

“L’evoluzione dei compound fluoroelastomerici, con particolare riguardo allo studio di conformità alle più recenti norme del settore automotive e componentistica”.

Ing. Alberto Colosio - R. & D. Manager of TSF

Abstract: Gli elastomeri fluorurati sono da decenni il riferimento assoluto per gli articoli da tenuta in gomma in termini di resistenza chimica in condizioni estreme. Negli ultimi anni, per rincorrere le esigenze sempre più spinte, richieste dai settori automobilistico e industriale, anche questi materiali hanno subito evoluzioni che hanno spostato i loro limiti applicativi verso nuovi livelli di performance.

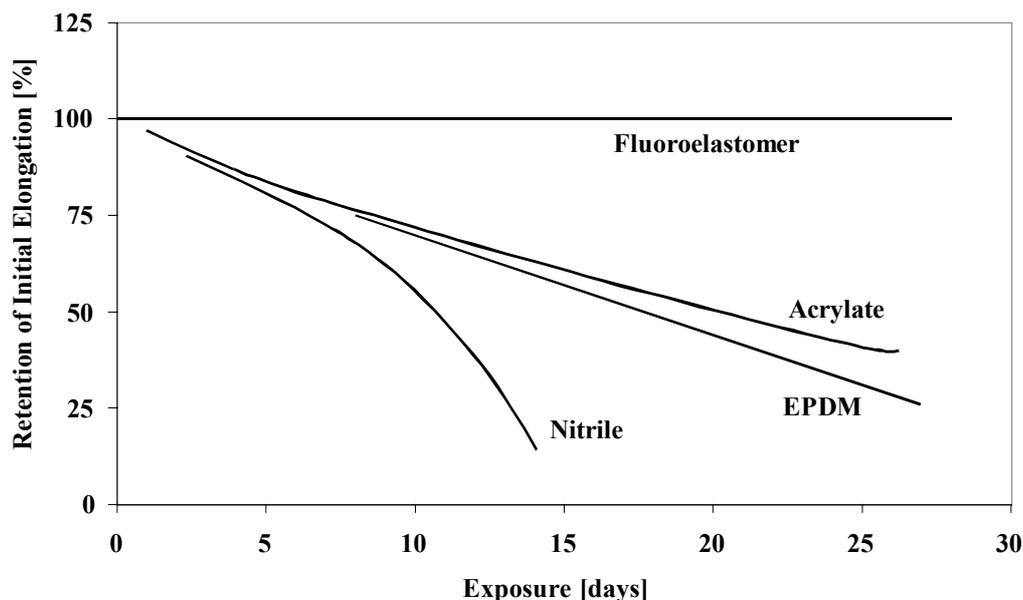
I Fluoroelastomeri (>FKM<, >FEPM< e >FFKM< (perfluoroelastomeri) secondo le specifiche identificazioni ASTM D1418, >FPM< in luogo di >FKM< è dicitura ISO 1629 e ampiamente utilizzata dal settore tecnologico tedesco), rappresentano una classe di gomme sintetiche in grado di fornire straordinari livelli di resistenza nei confronti di agenti chimici, oli e calore, oltre a garantire livelli termici di completo servizio funzionale a più di 200°C/250°C.

Altri elementi che connotano tipicamente i Fluoroelastomeri sono i bassissimi valori di permeabilità e le proprietà di ignifugità ai vertici fra tutti gli elastomeri.

Per alcuni particolari Fluoroelastomeri identificabili fra gli >FFKM< si arriva anche a poco oltre 300°C di funzionalità termica di servizio.

La superiore stabilità termica, l’eccellente resistenza agli oli e le altre proprietà di questo tipo di materiali sono strettamente derivanti da alcuni fattori principali quali l’elevato rapporto fra tenore di fluoro e contenuto di idrogeno, la forza del legame chimico carbonio-fluoro (~451 kJ/mol) e la pressoché totale assenza di insaturazioni.

La figura che segue, a titolo di esempio, mostra un eloquente confronto di resistenza termica in aria calda a 150°C fra alcune principali tipologie di elastomeri: in questo caso la resistenza termica è misurata mediante la percentuale di mantenimento dell’originale proprietà di allungamento a rottura.



Si deve a questo punto doverosamente premettere che parlare di evoluzione nelle proprietà applicative dei materiali fluoroelastomerici presuppone riferirsi a considerazioni su caratteristiche appropriatamente ottenute da compound di molteplici ingredienti, nei

quali la frazione polimerica rappresenta in linea di massima la componente principale, oltre che riferimento qualificante per le generali linee di risposta comportamentale.

Le considerazioni che seguono dunque, pur prendendo spunto dalla frazione polimerica principale dell'intera mescolanza, non devono comunque mai essere viste come elementi isolati rispetto a fattori di ricetta, di mescolazione, di vulcanizzazione, di post-vulcanizzazione e di tecniche produttive dei manufatti.

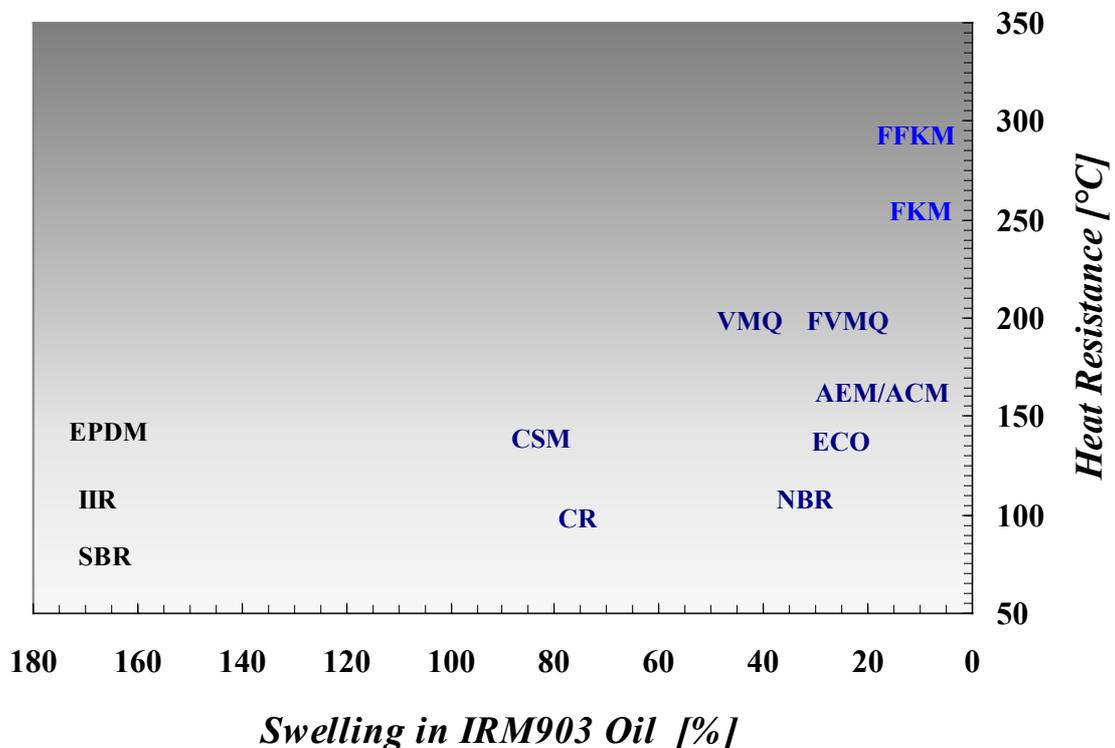
In ultima analisi, il contenuto tecnologico del manufatto finale non prescinde dai singoli step dell'intero processo di trasformazione produttiva proprio dell'industria manifatturiera della gomma.

