

“Istruzioni pratiche e aggiornate sulle novità nel campo dei siliconi”**Autori: Silvana Serra, Federico Saggio**

Tra i materiali elastomerici che negli ultimi anni hanno mostrato un elevato incremento di consumi vanno sicuramente menzionate le gomme siliconiche, che stanno trovando applicazioni innovative in campi sempre nuovi: questo grazie ad una continua ricerca di messa a punto del prodotto ma soprattutto all'innata versatilità formulativa di questo materiale, che andremo a esplorare proprio nel presente lavoro.

Gli elastomeri Siliconici, commercializzati per la prima volta nel 1944 da Dow Corning e presto seguiti dai Fluorosiliconi (1950), trovarono inizialmente impieghi tecnici limitati a campi molto particolari, anche a causa delle più blande necessità tecniche e progettuali dell'epoca nonché delle loro prestazioni ancora lontane da quelle odierne; con una crescita lenta ma esponenziale, sono arrivati però a coprire settori applicativi inimmaginabili 50 anni fa.

Sicuramente, tra le peculiarità che hanno decretato il successo delle gomme siliconiche, va annoverata quella di presentare sia caratteristiche tipiche dei materiali organici che di quelli inorganici e di offrire quindi un gran numero di vantaggi impossibili da incontrare nelle gomme organiche stesse.

Innanzitutto, per capire meglio questa affermazione, è opportuno descrivere la struttura polimerica in esame e le principali implicazioni che essa ha sulle proprietà del materiale.

I polimeri siliconici presentano uno scheletro detto “polisilossanico”, costituito da sequenze $[-SiR_2-O-]_n-$, dove con R si indicano i generici gruppi alchilici: è proprio la coesistenza nello stesso composto di legami Si-O, tipici di composti minerali come quarzo o silice, e di gruppi organici che conferisce ai siliconi una combinazione di proprietà provenienti da questi due mondi. Parlando nello specifico dei sostituenti alchilici, sono proprio questi gruppi laterali del polimero che possono essere variati e modulati nella struttura e proprio da essi traggono il nome le varie sottoclassi di Siliconi commerciali: i gruppi comunemente utilizzati negli elastomeri siliconici sono i Metili ($-CH_3$), Vinili ($-CH=CH_2$), Fenili ($-C_6H_5$), per-fluoropropili. In funzione dei gruppi che li caratterizzano, i materiali siliconici si distinguono, secondo norme ASTM D1418 e ISO 1629, in MQ (polidimetilsilossani), VMQ (polivinilmetilsilossani), PVMQ (polifenilvinilmetilsilossani) e FVMQ (polifluorovinilmetilsilossani, o più semplicemente “fluorosiliconi”); comunque nei tipici elastomeri commerciali la maggior parte dei sostituenti presenti è costituita dai metili.

A questo punto è opportuno parlare in modo più approfondito di come questi elementi conferiscano ai siliconi le loro ben note proprietà.

Iniziamo dunque dallo ‘scheletro’ del polimero, ovvero la parte polisilossanica. Innanzitutto è importante sapere che i legami silossanici ‘-Si-O-Si-’ che formano lo scheletro delle catene siliconiche sono altamente stabili: con 433 KJ/mol, la loro energia di legame è più alta di quella dei legami Carbonio-carbonio (355 KJ/mol) che costituiscono le gomme di provenienza petrolchimica ed è proprio per questo che, comparati alle comuni gomme organiche, i siliconi hanno una più alta resistenza al calore e più alta stabilità chimica.

Inoltre la struttura “silicea” conferisce loro una particolare affinità con le cariche minerali di questo tipo.

Un altro aspetto importante da sottolineare è che le molecole di silicone tendono ad assumere una conformazione elicoidale, ottenendo così basse forze intermolecolari tra le catene e quindi alta elasticità, alta comprimibilità e flessibilità fino a temperature molto basse; inoltre i gruppi organici, che si trovano rivolti verso l'esterno di tali avvolgimenti e liberi di ruotare, conferiscono al materiale le note caratteristiche idrofobiche e di alto distacco.

