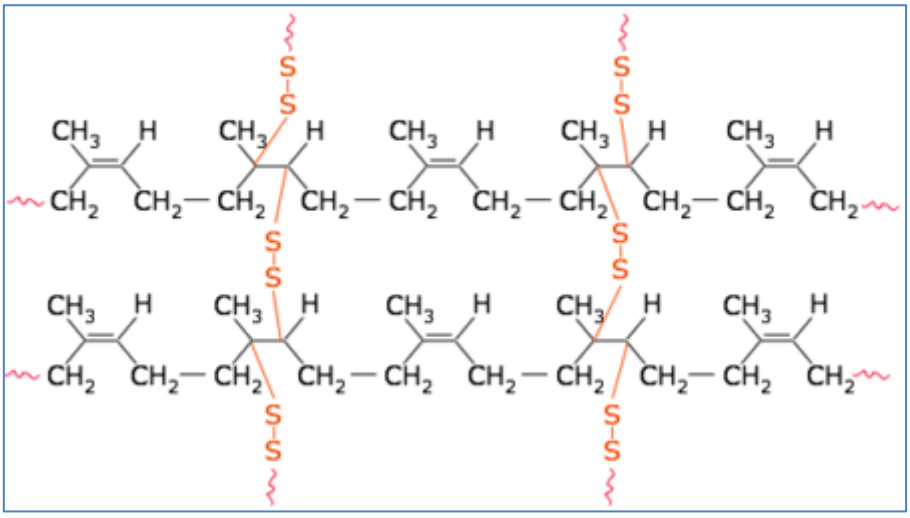


Figura 1-3: schema dei cross-link operati dallo zolfo sulle molecole di gomma naturale [13]

L'Europa aveva quindi scoperto l'incredibile utilità della gomma la richiesta di questa subì un'impennata considerevole. Nel 1876 il britannico Sir Henry Wickham provò a coltivare in Europa l'Hevea Brasiliensis con scarsi risultati finché le coltivazioni non si spostarono in Malesia e Indonesia non riuscendo tuttavia a provvedere alla cresciuta necessità di materia prima. Per questo motivo i ricercatori di allora cominciarono a cercare un modo per sintetizzare la gomma.

1.1.3. La Gomma Sintetica

La scoperta che la gomma naturale apparteneva alla classe chimica degli idrocarburi avvenne nel 1826 e sempre in quel periodo si notò che scaldandola si scindeva dando un 5% di liquido volatile. Nel 1860 il chimico inglese Williams diede a questa sostanza il nome di Isoprene; tale polimero venne studiato approfonditamente dai chimici C. Bouchardat, W. Tilden e M. Wallach che riuscirono a riportalo allo stato gommoso in seguito al processo di coagulazione.

La vera scoperta era però data dal fatto che Tilden era riuscito a ottenere isoprene senza partire dalla gomma naturale, ma partendo da essenza di trementina aprendo così la strada alle ricerche che condussero il tedesco Hoffman ad ottenere nel 1909 il primo brevetto per la produzione di gomma sintetica.

La possibilità di disporre di gomma di sintesi (di importanza strategica) rimase frustrata fino al 1910 quando il chimico russo Sergei Lebedev ottenne la prima gomma di sintesi, l'1,4-polibutadiene, trattando il butadiene (ottenuto dall'etanolo a partire dalla fermentazione delle patate…) con sodio metallico come catalizzatore. Il passo successivo fu quello di aggregare le molecole di isoprene o delle altre sostanze per ricavare la gomma sintetica attraverso il processo di polimerizzazione per ottenere quello che adesso prende il nome di macromolecola. In seguito vennero aggiunte delle sostanze organiche basiche per conservare meglio i polimeri e ciò diede inizio a quello che poi fu la ricerca applicata agli agenti anti-invecchianti.

A causa del prezzo elevato dell'isoprene, all'inizio del '900 si decise di continuare la produzione di gomma sintetica usando il dimetilbutadiene, che si otteneva dalla sintesi di acetone ridotto dall'alluminio, molto più economico. Il risultato venne chiamato gomma metilica, di nessun interesse pratico al giorno d'oggi. All'epoca però la gomma metilica era senz'altro utilizzabile per alcune applicazioni quali ad esempio la realizzazione di capotes per automobili. Sempre nel campo dell'auto motive, nel 1912 a Leverkusen, Carl Duisberg penso di usare per i suoi pneumatici una miscela di gomma naturale e di gomma metilica, al contrario dei pneumatici normali che invece utilizzavano solo gomma naturale, risparmiando sui costi ma perdendo qualcosa sull'invecchiamento del pneumatico.

L'uso della gomma metilica venne riproposto durante la prima guerra mondiale quando la Germania, rimasta senza scorte di gomma naturale, dovette sostituirla con la gomma metilica riuscendo a farle ottenere delle prestazioni superiori addirittura a quelle della gomma naturale grazie all'uso di nuovi acceleranti.

Nel 1916 in Germania fu polimerizzato il 2,3-dimetilbutadiene ottenendo la gomma metile; tuttavia, a causa della cinetica di reazione troppo lenta, questa polimerizzazione fu abbandonata. I tipi di gomma

metilica che si producevano erano due: il tipo H, gomma dura o ebanite, che veniva polimerizzata a freddo e il tipo W, gomma molle, polimerizzata a caldo. Dopo la guerra quando fu di nuovo disponibile la gomma naturale, che essendo più elastica, migliore alle basse temperature e facilmente lavorabile, soppiantò la gomma metilica.

Sempre in concomitanza con un nuovo aumento dei prezzi delle gomme, a metà degli anni '20 si cercò di trovare altre soluzioni con la gomma sintetica. Si parti usando come materiale di partenza il butadiene addizionato con il sodio che serviva da attivatore per il processo di polimerizzazione.

Nel 1926 alla Farben (che riuniva l'industria chimica tedesca), la polimerizzazione del butadiene (processo Lebedev) fu perfezionata inventando la polimerizzazione in emulsione. Il polibutadiene ottenuto fu detto Buna ("Bu" per butadiene e "Na" per sodio, il catalizzatore).

La gomma al butadiene (Buna) nel 1929 ebbe un'evoluzione quando sì inizio ad avere una copolimerizzazione tra un polimero stirene-butadiene, chiamato attualmente SBR, e un polimero di butadiene e nitrile acrilico, chiamato attualmente NBR.

Nel 1937 si iniziarono a produrre le prime gomme usando gli isocianati che portarono allo sviluppo delle gomme poliuretaniche (AU, EU) mentre con la seconda guerra mondiale negli Stati Uniti vennero sviluppate due gomme che potessero resistere agli oli: la gomma polisolfurica (T) e la gomma cloroprene (CR).

Ben presto si capì che in tempi di stabilità politica non si poteva fare affidamento su forniture regolari di gomma naturale o sintetica a prezzi stabili, per questo motivo in molti paesi europei vennero costruite nuove fabbriche di gomma sintetica che svilupparono polimeri sempre più performanti.

Nel 1962 Giulio Natta e i suoi collaboratori, grazie ai catalizzatori Ziegler-Natta ($TiCl_3$– $AlEt_3$), ottennero il cis-1,4-poliisoprene sintetico (con una resa cis all'98%): la gomma naturale era stata finalmente prodotta in laboratorio.

1.2. Struttura della Gomma [2, 8, 12-20]

La materia base nelle mescole elastomeriche è la gomma che può essere naturale (ricavata come visto nel *paragrafo 1.1.1.* principalmente dal lattice dell'Hevea Brasiliensis) oppure sintetica, ovvero ottenuta in seguito a un processo di sintesi chimica. La gomma viene addizionata ad additivi di vario genere al fine di ottenere un numero quasi infinito di ricette di mescole, ognuna con proprietà e caratteristiche particolari.

Ogni mescola elastomerica ha però vari elementi in comune con le altre:

- Sono formate da un elastomero di base a struttura polimerica.
- Necessitano di additivi.
- Subiscono processi di lavorazioni meccaniche e di vulcanizzazione.
- Risentono di fenomeni di invecchiamento dovuto ad agenti atmosferici, temperatura e hanno una loro vita tipica di utilizzo.

La maggior parte dei composti chimici presenti in natura, in stato liquido o gassoso, è formata da molecole molto piccole che di solito comprendono al massimo una dozzina di atomi. Le macromolecole, invece, sono molecole che possono essere costituite anche da migliaia di atomi legati in catene, dalla struttura più o meno lineare. Queste macromolecole sono generalmente formate dalla ripetizione di una o più strutture di base, composte da pochi atomi e chiamate monomeri, che si uniscono per mezzo di un procedimento chiamato polimerizzazione (*figura 1-4*).

I polimeri sono sostanze macromolecolari formate dalla ripetizione della stessa unità di base chiamata monomero, il numero di monomeri ripetuti nella catena rappresenta il grado di polimerizzazione della macromolecola.

Le macromolecole, a seconda della loro disposizione spaziale, possono essere classificate in lineari, ramificate o reticolate. Generalmente non hanno un ordine preciso né struttura cristallina, tranne in rari casi, ma sono intrecciate l'una con l'altra.

Sebbene la struttura dei polimeri sia molto rilevante per determinarne le proprietà, si possono riscontrare le seguenti caratteristiche comuni alle varie classi di polimeri

- Bassa conduttività elettrica.
- Bassa conduttività termica.
- Densità compresa generalmente tra 0.8 e 2.2 g/cm^3.
- Limitate resistenze termiche.

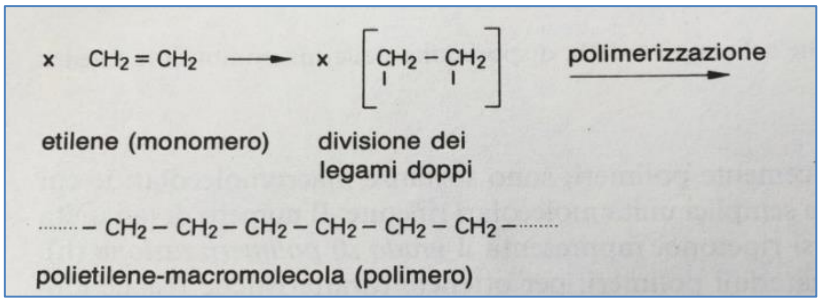


Figura 1-4: esempio di reazione di polimerizzazione (PE) [12]

1.2.1. Tipologie Di Polimeri

A seconda della natura, e di conseguenza delle proprietà, si possono suddividere i polimeri in tre grandi famiglie (*figure 1-5*).

- Termoplastici: sono polimeri formati da catene lineari o ramificate, non legate l'una con l'altra a livello chimico, ma solamente a livello fisico tramite nodi detti entanglements. È sufficiente quindi aumentare la temperatura per portarli ad uno stato viscoso e poterli quindi formare.
- Termoindurenti: polimeri reticolati che presentano un grado di reticolazione molto più elevato degli elastomeri. Le reticolazioni, ottenuti mediante un processo termico chiamato "curing", ostacolano la mobilità delle macromolecole, dando luogo ad un comportamento fragile.
- Elastomeri: polimeri che a temperatura di utilizzo sono elasticamente deformabili, costituiti da macromolecole indipendenti dalle altre e reticolate mediante pochi legami trasversali che permettono, a temperatura ambiente, di avere notevoli deformazioni prevalentemente reversibili, evitando lo scorrimento relativo delle catene.

Figura 1-5: struttura delle catene polimeriche per termoplastici, elastomeri e termoindurenti [15]

Gli elastomeri si possono ulteriormente dividere in due gruppi, elastomeri termoplastici e elastomeri reticolati (gomme). Gli elastomeri termoplastici presentano macromolecole reticolate a bassa densità di reticolazione e sono tecnicamente reversibili in seguito a riscaldamento. Sono formati da segmenti duri termoplastici amorfi o parzialmente cristallini e da parti di fase elastomerica. Gli elastomeri reticolati invece, di cui fa parte la gomma, sono formati da macromolecole che vengono reticolate termicamente in modo irreversibile (legami covalenti). Presentano preponderante struttura amorfa e generalmente una bassa densità di reticolazione che porta ad avere una bassa durezza.

1.2.2. Classificazioni della Gomma

Quando si parla di compound elastomerico, l'ingrediente fondamentale è la gomma base, che caratterizza il comportamento meccanico, termico, fisico e chimico della mescola.

La gomma naturale è il precursore di tutti gli elastomeri e presenta buone caratteristiche meccaniche anche senza cariche rinforzanti. La sua molecola è una lunga catena ad alto peso molecolare chiamata 1,4-cis-poliisorpene $(C_5H_8)_n$ ed ottenuta per polimerizzazione di isoprene.

Il poliisoprene si ricava partendo dal lattice dell'Hevea Brasiliensis in cui è presente per il 35% del volume. Dal punto di vista strutturale il lattice è una dispersione colloidale di particelle di gomma di dimensioni (per il 90% circa) dell'ordine di 0,5 micrometri, in un mezzo acquoso chiamato "siero". La presenza di proteine sulla superficie dei granuli conferisce proprietà colloidali al lattice. La frazione solida del lattice viene diluita e quindi coagulata acidificando a pH 4 - 4,5 con acido formico e sottoposta ad un processo di lavaggio e purificazione.

La gomma naturale trova larghissima applicazioni in quasi tutti i campi, specialmente dove si richiede alta elasticità, alta resistenza all'abrasione, alla trazione e alla lacerabilità. Al giorno d'oggi essa è stata sostituita in molte applicazioni dalle gomme sintetiche ma può anche essere usata in miscela ad esse per migliorare il tack (grado di appiccicosità).

Le gomme sintetiche sono gomme prodotte in laboratorio partendo da precursori monomerici sottoposti al processo di polimerizzazione. Ad oggi esistono circa 30 qualità di gomma sintetica, diverse chimicamente, che possono essere divise in gruppi a seconda della loro applicazione, polarità, saturazione dei legami e atomi che compongono la struttura delle loro catene polimeriche.

Le gomme, oltre alla prima macro-suddivisione tra naturali e sintetiche, si possono dividere ancora in categorie a seconda del tipo di atomi che formano il monomero delle catene polimeriche e che andranno a influenzare di conseguenza le caratteristiche sopra citate dell'articolo finito.

A seconda della loro applicazione le gomme si possono dividere in:

- Gomme ad impiego universale (NR, IR, BR, SBR): usate nella produzione di pneumatici e articoli tecnici in serie.
- Gomme speciali (NBR, ACM, FPM, MVQ): sviluppate per rispondere a particolari esigenze tecniche.

A seconda della loro polarità invece possiamo distinguere gli elastomeri in:

- Gomme non polari: polimeri formati da idrocarburi puri che non contengono gruppi polari.
- Gomme polari: elastomeri che oltre a presentare atomi di C e H presentano nella loro struttura anche atomi diversi (Cl, F, etc...) oppure gruppi (-CN, $-COOC_2H_5$) che conferiscono a questo tipo di gomma una resistenza migliore ad alcuni agenti come benzina e oli minerali.

In chimica organica si dice che una catena di idrocarburi è satura quando ogni atomo di carbonio (C) riesce a formare quattro legami semplici. In modo opposto si dice che una catena è insatura quando per completare la valenza del C si devono formare dei legami doppi o tripli (*figura 1-6*). Aumentando il numero di doppi legami diminuisce la resistenza all'ossidazione e agli agenti atmosferici (e si deve quindi ricorrere ad antiossidanti), ma risultano più facili e veloci da reticolare.

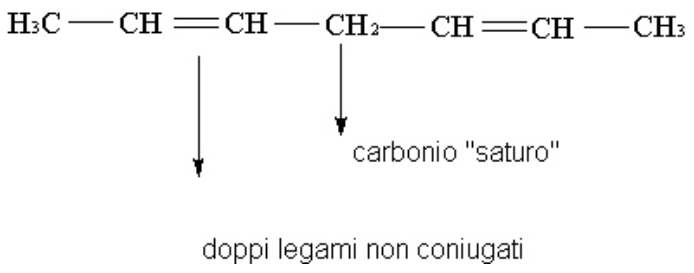


Figura 1-6: differenza tra un atomo di carbonio saturo e uno coniugato in una catena polimerica [16]

In seguito a questa definizione possiamo ulteriormente dividere gli elastomeri in:

- Gomme sature: maggiore resistenza a invecchiamento e ossidazione (poiché non è presente il doppio legame, notoriamente più labile rispetto a un legame singolo)
- Gomme insature: maggiore velocità di invecchiamento e ossidazione e migliore tendenza a reticolare.

Infine, si possono riclassificare le gomme in gruppi a seconda degli atomi che sono presenti nella catena polimerica.

1.2.3. Gruppi di Elastomeri

A seconda degli atomi che compongono la catena delle macromolecole, gli elastomeri si suddividono in gruppi: il gruppo R, formato da catene di C insaturi; il gruppo M, formato da catene di C saturi; il gruppo Q delle gomme siliconiche, il gruppo U delle gomme poliuretaniche e il gruppo T delle gomme polisolfuriche.

Gli elastomeri si possono inoltre suddividere a seconda delle loro prestazioni:

- Elastomeri per impieghi generici, come IR, NR e SBR: si deteriorano in ambienti aggressivi come calore, olii, idrocarburi, ossidanti, ozono e solventi, ma hanno buone prestazioni meccaniche, discrete anche alle basse temperature.
- Elastomeri ad elevate prestazioni, come CO/ECO, CR, CSM, EPDM, IIR/CIIR/BIIR e NBR: forniscono buone prestazioni anche in ambienti aggressivi.
- Elastomeri speciali, come PU AU/EU, HNBR, XNBR, FFPM, FPM, FMQ e VMQ: forniscono prestazioni anche estremamente elevate offrendo una soluzione a molti problemi progettuali.

Gruppo R

La caratteristica principale degli elastomeri che appartengono a questo gruppo, come già citato sopra, è quella di essere formati da ripetizioni di unità monomeriche che presentano un doppio legame.

Gomma naturale (NR)

La gomma naturale (*figura 1-7*) presenta elevata resistenza meccanica e elasticità anche senza l'aggiunta di cariche rinforzanti e può raggiungere temperature di utilizzo di -50/+70 °C con picchi di 120°C per periodi limitati. Occorre però prestare attenzione al fatto che subisce cristallizzazione a bassa temperatura (massima a -24°C) che la rende non più lavorabile.

La gomma NR ha come caratteristiche principali un'alta viscosità Mooney, conferisce appiccicosità ai semilavorati (tack) e presenta cristallizzazione sotto stiro che ne aumenta la resistenza alla trazione. Tra i maggiori lati negativi ha la bassa resistenza a oli, agli acidi e alle basi, all'ozono e alla luce solare.

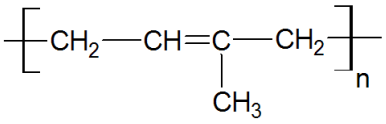


Figura 1-7: formula chimica NR [8]

A seconda della provenienza, delle caratteristiche del lattice di partenza e anche delle caratteristiche visive di colorazione, la gomma naturale può essere classificata secondo 35 gradi internazionali raggruppati in 8 tipi.

Gomma isoprene (IR)

La gomma isoprene nasce come imitazione della gomma naturale e ha caratteristiche analoghe ad essa anche se presenta un'elasticità leggermente superiore.

Gomma butadiene (BR)

La gomma BR (*figura 1-8*) non viene quasi mai impiegata allo stato puro, ma in blend con altre gomme (es. gomma BR/NR o gomma XBR contenente gruppi carbossilici (-COOH)) e come base per le gomme SBR e NBR. Ne risultano mescole resistenti all'usura e al freddo e può essere impiegata per oggetti che resistano al freddo o per battistrada.

A seconda del catalizzatore che viene usato nella polimerizzazione, il BR può cristallizzare a bassa temperatura (ad eccezione del Litio).

Le caratteristiche della gomma butadienica sono: bassa temperatura di transizione vetrosa, buona resistenza all'abrasione e eccezionale resa elastica e sono proporzionali alla percentuale di monomeri messi in configurazione cis. Sfortunatamente risente di bassa resistenza a lacerazione e bassa resistenza a ozono e calore.

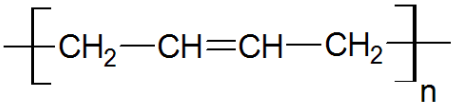


Figura 1-8: formula chimica BR [8]

Gomma cloroprene (CR) e nitrile-cloroprene (NCR)

La gomma CR (nota anche con il nome commerciale di Neoprene® - *figura 1-9*) presenta una migliore stabilità all'invecchiamento rispetto alle gomme NR, IR, SBR, è poco infiammabile e abbastanza resistente agli oli e ai grassi. Le temperature di utilizzo variano per utilizzo prolungato da -40 a 110°C, per utilizzo breve fino a 130°C anche se subisce indurimento reversibile, dovuto a cristallizzazione, se conservata per lungo tempo a temperature inferiori a 0°C. La versione NCR (nitrile-cloroprene) presenta una resistenza agli oli leggermente superiore alla precedente.

Può essere usata per produrre soffietti per acqua di raffreddamento, guarnizioni e rivestimenti in edilizia e per vestiti impermeabili.

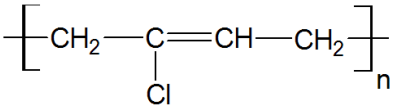


Figura 1-9: formula chimica CR [8]

Gomma stirene-butadiene (SBR)

La gomma SBR (*figura 1-10*) è ottenuta mediante copolimerizzazione del butadiene con lo stirene (in genere al 75-25%) effettuata in emulsione (E-SBR) o in soluzione (S-SBR con caratteristiche meccaniche generalmente migliori).

Le temperature di utilizzo prolungato vanno da -40 a 100°C con picchi brevi fino a 120°C.

Usata solitamente al posto della gomma naturale negli pneumatici da autovettura (velocità maggiori rispetto a pneumatici NR generalmente usati sui camion), come rivestimento per cavi, per articoli tecnici in gomma, tubi flessibili e profilati, gomma spugnosa e gomma piuma.

Ha lo svantaggio di non resistere agli oli minerali.

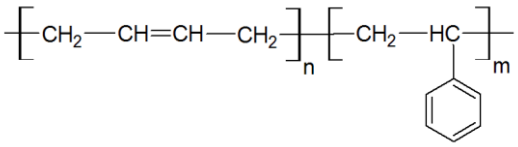


Figura 1-10: formula chimica SBR [8]

Gomma nitrile-butadiene (NBR)

La gomma NBR è ottenuta mediante polimerizzazione in emulsione tra butadiene e acrilonitrile (*figura 1-11*). Quest'ultimo, data la sua polarità, conferisce una buona resistenza agli oli, ai carburanti e ai grassi in maniera proporzionale alla quantità di parte acrilica presente. Questo avviene sacrificando però la flessibilità al freddo del polimero.

Le temperature di utilizzo prolungato vanno da -30 a 100°C, con picchi fino a 130°C; si ha buona resistenza ai solventi apolari, al calore e all'invecchiamento e discreta impermeabilità ai gas ma di contro si hanno mediocre elasticità, bassi Compression Set e scarsa resistenza agli agenti atmosferici.

La gomma NBR è prodotta anche nella sua versione idrogenata chiamata HNBR. Questa resiste fino a 150°C ed è più resistente a oli, ossidazione e corrosione.

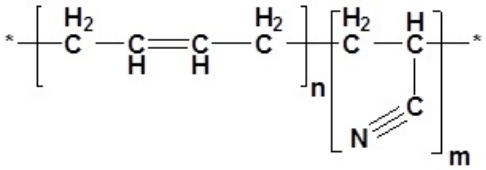


Figura 1-11: formula chimica NBR [17]

Gomma butile (IIR, CIIR,BIIR)

La gomma IIR (*figura 1-12)* è un copolimero con elevata percentuale di isobutilene che è determinante per la buona resistenza chimica, all'invecchiamento e la ridotta permeabilità ai gas presenti nell'aria; la bassa percentuale di isoprene invece è determinante per la vulcanizzabilità. Le temperature di utilizzo prolungato vanno da -40 a 130°C.

La gomma CIIR o BIIR a seconda della presenza di cromo o bromo è caratterizzata da buona lavorabilità e stabilità all'invecchiamento con una minima permeabilità all'aria ed ottima impermeabilità.

Usata per camere d'aria, anime di pneumatici, membrane a tenuta di gas, tappi a uso farmaceutico, rivestimenti di tetti.

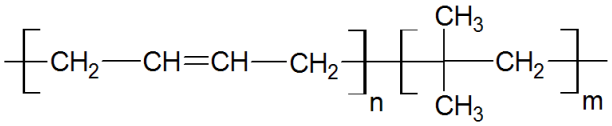


Figura 1-12: : formula chimica IIR [8]

Gruppo M

Catene sature del tipo polimetilenico.

Gomma etilenpropilene e etilenpropilene-diene (EPM, EPDM)

Le gomme EP(D)M (*figura 1-12*), trattate più approfonditamente nel *paragrafo 1.2.4.* sono copolimeri atattici di etilene e propilene. L'EPM è reticolabile solo con perossidi mentre l'EPDM, per via della presenza del diene, si può reticolare anche con zolfo. Presentano buona resistenza chimica, alle intemperie, all'ozono e all'invecchiamento delle poliolefine sature e hanno temperatura di utilizzo prolungato da -40 a 130°C fino a 150°C in casi specifici.

Sono generalmente usate per produrre parti esterne di autoveicoli, profilati di guarnizione in gomma spugna, O-ring, tubi flessibili, guarnizioni per edilizia e nei rivestimenti per cavi elettrici.

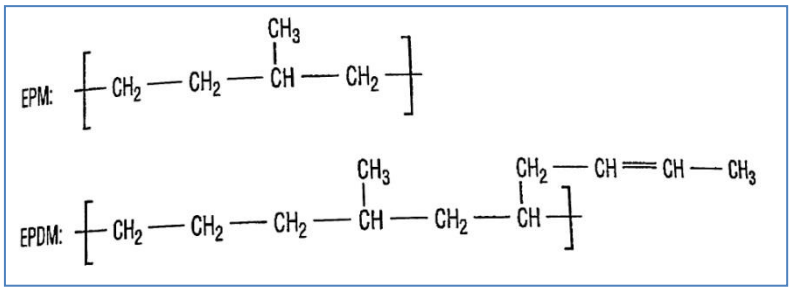


Figura 1-13: : formula chimica EPM- EPDM [12]

Altre gomme M

Etilene-acrilestere (AECM), estere-acrilico (ACM, AEM, ANM), perfluorata (FFKM).

Gruppo O

Gomme con atomi di ossigeno presenti in catena.

Sono polieteri omopolimeri (CO) o copolimeri (ECO) con etilenossido. Sono reticolabili con ammine e zolfo oppure con perossidi. Sono gomme resistenti agli oli con migliore resistenza termica e resilienza e elasticità a freddo rispetto a NBR. Le loro temperature di utilizzo vanno da -40°C a 120°C. Sono generalmente usate in tubi flessibili e guarnizioni.

Gruppo Q

Appartengono al gruppo Q le gomme con catene aventi gruppi di silosilanici (gomme siliconiche) quali MQ, MPQ, MVQ, PVMQ, MFQ,MVFQ (F indica presenza di fluoro), LSR (gomma siliconica liquida).

Questo gruppo di gomme ha buone caratteristiche elettriche con lo svantaggio di non essere facilmente reticolabili come i gruppi precedenti. Le temperature per uso prolungato vanno da -60°C (-100°C per alcuni tipi) fino a 180°C, breve fino a 300°C se ambiente secco. I campi di impiego tradizionali sono guarnizioni, tubi flessibili, isolamenti elettrici, nastri trasportatori non aderenti, manufatti espansi.

Gruppo T

Gomme aventi delle catene con presenza di atomi di zolfo.

Queste gomme sono altamente resistenti ai solventi e all'invecchiamento e hanno inoltre buona resistenza termica, tutto ciò a discapito di un odore molto pungente. Sono principalmente usate per rivestimenti interni di contenitori e masse isolanti per sigillare eventuali fughe nell'edilizia.

Gruppo U

Catene con ossigeno, azoto e anidride carbonica.

Le gomme del gruppo U sono prodotte mediante poliaddizione di prodotti di partenza basso molecolari e di conseguenza poco viscosi. Presentano resistenza, flessibilità ed elasticità molto elevate e le loro caratteristiche corrispondono a quelle di altri elastomeri e termoplastici o termoindurenti. Sono resistenti a oli, carburanti, ozono e posseggono smorzamento meccanico alto e buone resistenze all'acqua.

1.2.4. La Gomma Etilene-Propilene

Le gomme etilene-propilene sono prodotte in due tipi: il copolimero saturo EPM ed il terpolimero insaturo EPDM e sono polimerizzate in soluzione con catalizzatori Ziegler-Natta al fine di ottenere alti PM[1]. Possono essere oleo estesi, possono avere ampia distribuzione di PM e possibilità di avere contenuti molto alti di ENB[2].