I Fluoroelastomeri maggiormente diffusi sono genericamente identificati come polimeri >FKM< secondo la nomenclatura adottata in ASTM D1418: >FKM< nella sua più recente accezione esattamente significa "gomme fluorurate di tipo polimetilenico che impiegano vinilidene fluoruro (VDF) come co-monomero e che nella catena polimerica principale risultano chimicamente sostituite con fluoro, gruppi alchilici, gruppi perfluoroalchilici e/o perfluoroalossilici, con o senza monomeri funzionali di reticolazione".

Nei sistemi SAE J200 / ASTM D2000 di classificazione delle gomme e dei materiali elastomerici la famiglia di fluoroelastomeri >FKM< è sommariamente descritta come tipo "HK" (H = specifiche proprietà termiche a temperatura $\geq 250^{\circ}\text{C}$; K = precise proprietà di inerzia chimica in olio IRM 903 a temperatura di 150°C): nella sezione HK di questi sistemi di classificazione possono essere trovate alcune metodiche qualificative riferibili a particolari >FKM<.

Nella sezione KK del sistema ASTM D2000 sono state definite le metodiche qualificative dei materiali elastomerici speciali di tipo >FFKM< la cui definizione, secondo la nomenclatura introdotta da ASTM D1418, è "gomme perfluorate di tipo polimetilenico completamente sostituite con fluoro, gruppi perfluoroalchilici e gruppi perfluoroalossilici".

ASTM D2000/SAE J200 Spec. System



La storia del fluoroelastomero prende le mosse dai primi studi avviati intorno al 1953 all'interno del 3M Central Research Department da un ristretto numero di ricercatori, raggruppati nel cosiddetto "Fluorocarbon Project", su diretto incarico del U.S. Air Force.

Successivamente, a distanza di due anni, fu presentato un primo fluoropolimero, 3M™ Fluoro-Rubber 1F4, che rappresentava il primo grado commerciale di gomma sintetica dimensionalmente stabile ad elevate temperature e, soprattutto, unico prodotto elastomerico a quel tempo a dimostrare resistenza allo Skidrol™ Hydraulic Fluid.

Originariamente dunque i primi passi nel campo dei fluoroelastomeri furono fatti per far fronte alle esigenze di elevati requisiti di tenuta evidenziati principalmente dall'industria aerospaziale di allora: questo ambito di ricerca estendendosi coinvolse nel contempo anche centri di ricerca di altri gruppi industriali.

E' comunque fra il 1957 e il 1958 che, con riferimento alla definizione adottata dalla ASTM D1418 sopra menzionata, viene sviluppato ed immesso sul mercato il polimero di tipo fluoroelastomerico ottenuto dalla copolimerizzazione dei due monomeri (vedi tab.2) esafluoropropilene (HFP: C₃F₆) e vinilidenefluoruro (VDF: C₂H₂F₂), con un tenore di fluoro complessivamente di circa il 65%-66% in peso.

Successivamente, a cavallo fra la fine degli anni '50 e la prima metà degli anni '60, la necessità di unire alla elevata resistenza termica anche una incrementata resistenza ai solventi fu affrontata con l'introduzione di tetrafluoroetilene (TFE: C₂F₄) come terzo monomero: si arrivò così a polimeri con tenore di fluoro in peso dapprima di circa il 68% e nel seguito di circa il 69.5% e oltre.

La svolta vera si ha però negli anni '70 con l'adozione del sistema di reticolazione basato sulla chimica del bisfenolo AF e dei sali di fosfonio: in precedenza si erano principalmente utilizzati sistemi di reticolazione impieganti strutture diamminiche quali esametildiammina carbammato e N,N'-dicinnamildiene-1,6-esametildiammina.

Questi sistemi diamminici di vulcanizzazione sono tuttora impiegati in particolari settori applicativi e trasformativi in ragione delle particolari proprietà di resistenza dinamico-meccanica conferita ai manufatti, soprattutto nel settore dell'estrusione.

Tuttavia l'introduzione del sistema di reticolazione su base bisfenolo, oltre ad incrementare sostanzialmente la resistenza termica, ha migliorato notevolmente il compression set ed ha consentito metodiche trasformative più veloci e più sicure (meno soggette a incipiente scottatura della mescola).

Fra la fine degli anni '70 e l'inizio degli '80 l'esigenza applicativa di migliorata flessibilità a basse temperature fu affrontata introducendo perfluorometilvinil etero (PVME: C₃F₆O) nella catena polimerica in luogo di HFP: in questo modo nel polimero il tenore in peso del fluoro scendeva a ~64%, ma il comportamento al freddo, misurato secondo ASTM D1329, si traduceva in TR10 fino a ~-30°C.

Si trattò però anche di mettere a punto un sistema di vulcanizzazione più appropriato per tenere conto del diverso chimismo derivante dalla specifica nuova struttura polimerica, modificandola e funzionalizzandola con l'introduzione di molecole di "cure site monomer" (CSM).

L'introduzione di cure site monomer rispondeva all'esigenza di ovviare al rischio connesso con la possibile degradazione elastomerica e il relativo sviluppo di perfluorometanolo che si ottiene impiegando il sistema di reticolazione bisfenolico in presenza di PVME e VDF nella catena polimerica.

Su questo argomento va comunque aperta una breve parentesi per precisare che esiste un caso brevettato di polimero FKM commercialmente disponibile dal 1993, Tecnoflon® L636, il quale, pur essendo di tipo bisfenolico, contiene PVME.

Questo specifico fluoroelastomero, formalmente terpolimero modificato (vedi tab. I), presenta un tenore di PVME corrispondente a circa il 7% ed è stato sviluppato allo scopo di fornire TR10 ~ -21°C minimizzando i rischi sopra esposti.

Tornando però ai polimeri FKM funzionalizzati con CSM ed all'attività reattiva nei confronti di questi cure site monomer, la triplice funzionalità del triallilisocianurato (TAIC) attivata da perossido (tradizionalmente 2,5-dimetil-2,5-di[terz-butil]perossiesano, ma sono possibili anche altre strutture perossidiche) si è dimostrata il sistema di reticolazione più efficiente in considerazione dei necessari utilizzi trasformativi industriali dei compound.

Questo diverso tipo di reticolazione, se da una parte ha ridotto un po' ($\Delta \sim -40^\circ\text{C}$) il margine superiore di resistenza termica dei prodotti finali a causa della intrinseca minor stabilità termica della molecola di TAIC, dall'altra ha aperto il campo a nuovi campi di migliorata resistenza chimica precedentemente inibiti dal chimismo del legame bisfenolico.

Pertanto sono risultati più facilmente affrontabili gli ambienti applicativi connotati dall'elevata aggressività chimica derivante da agenti acidi, da vapore saturo ad elevata temperatura, da agenti basici a forte attività, da miscele idrocarburiche a forte connotazione alcolica/aromatica e da fluidi/ oli la cui composizione chimica è sempre più sofisticata per sopperire alle via via incrementate esigenze tecnologiche di lubrificazione e/o di smaltimento/veicolazione del calore.

A tale scopo, anche nell'ambito dei polimeri FKM a vulcanizzazione perossidica, mediante introduzione in catena polimerica di TFE, sono stati sviluppati prodotti a tenore di fluoro crescente che, pur parzialmente penalizzando in questo modo l'originale progettata flessibilità alle basse temperature, hanno però consentito di affrontare selettivamente e con successo i campi di incrementata resistenza chimica sopra menzionati.

La combinazione poi di VDF, HFP e TFE (+CSM), ha ulteriormente portato ad altri FKM reticolabili perossidicamente e con proprietà di resistenza chimica via via superiori in funzione dell'incrementato tenore di fluoro direttamente derivante dalla quantità di TFE introdotto: si è arrivati a polimeri FKM perossidici con tenori di fluoro del 67% e del 69.5% / 70% in peso.