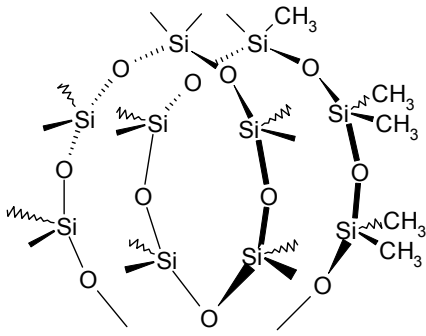


Figura 1: conformazione elicoidale delle catene polidimetilsilossaniche

La duplice natura del materiale ha anche risvolti interessanti nell'incorporamento dei fillers e nelle interazioni con essi. I siliconi vengono normalmente caricati con vari tipi di Silice: senza queste cariche, il polimero avrebbe bassa tenacità al crudo e scarse proprietà se vulcanizzato, poiché le particelle silicee partecipano attivamente al riempimento degli spazi intermolecolari tra le catene e sorreggono quindi il 'cross-link'. L'affinità tra silici e catene silossaniche dà origine ad una forte interazione tra esse e ad un'ottima omogeneità del compound, senza segregazione delle cariche: i cosiddetti VMQ SR (ovvero "Solid Rubber") sono costituiti da polimero polisilossanico (che di per sé si presenterebbe come un fluido estremamente viscoso) caricato con quantità di silice più o meno elevate, in funzione della durezza che si vuole raggiungere. Presentano una "compattezza" tale da poter essere confezionati e distribuiti in forma di "billette" o "pani", conservano una buona trasparenza (questo grazie anche a silici di dimensioni particellari ridottissime) e possono essere facilmente lavorati al mescolatore aperto.

Per quanto riguarda invece la porzione organica, abbiamo già visto come, a causa della conformazione strutturale delle catene, essa possa influire sulle proprietà di resistenza o affinità con i liquidi ed altri media; inoltre sono i gruppi organici che definiscono e governano la reticolazione del materiale, poiché è su questi che avviene la reazione.

I polimeri siliconici possono essere reticolati in vari modi, secondo che si tratti di RTV (Room Temperature Vulcanizable) o di HTV (High Temperature Vulcanizable): in questa sede ci occuperemo solo di sistemi HTV. I Siliconi HTV presentano essenzialmente 2 sistemi reticolanti: quelli per via perossidica e quelli mediante poliaddizione con catalisi platinica.

La reticolazione del primo tipo avviene per via radicalica, iniziata e promossa dalla rottura omolitica di perossidi organici che vanno poi ad attaccare i gruppi organici (prevalentemente quelli Vinilici) presenti nel polimero, instaurando nuovi legami C-C.

