

## Tecniche analitiche strumentali

di Federico Saggio – R&S di TSF

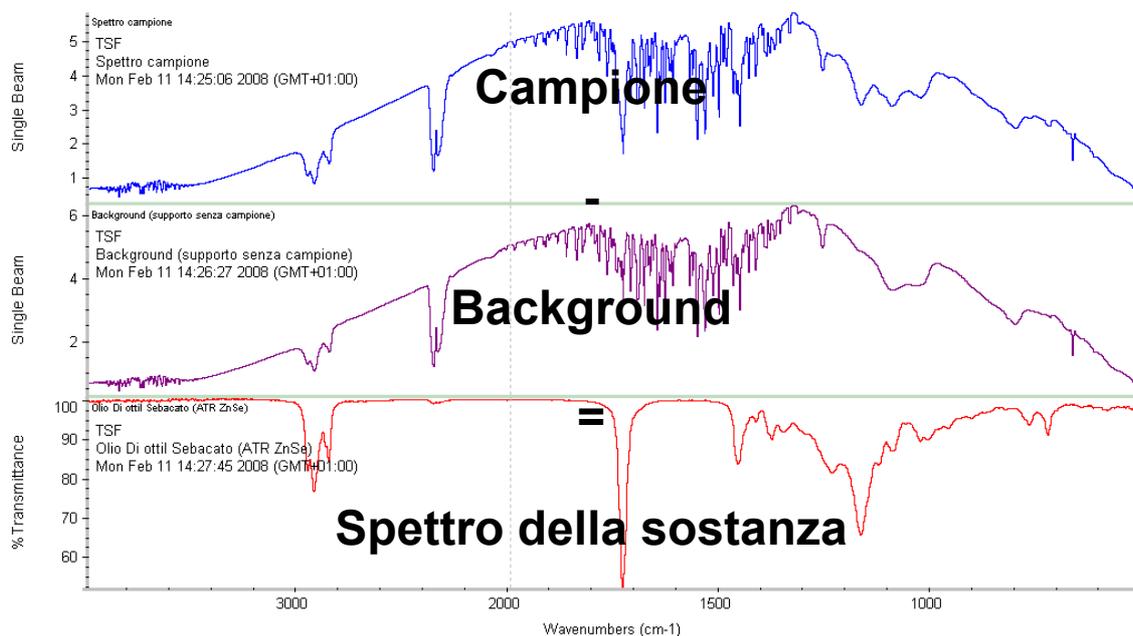
Uno dei problemi fondamentali che si riscontrano nel mondo dei polimeri è dato dalla difficoltà di interpretare correttamente le correlazioni esistenti tra le prestazioni del materiale in esame e le sue caratteristiche intrinseche come quelle chimiche, chimico-fisiche, fisico-meccaniche, dinamo-meccaniche e molto altro ancora. Lo studio e, quindi, la conoscenza di tali relazioni sono facilitati dall'utilizzo di appropriate strumentazioni, molte delle quali considerate complesse e ad alto costo. Lo sviluppo tecnologico degli ultimi anni in ambito strumentale, con relativo abbattimento dei costi, rende possibile l'accesso ad una classe di strumentazioni analitiche complesse anche da parte dei laboratori della media industria, consentendo in tal modo, la possibilità di studiare tutta una serie di fenomeni correlabili al comportamento dei materiali in fase di esercizio.

Ora, come abbiamo detto, le tecniche analitiche d'interesse nell'ambito degli elastomeri sono moltissime, ma quelle che si sono affermate maggiormente sono sicuramente la spettroscopia Infrarossa (FTIR) e le tecniche termo-analitiche quali TGA e DSC. Nel presente lavoro si andranno proprio a commentare alcune possibilità offerte da questo tritico.