Gomma Etilene-Propilene-Diene (EPDM)

Il terpolimero EPDM contiene, oltre a propilene e etilene, un terzo monomero insaturo di tipo dienico[3] per aggiungere catene polimeriche che prestano i loro doppi legami al fine di facilitare la reticolazione mediante perossidi o la vulcanizzazione con acceleranti a base zolfo.

Generalmente il diene appartiene a una delle tre tipologie seguenti:

- diciclopentadiene (DPCD) – vulcanizzazione più lenta (*figura 1-14*)
- 1,4 esadiene
- Etilidennorbornene (ENB) – vulcanizzazione più veloce (*figura 1-14*)

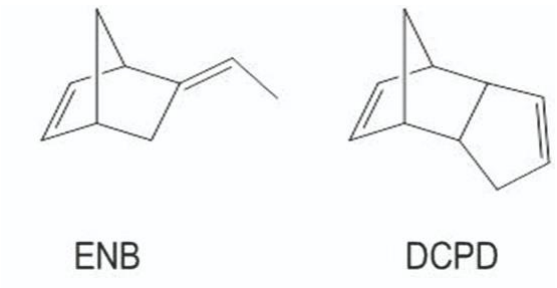


Figura 1-14: strutture chimiche di DCPD e ENB [18]

Le principali differenze delle gomme EPDM commerciali sono il rapporto etile/propilene e il tipo e la qualità del terzo monomero. Le gomme EPDM disponibili in commercio si dividono in "gradi" a seconda della loro percentuale di etilene e propilene col primo che in genere varia dal 30 al 70%.

[1] Peso Molecolare
[2] etilidennorbornene
[3] Dieni: idrocarburi contenenti due doppi legami Carbonio-Carbonio

Aumentando i contenuti di etilene migliorano le proprietà meccaniche dei vulcanizzati e l'estrudibilità della mescola a discapito della lavorabilità al mescolatore e del comportamento alle basse temperature.

In relazione alla percentuale in cui è presente il terzo monomero nel blend si può classificare il polimero EPDM come: EPDM mediamente insaturo (3-5% di terzo monomero) o altamente insaturo (8-10% di terzo monomero). Maggiore sarà l'insaturazione, maggiore sarà la compatibilità con le gomme dieniche e facile la vulcanizzazione.

La microstruttura dell'EPDM (esempio in *figura 1-15*) è funzione della sequenza della distribuzione etilene-propilene. Generalmente si ottiene una maggiore percentuale di cristallizzazione con l'aumentare della frazione di etilene. A livello macro-strutturale invece si può notare che con l'aumentare della viscosità Mooney (ottenibile modificando i pesi molecolari e la loro distribuzione) aumentano le proprietà meccaniche ma diminuisce la lavorabilità. Possono giocare un effetto importante le ramificazioni delle catene di EPDM in quanto vanno a modificare alcune proprietà nei processi produttivi quali l'energia di mescolazione, la velocità di estrusione, eventuali rigonfiamenti (die swell) ed eventuali contrazioni in fase di calandratura.

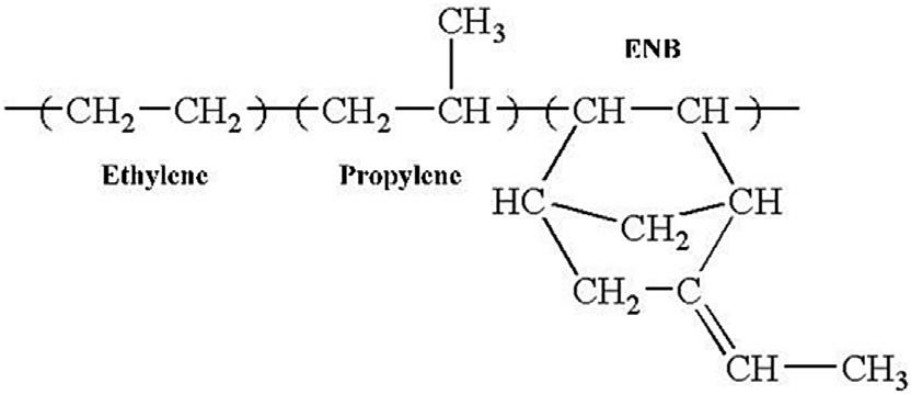


Figura 1-15: unità monomerica dell'EPDM con ENB come terzo monomero [19]

Le caratteristiche generali delle gomme EPDM (*figura 1-16*) sono:

- Bassa densità (~ 1.10 g/cm^3)
- Reticolazione con zolfo (vulcanizzazione) o mediante perossidi
- Possibilità di avere gradi oleo estesi o con cariche
- Ottime caratteristiche elettriche
- Basso rigonfiamento in acqua
- Resistenza ad acidi, basi e solventi polari. Non resiste agli oli, ai carburanti e alle sostanze apolari
- Resistenza a ozono e agenti atmosferici
- Resistenza termica fino a circa 150°C

PROPERTIES	ASTM TEST METHOD	COMMON VALUES AND RANGES
Density (g/cm^3)	ASTM D 790	1.10
Tensile strength, psi	D412	2523
% Elongation	D412	450
200% Modulus, psi	D412	1174
Tear Strength, Die C (lb/in)	D624	4167
Hardness, Shore A	D2240	65
Glass Transition Temperature °C	D5026	-60°
Compression Set (%)	D395B	20-60
Brittleness Temperature °C	D746	-10° to -48°
Water Absorption (%)	D471	1.0

Figura 1-16: caratteristiche gomma EPDM [20]

Alla luce di queste proprietà la gomma EPDM può essere impiegata in mescole per le applicazioni elettrotecniche, profilati per auto, manicotti per radiatori, spazzole per tergicristalli, fogli di impermeabilizzazione, tubi per acqua calda.

1.3. Compounding [2, 14, 22-24]

Le proprietà meccaniche finali di una gomma sintetica sono ottenute mediante l'opportuno inserimento di additivi, cariche, plastificanti e agenti vulcanizzanti al polimero in fase di mescolazione.

La preparazione della mescola della gomma si realizza generalmente attraverso i seguenti stadi:

- Formulazione del compound
- Masticazione degli elastomeri in mescolatore chiuso (Banbury) e aperto
- Mescolamento dell'elastomero con cariche e oli in mescolatore chiuso e aperto
- Aggiunta di agenti vulcanizzanti negli ultimi stadi di mescolazione in Banbury o sul mescolatore aperto
- Operazioni di imballaggio

1.3.1. Step di compounding

Dosatura

I materiali di partenza per la produzione del compound sono gli elastomeri, le cariche (rinforzanti o riempitive), gli additivi e gli agenti reticolanti.

Attraverso prove di laboratorio viene studiata una ricetta che, in prima approssimazione, possa soddisfare le richieste volute in merito a proprietà fisiche, chimiche, meccaniche, termiche o elettriche. Selezionata la ricetta di laboratorio, si procede alla dosatura degli ingredienti che può essere eseguita in modo semi automatico o automatico mediante appositi dosatori automatici (*figura 1-17*). L'automatizzazione ha il vantaggio di avere un considerevole risparmio di tempo ma richiede una maggiore semplificazione delle ricette per non avere un numero eccessivo di materie prime da pesare in quanto i dosatori automatici hanno un numero di slot disponibili per le materie prime che generalmente non supera qualche decina di unità. Le ricette che superano i test di laboratorio possono quindi passare alla fase industriale.

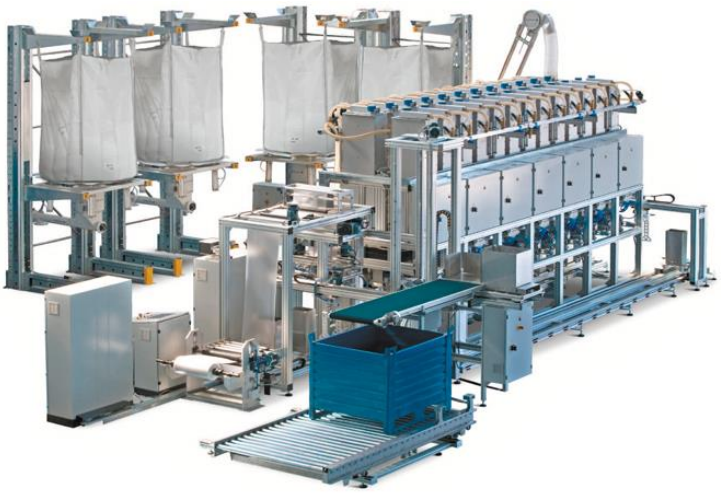


Figura 1-17: Esempio di sistema di dosaggio automatico per le materie prime [21]

A seconda dell'impianto industriale disponibile, continuo o discontinuo, l'approvvigionamento delle materie prime differisce leggermente. Se il processo discontinuo generalmente gli elastomeri arrivano nelle fabbriche di compound sotto forma di grandi balle di peso attorno ai 5-10 kg che vengono successivamente tagliati in parti minori per consentire una dosatura ottimale, mentre gli altri ingredienti possono essere stoccati a seconda del loro stato fisico e della quantità di utilizzo. Le cariche secche, generalmente di forma granulare, vengono conservate in fusti e dosate da appositi macchinari automatici in modo da avere dei sacchetti predosati contenenti la giusta frazione delle singole cariche pronte per essere aggiunte al polimero in fase di mescolazione. Le sostanze oleose vengono invece conservate in particolari recipienti posti in parti dedicate degli stabilimenti.

In caso di processo di mescolazione continuo sarà preferibile disporre di polimero in granuli o polveri

Le formulazioni dei compound sono storicamente espresse mediante l'unità di misura dei "phr" (per hundred rubber) che indicano la quantità di elemento riferita a 100 parti di elastomero. Per questo motivo in una formulazione di compound la somma dei phr di tutti gli elastomeri presenti in ricetta darà 100. Ogni carica e additivo aggiunto nel compound avrà quindi un valore di phr a seconda della sua quantità rispetto ai 100 di polimero e in questo modo è facilmente analizzabile il livello di "diluizione" della mescola in quanto maggiore sarà il phr finale, maggiore sarà la frazione presente di additivi.

Lavorazione ai mescolatori (Banbury e mescolatore aperto)

Gli ingredienti una volta pesati vengono processati in un macchinario chiamato Banbury (o mescolatore interno, *figura 1-18*) che svolge i compiti di masticazione del polimero e mescolazione degli ingredienti della mescola.

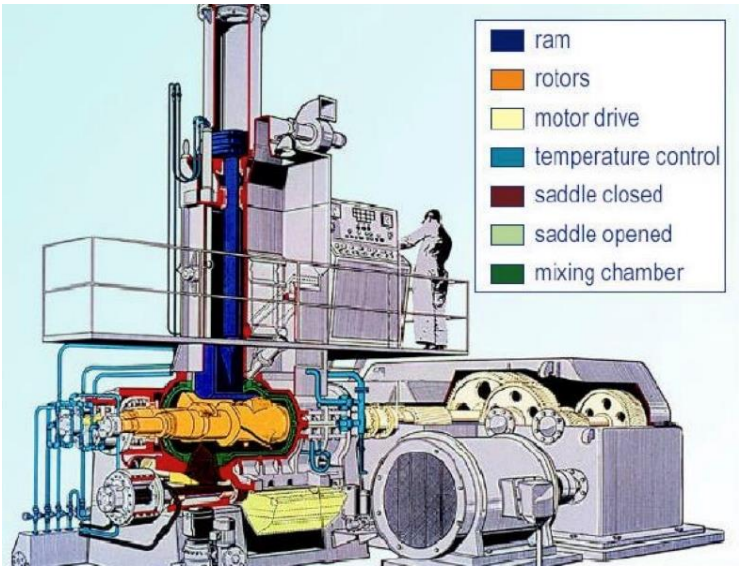


Figura 1-18: Struttura di un mescolatore Banbury [24]

Il Banbury è composto sostanzialmente da una camera di mescolazione (mixing chamber) nel quale gli ingredienti vengono spinti da un peso pressatore (ram). All'interno della camera di mescolazione sono presenti due rotori (rotors) che trasferiscono una coppia alla mescola generando sforzi di taglio necessari per distribuire e disperdere le varie cariche e i vari additivi nel polimero.

Si definisce masticazione della gomma quel processo volto a plasticizzare l'elastomero mediante deformazione meccanica all'interno del Banbury in presenza di aria. Le catene polimeriche vengono quindi spezzate dall'azione meccanica mentre l'ossigeno presente nell'aria ne impedisce la ricombinazione. Ciò causa una diminuzione del peso molecolare, correlata a una diminuzione di viscosità e di attrito dato dall'elastomero, e di conseguenza un aumento della lavorabilità di esso.

Dopo un'adeguata masticazione del polimero vengono inseriti gli altri ingredienti nel Banbury per ottenere distribuzione e dispersione di essi nel polimero. Raggiunta l'omogeneizzazione necessaria la mescola viene scaricata sul mescolatore aperto (*figura 1-19*).

Figura 1-19: mescolatore aperto durante la lavorazione di un compound

Il mescolatore aperto è un macchinario costituito da due grandi rulli lisci di forma cilindrica termostatati che trasferiscono alla mescola degli sforzi di taglio al fine di omogeneizzare ulteriormente gli ingredienti all'interno di essa. La mescola scaricata dal Banbury arriva sui cilindri principali anteriore e posteriore

e vi passa in mezzo come visibile nella (*figura 1-20*) formando un percorso che comprende il passaggio nel sistema chiamato "blender" posto sopra i cilindri principali.

Per massimizzare il processo di omogeneizzazione i due cilindri principali vengono fatti girare a velocità differenti, creando quindi un rapporto di frizione che aumenta gli sforzi di taglio trasmessi alla mescola. Il sistema blender, dotato di due "punzoni" perpendicolari ai cilindri di blender che "accartocciano" la mescola prima del passaggio nei cilindri di blender, permette all'operatore di fare "banco", ovvero di far passare la mescola tra le due coppie di cilindri al fine di implementarne l'omogeneizzazione e di avere un controllo visivo da parte dell'operatore.

Successivamente la mescola viene scaricata dal mescolatore aperta e, dopo un adeguato raffreddamento ad aria, viene confezionata in bandelle, fogli o granuli.

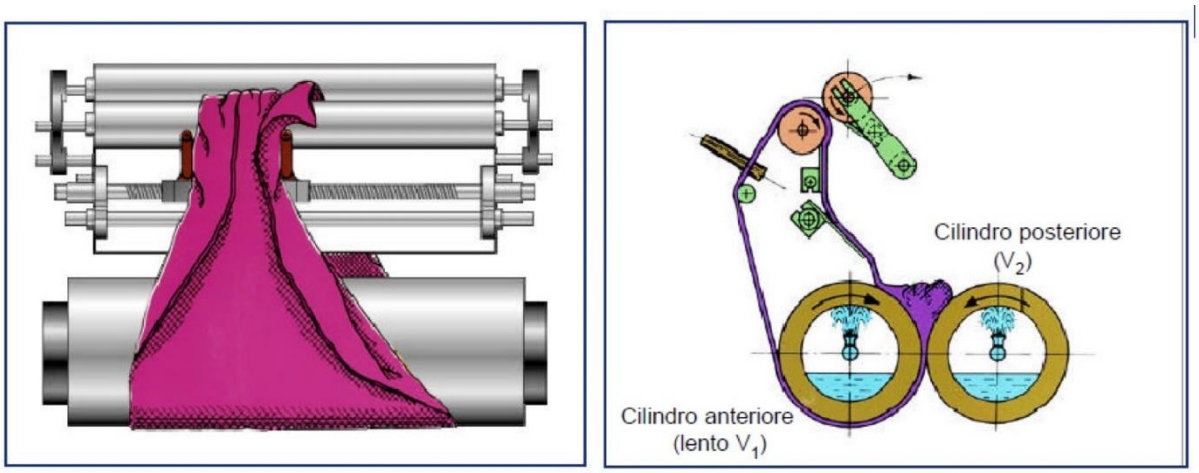


Figura 1-20: struttura di un mescolatore interno [24]

Successivamente alla lavorazione al mescolatore aperto è possibile, qualora sia necessario avere una filtratura del compound mediante il passaggio in un estrusore (*figura 1-21*) nella cui testa sia alloggiato un filtro. Questo filtro è composto da una rete metallica, di spessore che generalmente varia tra 0.17 a 0.78 micron, a seconda dell'applicazione finale a cui è destinato il prodotto, che ha il compito di filtrare eventuali difetti presenti nella mescola quali grumi di cariche dovuti a cattiva dispersione o parti di compound "scottate"[4]. A seconda della testa montata sulla trafila è possibile estrudere la mescola ottenendo delle bandelle più o meno sottili oppure, montando un adeguato sistema di coltelli e dimensionando la sezione di uscita di forma circolare, ottenendo dei granuli. Il compound filtrato, una volta uscito dalla trafila, subisce un passaggio in una vasca di distaccante ed sottoposto a raffreddamento ad aria prima di essere imballato per la spedizione.

[4] Per scottatura della gomma si intende parte di mescola elastomerica che è andata incontro a vulcanizzazione localizzata prima della formatura

Figura 1-21: trafila per compound elastomerici e vasca di distaccante

1.3.2. Principali ingredienti del compound

Cariche

Le cariche minerali aggiunte al polimero durante il processo di mescolazione hanno diverse funzioni e devono essere selezionate in base alle caratteristiche richieste al compound.

Le cariche minerali riempitive generalmente più diffuse nel mondo del compound elastomerico appartengono alle famiglie dei carbonati (di Ca e di Mg), degli ino-silicati (wollastonite) e dei fillo-silicati (caolinite)

Il Carbonato di calcio oltre ad avere un basso costo è dotato di discreta rigidità e viene aggiunto in genere ad alte concentrazioni (60-70%) in granulometrie che in genere superano i 5 micron (ricordando che minore è la taglia maggiori sono le proprietà). Il carbonato può essere utilizzato con diversi tipi di pretrattamenti tra cui un pretrattamento con stearati e cere per lo scorrimento o con dei silani per migliorare la dispersione nel polimero. A seconda della provenienza si possono distinguere i carbonati in naturale e precipitati con gli ultimi che si distinguono per la forma delle particelle più sferiche.

Il Caolino, selezionato tra i suoi gradi più poveri, viene utilizzato in modo analogo al carbonato di Ca ma è generalmente più costoso mentre i gradi di caolino più raffinati viene utilizzato come carica nelle mescole più raffinate. Il caolino si trova sempre in forma calcinata, si sottopone il caolino a setacciatura e centrifuga in acqua per rimuovere le impurezze prima di venire essiccato mediante trattamento termico per rimuovere i gruppi idrossilici. Con la calcinazione si migliora il colore e la durezza della carica,

caratteristica che però può andare ad abradere le superfici degli utensili dei macchinari di mescolazione (per questo motivo in genere il suo utilizzo è limitato a percentuali intorno al 20%). Il caolino ha la struttura di lamelle di forma irregolare con dimensioni che possono andare da 1 -2 micron a 10 micron, può essere quindi pretrattato con agenti accoppianti di natura silanica oppure con coadiuvanti di processo tipo stearati.

La wollastonite ($CaSiO_3$) è un silicato di calcio che potrebbe avere inclusioni di Fe, Mg, Mn o Ti. Si presenta sotto forma di polveri allungate a ricordare degli "aghetti" (aspect ratio = 3 – 5) o in fibrille vere e proprie (aspect ratio = 15 – 20) e proprio la forma allungata permette l'utilizzo di questa carica anche come potenziale sostituto "low cost" delle fibre di vetro.

Le cariche rinforzanti principalmente usati nel Compounding elastomerico si dividono in cariche nere (Carbon Black) e cariche bianche (Silice).

Si definisce nero di carbonio (o CB) il carbonio amorfo che per il 90% della sua produzione è utilizzato come rinforzante delle gomme per pneumatici e come additivo per aumentarne la conducibilità, la viscosità e la protezione UV. Il nero di carbonio ha taglia variabile che va da 5 a 500 nm fino a taglie da 5 a 35 nm per particolari applicazioni. Il nero di carbonio è prodotto in gran parte da oli pesanti con elevato contenuto di aromatici derivati dal petrolio con un trattamento in forni in assenza di ossigeno sui 1500 °C: il processo di reazione consiste essenzialmente in una vaporizzazione dell'olio aromatico seguita da una reazione di deidrogenazione, infine il nero di carbonio può subire un trattamento con solventi per estrarre i poliaromatici adsorbiti [22-23].

Le principali cariche bianche sono la silice e i silicati lamellari, ma esisto anche altre cariche bianche tra cui i POSS (polyedral oligomeric silsesquioxane) e gli idrossidi doppi lamellari [2]. Come già accennato in precedenza le caratteristiche che influenzano le proprietà di rinforzo della carica sono la forma delle particelle (specialmente il rapporto area/volume), la dimensione e la chimica.
La superficie delle cariche bianche non è inerte ma presenta solitamente dei gruppi reattivi. Le cariche bianche, data la loro chimica, sono meno compatibili del carbon black con i polimeri elastomerici e quindi spesso di deve ricorrere alla modifica chimica di superfici ottenute o in fase di preparazione della carica oppure utilizzando in ricetta particolari additivi che aumentano la compatibilità carica-polimero (es. silani).

La carica bianca rinforzante più usata è la silice amorfa (SiO_2) costituita da nanoparticelle sferiche. I metodi di sintesi con la quale si può ottenere sono mediante pirolisi (silice pirogenica – FS), più precisamente si parla di idrolisi in fase vapore in fiamma, mediante precipitazione da soluzione acquosa di silicati solubili (silice precipitata – PS) oppure, più recentemente, partendo dalla colla di riso mediante processi di pirolisi. Generalmente la silice ha dimensioni che sono di 7-40 nm per FS e di 15-100 nm per PS alle quali è associata un'area superficiale specifica di 50 -380 m^2/g. Le particelle primarie formano aggregati di dimensioni che vanno da 50 a 500nm che hanno la tendenza a formare agglomerati attraverso interazioni di Van Der Waals o legami idrogeno arrivando anche ad avere dimensioni di 10^3-10^5nm, dimensioni che rendono quindi confrontabili queste strutture secondarie della silice con quelle di un tipico elastomero e che quindi posso interagire con esse dimensionalmente oltre che chimicamente.

È possibile modificare superficialmente la silice utilizzando dei silani (generalmente organosilani) per aumentare la compatibilità tra carica e polimero e ottenere migliore dispersione del filler, forte interazione filler-gomma e migliori proprietà meccaniche del composito (a discapito però dell'allungamento a rottura).

Additivi

Pigmenti

Per conferire la tinta voluta a un prodotto si addizionano alla mescola particolari sostanze dette pigmenti. I pigmenti possono essere suddivisi, a seconda della loro composizione chimica, in pigmenti inorganici e pigmenti organici.
I pigmenti inorganici non sono solubili nella gomma e negli additivi per questo motivo offrono colorazioni più pallide ma non si rovinano a causa dell'azione di luce, agenti atmosferici e invecchiamento mentre i pigmenti organici, che solitamente sono particolarmente brillanti, sono più sensibili al deterioramento. Inoltre, la maggioranza degli organici sono solubili nei solventi, negli oli e nei grassi e possono essere quindi lisciviati.

I pigmenti hanno però la limitazione che lavora soltanto su mescole caricate con cariche bianche. In presenza di nerofumo (CB) l'azione dei pigmenti è inefficace.

Plastificanti

L'azione dei plastificanti è quella di migliorare la lavorabilità della mescola, andandone ad abbassare la viscosità, migliorare l'omogeneizzazione dei vari componenti e regolare durezza e allungamento a rottura del prodotto finito. I plastificanti più usati nei compound elastomerici sono generalmente oli minerali anche se sono abbastanza diffusi anche oli organici e di sintesi.

Additivi Antifiamma

I ritardanti di fiamma sono degli additivi che hanno come compito quello di interrompere il ciclo di combustione autoalimentato dei polimeri (*figura 1-22*) riducendone le velocità delle reazioni che lo compongono e riducendo la velocità di trasferimento del calore prodotto dalla combustione del polimero allo stesso sotto al valore minimo richiesto per l'autoalimentazione della combustione.

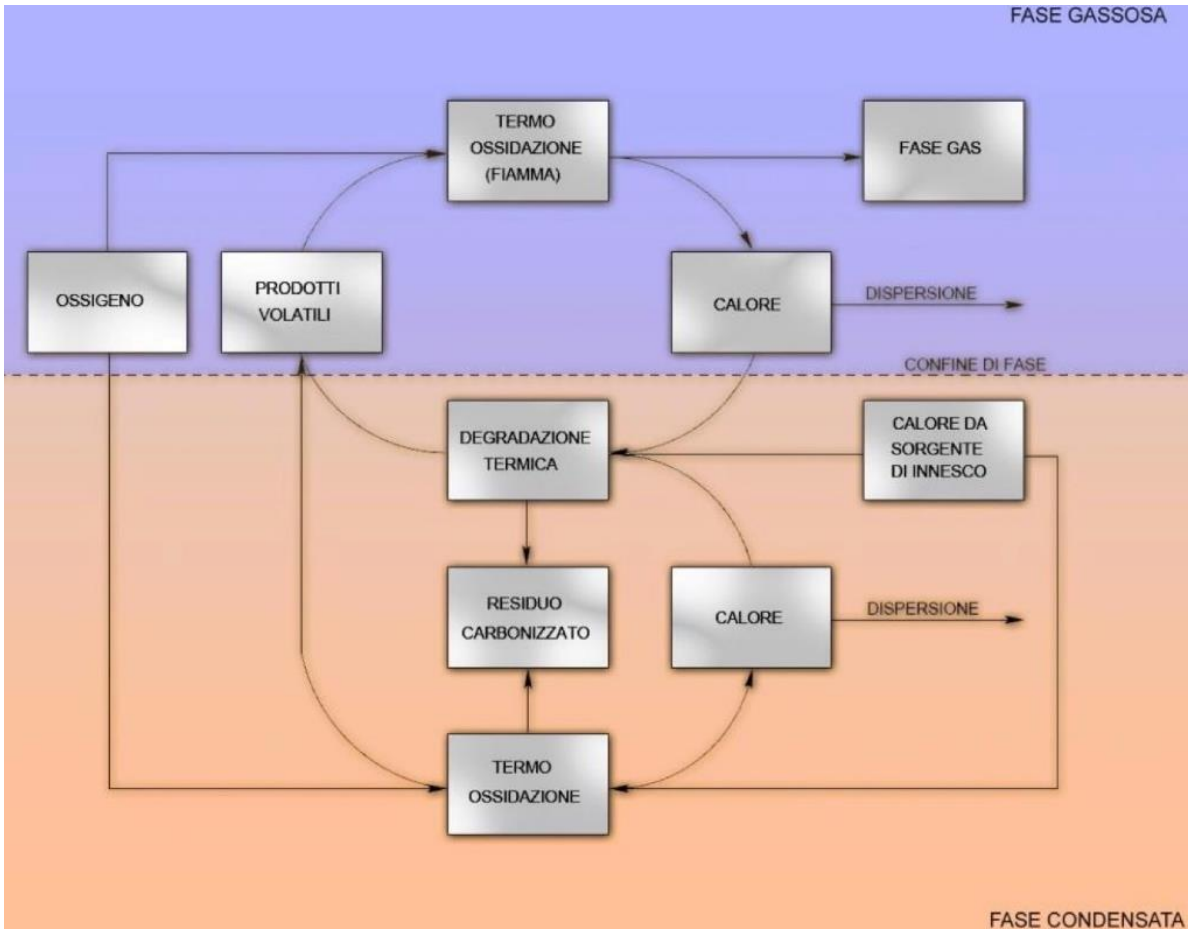


Figura 1-22: Ciclo di combustione dei polimeri [25]

Gli agenti antifiamma possono avere meccanismi di azione chimici o fisici agenti o sulla fase condensata o sulla fase gassosa. I principali sono: idrossidi inorganici, sistemi basati su composti alogenati, composti fosforati e sistemi a comportamento intumescente. Questi agiscono in punti diversi del ciclo di fiamma mediante un meccanismo Flame Retardant proprio di ogni classe di materiale.

I principali idrossidi inorganici utilizzati come ritardanti di fiamma sono l'idrossido di alluminio, l'idrossido di magnesio e ossido idrato di alluminio (AlOOH), i quali vanno incontro, durante il riscaldamento, a reazioni di disidratazione del tipo:

$$2\ Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_{3\,(s)} + 3\ H_2O_{(g)}\ (180\text{-}220°C\ \text{endotermica})$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO_{(s)} + H_2O_{(g)}\ (350\text{-}400°C\ \text{endotermica})$$

$$2\ AlOOH \rightarrow Al_2O_{3\,(s)} + H_2O_{(g)}\ (475\text{-}500°C\ \text{endotermica})$$

Tali reazioni agiscono mediante meccanismo fisico sulla fase condensata per effetto endotermico della reazione di disidratazione (*figura 1-23*), per il calore latente di vaporizzazione dell'acqua prodotta nella fase gas e per l'aumento della capacità termica dovuta all'accumulo di Al_2O_3 o MgO sulla superficie del materiale. Sulla fase gas agiscono in quanto la produzione di vapore acqueo diluisce i prodotti combustibili. L'abbassamento di temperatura del polimero porta alla diminuzione della sua velocità di

degradazione termica e quindi della velocità di alimentazione della fiamma con prodotti combustibili, se questa scende sotto il valore di autoalimentazione della combustione, la fiamma si estingue.