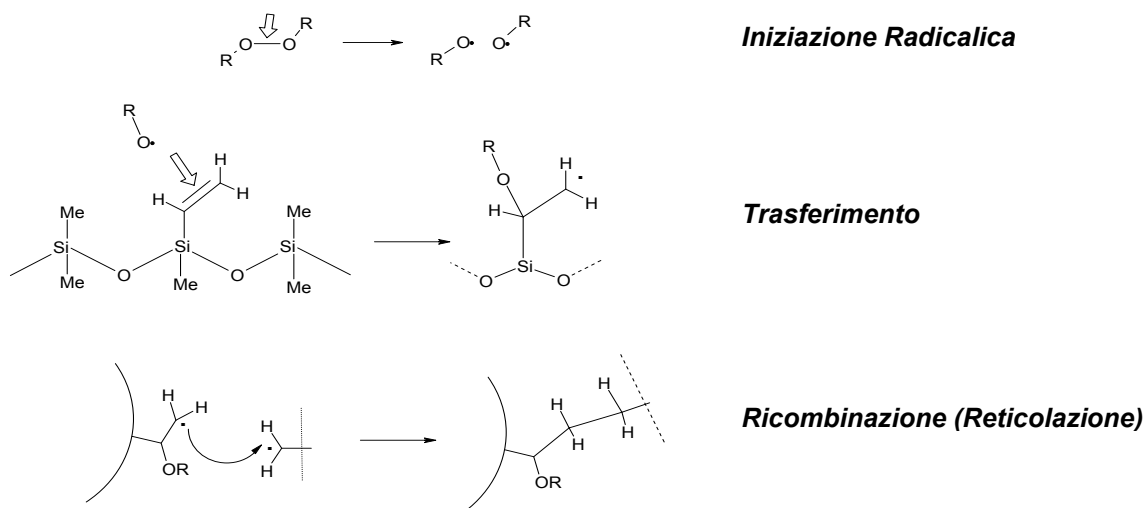


Figura 2: vulcanizzazione radicalica

I perossidi più comunemente utilizzati sono il DBPH (“2,5-dimetil-2,5-di(*t*-butilperossi) esano”) e il DCP (*dicumil perossido*) nello stampaggio a compressione o iniezione, mentre nel campo delle estrusioni si predilige il 2,4-DCBP (“*Bis* (2, 4-Diclorobenzoil) perossido”). La reticolazione catalizzata da composti platinici è invece un processo molto più simile ad una polimerizzazione che ad una vulcanizzazione tradizionale. Essa avviene per reazione tra gruppi vinilici presenti su polimero VMQ e gruppi Si-H (silicio-idruri) presenti su catene oligomeriche di copolimeri Poli-metilidro-dimetil-silossani, catalizzata appunto da composti del Platino:

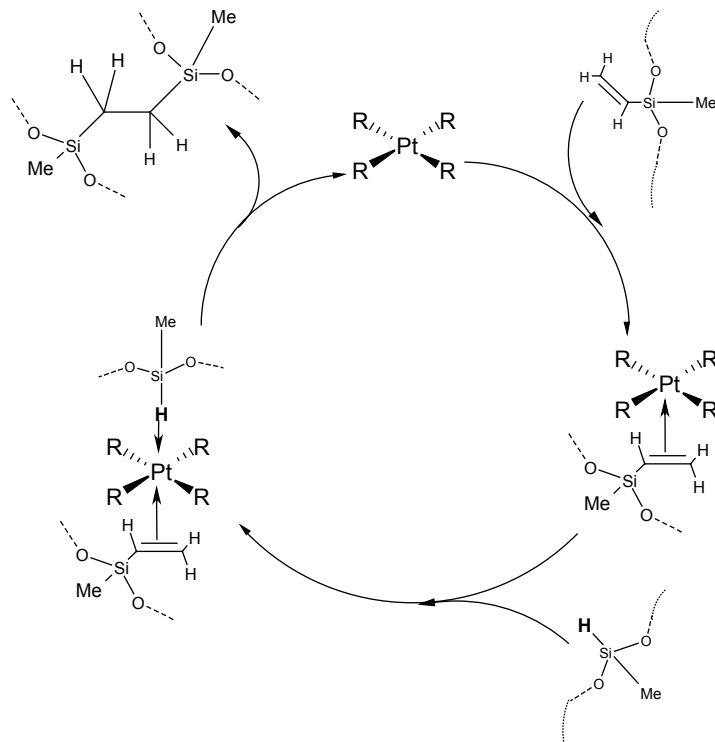


Figura 3: processo di reticolazione mediante catalisi platinica

La prima cosa che si può notare di questo processo è come esso sia chimicamente “pulito” in quanto virtualmente privo di sottoprodotti (ovvero fumi, prodotti di decomposizione dei vulcanizzanti, etc.), fatto questo decisamente poco comune nell’ambito dei processi di vulcanizzazione. Inoltre la cinetica di reazione è estremamente più veloce e efficace rispetto ai processi radicalici visti prima, e ciò è chiaramente visibile anche sugli andamenti reometrici di tali materiali.