L'impiego di un monomero di tipo perfluoroalchilvinilietere (PAVE: $\text{C}_2\text{F}_3\text{O-Rf}$; Rf = alchile completamente fluorurato) in luogo di PVME, in combinazione con VDF e specifici cure site monomers ha recentemente consentito di mettere a punto materiali FKM a reticolazione perossidica con proprietà di comportamento alle basse temperature misurabili in TR10 = -40°C.

Un ulteriore notevole, più deciso, passo avanti nell'impiego trasformativo di questi FKM a reticolazione perossidica è stato realizzato dai produttori di polimeri sostituendo il bromo con lo iodio come elemento terminale di molecola nei cure site monomer (CSM): ciò ha incrementato l'efficienza del sistema di reticolazione con conseguenti importanti miglie nelle operazioni di produzione dei manufatti.

I più recenti FKM, sia perossidici che bisfenolici, nel loro insieme presentano un profilo di resistenza ad un panorama di fluidi più vasto di quello dei tradizionali originari FKM e sono in grado di resistere sia a basi forti, sia a chetoni come anche a idrocarburi aromatici, oli, acidi e vapore.

Anche mediante l'introduzione in catena polimerica di molecole di etilene (E: C_2H_4) o di propilene (P: C_3H_6) si è teso ad ampliare notevolmente lo spettro delle proprietà ottenibili, finalizzandole sempre più selettivamente ai campi applicativi dei manufatti.

Tutto ciò è dunque realizzato mediante una opportuna combinazione, qualitativa e quantitativa, dei monomeri di partenza: questo processo combinativo, dalla iniziale classe di FKM/FPM, conduce i materiali risultanti verso nuove classi meglio identificabili come FEPM.

La dizione >FEPM< in particolare nel recente passato identificava secondo ASTM D1418 una ulteriore categoria di fluoroelastomeri originariamente deputata a qualificare il solo “copolimero di tetrafluoroetilene (TFE) e propilene (P)” con tenore di fluoro di circa 57%.

Si trattava della definizione a suo tempo conosciuta per dar conto del copolimero fluoroelastomerico Aflas® della Asahi Glass Co, la cui paternità deve però essere fatta originariamente risalire ad un precedente analogo prodotto sviluppato intorno al 1960 dalla Dupont ed allora mai veramente commercializzato per lo scarso interesse di mercato.

Lo sviluppo dell'industria petrolifera con l'esigenza di realizzare organi di tenuta nelle condizioni aggressive connesse con lo sviluppo di acido solfidrico (H₂S) e di vapore saturo in presenza di pressioni/temperature elevate ha reso particolarmente efficiente l'impiego di questa tipologia di prodotti.

L'attuale panorama di polimeri disponibili commercialmente, strutturalmente riferibili ai campi applicativi dei >FEPM<, ha reso riduttiva la definizione precedentemente data in ASTM D1418 ed è stato dunque adottato il seguente più appropriato aggiornamento: “gomme fluorurate di tipo polimetilenico contenenti uno o più monomeri di tipo alchilico, perfluoroalchilico e/o perfluoroalcossilico, con o senza un monomero di reticolazione (CSM).”.

Ciò per tenere conto di ulteriori prodotti fluoroelastomerici che, sempre escludendo il VDF dalla propria struttura polimerica, sfruttano i benefici funzionali derivanti dalla combinazione di etilene (E) con TFE e con PVME (+ CSM): il tenore di fluoro in questi ultimi risulta in tal modo dell'ordine del 66%-67%.

L'assenza di VDF in tutti questi fluoroelastomeri di tipo >FEPM<, sia quelli con tenore di fluoro di ~57% sia di quelli con F ~66.5%, è il connotato comune che fa da elemento qualificante per questa categoria di materiali.

Il VDF in catena polimerica è fondamentale per una vulcanizzazione sia di tipo bisfenolico che di tipo amminico grazie alla deidrofluorurazione, indotta proprio sul VDF dall'ambiente basico volutamente creato a questo scopo con il sistema reticolante introdotto nel compound.

Ma è proprio questa stessa importante caratteristica chimica del VDF che lo rende pure vulnerabile elemento di attenzione in ambienti chimici ad elevato grado di basicità (pH elevato).

Tutto questo ovviamente, non è, né potrebbe essere, il solo e unicamente definitivo elemento discriminante nella scelta del materiale, ma deve certamente condurre ad una sempre attenta valutazione delle condizioni al contorno, in funzione sia dello specifico ambiente chimico di lavoro, sia soprattutto dei parametri tempo/temperatura/pressione applicativamente considerabili.

In ambienti caratterizzati da presenza di liquidi refrigeranti resi estremamente aggressivi dagli agenti anticorrosivi introdotti nella formula costitutiva, o in contatto con fluidi lubrificanti addizionati di additivi chimici anticorrosivi e di stabilizzanti della viscosità, avere in catena polimerica un elemento chimicamente vulnerabile può in certe specifiche condizioni (tempo/temperatura/pressione) definire la differenza fra successo ed insuccesso del manufatto o dello stesso complessivo organo di tenuta su cui è montato il manufatto.

Come già precedentemente esposto, la categoria di fluoroelastomeri che presenta il massimo dell'inerzia chimica secondo il sistema ASTM D2000 è rappresentata dai materiali elastomerici di tipo >FFKM<.

Questi materiali si basano su polimeri che sono tutti fondamentalmente copolimeri di TFE e PVME con presenza di CSM per consentirne la vulcanizzazione.

Il tenore di fluoro, dell'ordine del 72.5% in peso, rende ragione della definizione di perfluoroelastomeri attribuita a questa classe di elastomeri e ne prefigura l'elevatissimo grado di resistenza chimica: in pratica in questi polimeri tutte le posizioni che sarebbero occupate da atomi di idrogeno risultano sostituite con atomi di fluoro.

Pur essendo state esplorate e tuttora applicate strade diversificate per la vulcanizzazione, variando appropriatamente cure site monomer (CSM) ed agenti di reticolazione, in generale si tratta per la maggior parte di elastomeri reticolabili mediante attivazione perossidica.

Tutti i vari gradi commercialmente disponibili di >FFKM< si basano, come detto, su TFE e PVME, ma la diversa natura chimica dell'effettivo crosslinker ne modifica le proprietà finali di resistenza, soprattutto dal punto di vista termico.

Come si è visto per i >FKM< a reticolazione perossidica, anche per i >FFKM< l'agente di reticolazione di maggior impiego è il TAIC (o, in alcuni casi, sue varianti), il quale tuttavia ha limiti termici superiori relativamente contenuti.

Proprio attraverso il ricorso a brevettate molecole fluorurate, già introdotte nel polimero con funzione di crosslinker, sono stati ottenuti >FFKM< in grado di raggiungere limiti di resistenza termica superiori ai 300°C/310°C.

Per tutti questi materiali >FFKM<, che sono ad elevatissima fascia di prestazioni e di costo, è diversa la politica di commercializzazione da parte dei produttori di polimeri: in alcuni casi si è ritenuto più consono immettere sul mercato direttamente i manufatti prodotti con tali materiali, in altri è prevalsa la tendenza a rifornire il mercato di basi polimeriche da compoundare secondo le svariate esigenze di impiego trasformativo e applicativo.

Di seguito, nella tabella I, riportiamo un breve e, per questa ragione, anche molto incompleto panorama delle tipologie fluoroelastomeriche più diffuse: nella tabella II vengono indicate le formule di struttura dei corrispondenti monomeri costituenti, ovvero i mattoni che, combinati, costituiscono l'ossatura dei polimeri fluoroelastomerici.