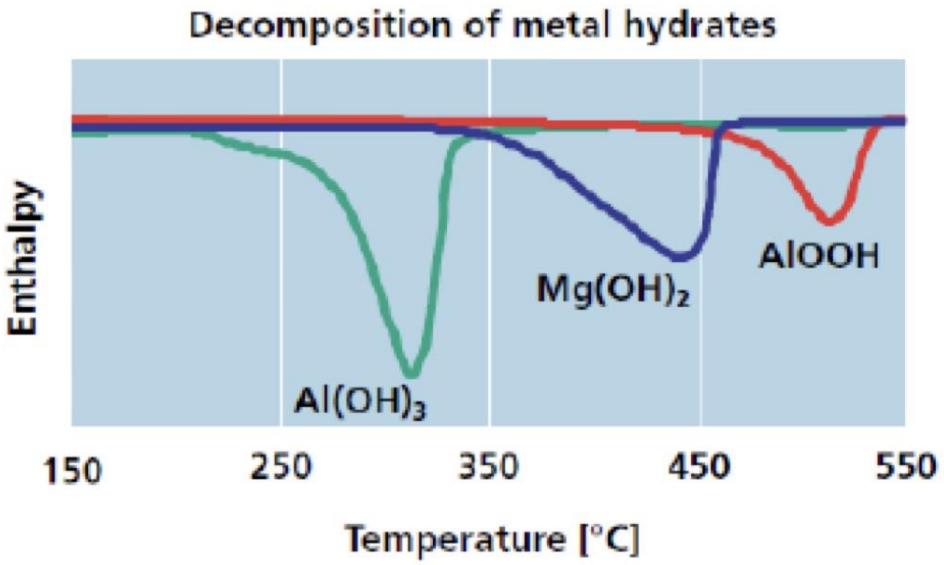


Figura 1-23: reazioni endotermiche dei vari idrossidi metallici [25]

Oltre alle sopracitate cariche idrate esistono svariati altri additivi sia di sintesi che naturali. Le idrotalciti sintetiche funzionalizzate con miscele di acidi grassi utilizzate sono costituite da polveri microfini di colore bianco, adatte per compounding con mescole in gomma, partendo dal minerale "Hydrotalcite" naturale $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Esse appartengono alla classe dei nanoclay della categoria solidi lamellari di tipo idrotalcitico ed esplicano la loro azione nanostrutturale mediante l'esfoliazione in lamelle durante il compounding.

Queste sostanze sono note anche come idrossidi doppi lamellari e la loro struttura è costituita dall'impilamento di strati di idrossidi misti di magnesio e alluminio aventi un eccesso di carica positiva, la quale è controbilanciata dalla presenza di anioni carbonato nella regione interstrato. Tali lamelle in caso di combustione del polimero causano un effetto intumescente che favorisce la formazione di char. Le temperature di processo di tale materiale si aggirano in genere attorno ai 130-160°C raggiungibili facendo attenzione a adottare un opportuno degassaggio. In concentrazione di 0.5-5 phr è possibile osservare un effetto nano strutturante, con concentrazioni di 20 phr l'utilizzo è quello di filler.

I sistemi contenenti composti alogenati agiscono sulla velocità di formazione di radicali H• e OH• che si sviluppano durante combustione. Agiscono mediante meccanismo chimico chiamato "avvelenamento della fiamma" durante il quale i composti idrogenati eliminano acido alogenidrico HX che agisce da inibitore del processo radicalico catturando i radicali H• e OH• che sono i più attivi a propagare il processo a catena di combustione [26]. Il problema principale di questa classe di additivi è quello di peggiorare l'indice di tossicità.

Un altro gruppo di agenti ritardanti la fiamma è quello riconducibile al fosforo. I composti fosforati sono ritardanti di fiamma che agiscono in fase gas formando degli ossidi di fosforo PO che catalizzano la

ricombinazione di radicali H• e OH• e in fase condensata trasformandosi in acido fosforico e poilifosforico al fine di favorire la carbonizzazione.

I sistemi a comportamento intumescente intervengono precocemente sul ciclo di combustione andando ad agire in fase condensata in modo da rallentare il processo di degradazione del polimero. Essi infatti formano per riscaldamento una fase carbonizzata espansa a struttura multicellulare sulla superficie del materiale isolandone la parte sottostante dall'azione della fiamma.

Pacchetto Reticolante

La reticolazione è il processo mediante il quale vengono creati dei legami primari forti tra le diverse catene polimeriche presenti nell'elastomero sfruttando gruppi funzionali reattivi [27]. Tale processo varia le proprietà chimiche-fisiche del polimero in funzione della quantità relativa di agenti di reticolazione. Quando si ha reticolazione in una mescola di gomma causata da zolfo si parla di "vulcanizzazione" (*figura 1-24*).

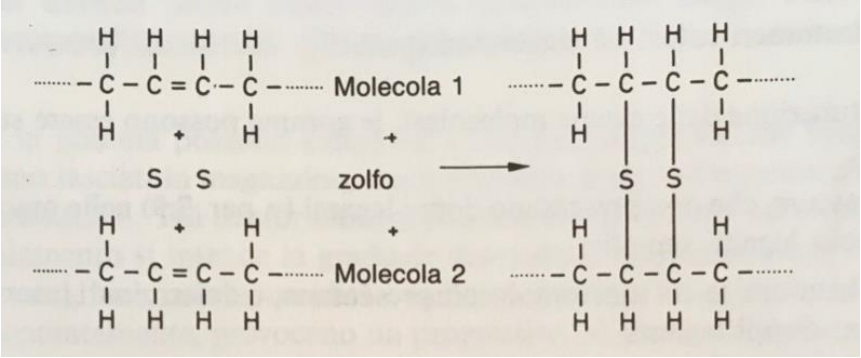


Figura 1-24: Vulcanizzazione della gomma naturale tramite zolfo [2]

Gli agenti vulcanizzanti (*figura 1-25*) cambiano a seconda delle diverse mescole e si dividono in attivanti, acceleranti e ritardanti di vulcanizzazione. Gli attivanti hanno ruolo di iniziatori della reazione di vulcanizzazione, mentre gli acceleranti e i ritardanti agiscono sulla velocità della reazione di vulcanizzazione. Ossidi metallici, come l'ossido di piombo, zinco e calcio generalmente vengono usati come attivanti mentre è diventato comune l'utilizzo di acceleranti e ritardanti organici che permettono di velocizzare e controllare il processo di reticolazione riducendo l'uso di zolfo. I ritardanti svolgono il ruolo fondamentale di evitare che la mescola vulcanizzi prima di andare in stampaggio e quindi permettono di allungare i tempi di conservazione di essa e di permetterne il trasporto dalle aziende produttrici di compound alle aziende utilizzatrici.

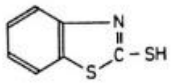
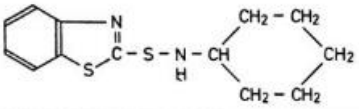
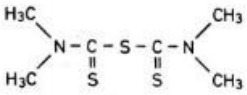
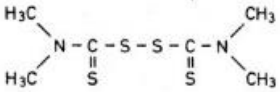
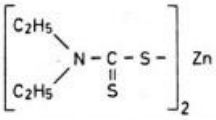
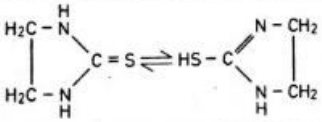
Definizione chimica	Formula strutturale	Nome commerciale
2-mercapto-benzotiazolo		MBT, Vulkacit Merkapto
Dibenzotiazolo-bisolfuro		MBTS, Vulkacit DM
N-cicloesile-2-benzotiazil-solfonamide		Santocure, Vulkacit CZ
monosolfuri di tetrametil-tiourame		TMTM, Vulkacit Thiuram MS
bisolfuri di tetrametil-tiourame		TMTD, Vulkacit Thiuram
zinco-dietile-ditiocarbammico		Vulkafor ZDC Vulkacit LDA
etil-tiourea o 2-mercapto-imidazolo		Na 22, Vulkacit NPV

Figura 1-25: Esempi di molecole acceleranti di vulcanizzazione [2]

2. Materiali e Metodi

2.1. Macchinari e Materiali

2.1.1. Produzione del compound

Come già illustrato nel *Paragrafo 1.3.1: Step di Compounding*, per preparare un compound si devono eseguire operazioni di dosatura degli ingredienti, lavorazione al Banbury e lavorazione al mescolatore aperto. Successivamente, per ottenere i provini vulcanizzati sui quali eseguire le analisi discusse in questo capitolo, è necessario stampare la mescola mediante stampaggio a compressione utilizzando una pressa idraulica. Per il presente lavoro di laboratorio, la dosatura dei vari ingredienti è stata eseguita, mediante dosatura manuale, ritenendo accettabile un errore di pesata di ± 1% sul quantitativo riportato in ricetta.

La preparazione del compound è stata eseguita sui seguenti macchinari da laboratorio: un Banbury da 2200cm^3 a rotori tangenziali, 36 Hp di potenza, modello Beta 1.6 prodotto dall'azienda Meccaniche Moderne e un mescolatore aperto da laboratorio a due cilindri (d = 15 cm, l = 30 cm) , privo di blender per motivi logistici.

Durante la lavorazione della mescola e delle sue evoluzioni si è mantenuto il seguente metodo di lavorazione:

- Banbury (*figura 2-1*)
    - Parametri: rotazione dei rotori a 50rpm.
    - Lavorazione: inserimento del polimero nella camera, masticazione del polimero per 60 secondi, aggiunta di cariche e additivi (senza pacchetto reticolante), lavorazione del compound fino al raggiungimento di 80°C (1 o 2 minuti a seconda della viscosità del compound), aggiunta del pacchetto reticolante, lavorazione del compound per 40 secondi, scarico del compound.

Figura 2-1: Banbury da laboratorio

- Mescolatore aperto (*figura 2-2*)
    - Parametri: rotazione del cilindro anteriore a 18rpm, cilindro posteriore a 25rpm.
    - Lavorazione: inserimento della mescola tra i cilindri, lavorazione "al banco" con 4 "operazioni di taglio al banco"[5] (2 per lato), lavorazione "a rotolo"[6] per 10 volte inserendo il rotolo di compound con la punta del rotolo perpendicolare ai cilindri, scarico del compound in fogli di 4-6mm di spessore.

Figura 2-2: mescolatore aperto da laboratorio

- Pressa a compressione (*figura 2-3*)
    - Parametri: pressione 200 bar, temperatura delle piastre a 180°C, tempo di stampaggio di 5-7 minuti[7].

[5] Azione, svolta dall'operatore, di taglio parziale con coltello della parte di compound adesa al cilindro del mescolatore. Questo compound tagliato parzialmente viene ripiegato su sé stesso formando una sorta di asola che passando sui rulli omogeneizza meglio il compound

[6] Lavorazione cui, al posto di fare banco con la mescola, essa viene arrotolata su sé stessa formando un cilindro di mescola arrotolata che verrà poi posto tra i rotori del mescolatore aperto in modo da comprimere e omogeneizzare tutti i vari strati arrotolati a formare il rotolo.

[7] Calcolato approssimando per eccesso il T_{90} ricavato dalla curva reometrica della mescola (vedi *Paragrafo 2.1.2.*)

Figura 2-3: pressa a compressione

2.1.2. Materiali utilizzati nel compound

Mescola oggetto di studio

La formulazione del compound tal quale, oggetto dell'analisi della presente tesi è quella riportata in *tabella 2-1*.

Tabella 2-1: formulazione della mescola "SG_2000" versione tal quale

MESCOLA : SG_2000		
INGREDIENTI	**phr**	**%**
EPDM tipo A	48,3	9,4
EPDM tipo B	51,7	10,0
Olio paraffinico	162,8	31,6
CB	209,3	40,6
Silice Amorfa	18,1	3,5
Acceleranti e altri additivi	25,6	5,0
TOTALE	516	100

La mescola è una mescola a base EPDM (vedi *paragrafo 1.2.4.*), nera, destinata all'uso per articolo tecnico, in produzione da diversi anni presso gli stabilimenti di Avigliana (TO) dell'azienda SIGEA S.p.A.

Come si può notare dalla *tabella 2-1* la formulazione è espressa in termini di phr (vedi *paragrafo 1.3. Compounding*), l'unità di misura principale nel mondo del compounding elastomerico, e, ovviamente, la somma dei phr dei due polimeri (EPDM A + EPDM B) dà 100[8]. Avendo il compound una quantità totale di phr pari a 516, la percentuale di gomma risulta essere attorno al 20%.

Ai fini dello studio di infiammabilità è importante notare che è presente una considerevole quantità di olio paraffinico all'interno della mescola (163 phr – 32%), che interviene in modo importante nello sviluppo della combustione, su cui si dovrà andare a intervenire per migliorare le caratteristiche di resistenza alla fiamma del compound.

Analisi degli elementi presenti nella mescola

L'elastomero base utilizzato nella mescola in analisi è ottenuto da un taglio di polimeri EPDM "dry" utilizzati in concentrazioni rispettivamente di 48,3 phr EPDM A e di 51,7 phr EPDM B entrambi aventi come terzo monomero ENB al 4% in peso ma aventi diversa viscosità a 100°C (80 MU vs 44 MU) e diversa percentuale di propilene (27% vs 35%).

Il carbon black utilizzato è un carbon black in polvere avente particelle con area superficiale specifica di 40 m^2/g, percentuale di umidità massima del 2% e assorbimento di olio di 1,20 ml/g mentre la silice amorfa è utilizzata anche lei in forma di polvere e presenta un pH compreso tra 6 e 7, percentuale di umidità massima del 7%, e area superficiale specifica di 125 m^2/g.

L'olio utilizzato nella mescola è un olio di a base paraffinica, tipologia di oli che presenta basso potere solvente, ottime proprietà antimacchia e buona azione plastificante e disperdente delle cariche. L'olio in questione ha densità a 20°C di 880 kg/m^3, viscosità a 40°C di 115 mm^2/s e punto di infiammabilità dichiarato di 255 °C.

Il pacchetto vulcanizzante è composto da ossido di zinco, zolfo e acceleranti contenenti zolfo quali monosolfuri e bisolfuri di tetrametil-tiourame.

Agenti ritardanti alla fiamma

Per migliorare le proprietà alla fiamma del compound SG_2000 si è scelto, per motivi di carattere ambientale e di politiche green, di utilizzare come ritardanti di fiamma la famiglia degli idrossidi metallici che, durante la loro reazione di degradazione, non generano fumi pericolosi per l'ambiente.

Sono stati valutati 4 diversi tipi di idrossidi metallici: idrossido di alluminio precipitato ($Al(OH)_3$), idrossido di magnesio macinato da fonte minerale ($Mg(OH)_2$), ossido idrato di alluminio macinato da fonte minerale (AlOOH) e idrotalciti sintetiche funzionalizzate con miscele di acidi grassi.

[8] Spiegabile dal fatto che entrambi i due polimeri presenti nella formula sono "dry" e quindi hanno una percentuale di olio al loro interno pari allo 0%.

L'idrossido di alluminio ($Al(OH)_3$) utilizzato è stato prodotto mediante precipitazione e presenta una purezza dischiarata del 98.5%, 0.2% di umidità massima, D_{50} e D_{90} rispettivamente di 1.5 e 3.6 micron, area superficiale specifica di 3.5 m^2/g e densità di 0,35 g/cm^3

L'idrossido di magnesio macinato ($Mg(OH)_2$) utilizzato è stato prodotto da origine minerale, avente D_{50} e D_{90} rispettivamente di 3 e 13 micron, area superficiale specifica di 3.80 m^2/g con forma irregolare, aspect ratio pari a circa 1, densità di 0,5 g/cm^3 e purezza dichiarata del 99%.

L'ossido idrato di alluminio macinato da fonte minerale (AlOOH) utilizzato in questa monografia presenta una purezza dischiarata del 99%, 0.2% di umidità massima, D_{50} e D_{90} rispettivamente di 7 e 17 micron, area superficiale specifica di 2 m^2/g e densità di 0,6 g/cm^3.

L'idrotalcite utilizzata nella monografia presenta contenuto di zinco pari al 3-7% (w.t.), dimensioni particellari comprese tra 1 e 10 micron con distanza interstrato di 0.8-1.5 nanometri, densità apparente di 0.3 g/cm^3, umidità massima del 2% e area superficiale specifica di 5-25 m^2/g.

2.2. Metodi di analisi

2.2.1. Analisi reologiche

Viscosimetro Mooney

La reologia è definita come la scienza che studia le caratteristiche di deformazione dei corpi solidi e dello scorrimento dei fluidi sotto l'azione di forze esterne [28]. Reologicamente è possibile constatare che i materiali elastomerici sono materiali che presentano elevata deformabilità e elevato ritorno elastico.

Le caratteristiche reologiche di una mescola elastomerica sono tenute in grande considerazione per valutare il metodo di formatura migliore, stampaggio a compressione, a iniezione o estrusione, e per avere informazioni sul tempo ciclo di mescolazione al fine di avere la migliore omogeneizzazione delle cariche all'interno della mescola. Omogeneizzazione che è legata agli sforzi di taglio a cui il compound viene sottoposto in fase di mescolazione nei mixer e che sono influenzati dalla viscosità dello stesso compound.

Per studiare la viscosità di un compound elastomerico si utilizza uno strumento chiamato Viscosimetro Mooney che offre il vantaggio di riuscire a dare indicazioni precise sulla reologia dei materiali nello stato gommoso in cui le proprietà elastiche prevalgono su quelle viscose.

Il viscosimetro Mooney (schematizzato in *figura 2-4*) è uno strumento a disco rotante che permette di misurare viscosità, presenza di pre-vulcanizzazione (Scorch) e rilassamento (Stress Relaxation) del compound. La prova viene effettuata misurando la coppia che è necessario applicare al rotore, in condizioni di pressione e temperatura normate, per mantenerlo in rotazione con una velocità angolare pari a 2 giri/min all'interno della camera di prova cilindrica riempita di gomma; la resistenza opposta dalla gomma alla rotazione è espressa come viscosità Mooney del provino. [30]

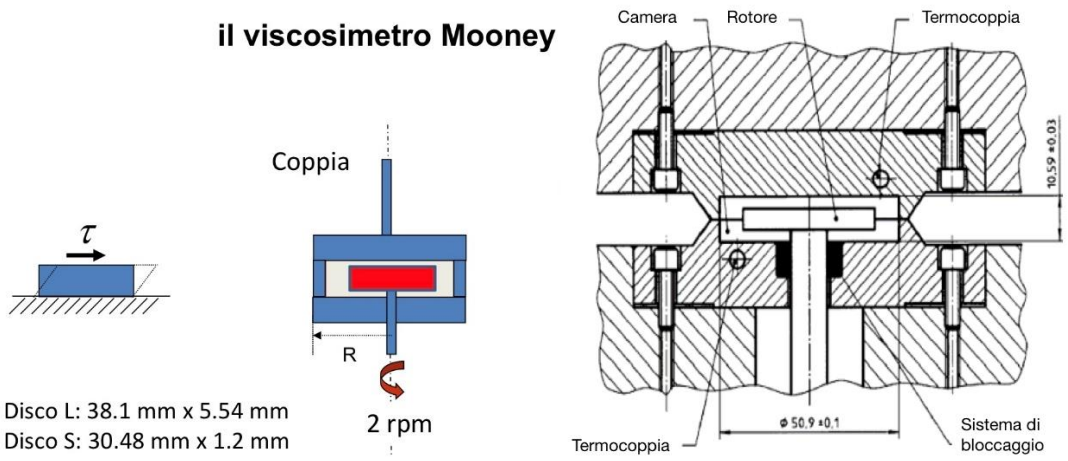


Figura 2-4: Schema di viscosimetro Mooney [31]

Un esempio di grafico ottenibile dall'analisi al viscosimetro Mooney è rappresentato dalla *figura 2-5*.

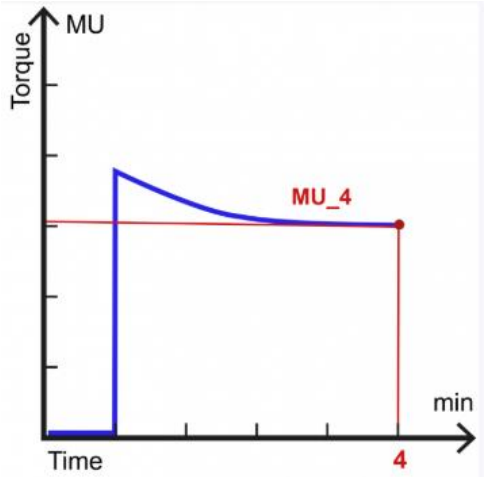


Figura 2-5: grafico tempo-viscosità Mooney [32]

Il viscosimetro utilizzato per le prove di viscosità Mooney in questa tesi è un viscosimetro MooneyCheckProfile (*figura 2-6*) prodotto da GIBITRE INSTRUMENTS [32], operativo (a meno di misure specifiche) nelle seguenti condizioni [33]:

- Tempo di preriscaldamento: 1 min.
- Tempo di prova viscosità: 4 min.
- Tempo di prova rilassamento: 0 min.
- Temperatura piani: 100°C
- Tolleranza di temperatura: 1°C

Figura 2-6: Viscosimetro GIBITRE INSTRUMENTS "MooneyCheckProfile"

Reometro

Per studiare il comportamento del compound durante la fase di reticolazione si usa il reometro che, nel caso delle mescole elastomeriche, è generalmente del tipo piatto-cono a rotore oscillante o a camera oscillante. Questa tipologia di reometro, nella sua versione a rotore oscillante, è costituita (*figura 2-7*) da un piatto mobile che apre e chiude la cavità nella quale viene inserita la mescola e di un rotore oscillante che ruota nella camera circondato dalla mescola stessa.

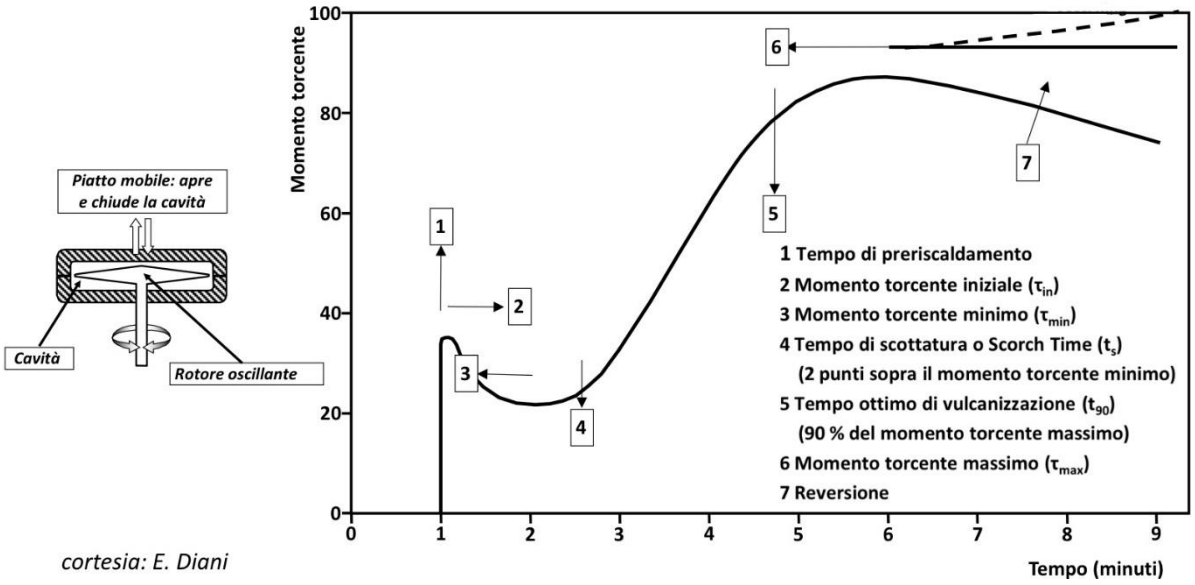


Figura 2-7: schema reometro piatto-cono a rotore oscillante e generica curva reometrica di compound [31]

Il reometro a rotore oscillante è costituito da due piatti riscaldati a una temperatura di prova compresa generalmente tra 170 e 190°C. Il rotore, opportunamente zigrinato, è posto su un supporto al centro della piastra inferiore in grado di oscillare per un angolo di 1, 3 o 5° a seconda del tipo di norma che si segue durante il test.

Durante la prova viene adagiato sul rotore un provino di mescola elastomerica ottenuto mediante un'apposita fustellatrice volumetrica e successivamente viene fatta chiudere il piatto superiore sull'inferiore in modo da comprimere il provino nella camera attorno al rotore. Una volta messo in moto lo strumento il rotore si troverà a oscillare circondato da mescola che ne ostacolerà il moto. Un compound, se presenta nella sua formulazione elementi in grado di dare reticolazione delle catene e se viene sottoposta a una temperatura sufficientemente alta da far partire la reazione, registra una curva reologica come quella presente in *figura 2-7*.

La prima parte della curva ha un picco dovuto all'azionamento della prova e al percorso che la mescola segue nella camera per riempirla completamente. La mescola abbassa dunque la sua viscosità a seguito dell'aumento di temperatura raggiungendo il minimo valore di coppia riportato sul grafico (ML). A questo punto interviene la reticolazione che alza il valore di coppia. Al termine della prova il comportamento della curva reologica può far registrare un plateau, in cui la fine della vulcanizzazione raggiunge un punto di massimo sul valore di coppia (MH), trovato a un tempo T_{MH}, che si mantiene

costante fino alla fine della prova, può avere un comportamento crescente, in cui la mescola non arriva a raggiungere il 100% della reazione di reticolazione durante la prova, oppure si può avere comportamento in reversione: dopo aver raggiunto il valore massimo di coppia MH la mescola inizia a degradarsi termo-meccanicamente diminuendo il suo valore di coppia.

Il reometro utilizzato per le prove di curva reometrica in questa tesi è un reometro Rheocheck Profile OD *(figura 2-8*) prodotto da GIBITRE INSTRUMENTS [32], operativo (a meno di misure specifiche) nelle seguenti condizioni [34]:

- Angolo di oscillazione: 3 deg.
- Temperatura del piatto inferiore: 180°C.
- Temperatura del piatto superiore: 180°C.
- Tempo test: 12 minuti.
- Tolleranza di temperatura: 1°C

Figura 2-8: Rheocheck Profile OD di GIBITRE INSTRUMENTS [32]

Nella caratterizzazione reologica di un compound elastomerico, i parametri di maggiore interesse (*figura 2-9*) per lo studio della velocità di reticolazione e della forza di tale reticolazione sono:

- Parametri di coppia: ML e MH già citati precedentemente.
- Parametri di tempo:
    - T_{sx} (generalmente x = 1; 2), tempo di scottabilità: tempo necessario per avere un valore di coppia pari a ML + x.
    - T_x (generalmente con x = 50%; 90%), tempo a % di vulcanizzazione: tempo necessario per avere un valore di coppia ML + (x / 100) (MH - ML).

- T_{MH}: tempo in cui si registra il massimo valore di coppia.

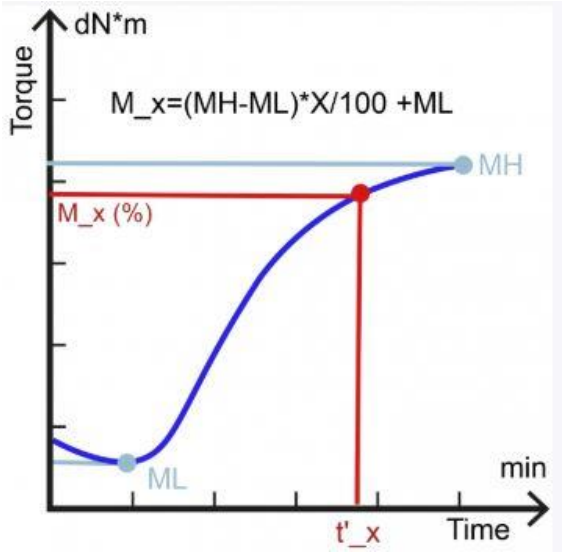


Figura 2-9: curva torque-tempo con riferimento ai parametri principali [35]

2.2.2. Analisi delle caratteristiche meccaniche

Durezza e densità

Ogni compound è caratterizzato da un valore di durezza e densità dipendente dalla sua ricetta e dal modo in cui viene processato.

Le misure di durezza per gli elastomeri generalmente vengono testate mediante un durometro con unità di misura Shore A3 (ShA) facente riferimento alla norma ASTM D2240-15 [36]. Il durometro usato è un durometro automatico GIBITRE INSTRUMENTS (*figura 2-10*) e la durezza è stata calcolata facendo una media di 5 misurazioni in punti diversi per provino secondo il metodo descritto dalla norma[36].