Questa veloce introduzione alla chimica dei silicani è sufficiente per fornire una visione di insieme di tutti gli elementi e le caratteristiche che vanno ad esprimersi concretamente in una lunga serie di peculiarità e conseguenti utilizzi che andremo ora a discutere dettagliatamente.

- Resistenza ad alte e basse Temperature.

La gomma siliconica può essere impiegata per un tempo indefinito a 150°C senza registrare nessun cambiamento significativo delle sue proprietà, oppure per migliaia di ore a 200°C: addirittura alcuni particolari prodotti possono tollerare 320°C per brevi periodi. Allo stesso modo, scendendo con la temperatura sotto lo zero, si può vedere come i silicani superino il punto d’infiammazione di molte gomme organiche (tra -20 e -50°C) e addirittura in alcuni casi possano scendere sotto -110°C.

Una cosa importante da sottolineare è che le gomme siliconiche, se scaldate in aria, si deteriorano seguendo un excursus analogo a quello di tutti gli altri elastomeri, ovvero induriscono con peggioramento degli allungamenti ma, se scaldate in condizioni sigillate, esse deteriorano ammorbidendosi e in modo più rapido di quanto farebbero se esposte all’aria. Questo difetto (che potrebbe essere penalizzante in alcuni impieghi di tenuta) può

comunque essere ridotto applicando sistemi di reticolazione adeguati ed eseguendo il post-curing degli articoli.

TSF dispone di adeguate formulazioni in grado di garantire buone prestazioni su un ampio range di temperature. I polimeri Wacker della serie R 750 e R 755, disponibili in varie durezze (da 40 ShA a 70 ShA), vengono abitualmente utilizzati per alte temperature. Si tratta sicuramente di materiali speciali ma ugualmente di facile stampabilità e trasformabilità. Le caratteristiche già eccellenti di tenuta termica possono essere ulteriormente migliorate aggiungendo appropriati stabilizzatori termici.

Allo stesso modo esistono gradi speciali anche per le applicazioni a bassissime temperature: i cosiddetti siliconi "fenilici" (o PVMQ) sono stati sviluppati per mantenere buona flessibilità anche in tali condizioni.

- Resistenza agli agenti atmosferici.

Abbiamo appena visto come gli elastomeri siliconici sembrano adattarsi alle condizioni più estreme di utilizzo: per esempio l'ozono prodotto mediante scarica elettrica deteriora velocemente la gran parte delle gomme organiche, ma non ha effetto sui siliconi che inoltre sopportano benissimo anche altri fattori ambientali quali vento, pioggia, UV e sono quindi adatti per la produzione di articoli con forte impatto estetico. Tipiche applicazioni sono le guarnizioni impiegate nei gruppi fanali a lampade alogene di molte auto, dove il materiale in gomma deve mantenere inalterate le sue caratteristiche estetiche e funzionali per lunghi periodi.

- Resistenza a oli e solventi e agenti chimici

Pur avendo una buona resistenza agli oli a temperatura ambiente, il silicone non è performante quanto un NBR o CR in queste condizioni; ma quando la temperatura di utilizzo sale sopra i 100°C, le gomme organiche iniziano a perdere le loro proprietà, mentre il silicone rimane costante.

I siliconi, grazie alla loro natura organica apolare, presentano un'ottima resistenza a tutti i solventi polari, ma anche a basi e acidi diluiti. Ovviamente i comportamenti in idrocarburi non sono così buoni: a contatto con tali sostanze, i VMQ tendono tanto più a rigonfiare, quanto più basso-bollente (quindi apolare e leggera in termini di peso molecolare) è la sostanza in cui vengono immersi; questo fenomeno è però totalmente reversibile, poiché i siliconi non subiscono decomposizioni o dissoluzione. Questo comportamento viene sfruttato per lo stampaggio di soffietti e cuffie parapolvere che debbano resistere a temperature elevate o che restino flessibili a temperature molto basse.