### FTIR

Il principio alla base della spettroscopia FTIR è quello dell'eccitazione delle vibrazioni molecolari mediante irradiazione del campione con un fascio di luce infrarossa. L'energia vibrazionale dei legami (e quindi la frequenza IR assorbita) è correlata alla natura molecolare della sostanza irradiata: dipende quindi dagli atomi coinvolti nel legame chimico che assorbe, dalla sua natura (es. singolo o doppio), dai gruppi funzionali che lo circondano, dalla conformazione (es. aromatici orto, meta o para). In termini pratici la tecnica si basa sull'irradiare il campione con fascio "policromatico" di radiazione IR e misurare sul raggio "uscente" quali

Figura 1



frequenze sono state assorbite: quello che si ottiene per differenza dall'assorbimento di un "bianco" è il vero spettro del campione (figura 1).

Le apparecchiature di oggi, rispetto al passato, permettono analisi rapide su campioni di qualsiasi forma fisica o matrice: esistono strumenti per analisi superficiali di matrici solide (Riflessione Totale Attenuata o ATR), polveri (a riflettanza diffusa o DRIFTS), gas e volatili liberati da TGA o Gascromatografi, o Microscopia per analisi di inclusioni o microstrutture. Il campo di applicazione è quindi vastissimo e di conseguenza le opportunità: andiamo quindi a vedere nel dettaglio le possibilità offerte.

Una delle metodiche che hanno rivoluzionato l'uso di questo tipo di spettroscopia è l'ATR, i cui punti forti risiedono nella rapidità e semplicità: si può condurre la prova direttamente sul campione tal quale, senza particolari trattamenti.

Gli ATR hanno, inoltre, il pregio di non saturare (problema comune nei sistemi in trasmissione), fornendo spettri meglio interpretabili. A volte gli spettri di matrici complesse risultano troppo ostici da affrontare e si rivela perciò utile rispolverare i vecchi approcci al problema, come l'estrazione per analizzare separatamente gli additivi e la pirolisi per individuare i polimeri (nota importante: alcuni polimeri sottoposti a tale trattamento presentano spettri leggermente diversi rispetto agli originali; può essere utile costruire un database di pirolizzati per semplificare il riconoscimento).

In alternativa a estrazione e pirolisi, si può accoppiare l'FTIR a strumenti separativi quali TGA e GC mediante apposite interfacce, ovvero celle riscaldate in grado di analizzare i volatili sviluppati nel corso di queste analisi.

Ulteriore espansione della polivalenza della spettroscopia IR è stata apportata dalla microscopia: i microscopi FTIR permettono di riconoscere grani di inclusioni, fibre o altre particelle della grandezza di poche centinaia fino a qualche decina di  $\mu\text{m}$ , grazie all'utilizzo di speciali detector (MCT) raffreddati ad azoto liquido.

## **TGA**

L'Analisi termo-gravimetrica non è altro che una registrazione della variazione di peso subito da un campione sottoposto ad una scansione termica in ambiente controllato: più concretamente, lo strumento è costituito

- da una microbilancia;
- da una fornace chiusa;
- da un sistema di controllo della scansione di temperatura (programmi pre-impostati) e dell'ambiente.

Il sistema di controllo termico è in grado di portare la temperatura da quella ambiente a fino oltre  $1000^{\circ}\text{C}$  con formazione di flussi di gas controllati. Il riscaldamento graduale consente la degradazione del campione distinguendone i fenomeni in funzione della temperatura a cui avvengono; analoga funzione è esercitata dalla scelta dei gas utilizzati che possono essere inerti (Argon o Azoto) e ossidanti-comburenti (Aria e Ossigeno). Il risultato finale è un "termogramma" che esprime la variazione di peso del campione in funzione della temperatura (o del tempo), nonché la velocità con cui essa avviene (espressa dalla derivata dell'analisi).

Nel campo dei materiali elastomerici il metodo analitico di base è costituito da un primo stadio condotto in atmosfera inerte, nel quale si fanno avvenire le volatilizzazioni e le degradazioni pirolitiche, seguita da una fase ossidativa nella quale si effettuano le combustioni dei residui organici e del nero di carbonio.