TABELLA I: tipologie fluoroelastomeriche

Tipo	Monomeri	Reticolazione	Classe	Esempi di gradi commerciali disponibili e principali produttori
Copolimeri Standard (~66%F)	VDF, HFP	Bisfenolica	FKM, FPM	Viton® A-grades (Dupont), Dyneon™ FE56 series e MIP series (Dyneon 3M), Tecnoflon® FOR 537/FOR 432 & many other grades (Solvay Solexis), Dai-El™ G-7000 series (Daikin)
Terpolimeri Standard (~68%F e ~69.5%F)	VDF, HFP, TFE	Bisfenolica	FKM, FPM	Viton® B-grades e F-grades (Dupont), Dyneon™ FE 5730 e FE5840 (Dyneon 3M), Tecnoflon® FOR 5381 e FOR 4391 (Solvay Solexis), Dai-El™ G-550 e G-600 series (Daikin)
Terpolimeri per migliorata resistenza al freddo	VDF, HFP, TFE	Bisfenolica	FKM, FPM	Viton® AL (Dupont), Dyneon™ FE55xy (Dyneon 3M), Tecnoflon® T6 (Solvay Solexis)
Terpolimeri modificati per ottimizzata resistenza al freddo	VDF, HFP, TFE (+PVME)	Bisfenolica	FKM, FPM	Tecnoflon® L6 (Solvay Solexis)
Terpolimeri ad alta resistenza chimica	VDF, HFP, TFE (+CSM)	Perossidica	FKM, FPM	Viton® GF e GBL (Dupont), Dyneon™ FLS 2650 e FC 2260 (Dyneon 3M), Tecnoflon® P 959 e P 757 (Solvay Solexis), Dai-El™ G-800 e G-900 series (Daikin)
Terpolimeri per migliorata resistenza chimica ed al freddo	VDF, PVME, TFE (+CSM)	Perossidica	FKM, FPM	Viton® GFLT (Dupont), Tecnoflon® PL 958 (Solvay Solexis)
Copolimeri per ottimizzata resistenza al freddo	VDF, PVME (+CSM)	Perossidica	FKM, FPM	Viton® GLT (Dupont), Tecnoflon® PL 855 (Solvay Solexis), Dai-El™ LT-302 (Daikin)
Copolimeri per massima resistenza al freddo (TR10=-40°C)	VDF, PAVME, (+CSM)	Perossidica	FKM, FPM	Dyneon™ LTFE 6400X (Dyneon 3M), Tecnoflon® VPL85540 e VPL45540 (Solvay Solexis)
Terpolimeri per buona resistenza alle basi	VDF, HFP, E	Bisfenolica	FKM, FPM	Tecnoflon® BRT 824 (Solvay Solexis)
Terpolimeri per migliorata resistenza alle basi	TFE, P, VDF, (+CSM)	Bisfenolica	FKM, FPM	Viton® Extreme™ TBR-605 CS (Dupont), Aflas® SZ (Asahi Glass), Dyneon™ BRE 7231X (Dyneon 3M)
Pentapolimeri per ottimizzata resistenza alle basi	VDF, HFP, TFE, PVME, E	Perossidica	FKM, FPM	Tecnoflon® BR 9151 e BR 9152 (Solvay Solexis)
Copolimeri per ottimizzata resistenza a vapore e H ₂ S	TFE, P	Perossidica	FEPM	Aflas® 100S/150P/300S grades (Asahi Glass Co)
Terpolimeri per ottimizzata resistenza a basi e a aldeidi/chetoni	TFE, E, PVME (+CSM)	Perossidica	FEPM	Viton® Extreme™ ETP 600S (Dupont)
Copolimeri ad altissime prestazioni chimiche e termiche	TFE, PVME (+CSM)	Perossidica	FFKM	Kalrez® grades (Dupont), Tecnoflon® PFR grades (Solvay Solexis), Dyneon™ PFE grades (Dyneon 3M), Dai-El™ GA-5/6-5 (Daikin)

TABELLA II: monomeri		
Tipo Monomero	Struttura	Denominazione
VDF	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	Vinilidenefluoruro
HFP	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$	Esafluoropropilene
TFE	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Tetrafluoroetilene
E	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etilene
P	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Propilene
PVME	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$	PerfluoroMetilVinilEtere
PAVE	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{Rf})$	PerfluoroAlchilVinilEtere

Dal punto di vista applicativo, come si è detto, i fluoroelastomeri, considerati in tutte le loro accezioni >FKM<, >FEPM< e >FFKM<, trovano impiego in svariati settori, laddove siano richieste elevate affidabili permanenti prestazioni di resistenza chimica e termica in presenza di ambienti funzionali aggressivi.

Considerando una parziale sommaria grossolana suddivisione di questi settori applicativi potremmo individuare le seguenti tre macro-famiglie di impiego con i relativi sotto-campi funzionali:

<u>Aeronautico/Aerospaziale</u>	<u>Automotive</u>	<u>Industriale vario</u>
-O-ring e guarnizioni per sistemi idraulici, di lubrificazione e di alimentazione carburante;	-Guarnizioni di alberi rotanti;	-O-ring e guarnizioni per sistemi idraulici e di lubrificazione;
-Tenute e manicotti per collettori;	-Guarnizioni e cappucci stelo-valvola;	-Guarnizioni per valvole di regolazione a sfera;
-Vasi di compensazione dei serbatoi di carburante;	-O-rings per sistemi alimentazione/iniezione carburante;	-Membrane;
-Guarnizioni di tenuta nei sistemi antifiamma;	-Tubi per alimentazione carburante;	-Connettori elettrici e guarnizioni di tenuta per sistemi di produzione di apparati elettronici;
-Tubi a sifone di lubrificazione del motore;	-Tenute in sistemi di stoccaggio e di rapida alimentazione carburante;	-Giunti di espansione dei condotti d'aerazione e abbattimento fumi acidi;
-Giunti per motori a reazione;	-Guarnizioni per valvole e collettori;	-Copertura rulli e cilindri;
-Guarnizioni per steli delle valvole dei pneumatici;	-Sfere per valvole di regolazione;	-Corpi valvole a farfalla;
-Tappeti gommati.	-Tenute di alta pressione nei sistemi di iniezione gasolio.	-Guarnizioni per sistemi di esplorazione, di perforazione e di estrazione petrolifera, con o senza presenza di "sour gas";
		-Tenute in presenza di gas e di comburenti ad elevate pressioni;
		-Guarnizioni di tenuta per il settore dei semiconduttori;
		-Statori per pompe mono.

Il settore “automotive” (e più in generale il settore dei trasporti/movimentazione veicolare) sta presentando in particolare aspetti di elevata dinamicità dal punto di vista delle soluzioni applicative.

La varietà delle soluzioni progettuali, commisurata alla molteplicità delle aziende coinvolte, è indubbiamente sollecitata dalla fondamentale combinazione delle esigenze di mercato, di ambiente e di prestazioni.

Molti sono gli argomenti che impongono l’impiego e l’applicazione di materiali sempre più in grado di sopportare le accresciute esigenze funzionali che ne derivano.

Ne citeremo di seguito alcuni a titolo esemplificativo che trovano poi traduzione normativa nelle specifiche del settore.

L’approccio a carburanti alternativi, gli obiettivi di riduzione delle emissioni, la costante continua evoluzione nei sistemi di alimentazione del carburante, il raggiungimento di potenze specifiche elevate in rapporto al ridotto ingombro volumetrico dei motori, le maggiormente sofisticate esigenze di lubrificazione e di smaltimento del calore generato (laddove si tratti di motori a combustione interna), la tenuta alle condense acide generate nei terminali di scarico dai residui incombusti.

Le specifiche del settore “automotive”, soprattutto quelle di più recente emanazione o aggiornamento, intendono adeguare i requisiti dei materiali impiegati per sopperire a queste esigenze di tenuta.

Nel caso dei fluoroelastomeri, benché lo standard copolimerico continui ad avere un ampio spettro d’impiego ed un ruolo dominante, i vari step applicativi sopra citati sono affrontati in funzione della particolare restrizione funzionale derivante.

