

Palazzo delle Stelline
Milano 8 – 9 Ottobre 2013

Prodotti Fluorurati – Problematiche produttive e relativi rimedi



Raffaele Ferro

I difetti dello stampaggio degli FKM

- Cosa vede lo stampatore ?
- Incarnatura
- Bava appiccicata
- Difetti superficiali
- Mancanze
- Lacerazioni
- Linee di flusso
- Tagli – rotture
- Etc, etc,

Su cosa agisce lo stampatore ?

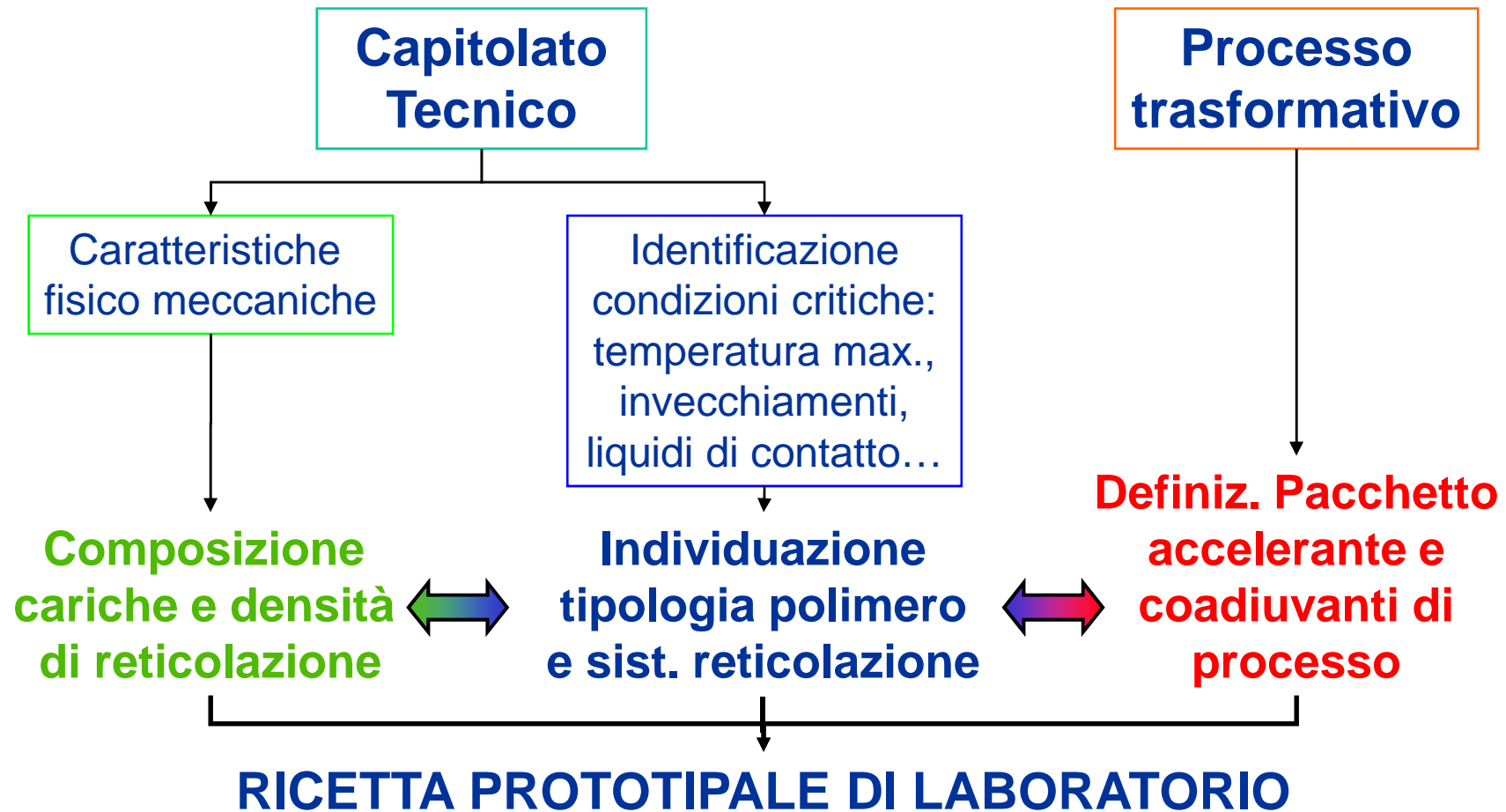
- Stampo
- Parametri di iniezione
- Parametri di chiusura
- Temperature
- ciclo iniettore
- Tempi
- Degasaggi
- Etc, etc. etc.

**Diciamo tra i 30 ed i 40
diversi parametri**

E il compoundatore ? Su cosa agisce?