Anche i siliconi hanno comunque dei punti deboli: non si possono utilizzare a contatto con acidi e basi forti poiché andrebbero soggetti ad un forte deterioramento chimico.

Anche in questo caso esistono tipologie di polimeri migliorate in tal senso: la serie Wacker R 701 è raccomandata per manufatti che vengono a contatto con oli minerali.

- Resistenza ad Acqua e Vapore.

Un altro aspetto del quale discutere è la resistenza all'acqua del silicone: esso può essere immerso in acqua da 0°C a 100°C per lunghissimi periodi, con assorbimenti inferiori a 1% e senza alcun deterioramento delle proprietà meccaniche o dielettriche e questo ne fa un ottimo prodotto per sistemi di tenuta per l'acqua in impianti idraulici e sanitari. Ben diverso è il comportamento in presenza di umidità e vapore, poiché la bassa densità di reticolazione del materiale lo rende più permeabile alle molecole allo stato gassoso: per quanto riguarda il decadimento delle proprietà fisico-meccaniche, il silicone può sopportare il vapore per brevi esposizioni, ma non a pressioni elevate e temperature superiori a 120°C poiché in tali condizioni iniziano a rompersi i legami Si-O delle catene polimeriche: più la pressione del vapore aumenta, più velocemente l'elastomero si deteriora a causa dell'idrolisi. Dati sperimentali però confermano che polimeri speciali come la serie R755 o quelli per alta tenuta termica sono quelli che presentano migliori performance in queste condizioni.

- Proprietà elettriche

Come è intuibile, i siliconi standard più o meno caricati con cariche minerali, sono ottimi isolanti sia in corrente continua che in corrente alternata e in tutto il range di temperature di utilizzo: con una resistività specifica compresa tra 10^{12} - 10^{14} $\Omega \cdot m$, i VMQ possono essere impiegati per la copertura di cavi elettrici ed in sistemi ad alto voltaggio, tanto che in molti paesi questi hanno sostituito le resine epossidiche nella produzione di isolamenti per alta tensione. Specifici gradi di VMQ possono quindi rispondere a normative molto severe del settore in cui, oltre alle caratteristiche elettriche vengono considerate anche resistenza alla fiamma, tenuta termica, opacità e tossicità dei fumi.

Questo comunque non impedisce di poter formulare anche compound con proprietà opposte: aggiungendo neri conduttivi si può ridurre la resistività specifica fino a $10^{-0.01}$ $\Omega \cdot m$, ottenendo così prodotti dalle caratteristiche antistatiche o marcatamente conduttive. Nel novero delle tipologie di VMQ conduttivi si possono citare le serie R 570 (conduttivo perossidico standard) e R 573 (a migliorata conduttività), che vengono utilizzati ad esempio per produrre elettrodi per elettrostimolatori o contatti "morbidi" per tastiere.

- Proprietà di conduttività Termica

La conduttività termica del silicone è circa $0.2 \text{ W/m}^\circ\text{K}$, un valore più alto di quello delle comuni gomme organiche, ma comunque nel range dei materiali isolanti. Alcuni siliconi però possono essere formulati con particolari cariche minerali in modo tale da migliorare la loro conduttività termica fino a $1.3 \text{ W/m}^\circ\text{K}$, ma a scapito delle altre caratteristiche fisico-meccaniche: questi tipi di VMQ trovano impiego ad esempio nella produzione di rulli per spalmatura a caldo di vernici o resine.

- Resistenza alla fiamma

La gomma siliconica per sua natura non prende fuoco facilmente, ma una volta innescata continua a bruciare; è però possibile renderla auto-estinguente con piccole quantità di ritardanti di fiamma. In generale comunque tutti i siliconi hanno il pregio di rilasciare durante la combustione poco fumo e soprattutto poche sostanze tossiche o asfissianti.