Figura 2-10: durometro automatico GIBITRE INSTRUMENTS

Le misure di densità sono state svolte su un densimetro elettronico Density Check – PC di GIBITRE INSTRUMENTS (*figura 2-11*) secondo la norma ASTM D297 [37].

Figura 2-11: densimetro elettronico Density Check – PC di GIBITRE INSTRUMENTS

Prove di resistenza a trazione e a lacerazione

Le prove di resistenza a trazione e a lacerazione sono state realizzate tramite il dinamometro Tensor Check Profile – PC di GIBITRE INSTRUMENTS (*figura 2-12*) secondo le norme ASTM D412 (trazione) [38] e ASTM D575 [39] lacerazione. Il dinamometro in figura è dotato di due morsetti di afferraggio idraulici per bloccare il provino elastomerico e di un estensimetro elettronico che rileva la deformazione del provino stesso durante la prova. La cella di carico presente nella parte superiore dello strumento rileva la forza elastica esercitata dal provino, in opposizione alla deformazione applicata dallo strumento, permettendo di ricavare un grafico dall'andamento analogo a quello riportato in *figura 2-13*.

Figura 2-12: dinamometro Tensor Check Profile - PC di GIBITRE INSTRUMENTS

Integrato nello strumento si trova uno spessimetro centesimale per acquisizione diretta dello spessore del provino conforme alla norma ASTM D3767 [40].

I parametri principali ottenibili da questo tipo di test sono:

- Carico di rottura a trazione [N/mm^2]
- Allungamento a rottura a trazione [%]
- Modulo a trazione a x% di allungamento (con x = 100, 200, 300…) [N/mm^2]
- Resistenza a lacerazione [N/mm]

Lo strumento permette di ricavare dei grafici analoghi a quelli in *figura 2-13*.

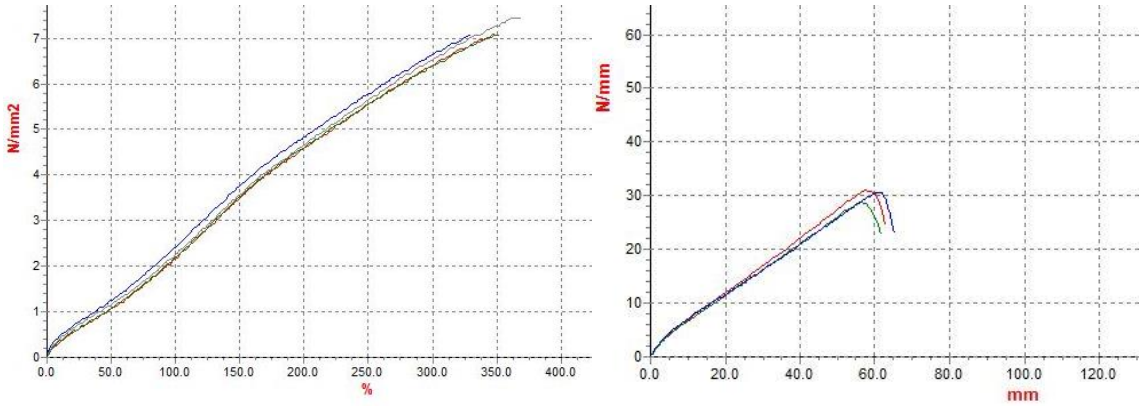


Figura 2-13: esempio di grafico per la resistenza a trazione (a sinistra) e a lacerazione (a destra)

2.2.3. Analisi termiche

Analisi Termo-gravimetrica (TGA-DTA)

Si definisce termo-gravimetria la tecnica di analisi in cui si misura la variazione di peso che subisce un materiale durante il suo riscaldamento con crescita controllata della temperatura. Scaldando un materiale polimerico si va incontro a modificazioni chimiche con scissione dei legami che liberano oligomeri a basso peso molecolare volatili.

La strumentazione TGA (*figura 2-14*) consiste in una bilancia analitica sensibile da 5 a 30 mg, da una fornace che può arrivare fino a 1000°C con velocità di riscaldamento vicine ai 200°C/min, di un sistema di gas di spurgo che assicura l'atmosfera desiderata e di un elaboratore che elabora i dati rilevati dalle termocoppie e dai sensori.

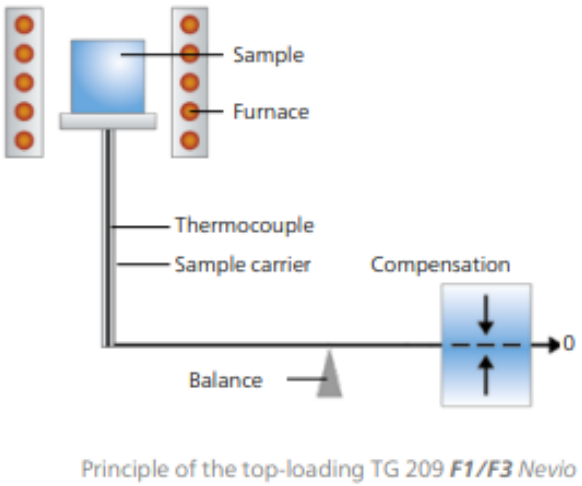


Figura 2-14: : struttura schematica di strumentazione TGA [41]

Le mescole in questa monografia sono state testate su uno strumento STA 2500 Regulus prodotto da NETZSCH (*figura 2-15*), leggermente differente dalle normali TGA in quanto ha possibilità di rilevare la quantità di calore scambiata con il campione ricavando la curva DTA, e le prove sono state svolte eseguendo uno "spurgo" di 30 minuti in azoto per eliminare qualsiasi traccia di ossigeno presente nella fornace, facendo partire una rampa termica di 20°C/minuto in atmosfera di azoto fino a 800°C e poi successivamente in atmosfera di ossigeno fino a 900°C per valutare la reazione di degradazione del CB.

Figura 2-15: : strumento STA 2500 Regulus di NETZSCH in dotazione a SIGEA

Andando quindi a valutare la perdita di peso di un materiale durante il riscaldamento si possono ricavare le curve perdita di peso – temperatura (TG), la sua derivata prima (DTG) e la curva DTA che indica lo scambio di calore del provino con l'ambiente di prova analoghe alla curva in f*igura 2-16*.

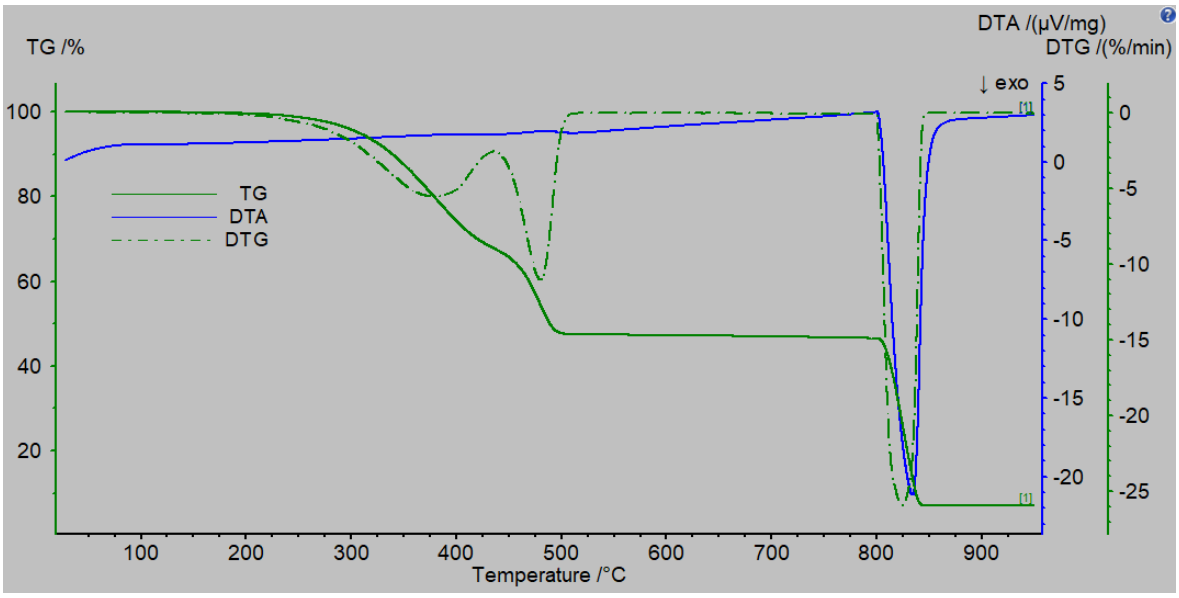


Figura 2-16: esempio di diagramma TG, DTG e DTA di compound elastomerico

Il diagramma TG ci dà indicazioni utili sulla composizione del compound. Sapendo infatti la temperatura di degradazione dei vari ingredienti è possibile ricavare, in maniera abbastanza precisa, analizzando una curva TG, i tipi di polimeri, di additivi e di cariche usati nel compound analizzato e le relative percentuali. Ad esempio, nel caso del compound presente in *figura 2-16 e figura 2-17,* è possibile notare che c'è un primo picco di degradazione tra i 250-300°C dovuto presumibilmente all'olio presente nel compound che porta a una perdita in peso del 32%. Successivamente è visibile una seconda perdita che inizia attorno ai 400°C imputabile alla degradazione termica dell'EPDM, associata a una perdita del 21% fino ad avere la perdita di CB del 40% attorno agli 800°C. La massa residua a fine prova (7%) è composta dalle cariche minerali che non degradano fino a 950°C (es. silice).

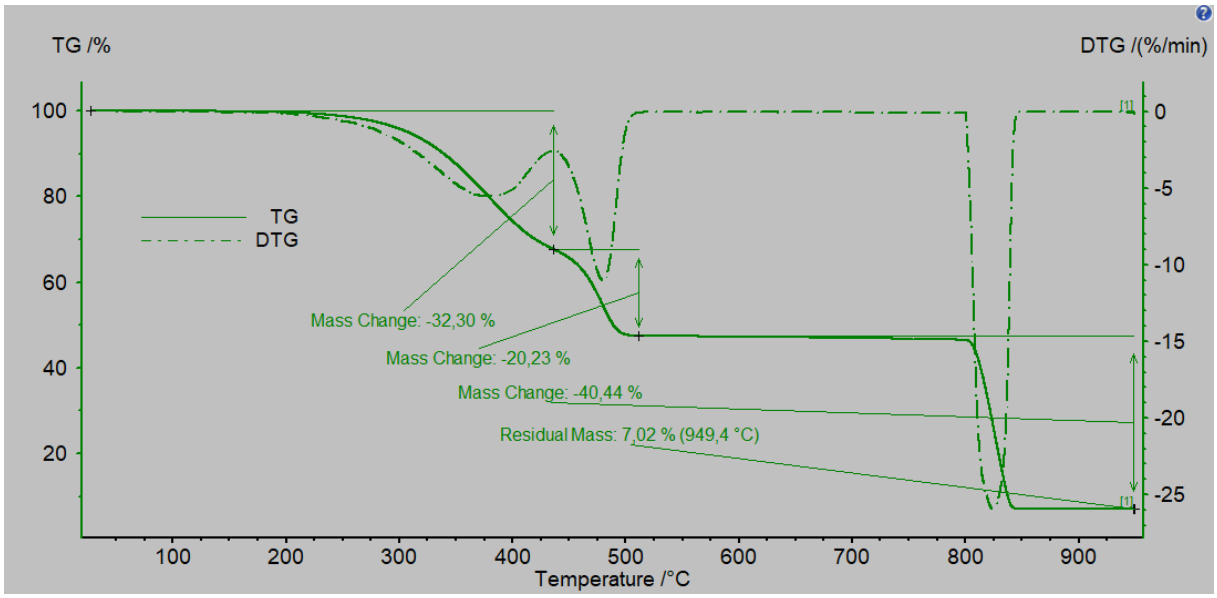


Figura 2-17: esempio di curva TG di compound elastomerico con perdite percentuali

I parametri che possono dare un'indicazione sulla stabilità del compound sono:

- Temperatura alla quale il campione inizia a perdere peso (T_0)
- Temperatura alla quale il campione perde una % x del peso iniziale (T_x)
- Peso residuo alla fine della prova

mentre per avere una determinazione delle grandezze caratteristiche si possono osservare:

- Temperature di inizio e fine perdita di peso (T_i e T_c)
- Temperature di inizio e fine estrapolate dalla curva integrale (T_e e T_f) e sulla derivata (T'_e e T'_f)
- Temperatura di picco della DTG che indica la massima velocità di reazione (T_p)

Le variabili di prova che invece possono influenzare la forma della curva sono:

- Velocità di riscaldamento [°C/minuto]
- Differenza nell'atmosfera di prova (azoto, ossigeno)

2.2.4. Analisi di infiammabilità

Analisi dell'Indice d'Ossigeno (LOI)

L'analisi del LOI (Limiting Oxigen Index) è un'analisi, normata dalla CEI 20-22/4 [42] si basa sul principio che un materiale per prendere fuoco deve trovarsi in un'atmosfera con una sufficiente percentuale di ossigeno. Questo test serve a identificare la minima quantità di ossigeno presente in atmosfera affinché un provino di materiale non metallico, in date condizioni di temperatura, umidità, flusso di gas, ecc. ([42]) si spenga entro 3 minuti dalla rimozione della fiamma d'innesco senza propagarsi per una data lunghezza del provino.

Lo strumento che permette di misurare l'Indice d'Ossigeno ha la forma e le caratteristiche dello strumento Stanton Redcroft presente in *figura 2-18*. È formato da una campana di vetro di dimensioni normate all'interno del quale viene posizionato un provino opportunamente dimensionato [42] in posizione verticale. Tramite delle valvole collegate a delle bombole di gas di azoto e ossigeno si seleziona la percentuale di entrambi i gas per avere l'atmosfera desiderata. Si fa quindi cominciare il test andando a bruciare dall'alto, con un Bunsen che riesca a passare dal buco superiore della campana, il provino e si cronometra il tempo che ci mette lo stesso a spegnersi una volta rimossa la fiamma. Se il provino brucia oltre una certa lunghezza o se non si spegne entro 3 minuti dalla rimozione del Bunsen il test viene considerato non superato e si deve ripetere per una concentrazione inferiore di ossigeno.

Figura 2-18: strumento Stanton Redcroft per la misura del LOI

A seconda del valore di LOI dei vari materiali è possibile identificare materiali "infiammabili" (LOI < 21%), materiali con comportamento simil-autoestinguente (21% < LOI < 35%) e materiali autoestinguenti (LOI > 35%).

Facendo vari test a percentuali di ossigeno differenti è possibile ricavare, oltre al LOI, anche un grafico tempo di spegnimento - percentuale di ossigeno che rende possibile identificare una curva come composta da due rette. La prima retta a pendenza indica una regione in cui il tempo di spegnimento del provino non risente eccessivamente dell'aumento della percentuale di ossigeno, mentre da una certa percentuale di ossigeno si vede che la seconda retta risente in modo molto marcato della variazione di percentuale di ossigeno (*figura 2-19*).

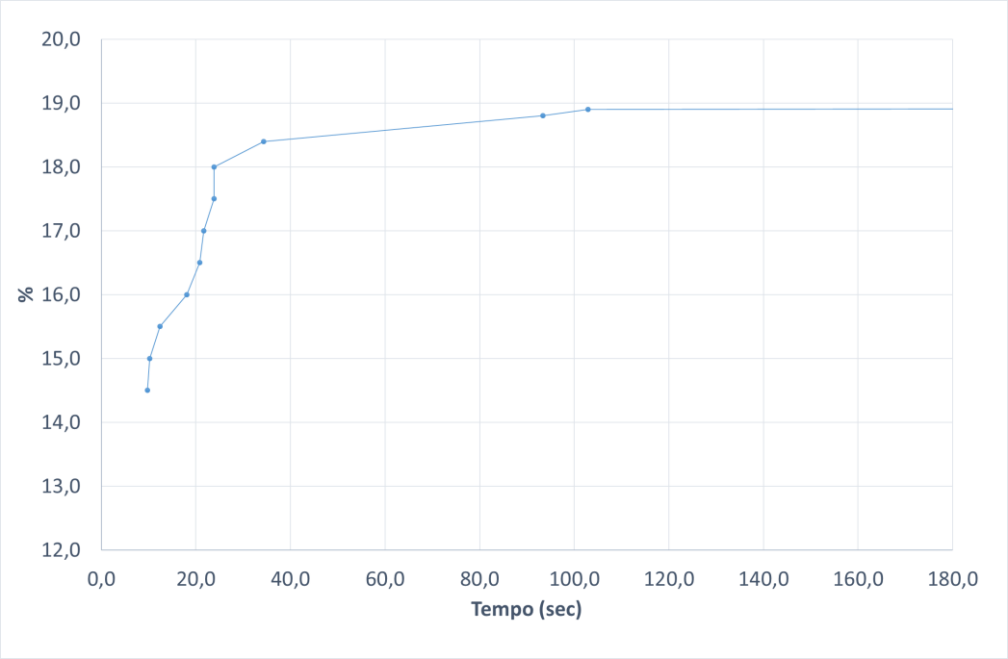


Figura 2-19: esempio di grafico tempo di spegnimento (sec.) - percentuale di ossigeno (%)

I test eseguiti sulla mescola in analisi sono stati eseguiti secondo la metodologia presente nella norma CEI 20-22/4 [42] sullo strumento riportato in *figura 2-18* considerando come errore ± 0.2%.

Test UL 94

I test di infiammabilità UL94 si dividono in test a bruciatura verticale (VB) e test a bruciatura orizzontale (HB) (*figura 2-20*).

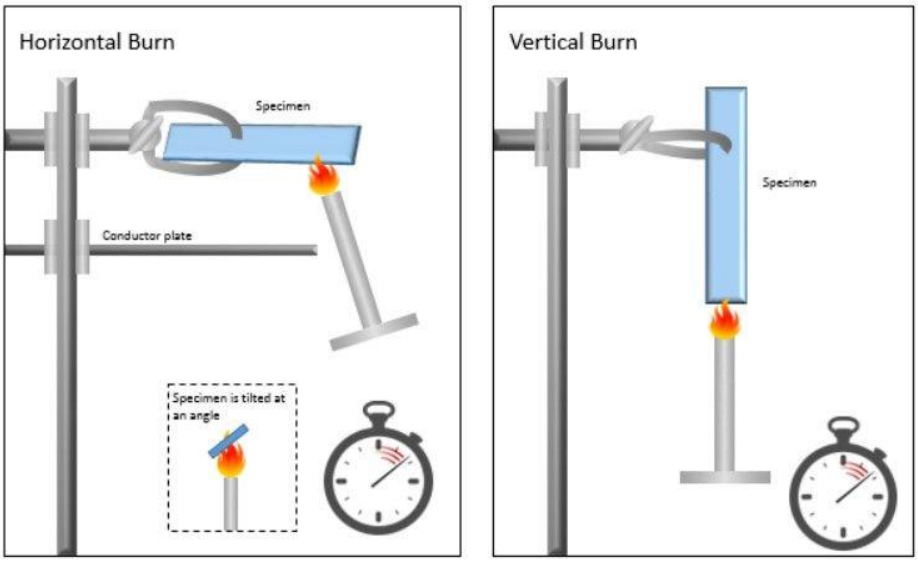


Figura 2-20: schema di strumento per test HB e VB [45]

Il test VB (norma ASTM D3801 [43]) valuta il modo in cui brucia un provino posto in posizione verticale ancorato dall'alto. Il provino viene quindi acceso dalla sua estremità inferiore con un Bunsen coi tempi e i modi presentati nella normativa [43] e a seconda del suo comportamento (*figura 2-21*) viene classificato, in caso di esito positivo, in 3 classi di merito: V0, V1, V2.

	Classification		
Criteria / Conditions	V-0	V-1	V-2
Individual after-flame time	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Total after-flame time	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
After-flame + afterglow	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
After-flame/glow to clamp	No	No	No
Cotton ignited by flaming drips?	No	No	Yes

Figura 2-21: classi di merito VB [25]

I test UL94 VB discussi in questa monografia sono stati realizzati tramite nella Cabinet UL94 di "Noselab Ats fire retardant" in (*figura 2-22*) presente alla sede di Alessandria del Politecnico di Torino secondo la metodologia indicata nella norma ASTM D 3801.

Figura 2-22: Cabinet per il test UL94 in dotazione al Politecnico di Torino

Il test HB differisce dal test VB per la posizione in cui si trova il provino e per i tempi di bruciatura (normati secondo la ASTM D 635 [44]) ma può essere eseguito nella stessa camera e con la stessa strumentazione del test VB. Il test HB è meno rigido nella classificazione del test VB in quanto non valuta eventuale gocciolamento, non ha diverse classi di merito ma si limita a passato o non passato e infine, bruciando orizzontalmente, è meno impattante sul provino perché non risente del fenomeno, presente nel VB, per il quale il materiale non ancora in combustione viene investito dal calore della fiamma sottostante sviluppando prodotti di degradazione termica che alimentano il ciclo di autocombustione dei polimeri (*figura 1-22*). I valori di velocità di bruciatura per determinare il superamento del test HB devono essere inferiori a 40 mm/min (provini con spessore da 3.0 a 13.0 mm) o inferiori a 75mm/min (provini con spessore minore di 3.0 mm).

2.2.5. Analisi di comportamento alla combustione

Test del Calorimetro a cono

Il test effettuato mediante il calorimetro a cono è detto test di combustione con fiamma forzata in quanto viene somministrato al provino del calore radiante che ne accelera la combustione. Questo test, eseguito tramite la strumentazione presente nella *figura 2-23*, ci permette di ottenere non solo un risultato del tipo passato-non passato, ma anche dei risultati qualitativi quali il calore sviluppato durante la combustione e l'analisi dell'opacità dei fumi prodotti.

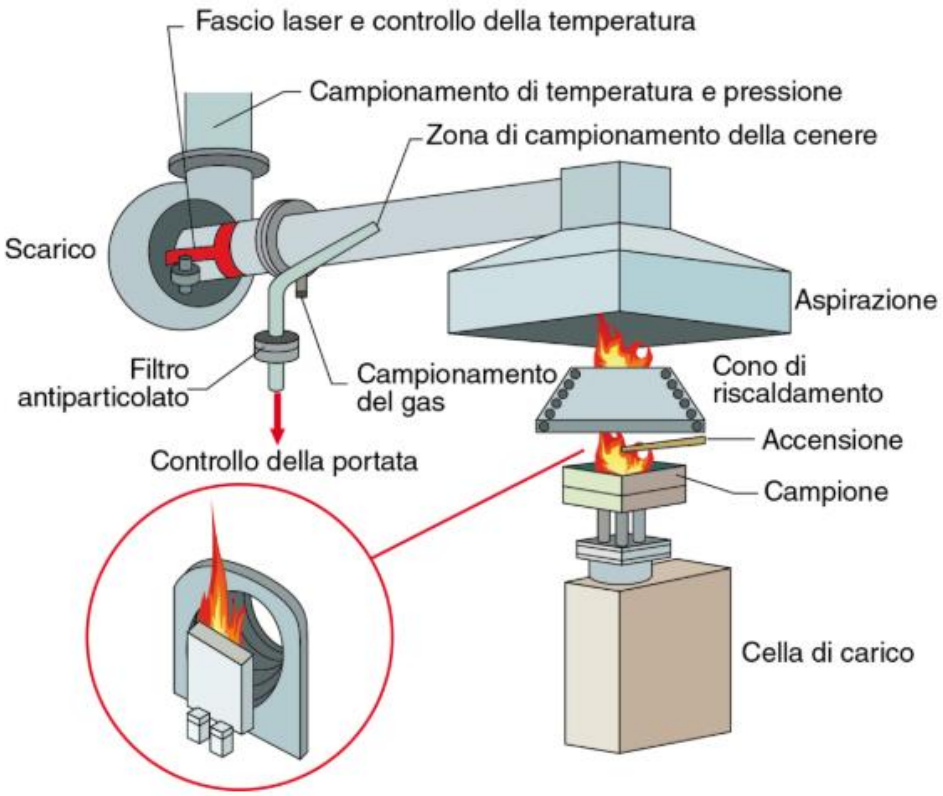


Figura 2-23: Struttura e componenti del Calorimetro a cono [46]

Il calorimetro a cono si compone di una cella di carico, che registra le variazioni di peso durante la prova, sulla quale, dopo aver svolto la taratura con metano dal noto potere calorifero, viene fissato un campione delle dimensioni 10x10x0,3cm. Questi viene acceso mediante un sistema di accensione che genera una scintilla e viene irraggiato da un cono di riscaldamento che, cedendo calore al provino (generalmente tra 10 e 100 KW/m^2), ne alimenta la fiamma agendo sul ciclo di combustione (*paragrafo 1.3.2., figura 1-21*). I fumi della combustione vengono raccolti da una cappa di aspirazione al fine di analizzare la frazione di CO e CO_2, la temperatura, l'opacità mediante un fascio laser, la cenere sviluppata dalla combustione e la portata di tali fumi.

Il principio della misura è che il calore generato durante la combustione è proporzionale all'ossigeno che viene consumato durante la stessa, quindi, analizzando la concentrazione di CO e CO_2 in uscita dalla

zona di aspirazione, è possibile ricavare il grafico del calore sviluppato durante la combustione rispetto al tempo (*figura 2-24*).

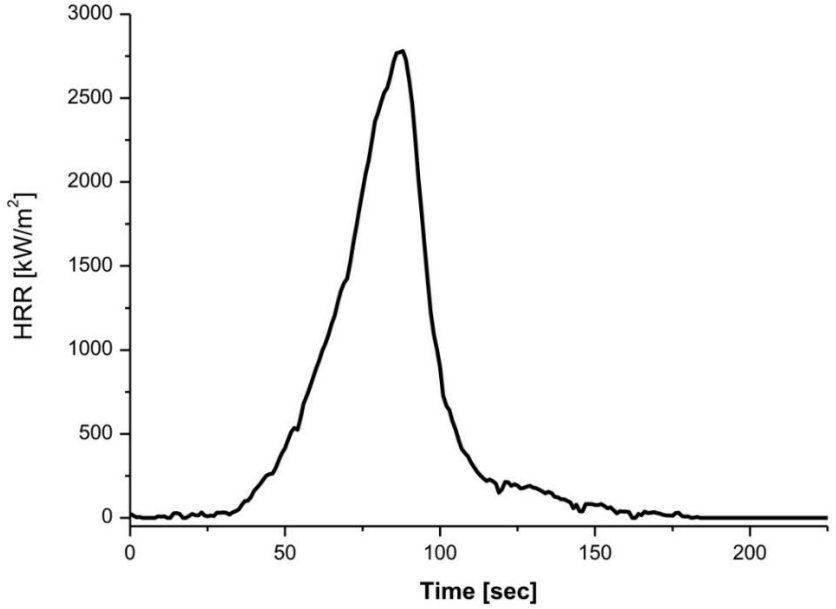


Figura 2-24: grafico calore sviluppato (HRR) vs tempo di combustione [25]

I parametri misurabili durante l'analisi al calorimetro a cono sono elencati nella tabella 2-2.

Tabella 2-2: parametri caratteristi del test al calorimetro a cono [25]

Acronimo	Nome Completo Inglese	Nome Completo Italiano	Unità di Misura
HRR	Heat Release Rate	Velocità rilascio calore	[kW/m2]
THR	Total Heat Relase	Calore totale rilasciato	[kJ/m2]
pkHRR	Peak Heat Release Rate	Picco velocità rilascio calore	[kW/m2]
MLR	Mass Loss Rate	Velocità massa persa	[g/s]
Massa	Mass		[g]
Res	Residue	Percentuale massa residua	[%]
TSR	Total Smoke Relase	Totali fumi rilasciati	[m2/m2]
SEA	Specific Extinction Area	Area specifica di estinzione	[m2/kg]
EHC	Effective Heat of Combustion	Calore effettivo della combustione	[kJ/kg]
CO_2			[%]
CO			[ppm]
TTI	Time To Ignition	Accensione	[s]
Flame Out		Spegnimento	[s]

I test di comportamento a combustione in questa monografia sono stati svolti mediante il cono calorimetrico Fire Testing Technology di proprietà del Politecnico di Torino (*figura 2-25*)

Figura 2-25: calorimetro a cono in dotazione del Politecnico di Torino

3. Analisi e Discussione dei risultati ottenuti

3.1. Analisi della mescola SG_2000 versione tal quale

Il primo step nella trattazione di questa monografia è stato quello di caratterizzare completamente la mescola di partenza, SG_2000 versione tal quale, attraverso le metodologie di analisi descritte precedentemente.

3.1.1. Analisi reologiche

La caratterizzazione della mescola SG_2000 è stata svolta partendo dalle analisi reologiche descritte nel *paragrafo 2.2.1*.. La prima analisi ad essere stata condotta sulla SG_2000 è stata una misura di viscosità Mooney a 100°C per 4 minuti (*figura 3-1*) ottenendo il valore di Viscosità Mooney.