- In particolare un compoundatore di FKM?
- Chimica degli FKM e parametri di miscelazione

Progettazione Mescole FKM



Classificazione dei fluoroelastomeri

I fluoroelastomeri possono essere classificati per:

- Composizione monomerica
- Chimismo di vulcanizzazione
- Ricetta formulativa

Caratteristiche principali

Fluoroelastomeri:

- Resistenza chimica **eccellente**
- **Eccezionale** resistenza termica
- **Minima** Permeabilità
- **Ottima** resistenza ambientale, a O₂ e O₃

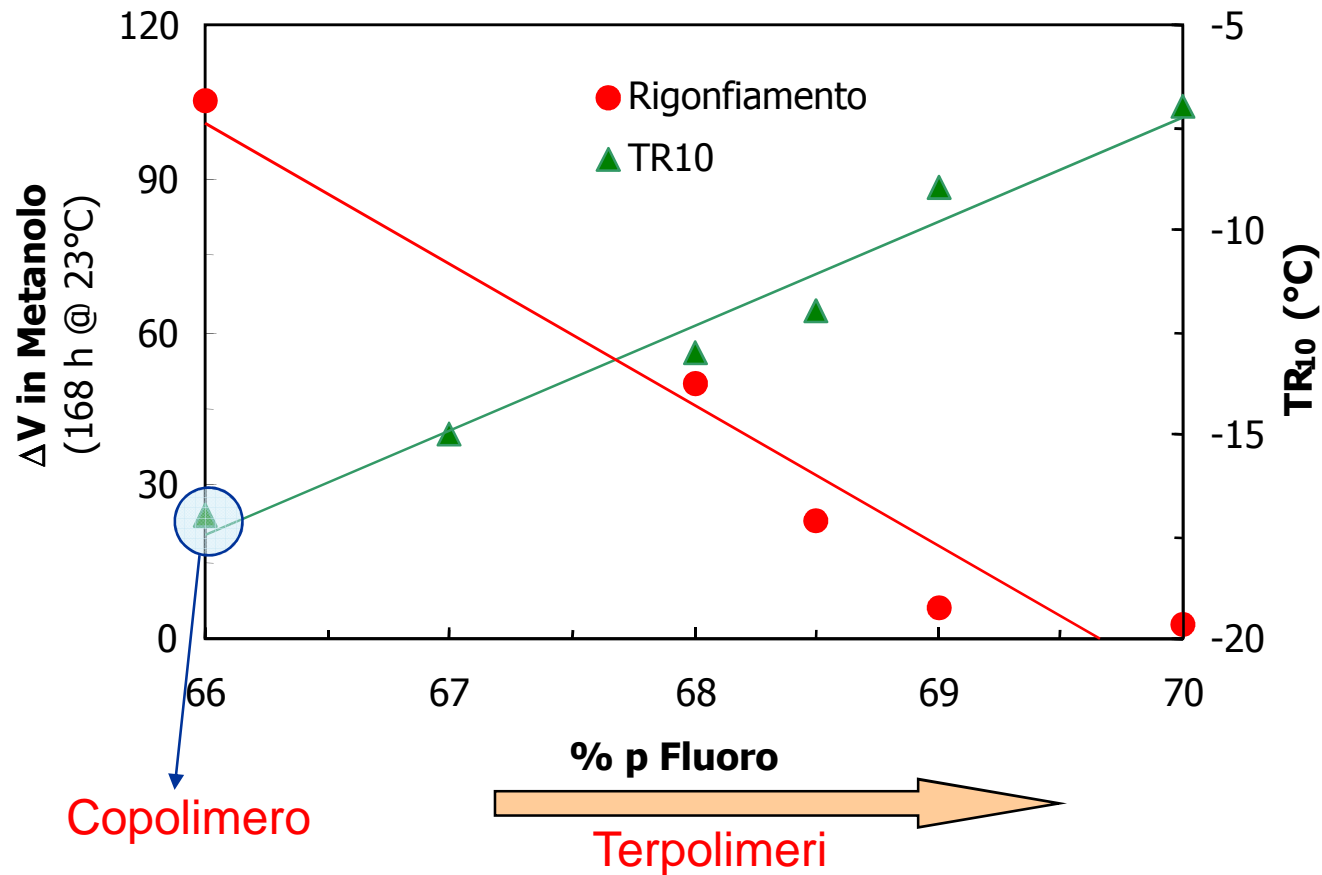
Composizione monomerica

I fluoroelastomeri (FKM) si classificano in base alla composizione monomerica:

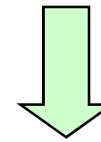
1. Copolimeri VDF/HFP (66 % w F / 2.0 % w H)
2. Terpolimeri VDF/HFP/TFE (67-70 % w F / 1.2-1.7 % w H)
3. Terpolimeri VDF/MVE/TFE (64-67 % w F / 1.2-1.8 % w H)

**Più fluoro più plasticità a caldo
dovuta alle unità TFE (creep)**

Composizione monomerica



Aumentando F %



**Migliora il
rigonfiamento**

ma

Peggiora il TR₁₀

Legami Chimici

Tipo di legame	Distanza (pm)	Energia (kJ/mol)
C-F	134	485
O-H (in H ₂ O)	96	469
Si-O	162	460
H-H	74	435
C-H (CH ₄)	109	414
C-C singolo	154	347

Thermal conductivity of rubbers/elastomers at 25oC (W/mK)

- Butyl rubber IIR, CIIR, BIIR 0.09
- Fluoroelastomer 0.19 – 0.30
- Natural rubber Unvulcanized 0.14
- Natural rubber Vulcanized 0.15
- Neoprene rubber Polychloroprene 0.19
- Nitrile rubber NBR 0.24
- Polyurethane rubber 0.29
- Silicone rubber 0.14