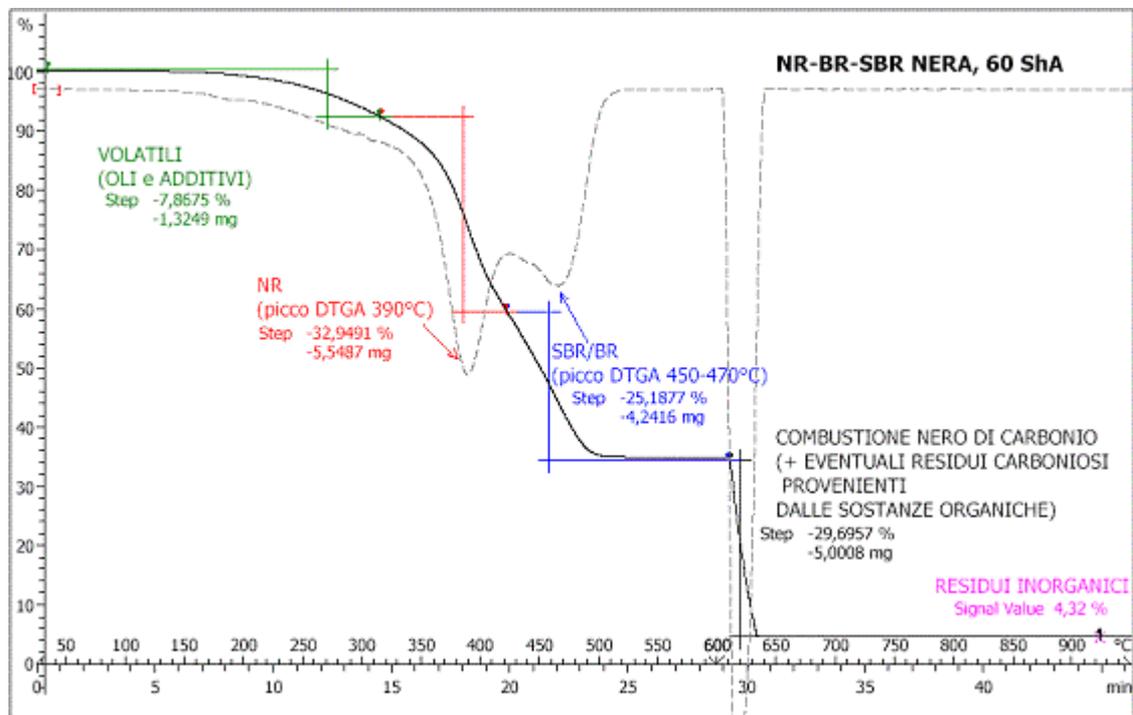


Figura 2: tipica analisi TGA

Per capire come interpretare una TGA è utile prendere come modello il grafico in figura 2.

La prima perdita di peso è imputabile alla volatilizzazione degli additivi (plastificanti, coadiuvanti di processo e altri additivi organici) in un intervallo termico compreso tra la temperatura ambiente e 250/350°C (a seconda della composizione): il valore della frazione può cambiare in modo considerevole tra campioni “crudo” e “vulcanizzato”. E’ ovvio quindi che se si sta investigando un materiale incognito sarà più utile un’analisi sul “crudo”, mentre se si vuole effettuare un controllo compositivo di un articolo sarà più appropriato un esame sul vulcanizzato (eventualmente con un ciclo di post-curing) e sottoposto alle “finiture” previste.

Successivamente si può osservare la pirolisi del polimero il quale, a causa del calore, depolimerizza volatilizzando in modo differente a seconda della natura: NR/IR, CO/ECO e ACM decompongono entro i 400°C, BR, NBR e SBR si allontanano a 450/480 °C mentre EPDM, AEM e FKM a 500°C.

I polimeri clorurati come PVC e CR sono invece caratterizzati dalla liberazione repentina di acido cloridrico a 310-350°C (figura 3): la *deidroclorurazione* avviene in concomitanza con la liberazione dei plastificanti e perciò, per discriminare meglio il fenomeno, è opportuno lavorare a basse velocità di riscaldamento. Inoltre, essi lasciano discrete quantità di residui carboniosi che bruciano assieme al carbon black.