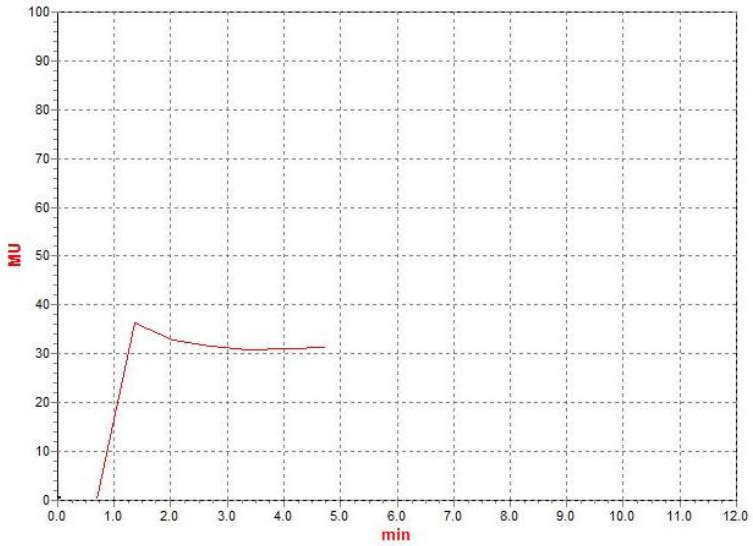


Figura 3-1: grafico curva di viscosità Mooney mescola SG_2000

Contemporaneamente alla curva di viscosità della SG_2000 è stata svolta la prova al reometro per 12 minuti a 180°C (*figura 3-2*) ottenendo i valori T_{s2}, T_{90}, ML e MH.

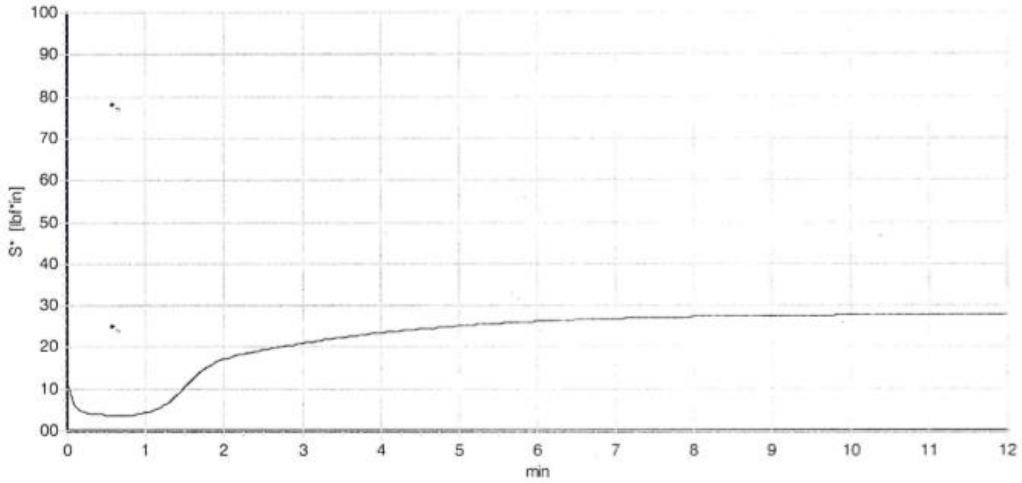


Figura 3-2: grafico curva reometrica della mescola SG_2000

Alla fine delle analisi reologiche sono stati ottenuti i risultati riportati in tabella 3-1.

Tabella 3-1: Caratteristiche reologiche della mescola SG_2000

	SG_2000
Viscosità [MU4]	31,45
ML [lbf*in]	3,81
MH [lbf*in]	27,9
T_{s2} [mm.cc]	1,21
T_{90} [mm.cc]	5,48

3.1.2. Analisi delle caratteristiche meccaniche

In seguito alle analisi reologiche sono state condotte sul compound le analisi delle caratteristiche meccaniche descritte nel *paragrafo 2.2.2.*. Come prima analisi è stata svolta una misura di durezza della mescola ricavando i valori di durezza ShA in seguito a un test su 5 punti (*tabella 3-2*).

Tabella 3-2: misure di durezza SG_2000

	1	2	3	4	5	media
Durezza [ShA3]	60,5	61,0	62,0	62,5	61,0	61,4

Successivamente è stata calcolata la densità su due tondini di mescola vulcanizzata (diametro 4 cm, spessore 2mm) ottenendo i risultati visibili in *tabella 3-3.*

Tabella 3-3: misure di densità della SG_2000

	1	2	media
Densità [g/cc]	1,19	1,15	1,17

La resistenza a trazione e la resistenza alla lacerazione sono state calcolate attraverso il test al dinamometro ricavando i provini sulla placchetta nella direzione parallela e perpendicolare alla direzione di calandratura. I grafici relativi alla trazione (*figura 3-3*) e alla lacerazione (*figura 3-4*) hanno mostrato i risultati riportati in *tabella 3-4*.

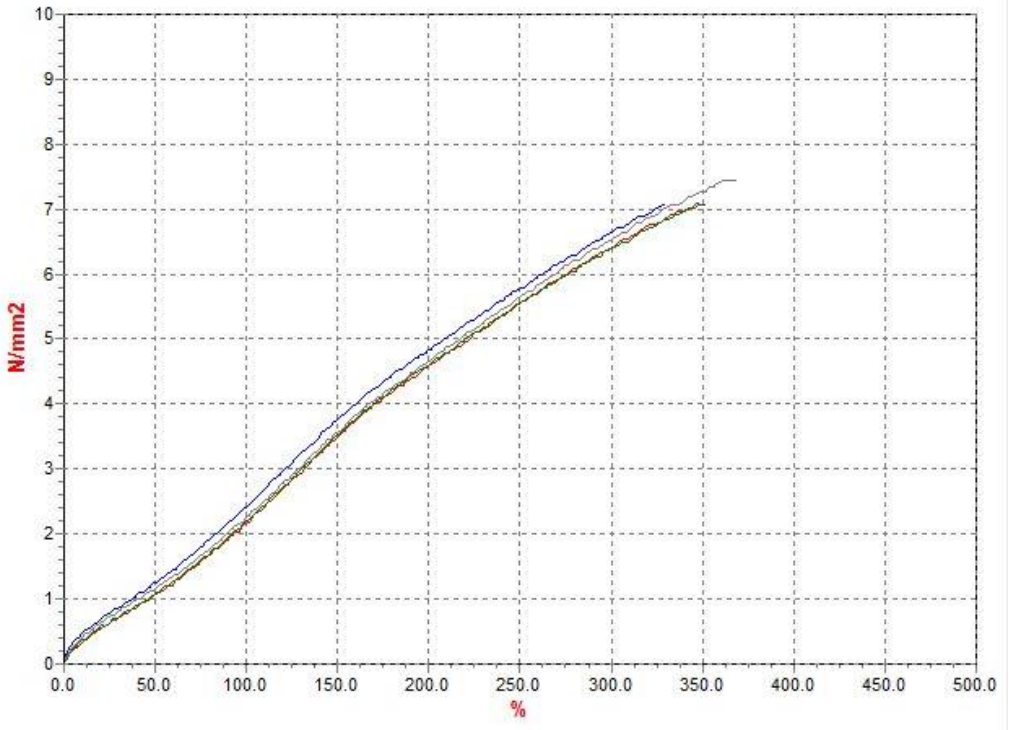


Figura 3-3: grafico sforzo-deformazione a trazione SG_2000

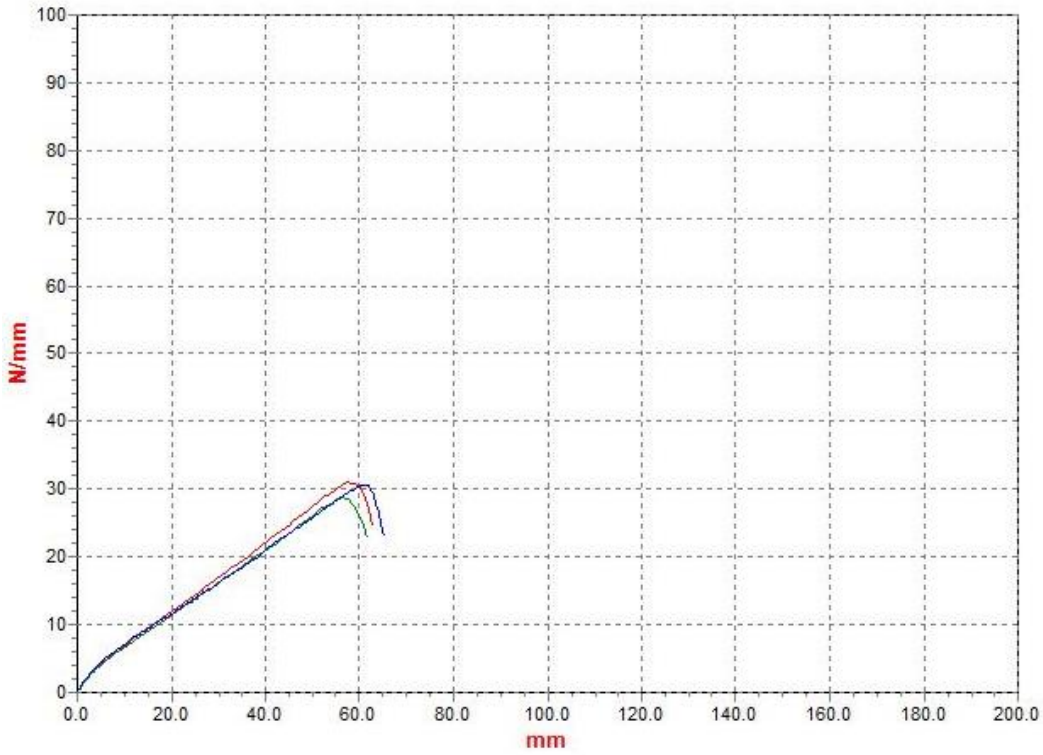


Figura 3-4: grafico della prova di lacerazione su SG_2000

	SG_2000
TSb [N/mm2]	7,17
Eb [%]	349,70
Se 300 [N/mm2	6,50
Ts [N/mm]	30,12

Figura 3-5: misure di resistenza a trazione e lacerazione di SG_2000

3.1.3. Analisi Termiche

Sulla mescola sono state eseguite le analisi TGA e DTA, descritte nel paragrafo 2.2.3., partendo dagli ingredienti della mescola principalmente coinvolti nella reazione di combustione, ovvero polimero (*figura 3-6*) e olio paraffinico (*figura 3-7*), al fine di identificare meglio la temperatura di inizio degradazione.

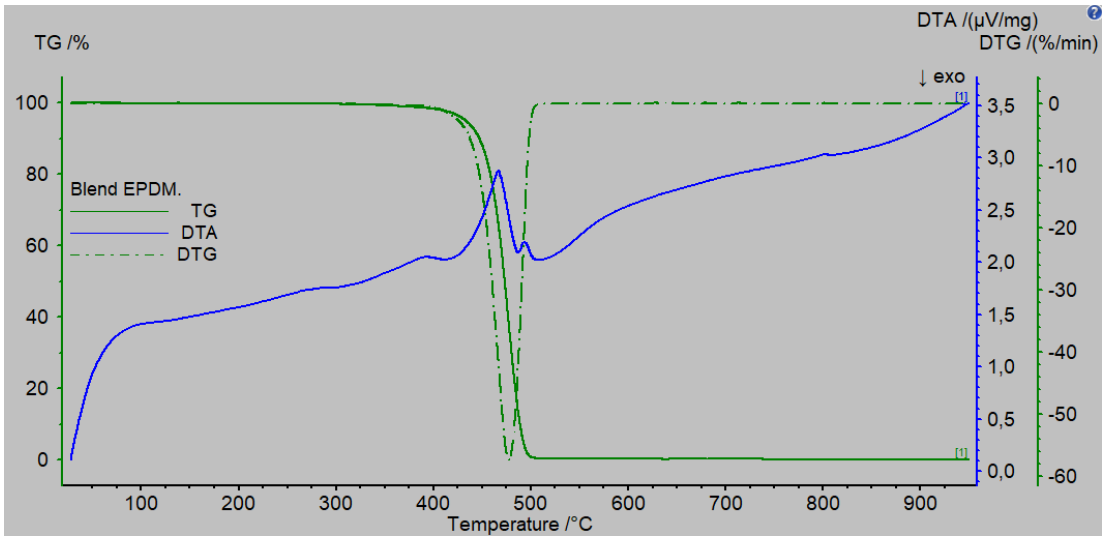


Figura 3-6: Analisi TGA-DTA del blend di polimeri (EPDM A + EPDM B)

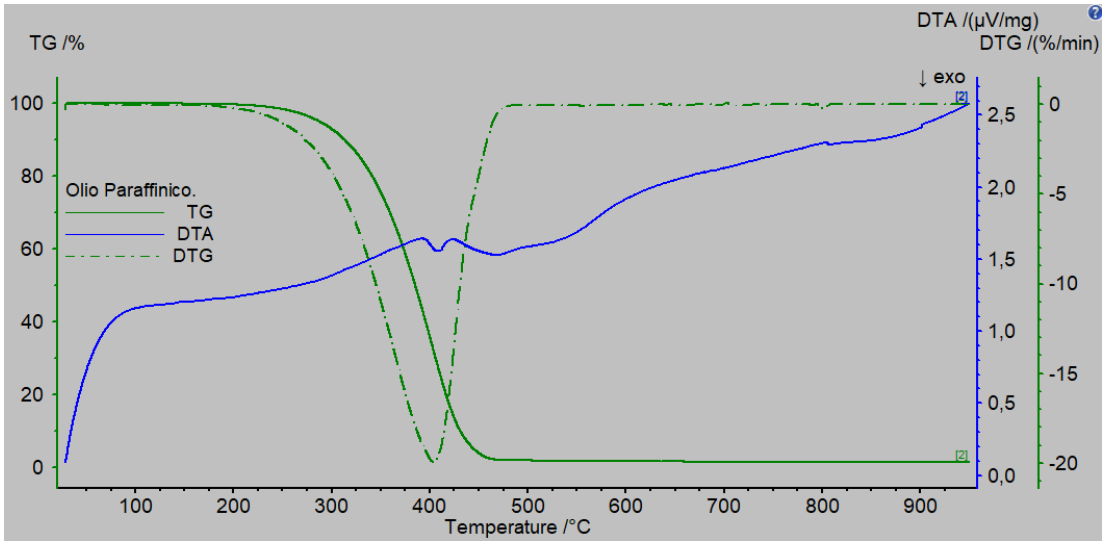


Figura 3-7: Analisi TGA-DTA dell'olio paraffinico

Successivamente la stessa analisi è stata svolta sulla mescola SG_2000 (*figura 3-8*).

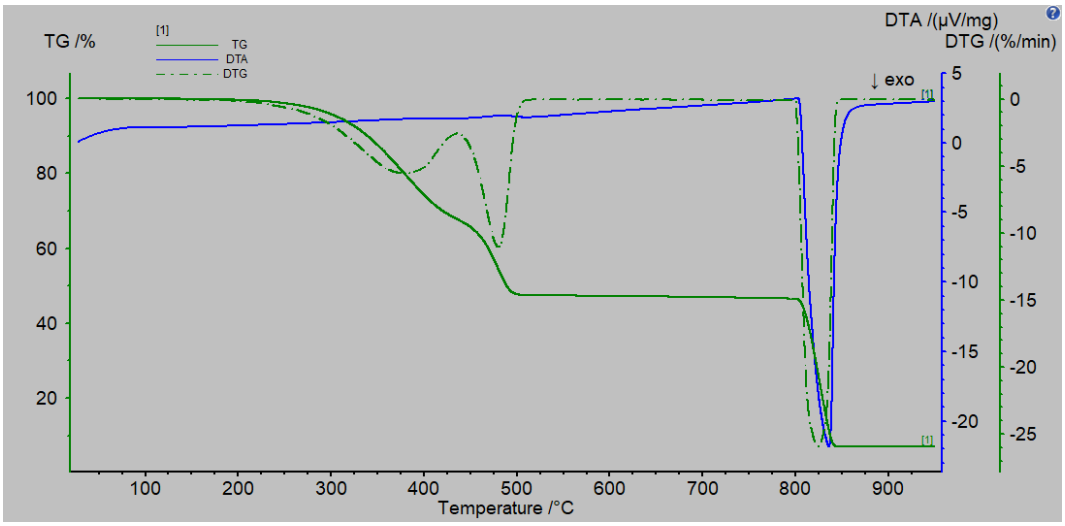


Figura 3-8: Analisi TGA-DTA della mescola SG_2000

È possibile apprezzare che nella tabella riassuntiva (*tabella 3-4*) è presente un leggero discostamento sulle temperature di degradazione (* T_{onset} calcolate dopo una variazione di peso del 2%) della mescola rispetto alle temperature di degradazione di blend di EPDM e olio paraffinico, apprezzabile anche in *figura 3-9* notando che i picchi DTG non sono tutti alla stessa temperatura.

Tabella 3-4: valori a confronto riferiti alle curve TG e DTG

	T onset* {°C}	T picco DTG {°C}	Residuo
Blend EPDM	407	478	0%
Olio Paraffinico	257	404	1%
SG_2000	268	378	68%
	449	480	47%
	809	836	7%

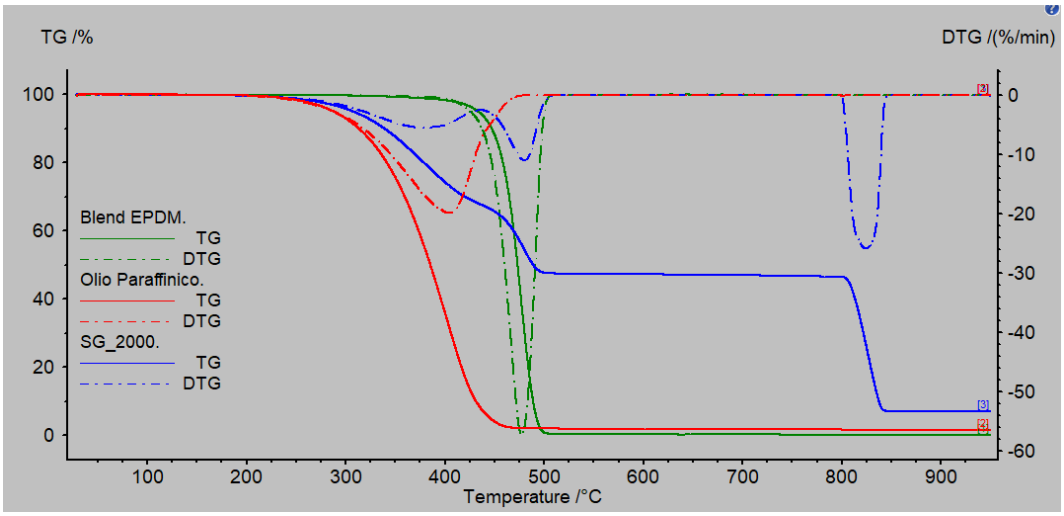


Figura 3-9: confronto curve TG e DTG di polimero, olio e compound

3.1.4. Analisi di infiammabilità

Sulla mescola SG_2000 è stato condotto un test di infiammabilità a diverse percentuali di ossigeno come descritto nel *paragrafo 2.2.4*. facendo riferimento alla norma CEI 20-22/4.

Tabella 3-5: dati di tempo di spegnimento misurati a differenti percentuali di ossigeno SG_2000

SG_2000	
tempo	%
9,8	14,5
10,2	15,0
12,4	15,5
18,1	16,0
20,8	16,5
21,6	17,0
23,8	17,5
23,8	18,0
34,3	18,4
93,3	18,8
102,9	18,9
999,0	19,0
999,0	20,0
999,0	21,0
LOI	18,90%

Plottando i dati ottenuti dal test riportati in *tabella 3-5* sul grafico in *figura 3-10* è possibile notare che si ha una netta variazione di pendenza sulla curva dopo il 18% di Ossigeno presente in atmosfera fino ad arrivare al valore di LOI corrispondente a una percentuale di Ossigeno del 18,9% (±0.2)[9].

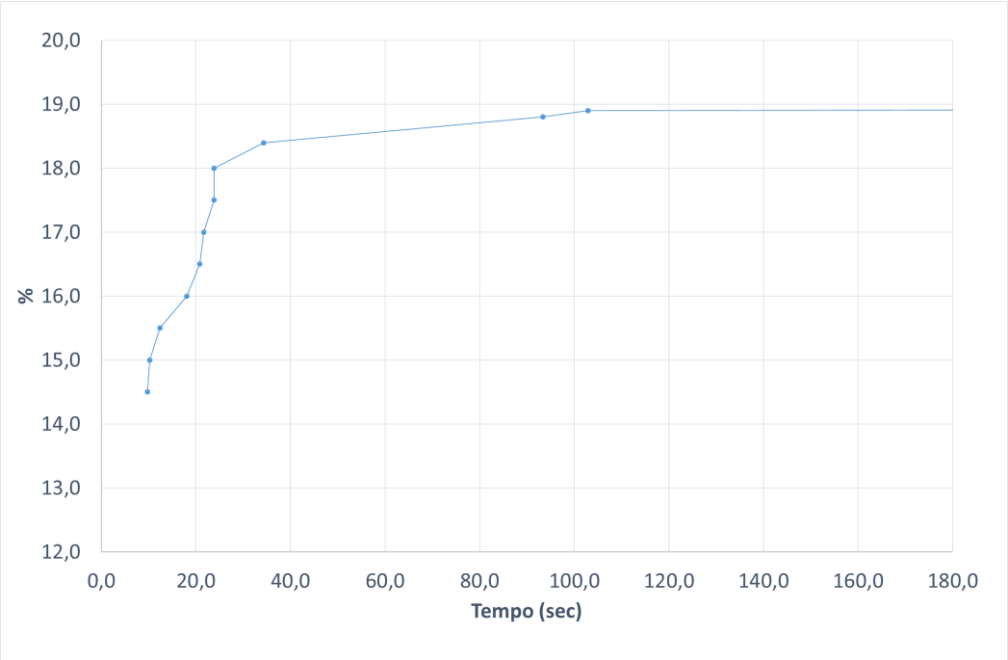


Figura 3-10: Curva tempo-percentuale O_2 SG_2000

[9] Il valore 999.0 ha significato simbolico di indicare il fallimento del test.

In conformità a quanto descritto nel paragrafo 2.2.3. sono state svolte le prove UL94 presso i laboratori del Politecnico di Torino ottenendo i risultati mostrati in *tabella 3-6* che certificano che la mescola SG_2000 non ha passato nessuno dei due test.

Tabella 3-6: valori caratteristici del test UL94

	VB
t1 [s]	∞
t2 [s]	-
t1 + t2 [s]	-
gocciolamento	SI
cotone brucia	SI
fiamma raggiunge clamp	SI
glow	NO
classificazione	-

	HB
L bruciato [mm]	70
t combustione [s]	235
velocità [mm/min]	17,9
peso iniziale [g]	5,18
peso finale [g]	0,00
% rimanente	0%

Relativamente al test VB il provino è andato incontro a completa combustione dopo il primo innesco presentando gocciolamento e provocando la combustione del cotone sottostante, eventi che hanno portato la mescola a non raggiungere nessun livello di classificazione. Nel test HB il provino è nuovamente bruciato per tutta la sua totalità (70mm) ma con una velocità di combustione che sarebbe stata accettabile al fine del superamento della prova.

3.1.5. Analisi di comportamento alla combustione

La mescola SG_2000 è stata caratterizzata al cono calorimetrico secondo le metodologie descritte nel *paragrafo 2.2.5.* analizzandone i parametri di HRR (flusso di calore prodotto dalla combustione), THR (integrale del calore prodotto dalla combustione) e TSR (integrale della quantità di fumo prodotta) riportati nei grafici presenti in *figura 3-11, 3-12* e *3-13* e riassunti in *tabella 3-9*.

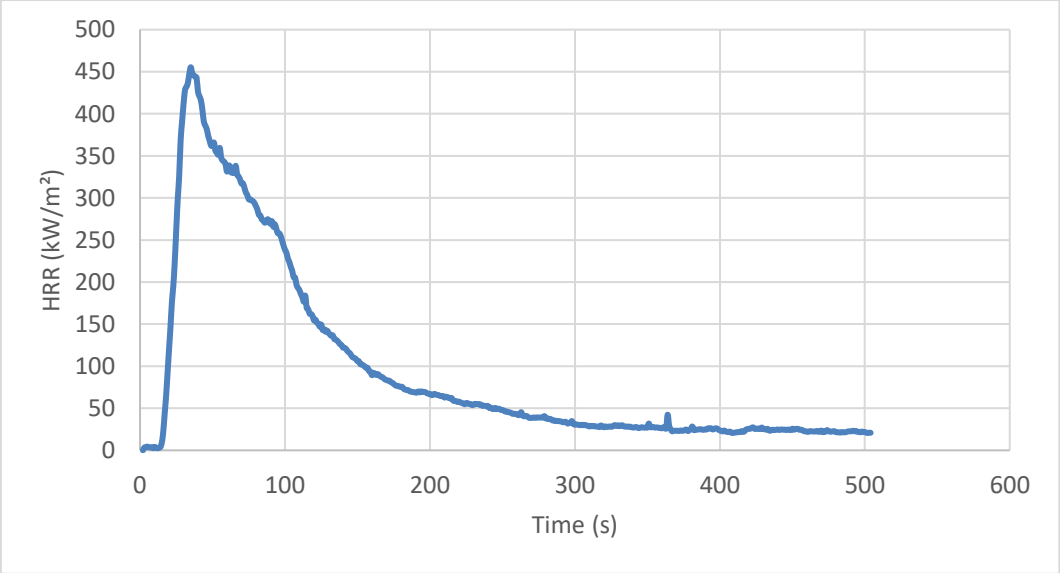


Figura 3-11: grafico HRR della SG_2000

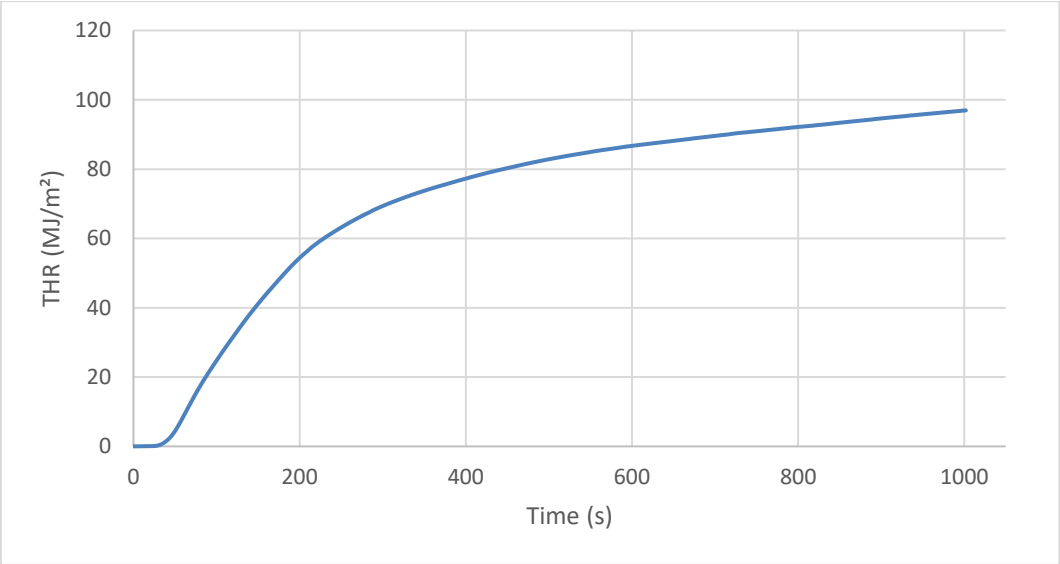


Figura 3-12: grafico THR della SG_2000

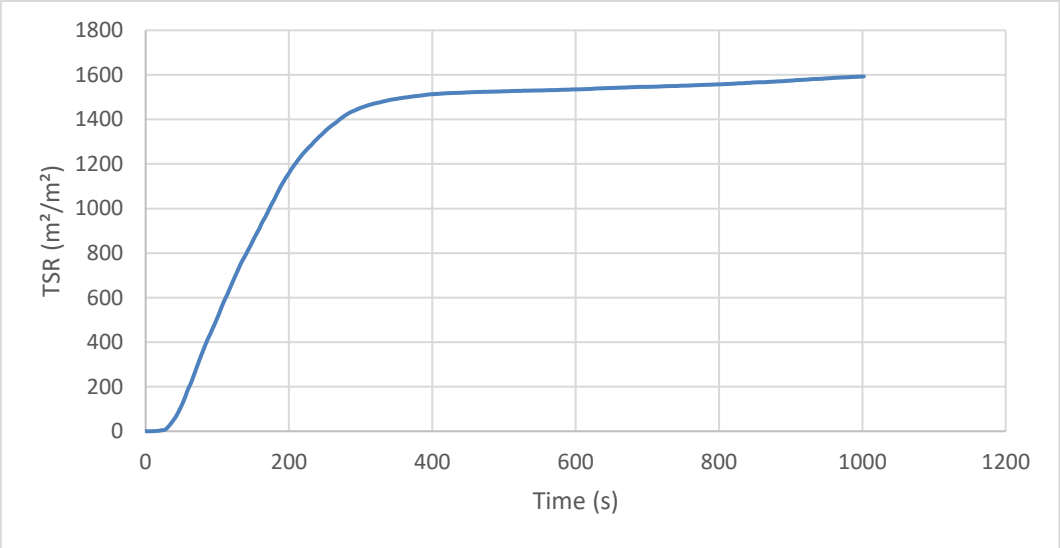


Figura 3-13: grafico TSR della SG_2000

Tabella 3-7: valori ricavati col test al cono calorimetrico per la mescola SG_2000

	SG_2000
Time to ignition [s]	21
THR (0-250) [MJ/m²]	63,16
TSR (0-250) [m²/m²]	1345,8
pHRR [kW/m²]	455,3
at time [s]	64

3.2. Modifica SG_2000 attraverso ritardanti di fiamma

Una volta analizzata la mescola SG_2000 è stato il momento di cominciare a pensare a come ridurre l'infiammabilità della stessa mediante l'aggiunta degli idrossidi metallici.