Nel campo dei motori per veicoli impieganti benzine o fuel alternativi, i quali uniscono la tradizionale componente aromatica ad un accresciuto tenore di componenti alcoliche (in ambito sperimentale si usa M15 = Carburante con 15%Metanolo come fuel di simulazione), è ad esempio premiante l’impiego di >FKM< di tipo terpolimerico, sia in relazione alle esigenze di ridotto rigonfiamento delle guarnizioni, sia in funzione della bassa permeabilità che l’accresciuto tenore di fluoro consente di garantire nonostante le pressioni significativamente elevate.

Una tipica applicazione pratica di queste considerazioni si può trovare concretizzata nella specifica Magneti Marelli relativa ad o-ring ed a guarnizioni per sistemi di iniezione carburante: in essa gli aspetti applicativi dei manufatti sono analizzati e definiti nel dettaglio in ragione delle varie tipologie fluoroelastomeriche, finalizzandone l’impiego alle specifiche funzionalità pratiche.

La componente alcolica, sebbene riferita all’etanolo (alcol etilico), è pure presente nei carburanti impiegati in zone geografiche (ad es.: Brasile) in cui l’approvvigionamento derivante dalla trasformazione industriale della canna da zucchero è favorito e sostenuto dalle risorse agricole locali.

In questo caso nei sistemi di alimentazione del carburante si pongono problemi applicativi connessi con la residuale componente acida derivante dal ciclo trasformativo della canna da zucchero: questi residui, formandosi per condensazione nell’apparato di iniezione del carburante, possono severamente comprometterne la funzionalità.

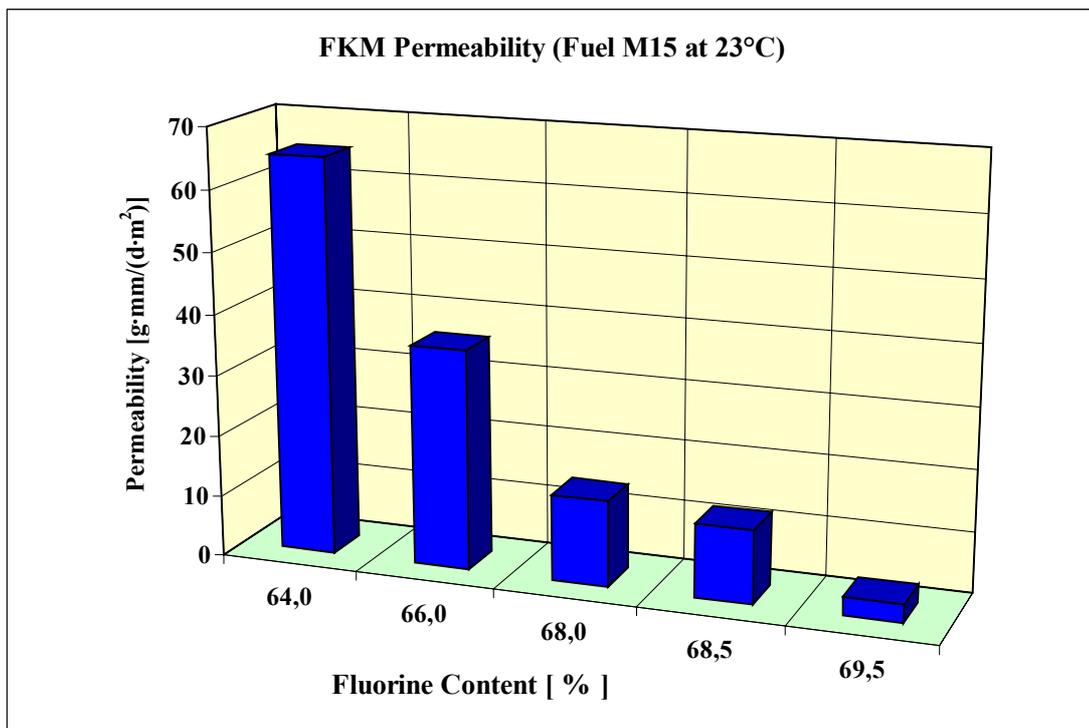
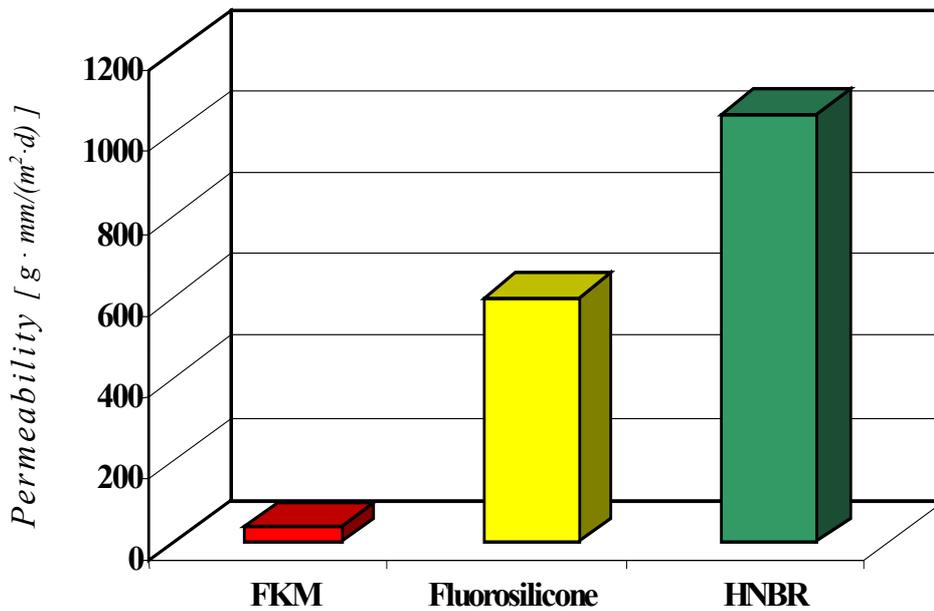
Il ricorso a FKM terpolimerico, oltre all’esigenza di ridotta permeabilità, risulta dunque funzionale anche ad un surplus di inerzia chimica richiesto dalle specifiche caratteristiche delle locali risorse di carburante.

Ma l’uso di FKM a maggiore tenore di fluoro e, all’occorrenza, l’impiego del sistema perossidico di reticolazione sono frequentemente applicati anche laddove i fuel siano di tipo gassoso (es.: metano o gas di petrolio liquefatto, gpl) e la pressione di lavoro o di

alimentazione raggiunga i 200 bar: la funzionalità del sistema di alimentazione del carburante potrebbe venire compromessa da un apparentemente insignificante gommino che le condizioni applicative portino a rigonfiare eccessivamente, interrompendo così il flusso di alimentazione.

Sempre più spesso del resto si ritrovano indicazioni a disegno in cui il progettista precisa inequivocabilmente il tenore di fluoro del polimero fluoroelastomerico da impiegarsi nel compound (di solito 68% o anche 69%/70%), indipendentemente dalla specifica al contorno che di per sé in certi casi potrebbe trovare superamento pure con uno standard copolimerico.

Permeability in M15



E' opportuno mettere in rilievo che la regolamentazione europea Euro 4, in relazione ai vapori di carburanti, di oli e di altri agenti, già dal 2005 sta imponendo valori massimi di permeazione globale di 0.5 g/day (era 2 g/d con Euro 3 del 2000): nel 2008 / 2009 in Europa dovrebbe entrare in vigore la regolamentazione Euro 5 che abbasserà ulteriormente questo limite, pur senza comunque averne ancora ben definito l'entità a livello di permeazione globale.

Analogamente a quanto in fase di avanzata applicazione negli USA (regolamentazione PZEV, 0.054 g/d), gli obiettivi di salvaguardia ambientale obbligatoriamente indirizzeranno in tutto il mondo verso un sempre maggiore contenimento delle emissioni globali derivanti dal traffico veicolare.