In funzione delle diverse esigenze di auto-estinguenza, si possono formulare diversi compound, impiegando additivi quali ossidi e idrossidi metallici: è quindi possibile ottenere siliconi conformi alle Normative UL94 classe V0 o NF16101 senza aggiungere prodotti antifiamma alogenati, che potrebbero liberare gas tossici durante la combustione.

Sul mercato esistono inoltre prodotti speciali, impiegati soprattutto per rivestimento cavi, che oltre ad avere una buona resistenza alla fiamma, sono in grado di mantenere isolata in modo efficace (e quindi funzionante) la cablatura: questi materiali possono infatti 'ceramizzare' durante la combustione, proteggendo e isolando con una 'guaina' rigida di ceramica la parte conduttiva. Addirittura esistono sul mercato prodotti che in tali condizioni vetrificano in superficie proteggendo la gomma sottostante.

- Inerzia in ambienti fisiologici

I tessuti biologici risentono del contatto con i VMQ meno di quanto succeda con le gomme organiche: sono per questo considerati fisiologicamente inerti e perciò adatti ad applicazioni alimentari, contatto pelle e medicali.

Articoli di questo tipo vanno dalle cuffie da bagno, occhialini da piscina e facciali per maschere da sub, a parti per biberon, articoli per la preparazione e la conservazione degli alimenti o per il contatto con acque potabili (rispondenti alle principali regolamentazioni quali FDA, BFR, EN 681.1), fino a cateteri, protesi biomedicali, componenti di macchine per dialisi o altri articoli rispondenti alle norme USP cl. VI e ISO 10993-1.

Normalmente i gradi polimerici destinati al settore medico o farmaceutico vengono prodotti con speciali accorgimenti in modo da garantirne purezza e pulizia.

-Attacco Gomma-metallo e co-vulcanizzati con altri elastomeri

Se formulata adeguatamente, la gomma siliconica trova impiego anche nella produzione di particolari poli-componente, in accoppiamento con metalli, plastiche o altri elastomeri: esistono 'primer' adatti a migliorare l'attacco al metallo specifici per sistemi perossidici o platinici, trattamenti siliconici di coating delle superfici di attacco, ma anche particolari gradi polimerici autoadesivi quali ad esempio il sistema platinico Wacker Elastosil R 4070. Per l'attacco ad altre gomme (tipico impiego sono i costampati e i coestrusi in FKM –VMQ) è importante che i sistemi di vulcanizzazione non interferiscano l'uno con l'altro e perciò la soluzione più semplice è utilizzare sistemi perossidici in entrambe le mescole, in modo da evitare inibizioni reciproche. Tuttavia esistono esperienze su FKM-VMQ in cui si è preferito utilizzare Fluoroelastomeri Bisfenolici: in tal caso l'articolo non viene realizzato in coestrusione, ma la porzione in FKM viene preformata, trattata per l'attacco e infine coperta con Silicone.

Le frontiere dei Siliconi "Platinici"

In questi ultimi anni si è avuto un notevole incremento delle richieste di formulazioni con accelerazione platinica, sia per lo stampaggio che per l'estrusione: per dare un'idea delle dimensioni del fenomeno, basti pensare che dell'attuale produzione siliconica di TSF, circa il 40 % è costituita proprio da mescole platiniche.

Nonostante il prezzo leggermente più elevato delle mescole, i vantaggi economici si ripercuotono in ambito produttivo, dato che le accelerazioni platiniche sono decisamente più veloci di quelle tradizionali e ciò in molti casi si riflette anche in un migliore distacco (quindi anche ridotto *mould fouling*) rispetto ai corrispettivi formulati perossidici. Inoltre anche l'ambiente produttivo trova giovamento dato che questi compound non emettono fumi o odori sgradevoli durante le fasi di vulcanizzazione.