3.2.1. Caratterizzazione degli additivi antifiamma

Come prima cosa è stata eseguita un'analisi TGA-DTA tramite il macchinario presente in S.I.G.E.A. sui quattro additivi flame retardant, come descritto nel *paragrafo 2.2.3.*, scelti come agenti antifiamma: l'idrossido di alluminio, l'idrossido di magnesio, l'ossido idrato di alluminio e l'idrotalcite.

Partendo dall'analisi del grafico TG (*figura 3-14*) in azoto da 25°C a 800°C, è possibile apprezzare che il primo idrossido a reagire è l'idrotalcite che ha una prima perdita di peso attorno ai 200 °C e una seconda perdita di peso attorno ai 300°C che termina verso i 500°C lasciando un residuo fisso attorno al 50%. Il secondo idrossido a reagire è l'idrossido di alluminio, attorno ai 250-300°C che raggiunge a fine reazione un residuo del 65%. Gli idrossidi che reagiscono a temperature più alte sono invece l'idrossido di magnesio (circa 350-400°C), caratterizzato da un residuo del 70%, e l'ossido idrato di alluminio (inizio reazione lenta a circa 450°C con incremento a 500°C) caratterizzata da un residuo solido attorno al 80-85%.

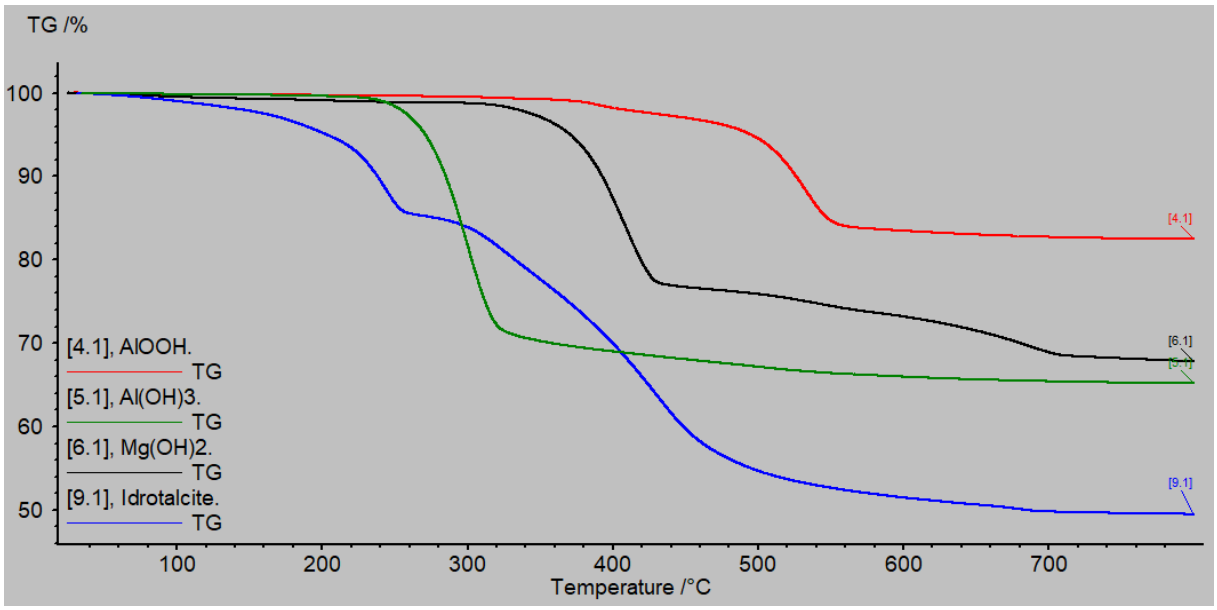


Figura 3-14: comparazione TG degli additivi flame retardant

Confrontando gli additivi attraverso l'analisi DTG (*figura 3-15*) è possibile trovare, tramite il minimo della curva DTG, la massima velocità di perdita di peso che corrisponde alla temperatura alla quale il materiale sviluppa la maggiore velocità di reazione. Concordemente con quello ricavato dall'analisi precedente si può vedere che l'ordine con cui gli idrossidi raggiungono la massima velocità di degradazione durante la prova è idrotalcite (minimo DTG a 244,2°C seguito da un secondo picco a

432°C), idrossido di alluminio (minimo DTG a 300,0°C), idrossido di magnesio (minimo DTG a 407,5°C) e ossido idrato di alluminio (minimo DTG a 533,0°C).

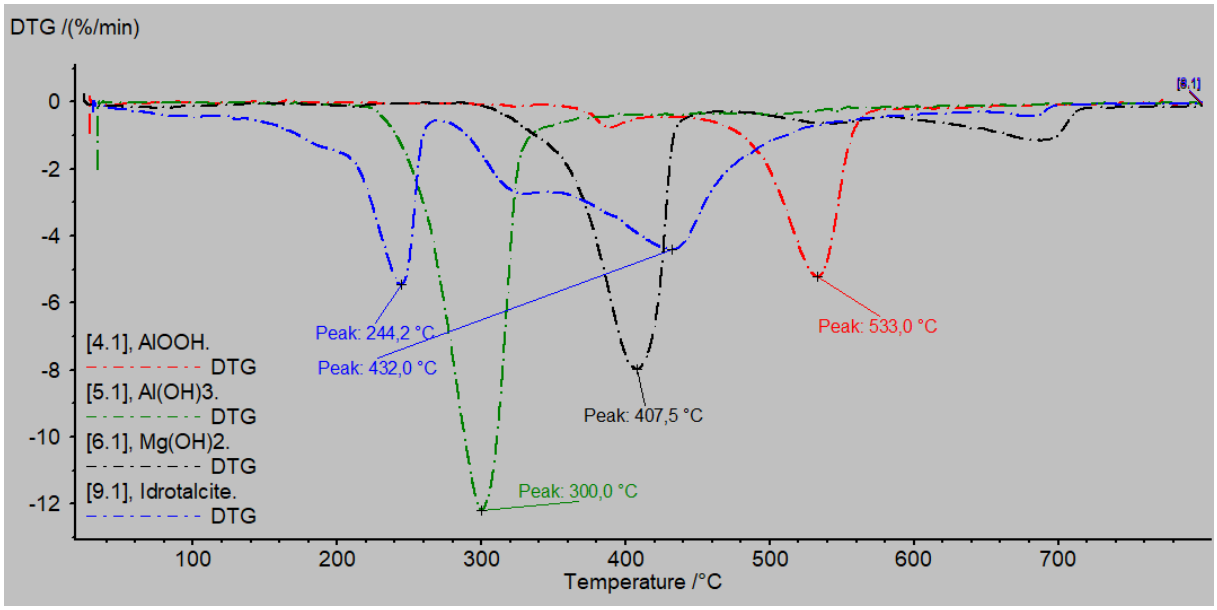


Figura 3-15: comparazione TG degli additivi flame retardant

Mediante un confronto DTA (*figura 3-16*) è stato possibile analizzare il calore assorbito dalle reazioni di decomposizione degli idrossidi integrando l'area dei picchi delle analisi DTA. È possibile apprezzare che tra i vari idrossidi quello che registra un contributo endotermico maggiore è l'idrossido di alluminio, seguito da idrossido di magnesio, idrotalcite e ossido idrato di alluminio.

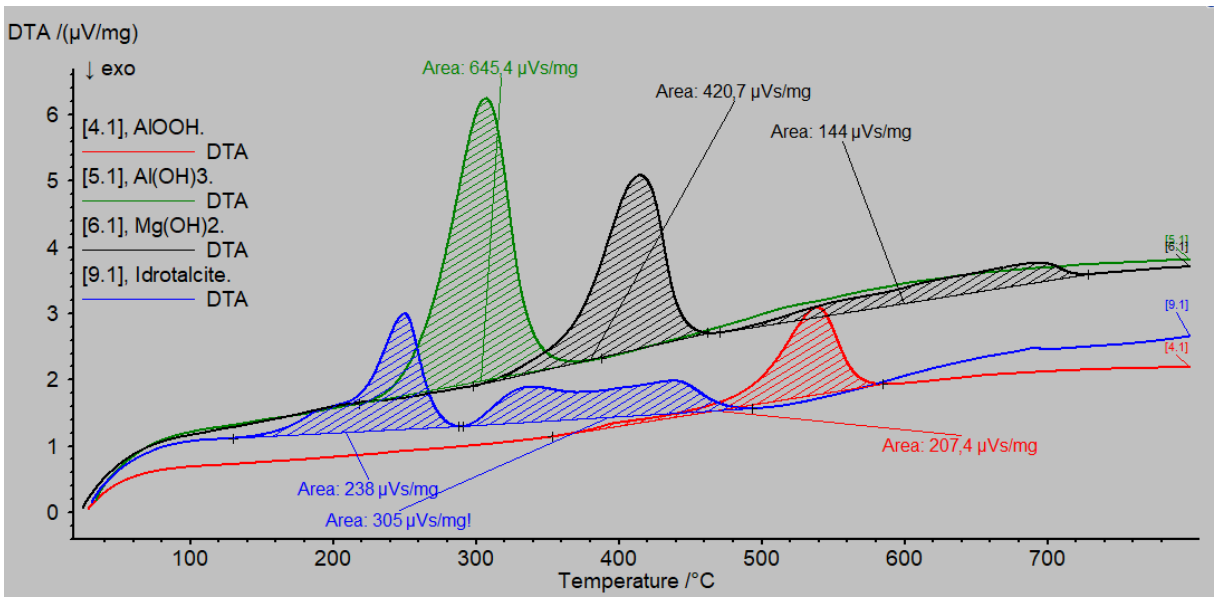


Figura 3-16: comparazione DTA degli additivi flame retardant

I dati ottenuti dalle analisi termiche degli idrossidi sono stati riportati in tabella 3-8.

Tabella 3-8: confronto dei valori ottenuti da TGA-DTA per gli additivi flame retardant

	T onset* {°C}	T picco DTA {°C}	Area Picco DTA {µVs/mg}	T picco DTG {°C}	Residuo	Area Endo TOT {µVs/mg}
Ossido idrato di Al	374	539	207	533	82%	207
Idrossido di Al	254	307	645	300	65%	645
Idrossido di Mg	334	415	421	407	68%	565
	532	694	144	688		
Idrotalcite	211	250	238	244	49%	546
	302	339	305	330		

* calcolato dopo perdita del 2% del peso prima della reazione

Andando a riprendere l'analisi TGA-DTA svolta sulla mescola SG_2000 (*paragrafo 3.1.3.*) è possibile paragonare le temperature caratteristiche di compound e additivi al fine di vedere quale additivo è più vicino alle caratteristiche del compound (*figura 3-17*).

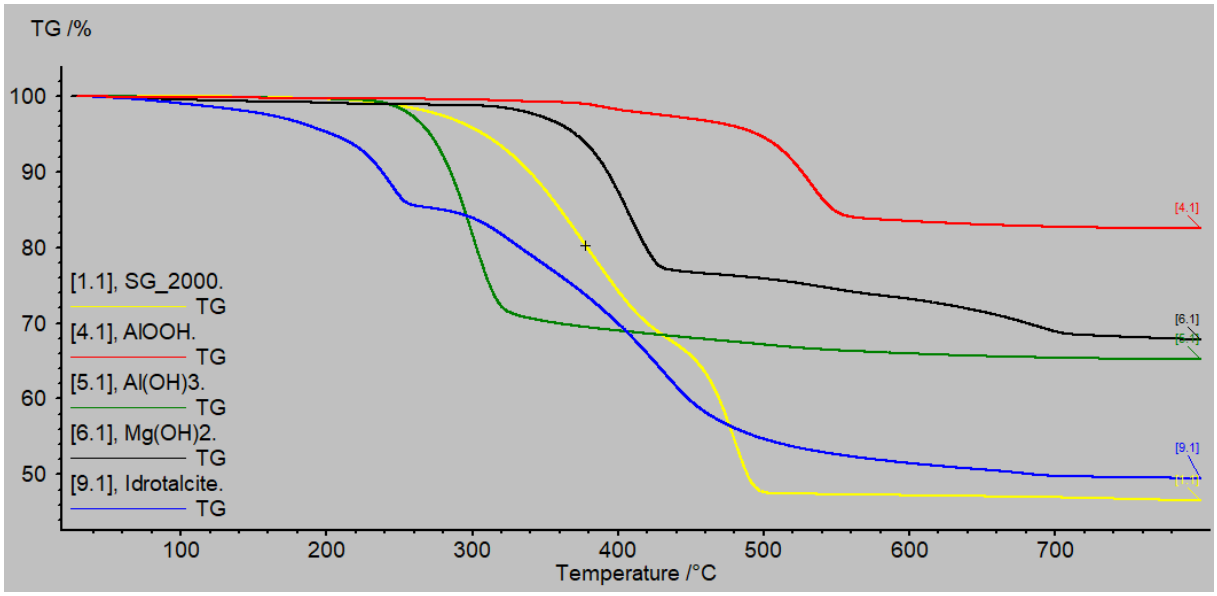


Figura 3-17: confronto TG tra SG_2000 e flame retardant

Dal grafico di confronto si può vedere che la curva della SG_2000, in giallo, è composta da due perdite di peso dovute alle reazioni di olio e polimero. Gli additivi che più si avvicinano alle perdite di peso di olio sono l'idrotalcite e l'idrossido di alluminio mentre l'idrossido di magnesio e l'ossido idrato di alluminio. In *tabella 3-9* vengono riportati i valori confrontati con il compound.

Tabella 3-9: confronto dei valori ottenuti da TGA-DTA per gli additivi flame retardant in comparazione con SG_2000

	T onset {°C}	T picco DTA {°C}	Area Picco DTA {µVs/mg}	T picco DTG {°C}	Residuo	Area Endo TOT {µVs/mg}
Ossido idrato di Al	374	539	207	533	82%	207
Idrossido di Al	254	307	645	300	65%	645
Idrossido di Mg	334	415	421	407	68%	565
	532	694	144	688		
Idrotalcite	211	250	238	244	49%	546
	302	339	305	330		
SG_2000	268			378	68%	
	449			480	47%	

Alla luce dei risultati ottenuti dalle TGA-DTA, analizzando la temperatura di degradazione e il contributo di calore endotermico associato alla reazione, il primo agente ritardante di fiamma ad essere testato è stato l'idrossido di alluminio.

3.2.2. Step I: mescola 'FAIL'

Come primo step di modifica della SG_2000 è stato volutamente aggressivo con l'idrossido di alluminio per testare i limiti della mescola. Considerando che l'idrossido di allumino è una carica inorganica, la prima sostituzione pensata è stata fatta sostituendo tutti i phr di CB con idrossido. La formulazione della mescola è quindi diventata quella riportata in *figura 3-10*.

Tabella 3-10: modifiche di formulazione da SG_2000 a mescola FAIL

Ingredienti	SG_2000		FAIL	
	phr	%	phr	%
EPDM tipo A	48,3	9,4	48,3	9,4
EPDM tipo B	51,7	10,0	51,7	10,0
Olio paraffinico	162,8	31,6	162,8	31,6
CB	209,3	40,6		
Silice Amorfa	18,1	3,5	18,1	3,5
Acceleranti e altri additivi	25,6	5,0	25,6	5,0
Idrossido di Al			*209,30*	*40,60*
Idrossido di Mg				
Ossido idrato di Al				
Idrotalcite				
TOTALE	**516**	**100**	**516**	**100**

La mescola FAIL prende il nome dal fatto che al momento della lavorazione al mescolatore chiuso l'idrossido di alluminio non offre le stesse caratteristiche di resistenza meccanica, la viscosità della compound è troppo bassa e il Banbury non riesce a lavorarla. Al momento dell'estrazione il compound si presentava come una massa di polimero e carica slegata dall'olio paraffinico non omogeneizzatosi nel compound. Chiaramente per motivi di impossibilità a essere processata, la mescola è stata nominata FAIL e si è dovuto procedere con uno step di modifica più moderato.

3.2.3. Step II: prime varianti della SG_2000 (0001, 0002, 0003, 0004)

Dopo l'esperienza fallimentare della mescola FAIL sono state prodotte le mescole, varianti della SG_2000, chiamate 0001, 0002, 0003, 0004. Queste varianti del compound iniziale sono state pensate, dopo aver osservato i risultati TGA e DTA, partendo con l'idrossido di alluminio come agente antifiamma principale, per via del suo maggior potere endotermico, e con l'idrossido di magnesio come agente antifiamma secondario.

Le quattro mescole sono state ottenute facendo le seguenti variazioni in composizione sulla mescola di partenza SG_2000 (*tabella 3-11*).

Tabella 3-11: variazione di formulazione per il compound SG_2000, variazioni 0001, 0002, 0003, 0004

Ingredienti	SG_2000		0001		0002		0003		0004	
	phr	%	phr	%	phr	%	phr	%	phr	%
EPDM tipo A	48,3	9,4	48,3	10,4	48,3	10,4	48,3	7,5	48,3	7,5
EPDM tipo B	51,7	10,0	51,7	11,1	51,7	11,1	51,7	8,0	51,7	8,0
Olio paraffinico	162,8	31,6	*111,3*	24,0	*111,3*	24,0	162,8	25,2	162,8	25,2
CB	209,3	40,6	*59,3*	12,8	*59,3*	12,8	209,3	32,5	209,3	32,4
Silice Amorfa	18,1	3,5	18,1	3,9	18,1	3,9	18,1	2,8	18,1	2,8
Acceleranti e altri additivi	25,6	5,0	25,6	5,5	25,6	5,5	25,6	4,0	25,6	4,0
Idrossido di Al			*150,00*	32,3	*100,00*	21,5	*129,00*	20,0	*77,50*	12,0
Idrossido di Mg					*50,00*	10,8			*52,50*	8,1
Ossido idrato di Al										
Idrotalcite										
TOTALE	516	100	464	100	464	100	645	100	646	100

Le variazioni che meno si discostano come formulazione dalla SG_2000 sono la 0003 e la 0004. In queste variazioni si è usciti dal ragionamento in phr e si è fatta una semplice modifica in percentuale aggiungendo il 20% di agente antifiamma rispettivamente idrossido di alluminio nella 0003 e idrossido di alluminio e idrossido di magnesio in rapporto 60-40 nella variazione 0004.

La sostituzione è stata fatta partendo dall'idrossido di alluminio come ritardante principale, per via del suo migliore contributo endotermico, e si è voluto analizzare se, a parità di phr di additivi ritardanti alla fiamma, fosse meglio avere un pacchetto antifiamma che avesse area endotermica totale maggiore (0003) oppure un pacchetto antifiamma che avesse minore area endotermica ma che avesse più reazioni di degradazione a diverse temperature (0004). Il contributo endotermico e le temperature di degradazione degli idrossidi sono visibili mediante le analisi TGA e DTA confrontate tra le variazioni 0003 e 0004 e la mescola base SG_2000 (*figura 3-18 e figura 3-19*).

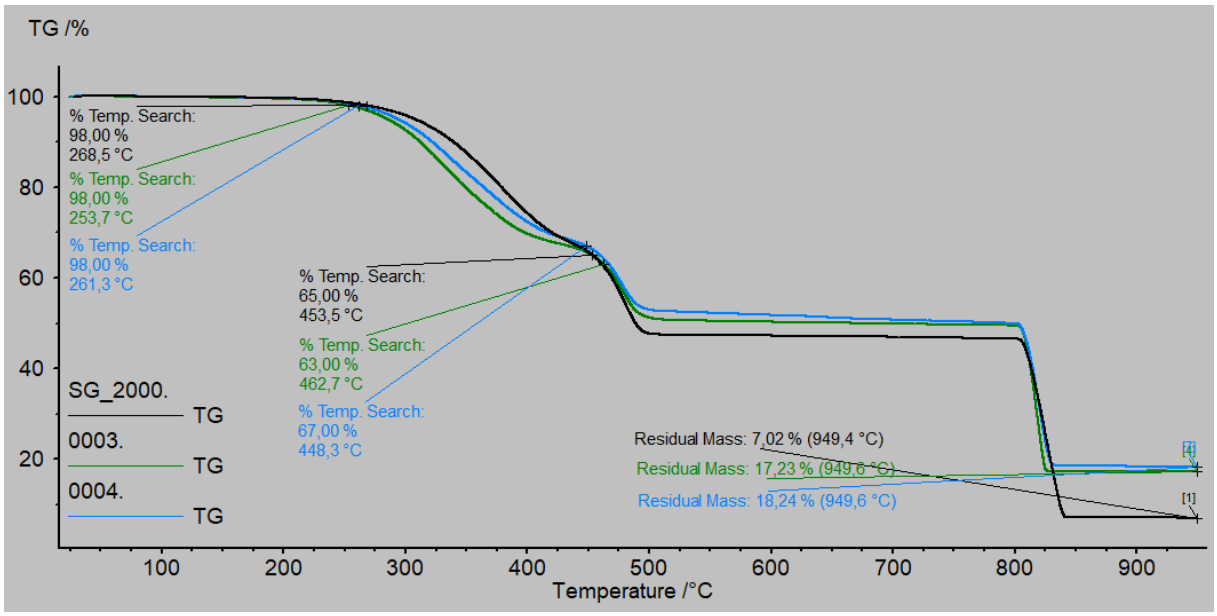


Figura 3-18: Confronto curve TG di SG_2000 e 0003, 0004

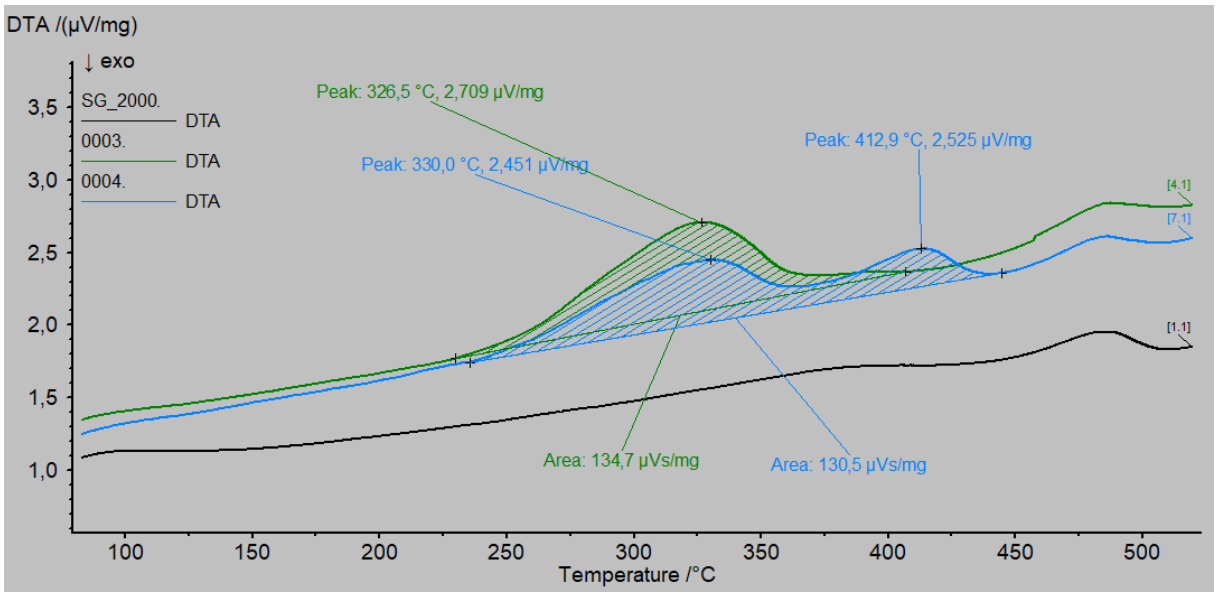


Figura 3-19: Confronto curve DTA di SG_2000 e 0003, 0004

Analizzando i grafici è possibile osservare che, relativamente al grafico TG, le temperature di inizio, per la prima perdita di peso, sono anticipate, per le varianti 0003 e 0004, di alcuni gradi centigradi a causa della presenza di idrossido di alluminio che reagisce prima che possa farlo il compound, mentre per la seconda perdita di peso, la versione 0004 comincia 10°C prima delle altre due a causa dalla reazione dell'idrossido di magnesio. Inoltre, il residuo solido totale a fine prova delle varianti 0003 e 0004 maggiore rispetto a quello della SG_2000 perché comprende i prodotti solidi delle reazioni di degradazione degli idrossidi.

Le due variazioni presentano un contributo endotermico dato dagli idrossidi visibile integrando l'area delle due curve nel grafico DTA. È possibile notare che la variazione 0003 presenta un unico picco endotermico legato alla reazione dell'idrossido di alluminio, mentre la variazione 0004 presenta il picco della reazione dell'idrossido di alluminio e quello dell'idrossido di magnesio. Confrontando la somma delle due aree endotermiche si nota che l'unico picco presente nella 0003 presenta un contributo endotermico maggiore della somma dei due picchi della 0004.

Parallelamente alle varianti 0003 e 0004 sono state sviluppate le varianti 0001 e 0002 andando ad agire sulla formulazione del compound iniziale. Come per la mescola FAIL (*paragrafo 3.2.2.*) si è cercato di sostituire parte del CB con carica antifiamma, ma in questo caso è stato ridotto il quantitativo di CB sostituito e contemporaneamente è stato ridotto il quantitativo di phr di olio paraffinico in quanto per evitare i problemi di lavorabilità riscontrati nella mescola FAIL.

Come per le varianti 0003 e 0004 è stata eseguita un'analisi TGA-DTA per le varianti 0001 e 0002 (*figura 3-20 e figura 3-21*).