Thermal expansion coefficient

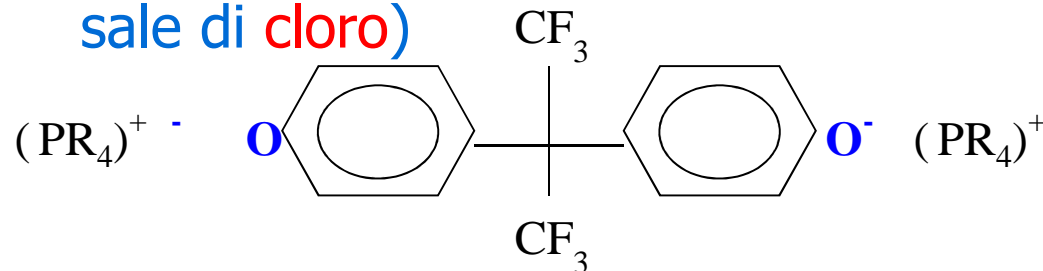
$m/m^{\circ}C^{-1}$

Steel	12×10^{-6}
Aluminum	24×10^{-6}
Brass	18×10^{-6}
NBR	110×10^{-6}
HNBR	115×10^{-6}
FKM	150×10^{-6}
EPDM	170×10^{-6}
ACM	100×10^{-6}
MVQ	180×10^{-6}

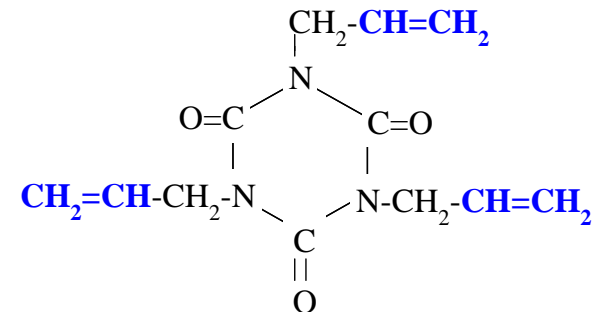
Sistemi di Reticolazione

I fluoroelastomeri (FKM) si classificano in base al tipo di cross-linking:

1. **Ionico** (bisfenolo AF – sale di fosfonio sotto forma di sale di cloro)

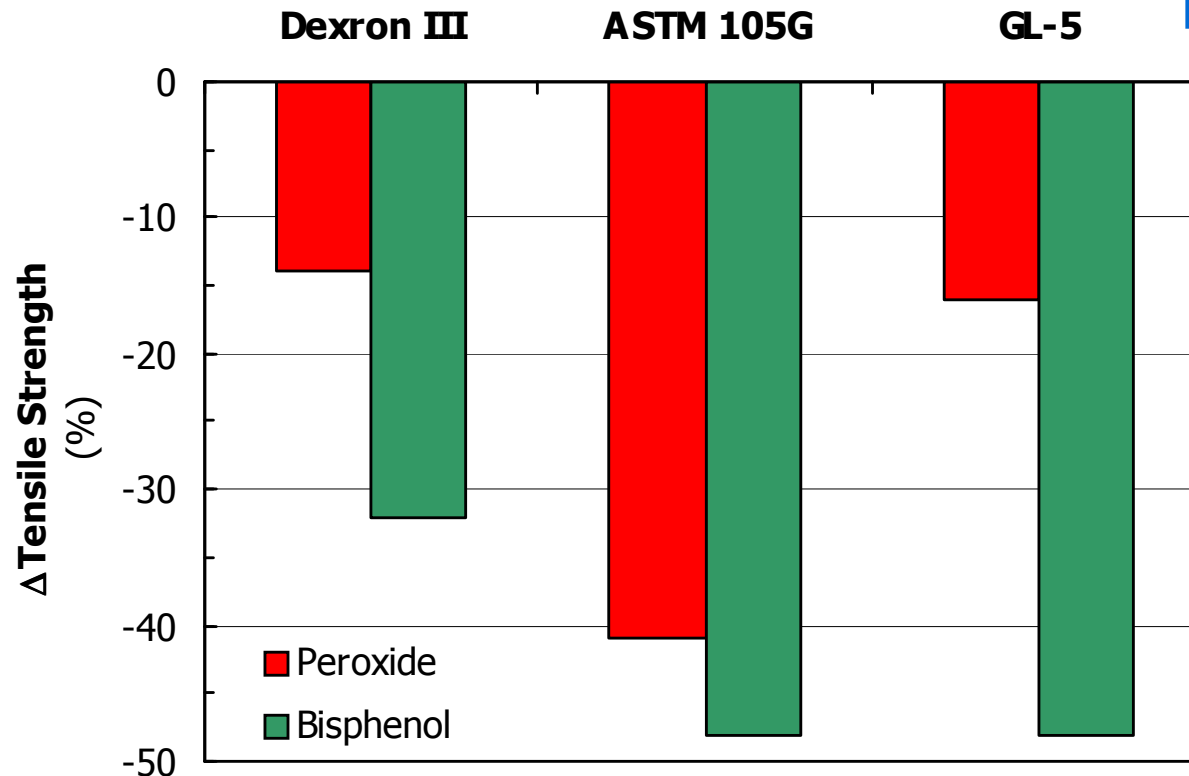


2. **Radicalico** (perossido - TAIC)