Inoltre, di pari passo con l'esponentiale espansione dei motori diesel, grazie alle possibilità di incremento di potenza derivanti dai sistemi di iniezione del carburante precompresso ed al contemporaneo incremento dei prezzi dei derivati petroliferi, sono ormai diventati una realtà i corrispondenti carburanti di origine vegetale che rappresentano una alternativa ai gasoli di origine fossile sia sul piano delle emissioni di CO₂, sia su quello delle fonti energetiche rinnovabili.

L'origine di questi carburanti, che possiamo denominare "biodiesel", è piuttosto variegata e comprende in generale gli esteri metilici degli oli vegetali ottenuti dai semi di colza (RME: Rapeseed Methyl Ester) e di soia (SME: Soybean Methyl Ester), fino ai fluidi derivanti dal riciclaggio degli stessi esausti oli di cottura (AME: Altfett Methyl Ester).

Tutte queste sostanze, raggruppate sotto un'unica denominazione, FAM E (Fatty Acid MethylEsters), in Europa sono state normate dalla EN 14214 e, come dice il nome, chimicamente sono esteri metilici di acidi grassi a catena carboniosa variamente lunga (il 98% è compreso nel tipo C18÷C24: ovvero sostanze aventi catene molecolari di atomi di carbonio il cui numero varia da 18 a 24).

Già dal 2001 il Parlamento Europeo sta incoraggiando l'impiego dei cosiddetti biocarburanti (che, in questa specifica accezione, per la verità a livello generale comprendono anche benzine di origine vegetale, bioetanolo o carburanti comunque originati da biomasse) e successivamente, con la Direttiva 2003/30/CE, ne è stata definita e regolata la promozione per il settore dei trasporti insieme con alcune altre fonti energetiche rinnovabili: l'obiettivo dichiarato dalla Commissione Europea è riuscire sostituire entro il 2020 almeno il 20% di carburanti convenzionali con carburanti alternativi.

Il biodiesel o FAM E rientra in questa strategia che, del resto, ha le sue più generali fondamenta nelle linee applicative del protocollo di Kyoto e, dunque, fornisce un supporto alla riduzione o, almeno, al non incremento delle emissioni di CO₂: un carburante originato dalle biomasse al massimo riemetterà nell'ambiente la quantità di CO₂ che all'ambiente è stata sottratta da parte dell'organismo vegetale da cui è derivato.

Dal punto di vista progettuale si pongono però problemi applicativi connessi con i sistemi di alimentazione/impiego dei carburanti: le temperature e le pressioni in gioco orientano verso l'impiego di materiali di tenuta o di adduzione nei quali il fluoroelastomero è il miglior candidato, anche e non solo per le intrinseche ragioni di permeabilità.

E' noto però che il FAM E per sua natura chimica va incontro a fenomeni ossidativi, di idrolisi e di transesterificazione innescati ed accentuati dalle condizioni di temperatura, dalla esposizione all'aria, dalla presenza di piccole quantità di acqua che nell'insieme portano alla formazione di sottoprodotti di degradazione con connotati acidi e/o alcolici.

Le usuali ricettazioni di >FKM< di tipo bisfenolico contengono accettori acidi (MgO) e idrossido di calcio [Ca(OH)₂] per le necessità stesse del sistema ionico di reticolazione ed è evidente che la quantità dei sottoprodotti acidi di degradazione avrà una selettiva azione rigonfiante su questi materiali.

Anche l'ossido di zinco (ZnO) è da escludere per la sua natura di accettore acido, oltre che per le proprietà di catalizzatore di transesterificazione (FAM E chimicamente è pur sempre un estere).

Poiché la quantità e l'effetto di queste sostanze di degradazione è legata ai livelli termici ed alle pressioni dei sistemi di alimentazione del carburante, le evidenze sperimentali mostrano che anche dopo 500 ore continue a 125°C il comportamento di un >FKM< bisfenolico correttamente formulato è più che soddisfacente.

La situazione assume connotati del tutto diversi allorché si raggiungano i 150°C, come è in atto con i recenti sviluppi motoristici e come sempre più avverrà in conseguenza della ricerca di incremento di potenza specifica dei sistemi di propulsione veicolare.

In questo caso la tendenza alla formazione di sottoprodotti di degradazione del "biodiesel" si accentua notevolmente e, pur non costituendo essa stessa un elemento di diretto pregiudizio per gli organi meccanici, il contatto continuo con gli elementi di tenuta in fluoroelastomero ne provocherebbe sensibili rigonfiamenti e deterioramenti, con perdita di funzionalità.

In questi casi diventa dunque necessario il ricorso a materiali fluoroelastomerici che, escludendo dalla propria formulazione sostanze con funzione di accettori acidi, possano anche presentare elevata resistenza alle sostanze acide di degradazione del FAM E.

Se allora il ricorso a >FKM< di tipo perossidico per tali ragioni diventa inevitabile, estrema attenzione deve ovviamente essere posta al fine di evitare nella ricetta l'introduzione di ossido di zinco proprio per i motivi precedentemente esposti.

Volendo avere un ordine di grandezza del rigonfiamento a cui va incontro un manufatto in >FKM< dopo 1000 ore continue a 150°C in FAM E, recenti lavori di caratterizzazione hanno mostrato che, mentre uno standard >FKM< bisfenolico potrebbe subire circa il 40% di variazione di volume, un >FKM< perossidico correttamente formulato nelle stesse condizioni presenterà rigonfiamenti nell'ordine del 5-10 %.

Rientrano in specifici settori di questo ambito applicativo anche quei fluoroelastomeri perossidici che uniscono relativamente bassi livelli di permeabilità alla capacità di mantenere funzionalità dinamica alle basse temperature fino a circa -40°C (TR10 ~ -40°C; Glass Transition ~ -40°C): si tratta in questi casi di materiali con costi mediamente più alti, ma ampiamente giustificati dalla maggior specificità termica e funzionale che viene loro richiesta.

Un altro aspetto applicativo che va di pari passo con lo sviluppo degli apparati motoristici è rappresentato dalla lubrificazione che gli organi meccanici richiedono sia per il loro funzionamento e sia per il mantenimento delle rispettive proprietà funzionali nel tempo.

Non entreremo nel merito delle specifiche puntuali evoluzioni subite dai sistemi lubrificanti nel corso degli anni, limitandoci alla semplice constatazione delle problematiche funzionali imposte da sistemi di propulsione veicolare finalizzati alla ottimizzazione delle potenze limitando ingombri e consumi.

La dizione "sistemi di propulsione veicolare" intende comprendere tutto l'apparato meccanico che sovrintende alla movimentazione di un veicolo a motore: nel caso specifico ci si riferisce a motori a combustione interna, ma il riferimento comprende più in generale anche gli stessi organi di trasmissione.

I sistemi lubrificanti adottati, al di là delle varie sigle di classificazione/codifica (SAE J 300, API, ACEA, ILSAC, ecc), si basano principalmente su fluidi oleosi che originano da frazioni petrolifere (oli minerali) o derivano da processi di sintesi chimica (oli sintetici): più che a oli ci si dovrebbe dunque riferire a fluidi, fluidi oleosi se proprio si vuole sottolineare le proprietà lubrificanti.

La loro funzione sarebbe dunque racchiusa nelle loro proprietà di lubrificazione che, in ragione delle varie tipologie applicative, sono caratterizzate dai valori di viscosità, ovvero, in estrema sintesi, dalle capacità di fluire (in questo caso ovviamente con azione lubrificante), consentendo il mutuo movimento degli organi meccanici.

E' dunque già evidente che ad esempio le esigenze (e le condizioni di funzionamento) di un albero motore saranno diverse da quelle degli ingranaggi del cambio e che le due situazioni richiederanno fluidi lubrificanti quantomeno con viscosità del tutto differenti.