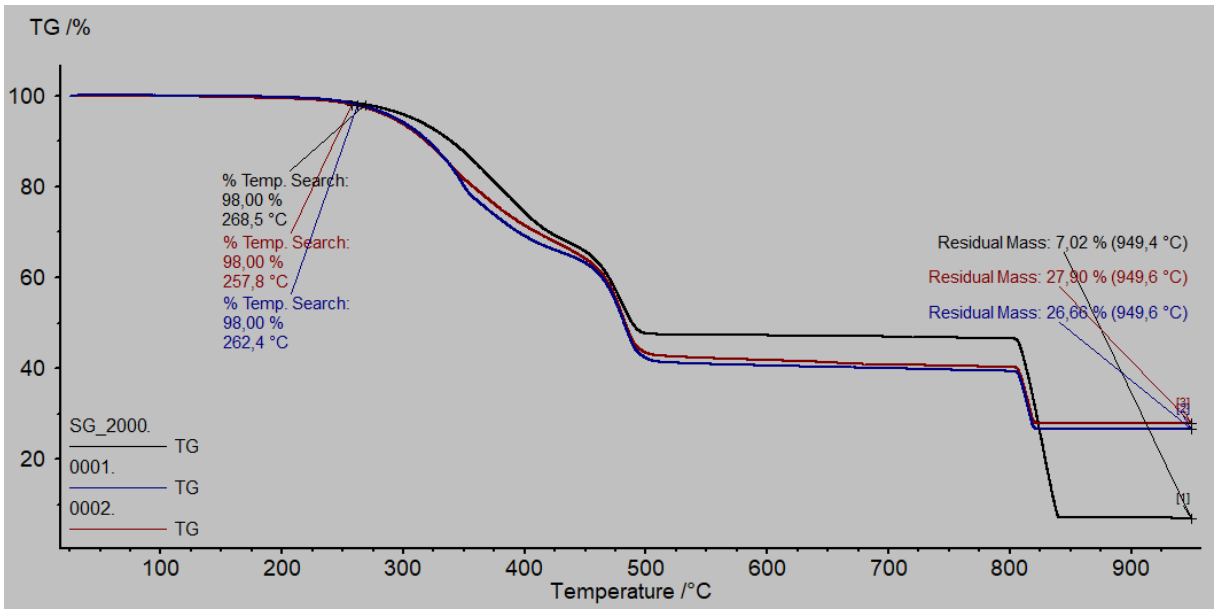


Figura 3-20: Confronto curve TG di SG_2000 e 0001, 0002

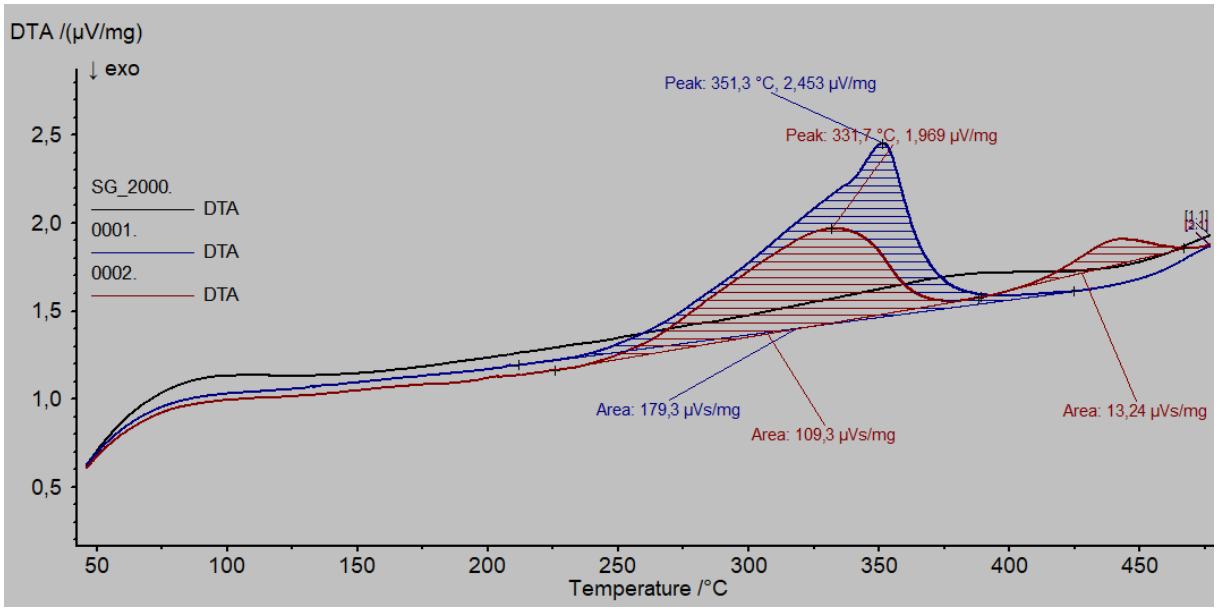


Figura 3-21: Confronto curve DTA di SG_2000 e 0001, 0002

Sostanzialmente per la curva TG valgono le stesse considerazioni fatte per le varianti 0003 e 0004 mentre analizzando le aree dei picchi DTA è possibile vedere che il contributo endotermico delle mescole 0001 e 0002 è superiore rispetto alle precedenti varianti 0003 e 0004 in quanto la percentuale di pacchetto ritardante di fiamma è maggiore nelle 0001 e 0002.

Le quattro varianti sono state quindi testate in SIGEA per calcolare l'Indice d'Ossigeno e vedere le differenze con il compound di base (*figura 3-22*).

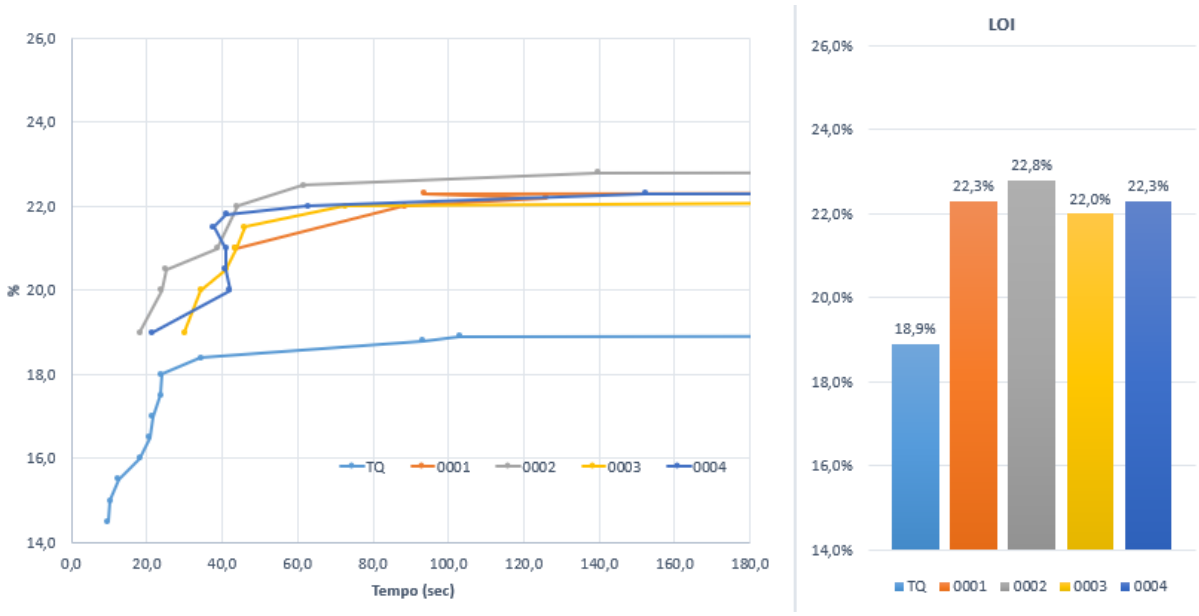


Figura 3-22: confronto LOI tra SG_2000 TQ e varianti 0001, 0002, 0003, 0004

Le varianti del compound sono state testate mediante i metodi descritti nel *paragrafo 2.2.4.* ricavandone, oltre al valore di LOI, anche le curve che mettono in relazione i tempi di spegnimento della fiamma con le percentuali di ossigeno in atmosfera di prova. È possibile notare che è presente una differenza considerevole di andamento tra il compound SG_2000 e tutte le varianti prodotte finora con un LOI che varia da 18,90 a valori compresi tra 22,0 a 22,8, tutti e quattro superiori al 21% atmosferico.

Attraverso questa analisi è possibile confermare quanto già affermato con l'analisi DTA, ovvero i compound 0001 e 0002, per via del loro maggior contenuto di agenti ritardanti alla fiamma, hanno ottenuto risultati migliori delle varianti 0003 e 0004. Confrontando ancora le singole variazioni è possibile apprezzare un migliore comportamento generale delle mescole che hanno nel loro pacchetto antifiamma sia l'idrossido di allumino che l'idrossido di magnesio, infatti il LOI delle variazioni 0002 e 0004 superano i loro analoghi con solamente l'idrossido di alluminio (0001 e 0003), registrando con il compound 0002 i migliori risultati per questo step di modifiche. Per questo motivo negli step di modifica successivi verrà preso come pacchetto di ritardanti di fiamma principale un pacchetto composto da idrossido di Al e idrossido di Mg.

3.2.4. Step III: varianti 0005, 0006, 0007

Questo terzo step di modifiche è stato sviluppato partendo dalla variante 0002, compound che ha riscontrato i migliori risultati nelle analisi DTA e LOI. Partendo da ciò in questo step si è andati alla ricerca di migliorare il risultato ottenuto nello step precedente attraverso un incremento della percentuale di pacchetto antifiamma presente nel compound e cercando di testare gli altri due antifiamma rimanenti: l'ossido idrato di alluminio e l'idrotalcite funzionalizzata con acidi grassi.

Partendo da queste considerazioni sono state eseguite le seguenti modifiche di composizione riportate in *tabella 3-12*.

Tabella 3-12: variazione di formulazione per il compound SG_2000, variazioni 0005, 0006 e 0007

Ingredienti	SG_2000		0002		0005		0006		0007	
	phr	%	phr	%	phr	%	phr	%	phr	%
EPDM tipo A	48,3	9,4	48,3	10,4	48,3	10,0	48,3	10,0	48,3	10,0
EPDM tipo B	51,7	10,0	51,7	11,1	51,7	10,7	51,7	10,7	51,7	10,7
Olio paraffinico	162,8	31,6	111,3	24,0	*90,0*	18,6	*90,0*	18,6	*90,0*	18,6
CB	209,3	40,6	59,3	12,8	*49,0*	10,2	*49,0*	10,2	*49,0*	10,2
Silice Amorfa	18,1	3,5	18,1	3,9	18,1	3,7	18,1	3,7	18,1	3,7
Acceleranti e altri additivi	25,6	5,0	25,6	5,5	25,6	5,3	25,6	5,3	25,6	5,3
Idrossido di Al			100,00	21,5	*125,00*	25,9	*100,00*	20,7	*100,00*	20,7
Idrossido di Mg			50,00	10,8	*75,00*	15,5	*65,00*	13,5	*65,00*	13,5
Ossido idrato di Al							*35,0*	7,3		
Idrotalcite									*35,00*	7,3
TOTALE	516	100	464	100	483	100	483	100	483	100

Rispetto alla variante 0002 è stato ulteriormente diminuito il quantitativo di CB e di olio paraffinico per consentire un'aggiunta di additivi antifiamma: idrossido di Al e di Mg per la variante 0005, idrossido di Al e di Mg e ossido idrato di Al per la variante 0006 e idrossido di Al e di Mg e idrotalcite per la variante 0007.

Come per le varianti precedenti, i compound 0005, 0006 e 0007 sono state confrontati in questo caso con la migliore variazione dello step precedente, la 0002, mediante un'analisi TGA-DTA (*figura 3-23 e figura 3-24*).

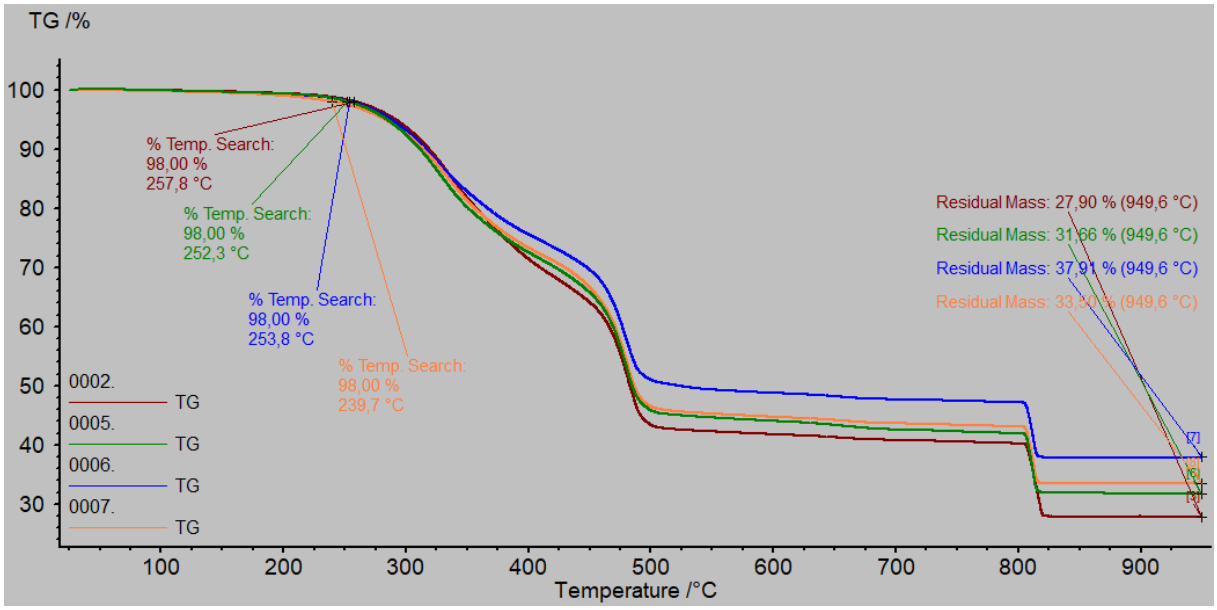


Figura 3-23: Confronto curve TG di 0002 con 0005, 0006 e 0007

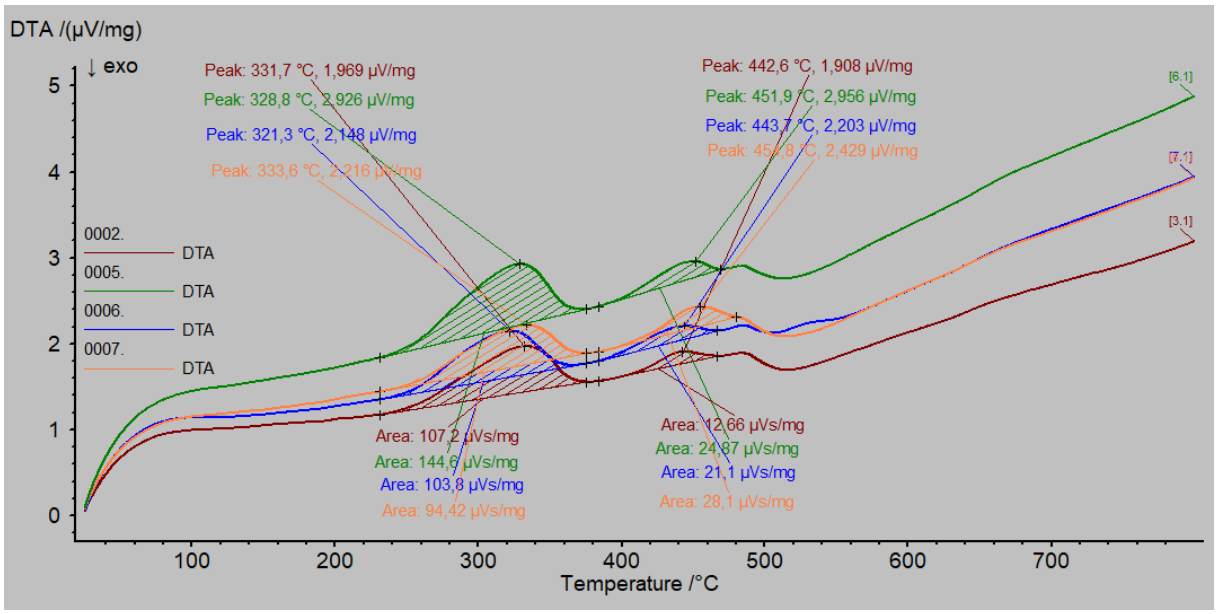


Figura 3-24: Confronto curve DTA di 0002 con 0005, 0006 e 0007

Con l'analisi della curva TG è possibile apprezzare che, rispetto alla versione 0002, le temperature di inizio reazione sono leggermente inferiori per 0005 e 0006 a causa dell'aumento dell'idrossido di Al, ma variano in maniera più importante per la versione 0007 in quanto l'idrotalcite ha una temperatura di inizio reazione nettamente inferiore agli altri additivi antifiamma (vedi *paragrafo 3.2.1.*). Anche il residuo solido delle diverse versioni varia a seconda dell'agente antifiamma usato concordemente con quello ricavato durante l'analisi TGA dei singoli additivi antifiamma (*figura 3-14*), infatti, tra le tre varianti di questo step, la variante con più residuo solido è la 0006, avente l'ossido idrato di Al, mentre la variante con meno residuo solido, tolta ovviamente la 0002 che ha meno ritardanti di fiamma, è la 0007, avente l'idrotalcite.

Analizzando la curva DTA è possibile fare delle valutazioni sulle aree dei picchi endotermici. Le nuove varianti 0005, 0006, 0007 hanno rispettivamente un'area totale di 169, 125, 122,5 µVs/mg, maggiori della 0002 (119,9 µVs/mg) per via della maggiore frazione di antifiamma. Come già analizzato in precedenza, il compound preparato con più idrossido di Al è quello con maggiore area endotermica.

Anche per le versioni 0005, 0006 e 0007 è stato svolto il test per calcolare l'Indice d'Ossigeno, analogamente a quanto visto per le varianti precedenti (figura 3-25), confrontando i risultati con quelli ricavati per la SG_2000 e per la variante 0002.

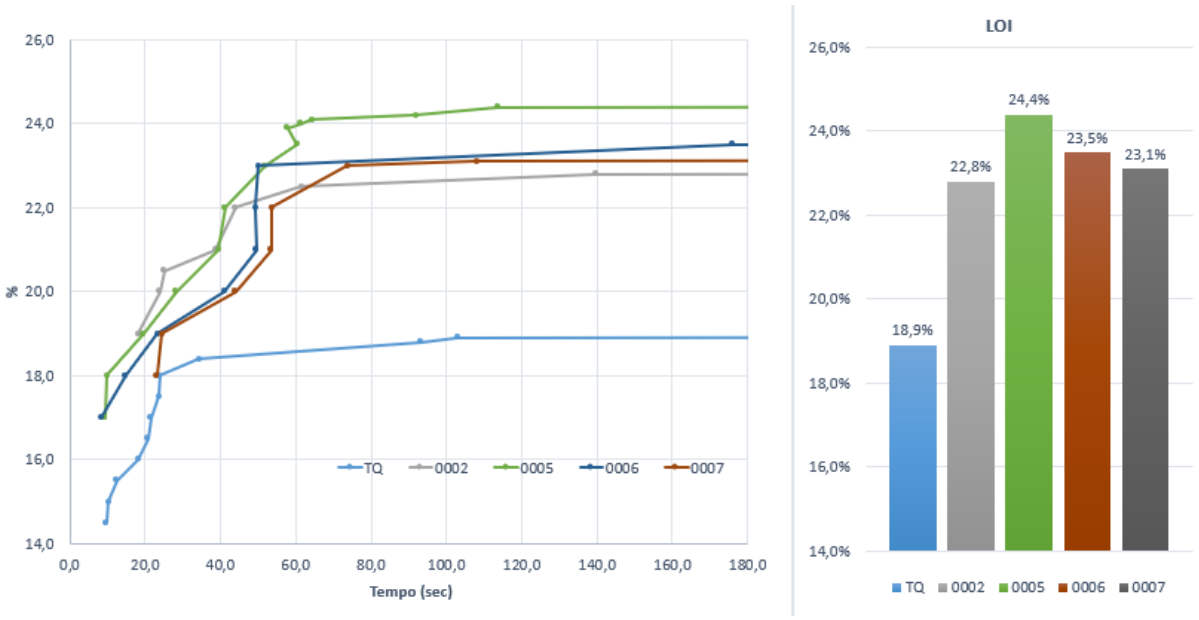


Figura 3-25: confronto LOI tra SG_2000 TQ, la variante 0002 e le varianti 0005, 0006 e 0007

Esaminando il grafico è possibile osservare che il LOI delle nuove varianti aumenta passando da 22.8 della 0002 al 24.4 della 0005 (risultato migliore ottenuto finora), 23.5 per la 0006 e 23.1 per la 0007 (risultato peggiore tra le varianti preparate in questo step).

Da notare inoltre che, durante la preparazione dei provini per il test dell'Indice d'Ossigeno, la mescola 0007 ha necessitato di un ciclo di degassaggio per essere stampata in quanto, nel ciclo di stampaggio normale, si sono verificate delle bolle sulla superficie dello stampato.

Da queste analisi è possibile notare che, relativamente all'Indice d'Ossigeno, l'utilizzo di ossido idrato di Al e di idrotalciti funzionalizzate con acidi grassi non ha portato a un miglioramento rispetto all'uso di idrossido di Al e idrossido di Mg. Per questo motivo negli step successivi il pacchetto di agenti ritardanti di fiamma di base sarà composto da idrossidi di Al e di Mg.

3.2.5. Step III: varianti 0007 e 0008

Partendo dunque dalla variante 0005 si è provato a incrementare ulteriormente a incrementare il quantitativo di idrossido di Al e Mg in entrambe le nuove varianti andando a togliere 4 phr di CB. Nella versione 0009 è stata riproposta nuovamente l'idrotalcite ma, al posto che in quantità elevate da "filler", è stata riproposta in 5 phr , quantità che dovrebbe permetter l'azione di protezione alla fiamma da parte delle lamelle nano strutturate[10].

[10] Informazione riportata sulla scheda tecnica del materiale.

La formulazione è stata quindi modificata nel modo riportato in *tabella 3-13* tenendo in considerazioni le variazioni migliori degli step di modifica finora esaminati.

Tabella 3-13: variazione di formulazione per il compound SG_2000, 0002 e 0005 con le variazioni 0008 e 0009

Ingredienti	SG_2000		0002		0005		0008		0009	
	phr	%	phr	%	phr	%	phr	%	phr	%
EPDM tipo A	48,3	9,4	48,3	10,4	48,3	10,0	48,3	9,7	48,3	9,7
EPDM tipo B	51,7	10,0	51,7	11,1	51,7	10,7	51,7	10,4	51,7	10,4
Olio paraffinico	162,8	31,6	111,3	24,0	90,0	18,6	90,0	18,0	90,0	18,0
CB	209,3	40,6	59,3	12,8	49,0	10,2	*45,0*	9,0	*45,0*	9,0
Silice Amorfa	18,1	3,5	18,1	3,9	18,1	3,7	18,1	3,6	18,1	3,6
Acceleranti e altri additivi	25,6	5,0	25,6	5,5	25,6	5,3	25,6	5,1	25,6	5,1
Idrossido di Al			100,00	21,5	125,00	25,9	*145,00*	29,1	*140,00*	28,1
Idrossido di Mg			50,00	10,8	75,00	15,5	*75,00*	15,0	*75,00*	15,0
Ossido idrato di Al										
Idrotalcite									*5,00*	1,0
TOTALE	516	100	464	100	483	100	499	100	499	100

Come da prassi sono stati svolti i test TGA-DTA sulle mescole 0008 e 0009 come già fatto per gli step precedenti.

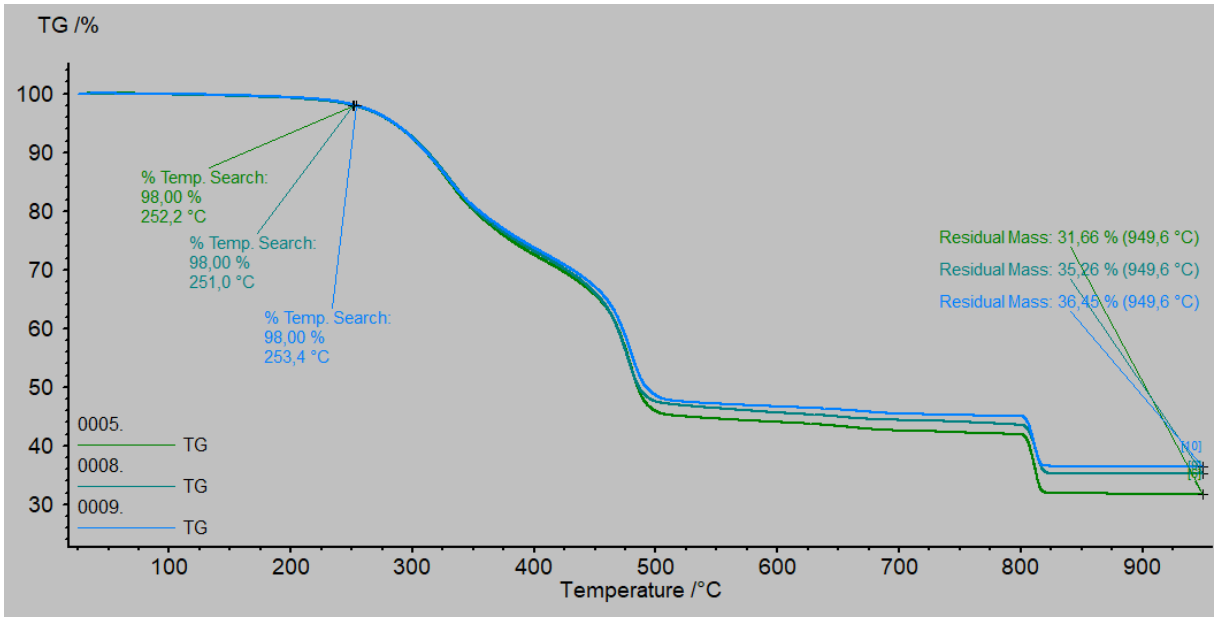


Figura 3-26: Confronto curve TG di 0005 con 0008 e 0009

Essendo la variazione fatta nello Step III più leggera rispetto a quella fatta negli altri step, le variazioni della curva TG (*figura 3-26*) rispetto alla 0005 non sono state così marcate come negli altri confronti. È tuttavia possibile apprezzare un lieve anticipo sulla temperatura di inizio perdita di peso per la variante 0008 (contenente idrotalcite) rispetto alla 0005 e alla 0009 e un residuo solido maggiore per le nuove varianti a causa dell'aggiunta di antifiamma.

Analizzando invece le curve DTA (figura 3-27) si nota anche qui una leggera variazione di area sottesa dai picchi endotermici che aumenta per le versioni 0008 e 0009 e fa registrare, con la versione 0008, il massimo di area endotermica raggiunto fino ad ora.

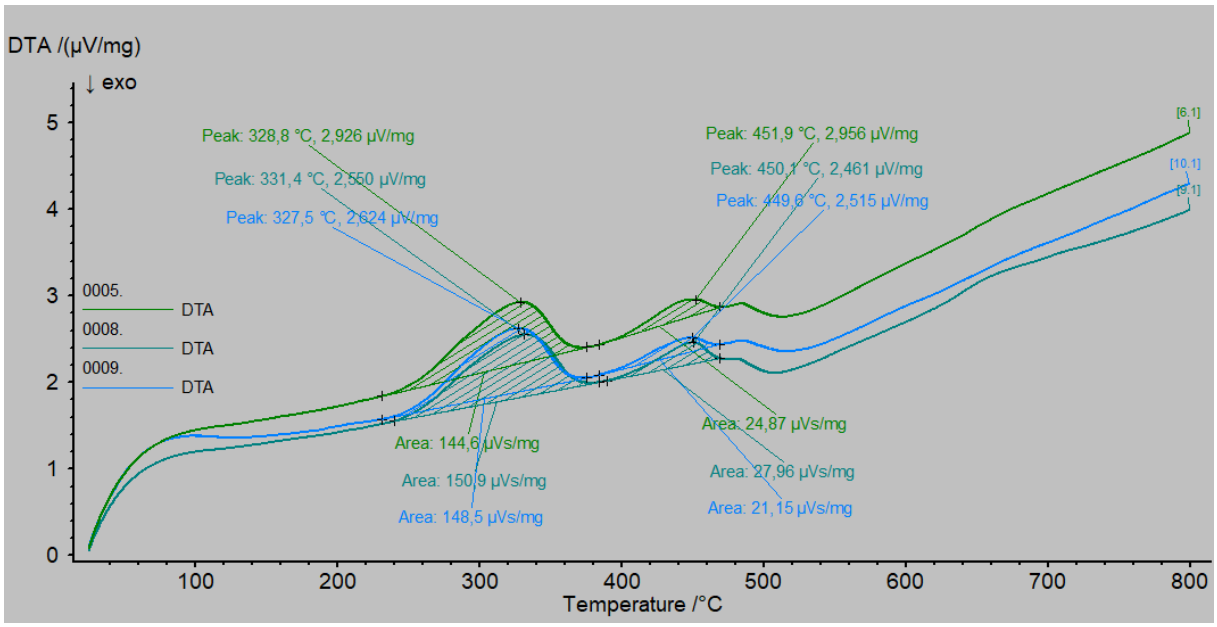


Figura 3-27: Confronto curve DTA di 0005 con 0008 e 0009

In seguito alle analisi TGA e DTA, i compound 0008 e 0009 sono stati testati per ricavare il valore dell'Indice d'Ossigeno e la relativa curva (*figura 3-28*).