Meccanismo di cross-linking

Chemical resistance (168 h @ 150°C)



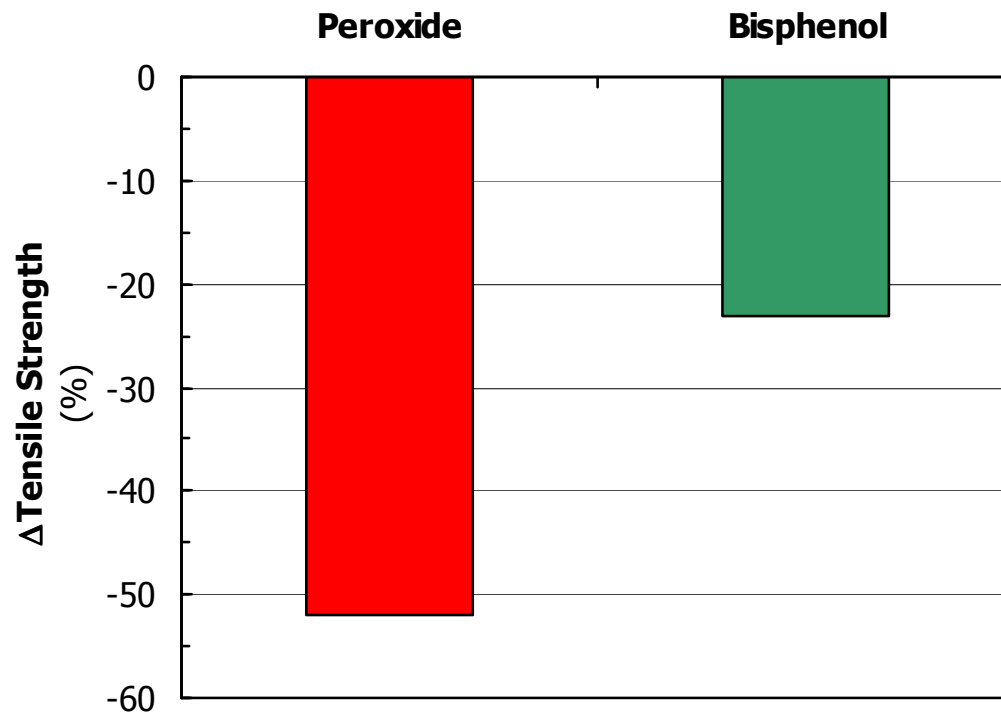
La resistenza chimica è

maggiore per i

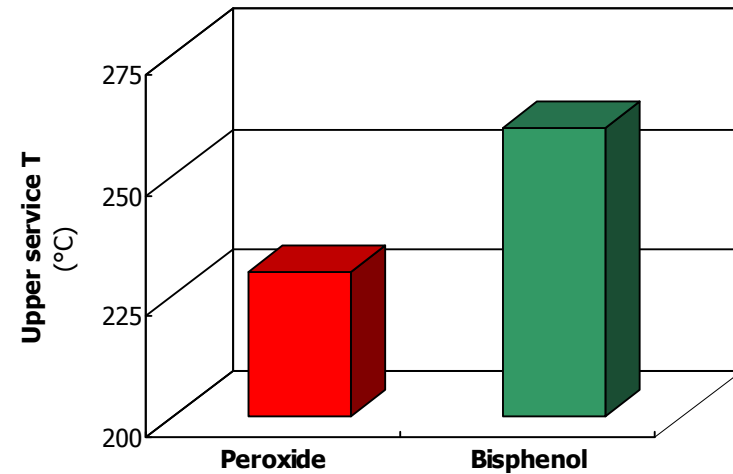
perossidici !

Meccanismo di cross-linking

Thermal resistance (70 h @ 275°C)



Thermal rating



Formulazioni - FKM bisfenolico

ASTM D2000

M7 HK 710 A1-10 B19 EF31 E078 F14

<u><i>Ingredienti</i></u>	<u><i>Phr</i></u>	<u><i>Note</i></u>
FKM copolimero	100.0	
BisfAF	2.0	(Venduto come Master al 50%)
Sale di fosforo quaternario (alchiarilfosfonio, fosforanamidi)	0.43	(Venduto come Master al 30%)
MT N-990	27.5	
Ca(OH) ₂	6.0	
MgO alta attività	3.0	
Plastificanti	1.9	(cere, esteri, ammididi di acidi grassi)
<i>TOTALE</i>	<i>140.83</i>	