Nella determinazione quantitativa di CR e PVC si deve quindi considerare questa decomposizione distribuita su vari step: prove su campioni noti e polimeri puri permettono di creare dei metodi appropriati a tale scopo.

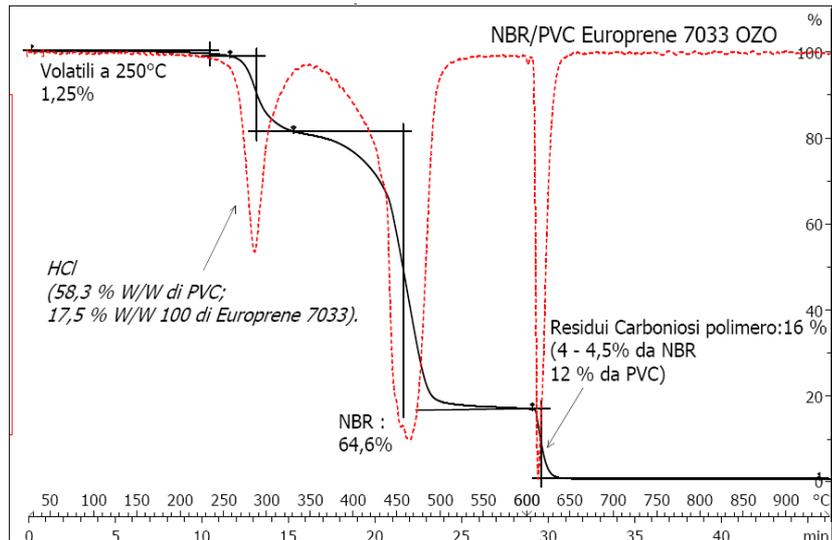


Figura 3: TGA di polimero NBR/PVC (33%)

A 600°C circa, una volta esaurito il polimero, nella matrice rimangono Carbon Black (e eventuali residui carboniosi) e cariche minerali. Per distinguere le quantità degli uni dagli altri si ricorre alla combustione dei primi. Bisogna però prestare attenzione ai Carbonati di Calcio o Magnesio: tali cariche sopra i 650°C perdono 44-50% del loro peso in anidride carbonica (reazione di "calcinazione") che, con i metodi standard, porterebbe a sovrastimare il nero di carbonio. Per evitare ciò, si effettua la decomposizione del carbonato in ambiente inerte (per es. azoto), prolungando la prima fase fino a 800 °C (la calcinazione dei carbonati avviene anche in assenza di ossigeno), dopo di che si raffredda a 400° e si procede con la fase ossidante. Attenzione però alla concomitanza di Carbonato e polimero clorurato che, a causa della reazione

$$2\text{HCl}(\text{g}) + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

complica ulteriormente i calcoli!

Al termine dell'analisi, del campione rimangono solo... "le ceneri": esse contengono le cariche minerali o quanto ne resta. Da esse si possono però ricavare ulteriori informazioni mediante analisi elementari e FTIR. La TGA non permette però solo stime quantitative: grazie ad apposite interfacce i volatili prodotti possono essere analizzati o mediante FTIR (figura 4), utile per analisi dei fumi sviluppati dai macro ingredienti (plastificanti e polimeri), o mediante Spettroscopia di Massa (MS), più adatta ad analisi di molecole a basso peso molecolare (tipicamente 300AMU) in piccole quantità.