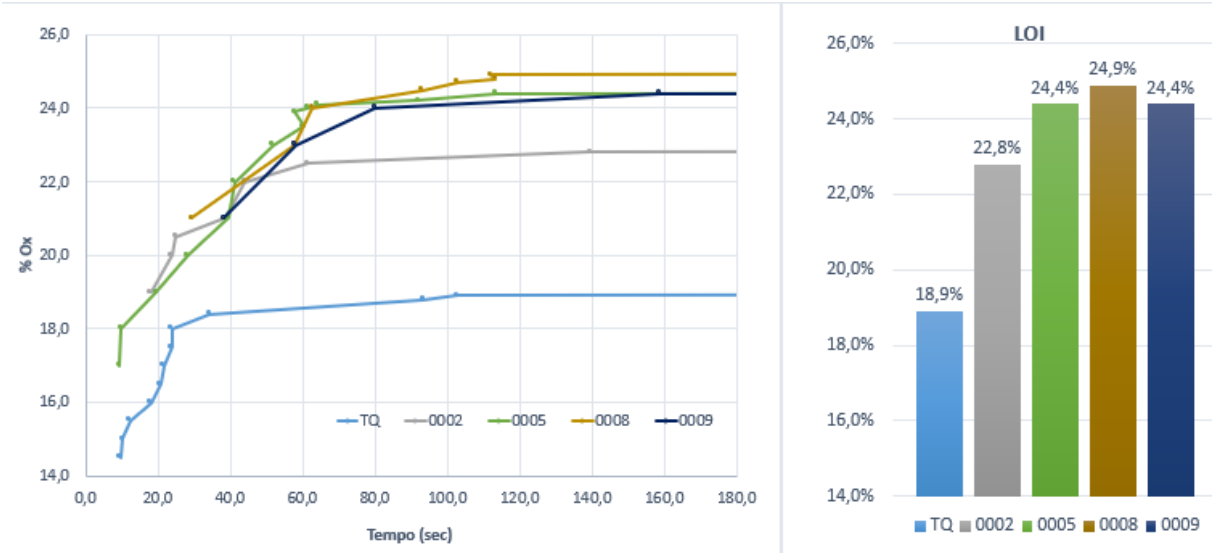


Figura 3-28: confronto LOI tra SG_2000 TQ, la variante 0005 e le varianti 0008 e 0009

È possibile notare che anche nel test del LOI il risultato migliore si ottiene con un pacchetto antifiamma che comprende solamente idrossido di Al e idrossido di Mg, raggiungendo per il compound 0008 una punta di LOI di 24,9, un incremento di 5 punti percentuali, corrispondenti a un incremento del 31.7%, rispetto al LOI della mescola SG_2000 iniziale.

3.3. Discussione dei risultati ottenuti con le varianti della SG_2000

3.3.1. Risultati test UL94

Dopo aver prodotto e analizzato, mediante la strumentazione presente in SIGEA, le varianti della mescola SG_2000, è stato eseguito il test UL94 presso il laboratorio del Politecnico di Torino presente ad Alessandria, sulle mescole migliori per ogni step di modifica e sulla mescola 0009 al fine di studiare meglio l'effetto dell'idrotalcite (nel caso fosse evidente). Tali analisi sono state eseguite mediante i metodi descritti nel *paragrafo 2.2.4.* su 3 provini per tipologia di variante e sono state riportate le misure medie nella *tabella 3-14* che racchiude tutti i dati estrapolati dai test VB e HB effettuati sui compound.

Tabella 3-14: tabella riassuntiva sui parametri UL94 per le mescole SG_2000 TQ, e per le varianti 0002, 0004, 0005, 0008 e 0009

VB	TQ	2	4	5	8	9
t1 [s]	∞	∞	∞	0	0	0
t2 [s]	-	-	-	0	0	0
t1 + t2 [s]	-	-	-	0	0	0
gocciolamento	SI	SI	SI	NO	NO	NO
cotone brucia	SI	SI	SI	NO	NO	NO
fiamma raggiunge clamp	SI	SI	SI	NO	NO	NO
glow	NO	NO	NO	NO	NO	NO
classificazione	-	-	-	V-0	V-0	V-0

HB	TQ	2	4	5	8	9
Lunghezza bruciata [mm]	70	0	0	0	0	0
tempo combustione [s]*	235	0	0	0	0	0
velocità [mm/min]	17,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
test superato	SI	SI	SI	SI	SI	SI

* nulla se la fiamma non raggiunge il tratto di inizio della misurazione

Dai dati ricavati è possibile osservare quanto già anticipato nel *paragrafo 2.2.4*, ovvero che il test VB risulta essere più difficilmente superabile nel test HB. Nel test HB possiamo infatti vedere che tutti i compound analizzati, compresa la mescola SG_2000 tal quale, rientrano nel range di velocità minima di propagazione della fiamma superando dunque il test.

Per il test VB invece le cose sono leggermente differenti, per le versioni TQ, 0002 e 0004 non viene infatti raggiunta nessuna certificazione in quanto la fiamma si propaga subito fino al morsetto di afferraggio (clamp) e il compound va incontro al fenomeno di gocciolamento incendiando il cotone posto sotto al provino. Le cose hanno iniziato a cambiare dopo la variante 0005 infatti, tutti i compound testati dopo quella variante sono stati tutti in grado di raggiungere la certificazione V-0, obiettivo della trattazione. In *tabella 3-15* vengono riportate le formulazioni di tutte le varianti della mescola SG_2000 in grado di ottenere la certificazione V-0 confrontate con il compound di partenza.

Tabella 3-15: formulazioni classificate V-0 in confronto con SG_2000

Ingredienti	SG_2000		0005		0008		0009	
	phr	%	phr	%	phr	%	phr	%
EPDM tipo A	48,3	9,4	48,3	10,0	48,3	9,7	48,3	9,7
EPDM tipo B	51,7	10,0	51,7	10,7	51,7	10,4	51,7	10,4
Olio paraffinico	162,8	31,6	*90,0*	18,6	*90,0*	18,0	*90,0*	18,0
CB	209,3	40,6	*49,0*	10,2	*45,0*	9,0	*45,0*	9,0
Silice Amorfa	18,1	3,5	18,1	3,7	18,1	3,6	18,1	3,6
Acceleranti e altri additivi	25,6	5,0	25,6	5,3	25,6	5,1	25,6	5,1
Idrossido di Al			*125,00*	25,9	*145,00*	29,1	*140,00*	28,1
Idrossido di Mg			*75,00*	15,5	*75,00*	15,0	*75,00*	15,0
Ossido idrato di Al								
Idrotalcite							*5,00*	1,0
TOTALE	516	100	483	100	499	100	499	100

3.3.2. Analisi al cono calorimetrico

I compound in grado di raggiungere la classificazione V-0 sono state quindi testati al cono calorimetrico del laboratorio del Politecnico di Torino presente ad Alessandria secondo le indicazioni riportate nel *paragrafo 2.2.4.* al fine di confrontare il loro comportamento relativamente al calore emesso in combustione e alla quantità di fumi sviluppati in combustione impostando come calore di irraggiamento 50 kW/m^2.

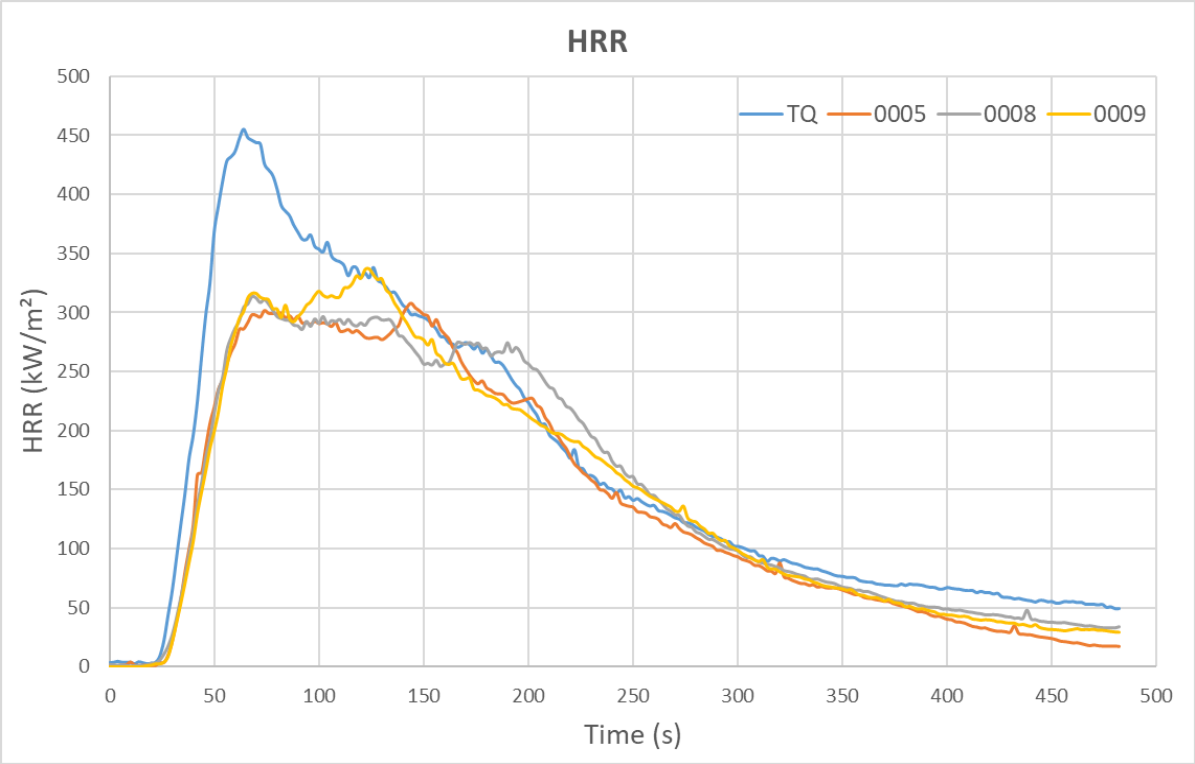


Figura 3-29: grafico HRR del confronto tra SG_2000, 0005, 0008 e 0009

Analizzando il grafico del calore emesso nel tempo (*figura 3-29*) è possibile vedere che rispetto alla mescola di partenza si ha una diminuzione molto importante del massimo della curva HRR (pHRR) e si ha anche un allungamento di qualche secondo del tempo di accensione (TTI) della fiamma. I valori caratteristici di questo grafico e dei grafici di calore emesso totale (THR – *figura 3-30*) e di fumi totali emessi (TSR – *figura 3-31*) sono riassunti in *tabella 3-16*.

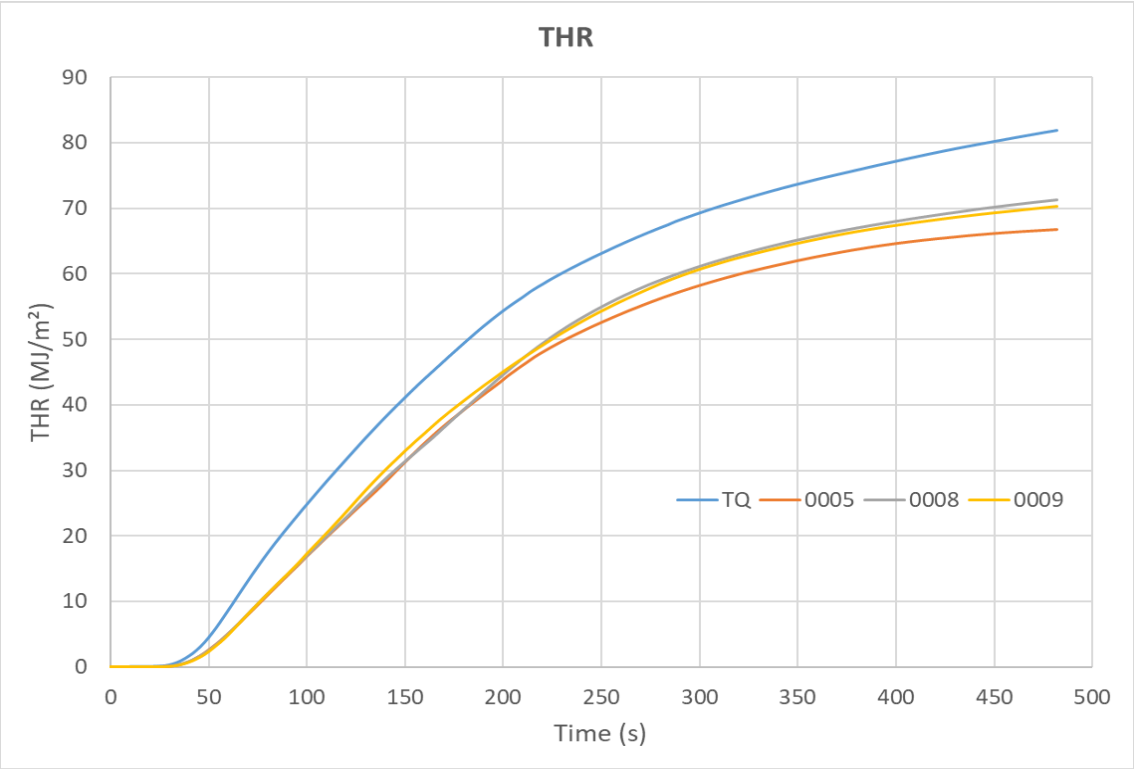


Figura 3-30: grafico THR del confronto tra SG_2000, 0005, 0008 e 0009

Come già visto nel grafico HRR, anche per l'analisi del THR è possibile vedere una generale diminuzione del calore totale emesso e, anche in questo caso un allungamento del tempo di accensione del provino.

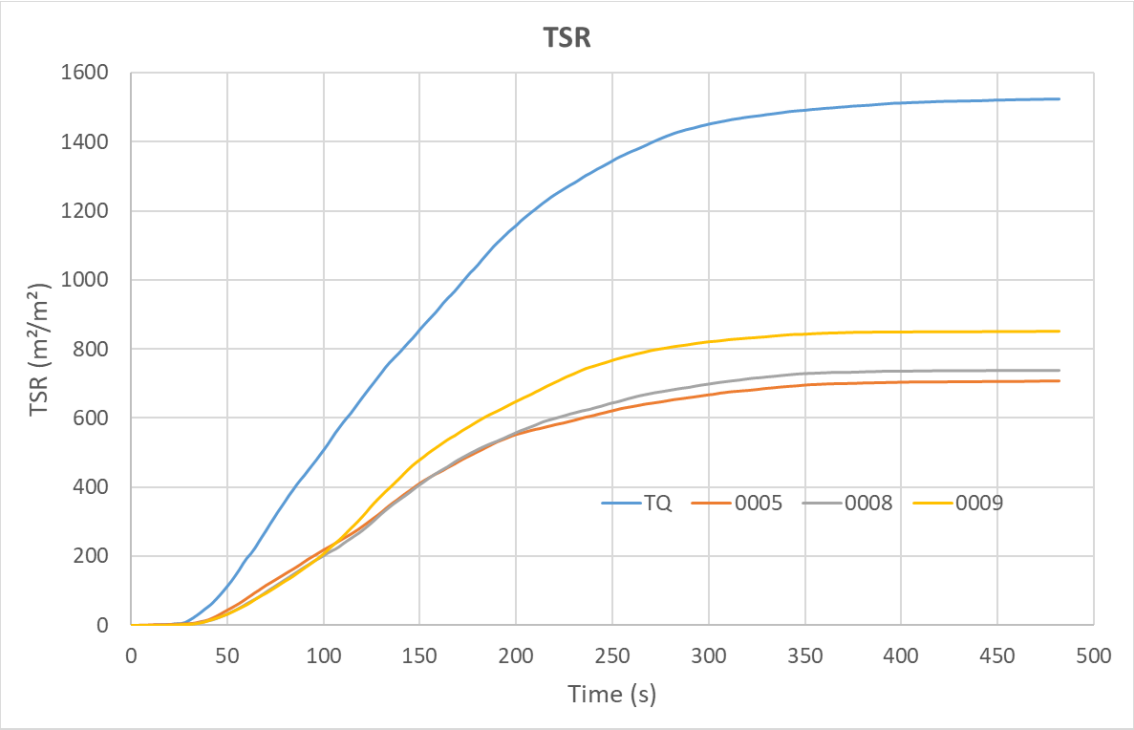


Figura 3-31: grafico TSR del confronto tra SG_2000, 0005, 0008 e 0009

Il risultato sicuramente più d'impatto osservabile nel test al cono calorimetrico è quello relativo alla quantità di fumo emesso durante la combustione, infatti, per le versioni 0005 e 0009 si è raggiunto il risultato di aver più che dimezzato il quantitativo di fumo emesso.

Nella *tabella 3-16* vengono riassunti i principali risultati ricavati dal test considerando i primi 250 secondi[11].

Tabella 3-16: confronto dei parametri principali ottenuti al cono calorimetrico per mescola SG_2000 e compound 0005, 0008 e 0009

	TQ	0005	0008	0009
Time to ignition [s]	21	24	25	26
THR (0-250) [MJ/m²]	63,16	52,59	55,29	54,25
TSR (0-250) [m²/m²]	1345,8	622,7	643,5	767,7
pHRR [kW/m²]	455,3	307,5	313,3	336,5
at time [s]	64	144	66	124

3.3.3. Analisi delle caratteristiche meccaniche

Le mescole che hanno superato il test UL94, raggiungendo la classificazione V-0, sono state testate meccanicamente per vedere le variazioni dalla mescola iniziale e valutare se è possibile utilizzarle per produrre il tubo di scarico acqua rappresentato in *figura 0-1*.

Durezza e densità

Come si può vedere dalla *tabella 3-17* la durezza della SG_2000 passa da un valore di 63 ShA a un valore di 52.70 ShA, subendo una variazione abbastanza importante dovuta alla grande diminuzione di CB sulla formulazione. Considerando che la durezza non è la caratteristica più vincolante per l'applicazione finale del pezzo e considerando che parte della durezza può essere recuperabile andando a variare il pacchetto reticolante, questa variazione non dovrebbe essere preoccupante al fine dello studio condotto sinora.

[11] Vengono considerati in primi 250 secondi perché durante la prova i campioni, verso la fine di essa, andavano incontro a un significante rigonfiamento che ne causava la fuori uscita dal piano di analisi dello strumento e considerando che il Decreto ministeriale del 10 marzo 1998 sui Criteri generali di sicurezza antincendio e per la gestione dell'emergenza nei luoghi di lavoro [47] identifica i minuti utili per la fuga da edifici in cui è presente un incendio in 3 minuti (tempo a partire dall'effettiva accensione dell'incendio).

Merita un discorso diverso invece la densità. Durante le modifiche si passa da un valore di densità, proprio della SG_2000, di 1.16 g/cm^3, a un valore più elevato di 1.41 g/cm^3. Questo di per sé non rappresenta molto un problema tecnico, ma porta a dover fare delle considerazioni commerciali. I compound elastomerici vengono acquistati da chi stampa i pezzi pagandoli in massa, secondo l'unità di misura € / kg, anche se in realtà per produrre un pezzo la grandezza fissa di gomma da utilizzare è il volume, non il peso. Andando ad aumentare la densità di un compound aumenta quindi il peso di ogni singolo componente e con un chilo di compound più denso si sarà in grado di produrre meno pezzi rispetto a quanti se ne produrrebbe utilizzando un chilo di compound meno denso. Considerando infine che gli stampatori vendono i loro prodotti non a chili, ma a pezzi prodotti, è facilmente intuibile il motivo per cui un compound più denso è meno appetibile sul mercato. Considerando tuttavia le caratteristiche di resistenza alla fiamma desiderate e il vincolo di non usare additivi contenenti alogeni questo aumento di densità è inevitabile.

Tabella 3-17: comparazione dei valori di durezza e densità della mescola SG_2000 e delle sue varianti 0005, 0008 e 0009

	SG_2000	0005	0008	0009
Durezza [ShA3]	63,00	54,20	52,30	52,70
Densità [g/cc]	1,16	1,38	1,41	1,40

Caratteristiche reologiche

Le caratteristiche reologiche della mescola SG_2000 e delle sue varianti 0005, 0008 e 0009 sono state comparate nella *tabella 3-18*.

Tabella 3-18: comparazione dei valori reologici della mescola SG_2000 e delle sue varianti 0005, 0008 e 0009

	SG_2000	0005	0008	0009
Viscosità [MU4]	31,45	25,99	26,33	25,63
ML [lbf*in]	3,81	4,4	4,69	4,42
MH [lbf*in]	27,9	30,94	31,44	32,81
T_{s2} [mm.cc]	1,21	1,12	1,12	1,08
T_{90} [mm.cc]	5,48	5,14	4,87	4,84

Per quanto riguarda le analisi effettuate al viscosimetro Mooney, è possibile notare che si passa da un valore di viscosità della SG_2000 di 31,45 MU4 a un valore attorno al 26 MU4 per le varianti 0005, 0008 e 0009, modifica che teoricamente dovrebbe favorire la processabilità delle stesse varianti attraverso lo stampaggio a iniezione, tecnologia con la quale vengono prodotti i pezzi in questione.

Dalle analisi al reometro è invece visibile come le varianti subiscano una velocizzazione del loro andamento. Si ha infatti una diminuzione del valore di T_{s2} e T_{90} che potrebbe portare da un lato a una produzione maggiore di pezzi prodotti all'ora ma dall'altro a una più difficile gestione del ciclo di stampaggio in quanto si ha meno tempo per iniettare la mescola nello stampo prima di avere

vulcanizzazione di essa. È altresì vero che queste variazioni sulla curva reometrica sono modificabili con un'adeguata aggiunta di acceleranti o ritardanti di vulcanizzazione.

Resistenza alla trazione e alla lacerazione

Le mescole varianti della SG_2000 sono state testate alla trazione e alla lacerazione (*tabella 3-19*) e sono stati registrati dei valori che differiscono abbastanza da quelli originali della SG_2000 soprattutto, in peggio, per quanto riguarda il carico di rottura e il modulo elastico al 300% di allungamento. Queste variazioni sono principalmente dovute al fatto di aver tolto dalla ricetta una parte molto importante di CB, principale carica rinforzante del compound originale.

Tabella 3-19: comparazione dei valori ottenuti attraverso il test al dinamometro della mescola SG_2000 e delle sue varianti 0005, 0008 e 0009

	SG_2000	0005	0008	0009
TSb [N/mm2]	7,17	5,85	5,89	5,65
Eb [%]	349,70	656,98	666,04	662,19
Se 300 [N/mm2	6,50	2,08	1,94	1,94
Ts [N/mm]	30,12	21,67	18,43	20,21

Queste variazioni, seppur considerevoli, possono non essere particolarmente limitanti considerando che il pezzo non deve avere particolari requisiti strutturali, ma sono comunque modifiche importanti che devono essere analizzate a fondo dal produttore e dallo stampatore prima di essere considerate buone.

Anche in questo caso, come per le altre caratteristiche, potrebbe essere utile cercare di agire sul pacchetto reticolante al fine di recuperare qualcosa dal punto di vista del carico a rottura e del modulo.

4. Conclusioni

In conclusione, le modifiche apportate sulla SG_2000 svolte in questa monografia, hanno permesso come prima cosa di selezionare il pacchetto antifiamma migliore per ritardare alla fiamma un compound dalle caratteristiche simili a quello analizzato e successivamente sono state trovate, mediante numerosi tentativi graduali, le formulazioni tali da permettere il raggiungimento dell'obiettivo prefissato all'inizio della stesura di questa monografia.

Le caratteristiche di resistenza termica, di infiammabilità e di comportamento alla combustione sono state implementate in maniera importante:

- Raggiungendo un incremento di circa il 30% sul valore dell'indice di ossigeno
- Aggiungendo al compound un contributo endotermico di circa 180 µVs/mg
- Diminuendo di circa un terzo il valore di picco massimo di calore emesso durante la combustione
- Diminuendo di circa il 15-20% il valore totale di calore emesso durante la combustione
- Riducendo a circa un terzo del valore di partenza il quantitativo totale di fumi generato durante la combustione.

modifiche che sono state in grado di raggiungere l'obiettivo di ottenere la classificazione V-0 al test UL94 VB e di raggiungere il superamento del test UL94 HB.

Dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche le varianti di mescola che hanno raggiunto la classificazione V-0 hanno inevitabilmente perso alcune delle loro caratteristiche meccaniche iniziali ma, considerando l'impiego finale del pezzo a cui è destinato il compound e considerando la tecnologia di produzione dello stesso, è presumibile pensare che, con alcune modifiche del processo di stampaggio e alcune modifiche degli altri elementi in compound (in particolare il pacchetto vulcanizzante), il lavoro e lo studio svolto in questa monografia sia spendibile per produrre il pezzo in analisi con le caratteristiche desiderate.

5. Bibliografia

[1] Assogomma, *La storia della gomma nella società italiana del '900*, A più S.r.l., Torino, 2015 (4

[2] K. Nagdi, *Manuale della gomma,* a cura di G. Baucia traduzione di G. Maneri, Tecniche Nuove, 1987.

[3] P. Retondi, *La gomma artificiale, Giulio Natta e i Laboratori Pirelli,* Guerini e Associati, 2013.

[4] http://www.prismi.it/storia-gomma.htm (04/11/19)

[5] http://www.tecnogomma.eu/elastomeri.htm (04/11/19)

[6] "Gomme naturali e gomme sintetiche", Chimichiamo, 2012.

[7] https://www.impianto.it/breve-storia-della-gomma/ (04/11/19)

[8] http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Thermal%20Degradation%20Elastomers.html (04/11/19)

[9] https://www.cinziamalaguti.it/come-si-fa-la-gomma-naturale/ (04/11/19)

[10] http://www.cicognaniguarnizioni.it/storia-della-gomma (04/11/19)

[11] R. Marchelli, *L'apporto teorico della scienza dei polimeri*, http://museo.cannon.com/museo/mstoria4.htm (04/11/19)

[12] H. Saechtling, E. Baur, S. Brinkman, T. Osswald, E. Schmachtenberg, *Manuale delle materie plastiche,* Tecniche Nuove, 1987, 10a edizione, 2009.

[13] V. Villani, *Breve storia della gomma: da Faraday a Natta,* chemiSpiega, 2016.

[14] F. Negroni, *Mescole: materie prime, principi di formulazione, qualità e durabilità*; Corso di formazione Assogomma "la mescolazione della gomma: dai concetti di base alle frontiere"; Milano, 18 e 19 aprile 2018

[15] https://www.ideegreen.it/elastomeri-in-medicina-109363.html (04/11/19)

[16] http://www.anapoo.it/lolio/la-chimica-dellolio/ (04/11/19)

[17] https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Nitriles/Properties_of_Nitriles/Nitrile_Occurrence_and_Uses (04/11/19)

[18] https://www.kgk-rubberpoint.de/en/21389/defining-epdm-for-the-past-and-the-next-50-years/ (04/11/19)

[19] https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-EPDM_fig8_321634490 (04/11/19)

[20] https://www.polyhedronlab.com/services/rubber-testing/epdm-rubber-testing.html (04/11/19)

[21] https://www.colorservice.eu/rubber/ (04/11/19)

[22] Ferruccio Trifirò; *Le diverse facce del carbonio amorfo: nero di carbonio, carbone attivo e particolato carbonioso,* Attualità La Chimica e l'Industria https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2016_9_4186_on.pdf (04/11/19)

[23] http://carbon-black.org/index.php/what-is-carbon-black (04/11/19)

[24] A. Frache, *Appunti del corso: Tecnologia dei Materiali Polimerici,* Politecnico di Torino, a.s.2017-2018

[25] A. Frache, *Appunti del corso: Degradazione e Riciclo dei materiali Polimerici,* Politecnico di Torino, a.s.2018-2019

[26] A. Frache, G. Camino, *Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri,* 2012 Edizioni Nuova Cultura

[27] http://goldbook.iupac.org/terms/view/CT07136 (04/11/19)

[28] http://www.treccani.it/vocabolario/reologia/ (06/11/19)
[29] G. Locati; *Reologia dei materiali elastomerici*; Corso di formazione Assogomma "la mescolazione della gomma: dai concetti di base alle frontiere"; Milano, 18 e 19 aprile 2018
[30] https://www.xpolymers.it/mooney.html (06/11/19)
[31] G. Locati; *Misura delle proprietà reologiche per la simulazione dei processi di produzione*; Corso di formazione Assogomma "la mescolazione della gomma: dai concetti di base alle frontiere"; Milano, 18 e 19 aprile 2018
[32] www.gibitre.it (06/11/19)
[33] ASTM D1646 - 19 Standard Test Methods for Rubber - Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer), https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D1646+19 (06/11/19)
[34] ASTM D2084 - 19 Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D2084+19 (06/11/19)
[35] https://www.gibitre.it/page_sin.php?ProdottoN=Formul_Rheo&from=menu (07/11/19)
[36] ASTM D2240 – 15 Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D2240+15e1 (07/11/19)
[37] ASTM D297 – 15 Standard Test Methods for Rubber Products - Chemical Analysis https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D297+15 (07/11/19)
[38] ASTM D412 – 16 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D412+16 (07/11/19)
[39] ASTM D624 - 00(2012) Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D624+00\(2012\) (07/11/19)
[40] ASTM D3767 - 03(2014) Standard Practice for Rubber—Measurement of Dimensions https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D3767+03\(2014\) (07/11/19)
[41] https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/prodotti-soluzioni/termogravimetria/tg-209-f3-nevio/ (08/11/19)
[42] CEI 20-22/4 Metodo per la misura dell'indice d'ossigeno per i componenti non metallici
[43] ASTM D3801 – 19 Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D3801+19 (08/11/19)
[44] ASTM D635-18 Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D635+18 (08/11/19)
[45] https://www.antala.uk/what-you-need-to-know-about-ul-classifications/ (18/11/19)
[46] https://www.plastix.it/come-lantifiamma-ideale/ (18/11/19)
[47] https://www.blumatica.it/blumatica_safety_lex/blumatica_safety_lex/d_m_98-antincendio/allegato_iii_misure_relative_alle_vie_di_uscita_in_caso.htm (24/11/19)