Ritiro dimensionale FKM

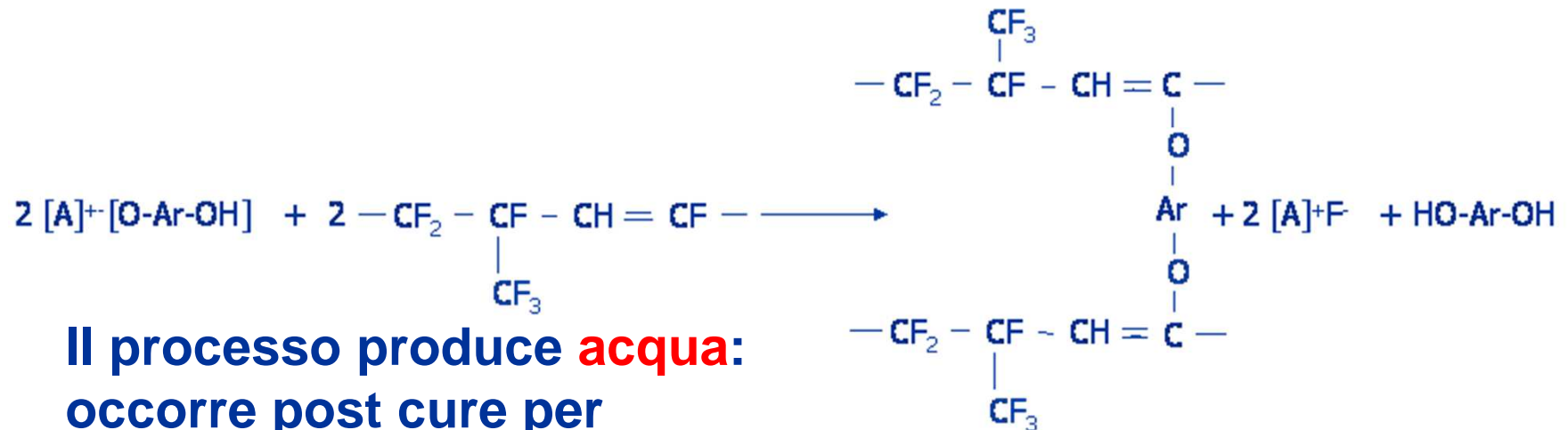
- A iniezione : $3,5 \pm 0,3 \%$
- A compressione : $3,1 \pm 0,3\%$

Vulcanizzazione bisfenolica – meccanismo

- Attacco nucleofilo



La struttura finale ha due punti di attacco



Il processo produce **acqua**:
occorre post cure per stabilizzare il prodotto

I nuovi sistemi bisfenolici

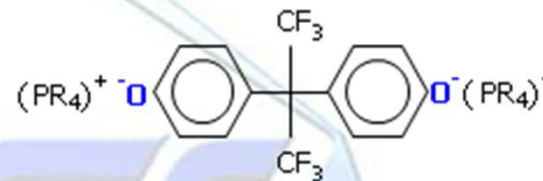
**Sono Sali
«interni», non c'è
cloro**

crosslinking system

Smooth surface, homogenous crosslinking needs improved crosslinking systems.

The introduction of "adducts" is the answer.

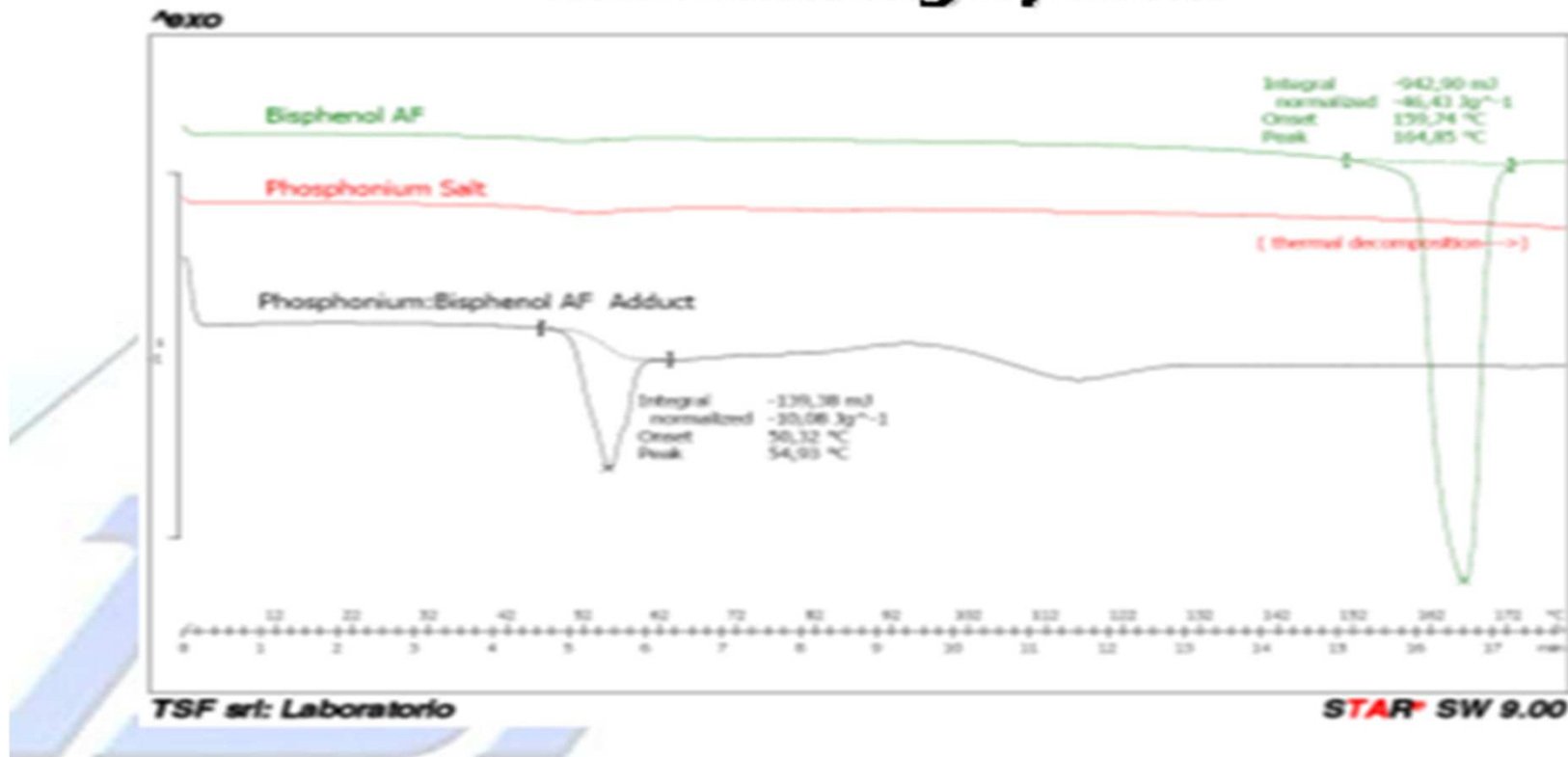
Adducts must be stabilized with appropriate ratio of components