Ma le specificità applicative si spingono molto più oltre, perché in entrambi i casi avremo necessità di garantire queste proprietà quanto più a lungo sia possibile, nel più ampio range di temperature che possa connotare il funzionamento dell'organo meccanico e nelle più gravose condizioni di sollecitazione compatibili con il veicolo, non ultime le partenze a freddo o i transitori di avviamento motore.

Tutte queste esigenze si sono nel tempo tradotte sia in una sempre maggior selettività compositiva di questi fluidi (oleosi), sia nella continua definizione di nuovi pacchetti di additivazione chimica finalizzati al mantenimento delle intrinseche proprietà lubrificanti.

Modificatori di viscosità, additivi antischiuma, agenti antiossidazione, additivi per la resistenza alla pressione (additivi EP: Estreme Pressure), agenti antidegradazione, inibitori di depositi (morchie) e di corrosione, ecc. sono solo alcune delle voci che ricorrono nella messa a punto dei lubrificanti.

Nelle usuali temperature di caratterizzazione (per FKM di solito $150^{\circ}\text{C}\div 170^{\circ}\text{C}$), anche dopo test di lunga durata (500/1000 ore) nei confronti dei sistemi di tenuta in fluoroelastomero non è tanto la base "oleosa", minerale o sintetica, di questi fluidi a produrre sensibili effetti chimico-fisici.

Si può anzi dire che tali effetti, misurati in termini di variazione di durezza o di volume, siano di solito estremamente contenuti arrivando al massimo a circa 5 punti di durezza ed al 5% di volume.

Quando però si analizzano le proprietà meccaniche si osservano decadimenti importanti che arrivano anche a valori del 50%-60% in fluoroelastomeri vulcanizzati con il sistema bisfenolico.

Le ragioni di ciò sono insite nelle caratteristiche basico-amminiche di molti degli additivi introdotti nei lubrificanti, che, nei confronti sia del legame bisfenolico, sia delle posizioni occupate dal VDF, svolgono una selettiva azione aggressiva.

Tale fenomeno non è ignoto ai costruttori automobilistici i quali, nel redigere le specifiche degli oli, di solito definiscono anche i limiti di aggressività dei lubrificanti nei confronti di compounds elastomerici adottati come standards di riferimento (es.: Volvo Std 1274,68; VW TL 52195): fra questi compaiono anche un RE-FPM (a volte anche citato come SRE-FPM) e un RE-AK6/1 (ex FPM-AK6) che sono appunto FKM bisfenolici di riferimento.

Tuttavia, proprio in considerazione delle tendenzialmente più sofisticate esigenze di lubrificazione, l'orientamento è verso sistemi di tenuta in grado di offrire migliori prestazioni nei confronti di questi fluidi lubrificanti a spettro d'azione sempre più ampio.

In ragione dunque delle particolari situazioni applicative potrebbero risultare sempre più appropriate mescole basate su polimeri fluoroelastomerici di tipo perossidico o specificatamente resistenti agli ambienti basici o, infine, la combinazione dei due aspetti.

Il primo passo in ogni caso potrebbe essere rappresentato dal ricorso al sistema perossidico di vulcanizzazione del fluoroelastomero che già di per sé offre buone prospettive di migliore resistenza: in funzione delle specifiche esigenze, non solo funzionali ma anche trasformative, è disponibile una ampia gamma di polimeri FKM di tipo perossidico finalizzati alle varie situazioni di inerzia chimica (vedi tab. 1).

Ma non è né la sola, né l'unica strada percorribile ed anzi, adottando specifiche strutture polimeriche, potrebbe rientrare in gioco anche il sistema bisfenolico di

reticolazione: il campo applicativo ovviamente va comunque valutato nella sua globalità, con attenzione anche ad altre problematiche collaterali che impongono dunque di arrivare al miglior compromesso in relazione alle funzionali condizioni al contorno dei singoli manufatti.

Per quanto riguarda la resistenza alle sostanze di tipo basico abbiamo infatti visto (vedi anche tab. 1) che questi risultati sono via via conseguiti introducendo in catena polimerica monomeri protettivi quali l'etilene (E; es.: Tecnoflon® BRT 824; Viton® Extreme™ ETP 600S) o il propilene (P; es.: Aflas® SZ 301, Dyneon™ BRE 7231X, Viton® Extreme™ TBR-605 CS; Aflas® 100S/150P/300S) o combinazioni di più monomeri (Tecnoflon® BR 9151, Tecnoflon® BR 9152).

La ragione di questa relativamente ampia varietà polimerica con diversificata tipologia di vulcanizzazione risiede proprio nella necessità, non soltanto di garantire resistenza a lubrificanti ad aggressività basica, ma di fornire prestazioni appropriate anche in termini di compression set e di flessibilità alle basse temperature.

L'impiego/la scelta del polimero fluoroelastomerico e lo studio del relativo compound vanno dunque strettamente bilanciati in funzione delle finalità applicative del manufatto, le quali, nelle condizioni al contorno, devono essere quanto più chiare sia possibile da parte del committente.

Un altro aspetto di estrema importanza che caratterizza il funzionamento dei motori a combustione interna è la formazione, la tipologia e dunque lo smaltimento dei fumi di processo.

L'attenzione in questo caso non è tanto sulle metodologie di abbattimento e di purificazione di questi gas che comunque vanno di pari passo con questo stesso argomento, quanto piuttosto sulle tematiche di tenuta alle condense dei gas di sfato generati dai residui incombusti e dai sottoprodotti di combustione o dai sistemi di raffreddamento e di smaltimento del calore.

Tutte le case automobilistiche da sempre hanno avviato studi e sperimentazioni volti a valutare l'aspetto compositivo e l'incidenza di questi condensati che si formano nei sistemi di propulsione veicolare.

E' noto che, a causa delle elevate pressioni che si raggiungono nella camera di combustione, fra gli anelli di tenuta del pistone e la camera del cilindro si verifica trafileamento dei gas combusti (in misura molto maggiore nei motori usurati) i quali, dalla camera di combustione, penetrano nel carter.

Per evitare pericolosi innalzamenti di pressione i gas esausti devono essere opportunamente sfiatati ed infatti un tempo venivano direttamente scaricati nell'ambiente con i relativi problemi di impatto ecologico.

Negli attuali motori a combustione le componenti gassose, denominate anche "blow-by", vengono reindirizzate verso il sistema di aspirazione: questa miscela di vapori oleosi-carboniosi viene in tal modo aspirata dal motore e bruciata.

In funzione della configurazione del motore i gas possono passare attraverso il turbocompressore, l'intercooler e i sensori di portata di massa prima di arrivare alla camera di combustione.

In questo modo però si genererebbero due altri problemi particolarmente dannosi soprattutto per i motori più elaborati.

Innanzitutto la contaminazione della camera di combustione con residui oleosi-carboniosi aumenta la probabilità di insorgenza di problemi di detonazione; in secondo luogo tutte queste sostanze finiscono per sporcare i sensori ed i condotti che trovano lungo il percorso, arrivando anche ad ostruire l'intercooler dei motori turbo.

Pertanto si rende necessario un processo di filtrazione/separazione attuato mediante una serie di dispositivi ausiliari che sfruttano tecniche variamente sofisticate di purificazione.

Ciò che però risulta evidente in tutto questi processi è la formazione di fluidi gassosi caldi che, nel processo di trattamento a cui vengono sottoposti, passano attraverso stadi di recupero connotati, per la parte che qui ci riguarda, da elementi di tenuta in elastomero.

Dal punto di vista dell'aspetto normativo la BMW, nella specifica GS 97018, ha ad esempio definito due diversi tipi di condensati (Condensate I e Condensate II), segmentandone la presenza nelle diverse zone di formazione.