Altri vantaggi sono riscontrabili sulle caratteristiche fisico-meccaniche finali del prodotto, soprattutto sulla resistenza alla lacerazione (superiori del 30% rispetto alle formulazioni perossidiche) e sull'allungamento a rottura, oltre ad un'elevata trasparenza e alla totale assenza di ingiallimento (problema riscontrabile invece con i sistemi perossidici). Bisogna comunque segnalare che tendenzialmente i reticolati al platino registrano un peggioramento del compression set rispetto alle controparti perossidiche: in alcuni casi però questo peggioramento viene parzialmente compensato dalla riduzione degli agenti di distacco, sostanze la cui presenza nelle ricette ne inficia le prestazioni in compressione degli stampati.

Queste tipologia di mescole siliconiche offre quindi svariati benefici, ma necessita di alcuni accorgimenti per quanto riguarda la loro gestione e trasformazione. Innanzitutto, data anche la maggiore velocità di reticolazione, i tempi di stoccaggio sono ridotti rispetto ai VMQ perossidici e risentono negativamente degli innalzamenti di temperatura nel periodo estivo.

In secondo luogo i catalizzatori al platino sono sistemi molto sensibili agli "avvelenamenti" causati da ammine, perossidi e prodotti solforati, i quali possono comprometterne la vulcanizzazione: questo è il motivo per cui i VMQ platinici devono essere stoccati e manipolati lontano dalle gomme organiche e siliconiche tradizionali al fine di ridurre i rischi di inquinamento.

Fluorosiliconi: prodotto di nicchia in espansione

Nel campo dei prodotti siliconici, i FVMQ sono sicuramente al "top della gamma": hanno bassi compression set e possono coprire un range termico di impiego che va da -70°C a 230°C, in condizioni di utilizzo in cui i siliconi tradizionali subirebbero marcati decadimenti, ovvero a contatto con oli o carburanti e altri agenti chimici; per dare un'idea delle loro prestazioni, basti sapere che i rigonfiamenti osservabili in olio ASTM 3 (70 ore a 150°C) per un fluorosilicone sono circa + 3-4 %, contro valori attorno a +40% per i comuni VMQ.

Per questi motivi i FVMQ sono considerati una 'specialty' e in quanto tale hanno costi anche 10 volte superiori ai VMQ.

I fluorosiliconi sono però compatibili con i siliconi comuni: è quindi possibile confezionare mescole in taglio fra i due, ottenendo così caratteristiche intermedie senza incidere eccessivamente sui costi.

Grazie a queste peculiarità, i FVMQ trovano impiego per la produzione di particolari quali tenute e tubature per le condotte carburante, diaframmi e tenute per il ricircolo dei gas di scarico (sempre più diffusi nelle autovetture Euro 4 e superiori), cuffie per alte temperature, guarnizioni motore, guarnizioni protettive di morsetti elettrici, tenute di sistemi idraulici e oleo-pneumatici usati in campo aeronautico e molti altri articoli in campo aerospaziale, dove sono richieste resistenze e tenute in un amplissimo range di temperature. Un'applicazione particolare degna di nota è quella della produzione di tubi e manicotti coestrusi fluorosilicone-silicone: questi tipi di manufatto permettono di sfruttare appieno la resistenza chimica dei fluorosiliconi solo sulla parte esposta.

Questa vuole essere una rapida panoramica (strettamente legata all'esperienza di TSF) che prende in esame solo una parte del mondo dei siliconi, poiché è indirizzata all'ambito produttivo con i volumi più grandi, ovvero lo stampaggio e l'estrusione tradizionale: esistono però diverse altre tecnologie siliconiche con applicazioni che variano dal 'sealing', alla produzione di protesi e rivestimenti bio-medicali, al coating di vari tipi di materiali fino a impieghi in campo elettronico e ottico-optronico, altre facce della poliedrica versatilità di questo materiale.

Riferimenti Bibliografici:

- *Annual Book of ASTM Standard, sect. 9;*
- *Bibliografia tecnica Wacker;*
- *Bibliografia tecnica Shin-Etzu;*
- *Mike Proctor et Al. , "FSR in Extreme Applications, a new paradigm in Fluoroelastomers", High Performance & Speciality Elastomers 2005 , Geneva 20-21 apr. 2005;*