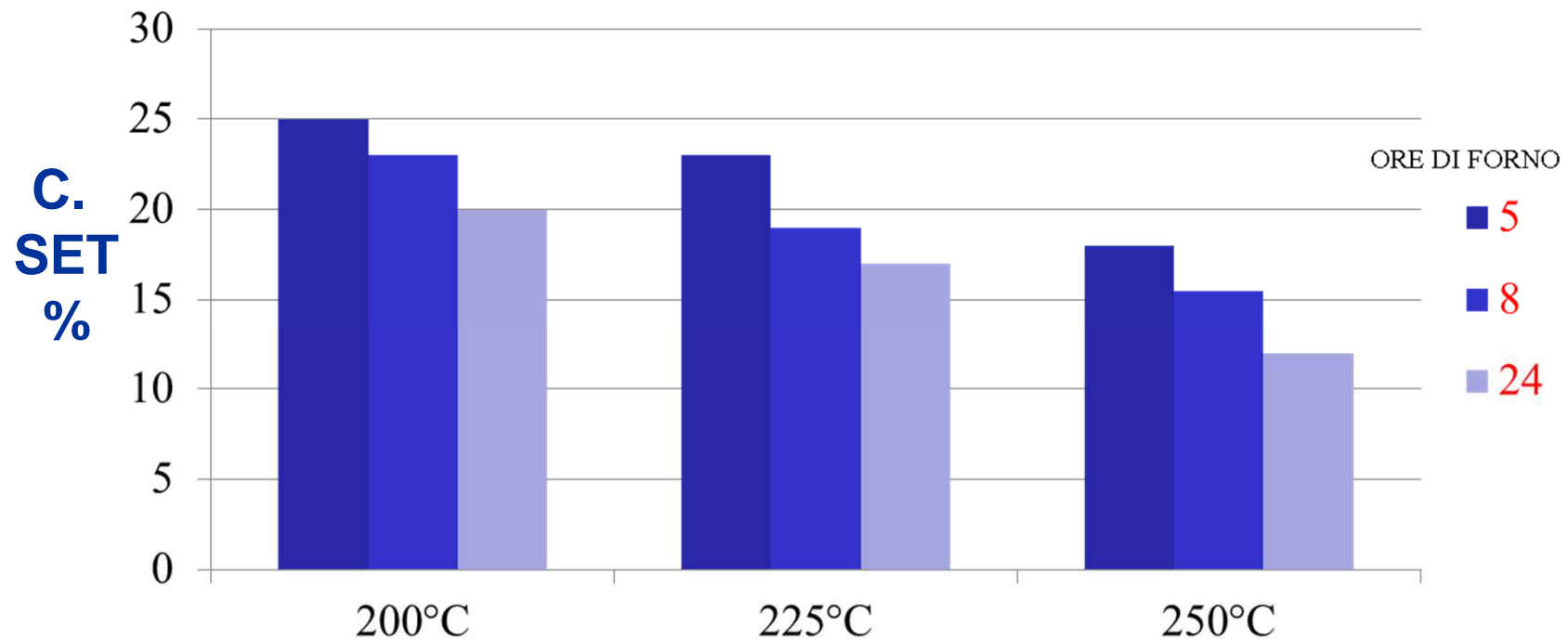
Melting point depends on the chemistry of "R"
Cure rate depends on the ratio PR₄/BisFAF