Senza entrare nel merito delle specifiche singole composizioni possiamo dire che il cosiddetto Condensate I ha caratteristiche più legate a residui di fuels incombusti, di olio motore e di sottoprodotti della combustione nella camera a scoppio (reazioni di ciclizzazione).

Il Condensate II invece racchiude in sé gli aspetti tipici delle condense propriamente acide essendo in pratica una soluzione acquosa di vari acidi (nitrico, formico, acetico) con formaldeide ed è più propriamente rappresentativo di ciò che si origina come sottoprodotto del sistema di convogliamento per lo smaltimento dei fumi.

Per le condizioni gravose di temperatura e di aggressività chimica, nel caso dei fluoroelastomeri le guarnizioni e gli apparati di tenuta non possono in questo caso prescindere da sistemi di reticolazione perossidica, laddove si intenda preservare al meglio le originali proprietà del materiale e le capacità funzionali del manufatto in fluoroelastomero.

Particolare attenzione va inoltre posta in sede di ricetta in quanto il tipo di carica rinforzante deve del tutto escludere il ricorso a metasilicati che darebbero luogo a rigonfiamenti tanto più elevati quanto più acida è la condensa considerata.

Questo aspetto va tenuto in particolare presente allorché il tentativo di univoco riconoscimento o di differenziazione del manufatto in fluoroelastomero suggerisca il ricorso a formulazioni in colore diverso dal nero.

Stante il fatto che il carbon black fornisce le migliori garanzie prestazionali in questo specifico ambito applicativo, l'impiego di cariche chiare (necessarie soprattutto per una formulazione in colore diverso da nero) deve essere attentamente ponderato in relazione ai requisiti trasformativi del compound ed alle forme geometriche del manufatto: non è da escludere una risposta negativa in termini formulativi laddove le condizioni sopra citate non possano essere accettabilmente soddisfatte con mescolanze colorate.

Ringraziamenti

Per le attente considerazioni critiche e per i documentati suggerimenti di sviluppo tematico, va un sincero ringraziamento al Dr. Raffaele Ferro che ha pazientemente curato la stesura di questo articolo.

Bibliografia:

1. 3M-Dyneon, "Fifty Years of Elastomers", web site presentation, 2003;
2. Aloisio, S., "Performance of Fluorocarbon Elastomers in MTBE/Fuel Blends", SAE International Congress and Exposition, Detroit, MI, Paper 940956, February/March 1994;
3. Arcella, V., Brinati, G., Apostolo, M., "New High Performance Fluoroelastomers", La Chimica e l'Industria, 79 (1997), 345;

4. Arcella, V., Ferro, R., Albano, M., Minutillo, A., “New Peroxide Curable Fluoroelastomers with Improved Mechanical Properties and Processability”, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 44 (1991), 833;
5. Arcella, V., Ferro, R., Kälberer, D., “Tieftemperatur-Fluoroelastomere”, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 46 (1993), 785;
6. Arrigoni, S., “Tecnoflon®: Fluoroelastomers and Perfluoroelastomers” (slides presentation), Solvay Solexis, 2003;
7. Baccile, A., “Capitolo 2: l’architettura del sistema di controllo Motronic ME7”, Pisa, 13/12/2004;
8. Bowers, S., “New Peroxide Curable Fluoroelastomers Composition With Outstanding Properties and Processing Characteristics”, DuPont Dow Elastomers S.A., at IRC of October 2003;
9. Chauvigné, E., Grant, C., Paglia, P., Kolischer, M., “Viton® for TurboCharger Hose”, (slides presentation) DuPont Performance Elastomers, June 2006;
10. DAI-EL for Fuel Hose Application, private communication, May 2004;
11. Direttiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 08 maggio 2003;
12. Dobel, T.M., Bauerle, J.G., “Long-Term Performances of New, Improved Specialty Fluoroelastomers in Various Aggressive Fluids”, DuPont Dow Elastomers L.L.C., Rubber Division Meeting of ACS, Pittsburgh, PA, 8-11th October, 2002;
13. Fatty Acids Methyl Ester Fuels – Joint FIE Manufacturers, Common Position Statement, June 2004;
14. Ferro, R., Arcella, V., Albano, M., Apostolo, M., Wlassics, I., “Nuove Tecnologie di Polimerizzazione e di Reticolazione AUSIMONT: fluoro e perfluoro elastomeri perossidici in grado di offrire eccellenti lavorabilità e proprietà fisiche in un ampio spettro di temperature applicative”, Ausimont SpA, Milano, 2 Dicembre 1998;
15. Hertz, Jr, D., “Fluorine-Containing Elastomers”, Seals Eastern Inc., Rubber Division Meeting of ACS, 2001;
16. Hertz, Jr, D., “Thermal Limitations of BPAF cured and TAIC cured Fluoroelastomers Evaluated using Strain Energy Density”, Seals Eastern Inc., at High Performance and Specialty Elastomers 2005, Int. Conference, Geneva, Switzerland, 20-21st April, 2005;
17. Jagels, S., Arrigoni, S., “The role of base resistant FKM technology in oilfield seals”, Solvay Solexis, at Oilfield Engineering with Polymers 2006, London, UK, 29-30th March, 2006;
18. Lyons, D.F., “The Effect of Molecular Weight on Properties of Ionically-Cured Fluoroelastomers”, DuPont Dow Elastomers L.L.C., Rubber Division Meeting of ACS, San Francisco, CA, 28-30th April, 2003;
19. Magneti Marelli, “Fuel O-ring Specification”, 21st February, 2001
20. Mayor López, P., “Viton® made with APA” (slides presentation), DuPont Performance Elastomers, 9th June 2006;
21. Nakai, K., Esaki, Y., “Diagnostic for Formation Mechanism of Deposits in Gasoline Engine”, Organics Materials Analysis Lab., R&D Review of Toyota CRDL 34-3 (1999-09), 1999 Toyota Central R&D Lab., Inc.;
22. Nierhaue, B., “Auf der Suche nach alternativen Kraftstoffen – Die Initiative <Verkehrswirtschaftliche Energiestrategie>”, Aral Forschung GmbH, Technische Arbeitstagung Hohenheim 2003, 18 bis 20 März 2003;
23. Schmiegel, W.W., “A review of recent progress in the design and reactions of base-resistant fluoroelastomers”, DuPont Dow Elastomers L.L.C., at IRC of October 2003;
24. Stevens, R.D., “Viton® Fluoroelastomers”, DuPont Dow Elastomers L.L.C., 3rd September 2002;
25. Stevens, R.D., Ruepping, C., “Long-Term Fuel Aging Peroxy Cured ‘APA’ Fluoroelastomers”, DuPont Performance Elastomers L.L.C., 4th July 2006;

26. Stevens, R.D., “Fuel and Permeation Resistance of Fluoroelastomers to Ethanol Blends”, DuPont Performance Elastomers L.L.C., Rubber Division Meeting of ACS, Cincinnati, OH, 10-12th October, 2006;
27. Streit, G.P., Achenbach, M., “Funktionalität von Elastomerdichtungen bei tiefen Temperature am Beispiel von O-Ringen”, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 46 (1993), 812;
28. Streit, G.P., Achenbach, M., “Gummi Prüfen, aber wie? – Dichtungen im Kraftstoffkreislauf –“, Parker Hannifin GmbH &Co, DKG Tagung, Fulda, 28-29th July, 2005;
29. Tecnoflon® Chemical Resistance Studies, “RME and Condensate FKM resistance”, (slides presentation) Solvay Solexis, 2004;
30. Verschuere, A., Beul, G., Steffens, J., “New peroxide curable fluoroelastomers with improved resistance to alternative fuels (‘biodiesel’)”, 3M Dyneon, ©Dyneon LLC 2006, 28th June 2006;
31. Volvo Standard 1274-68 [ediz. 06-1996];
32. VW specification TL 52195 [ediz. 01-12-2004].