Confronto tra sistema bisfenolico classico e nuovo

Thermal analysis of crosslinking system



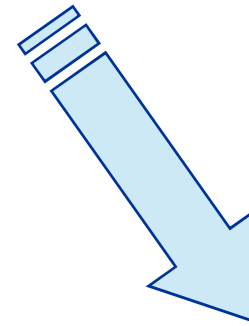
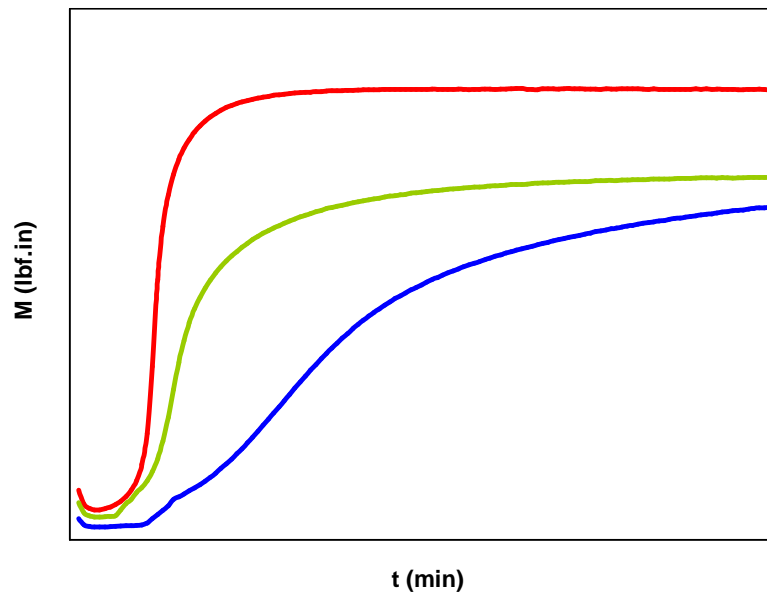
C. Set in funzione delle T e dei Tempi



Criteri formulativi e Reometria

In considerazione dell'applicazione finale:

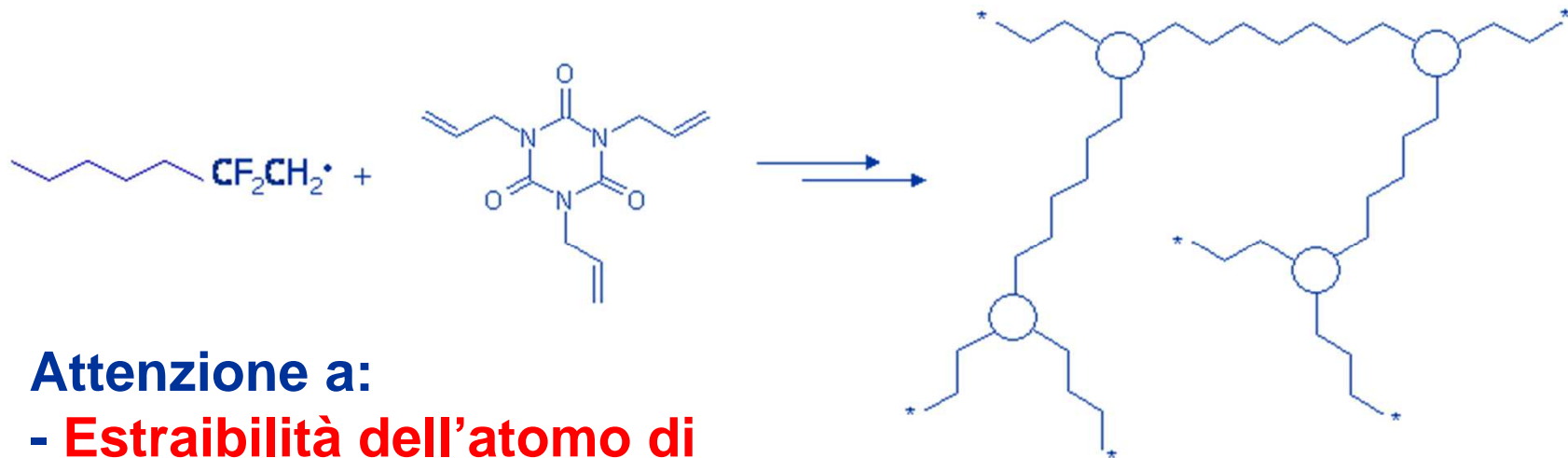
- **diversi livelli di vulcanizzazione** (bassa/media/alta densità di reticolazione)
- **differenti velocità di vulcanizzazione** (veloce/lenta)



Diverse ricette formulative

Vulcanizzazione perossidica – meccanismo

- **Formazione di 'Network' tridimensionale**



Attenzione a:

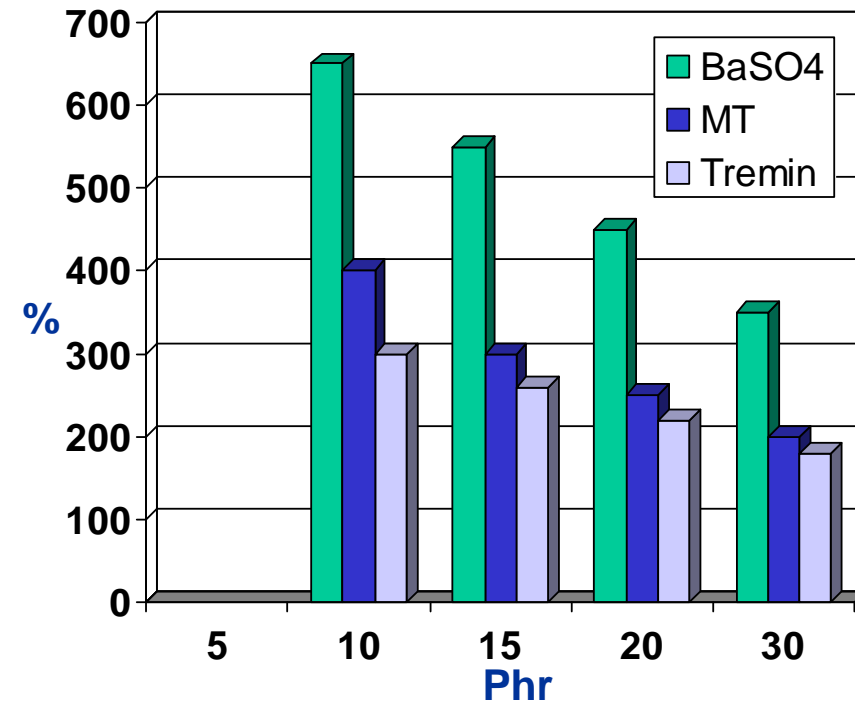
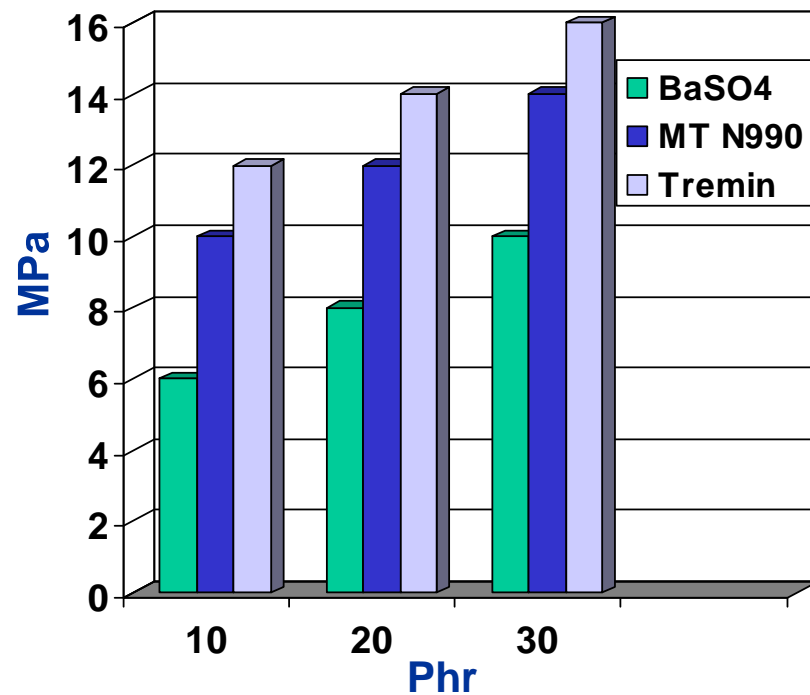
- **Estraibilità dell'atomo di alogeno**
- **Efficienza del perossido (pH)**

Network structure in crosslinked rubber

Reticolazione a perossido

- Il TAIC omoreticola
- Il perossido ha tempo di semivita di 1 ora a 138°C a pH neutro,
- temperatura tipica di stampaggio almeno 165°C
- La reazione è classificata di ordine ZERO, non dipende quindi dalla concentrazione dei reagenti

Carico e allungamento a rottura in funzione delle cariche



Dati a temperatura ambiente

Lacerazione a caldo

- Gli FKM non hanno buona lacerazione a caldo
- Una mescola * pura * (senza cariche) perde circa il 70% di resistenza alla lacerazione se misurata a 150°C
- Una mescola caricata (con carica rinforzante) ne perde circa il 50%

Durezza a caldo

- La durezza decresce con la temperatura, per un FKM tra i 120 ed i 260°C la caduta è di circa 15 punti Shore A

Lo stampo si sporca?

- 1) Sistema accelerante
- Bisfenolico? – curative separati o addotto?
- Perossidico? – quanto TAIC ?
- 2) la reologia è corretta? – curva lenta ? Mescola perossidica di nuova o vecchia generazione?
- 3) plastificanti
- Quali?
- Quanti?

Distacco

- Ottimizzazione pacchetto stabilizzanti
- Verifica velocità di vulcanizzazione

Lo stampo esplode

Durezza? , viscosità ?

Usare la minore viscosità compatibile con il processo e le specifiche richieste

Aumentare il contenuto di plastificanti (rischio di linee di flusso)

Velocità?

Evitare cicli troppo rapidi con mescole troppo veloci.

Ricetta con ossidi?

Gli ossidi abbassano la soglia di energia di decomposizione (con 10 parti di MgO la reazione esotermica parte a 200°C, con 25 parti avviene a 170°C, con 40 parti siamo intorno ai 100°C)

Uno dei maggiori indiziati è l'Alluminio

Attenzione anche a contaminazioni da altre gomme che possono decomporsi intorno ai 200°C.

Progetto stampo:

Evitare sistemi troppo costrittivi (canali lunghi, stretti, cambi di flusso, etc.etc.)

Evitare materiale scottato residuo nel sistema di iniezione _ back pressure.

Legami Chimici

Tipo di legame	Distanza (pm)	Energia (kJ/mol)
C-F	134	485
O-H (in H ₂ O)	96	469
Si-O	162	460
H-H	74	435
C-H (CH ₄)	109	414
C-C singolo	154	347