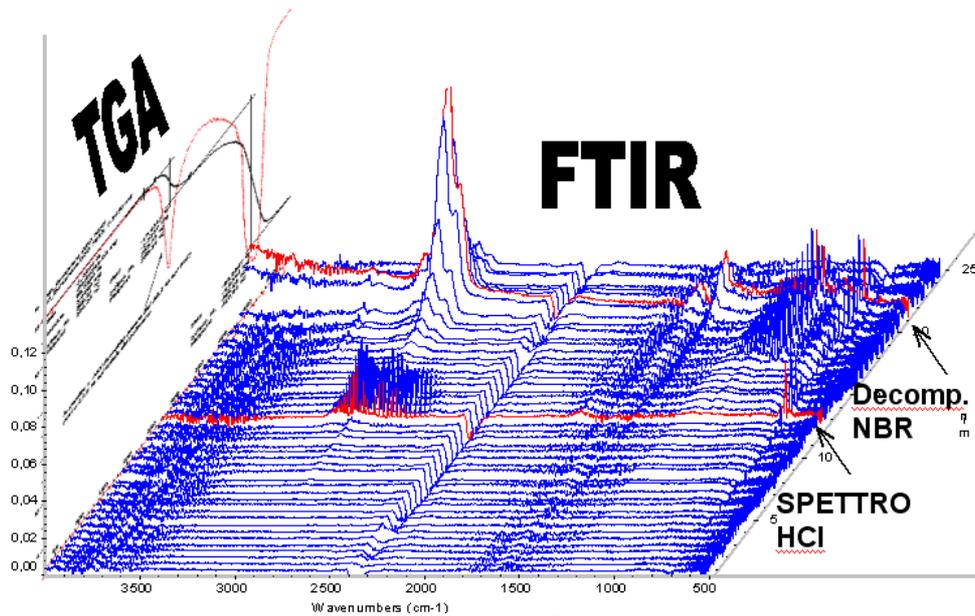


Figura 4: ricostruzione 3D TGA-IR NBR/PVC.

### DSC

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica analitica che permette di registrare i fenomeni termodinamici caratteristici del campione analizzato, quali transizioni vetrose, cristallizzazioni, fusioni o reazioni chimiche.

Il concetto alla base della tecnica è semplice: confrontare i cambiamenti termici tra il crogiolo contenente il campione da analizzare ed un crogiolo di riferimento vuoto, entrambi sottoposti ai medesimi cicli di riscaldamento o raffreddamento. Esistono però due strade (in un certo senso antitetiche) per effettuare la misura.

La prima via si basa sul fornire (o sottrarre) lo stesso calore a due crogioli e confrontare la differenza di temperatura che si instaura tra essi a causa dei cambiamenti che avvengono nel campione: questi strumenti sono chiamati anche “Heat Flow” (figura 5).

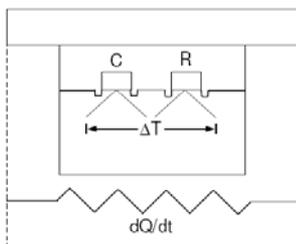


Figura 5: Heat Flow DSC

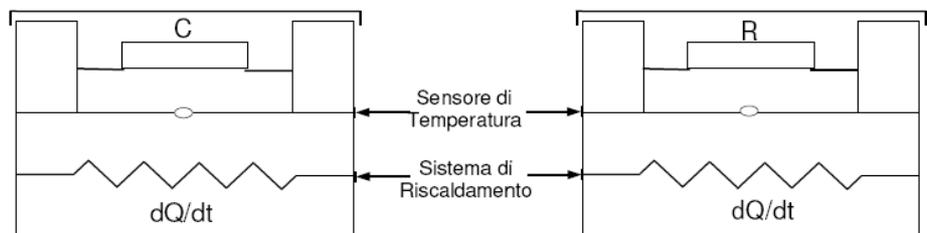


Figura 6: Power compensation DSC

L'altra tecnica invece misura la differenza di quantità di calore fornita (o sottratta) ai due crogioli in modo da mantenere nulla la loro differenza di temperatura durante l'analisi: macchine di questo tipo vengono definite “power compensation” (figura 6).

A prescindere dalla tecnologia impiegata, che può consentire differenti applicazioni speciali, entrambe le famiglie sono comunque in grado di eseguire le tecniche investigative di base che andremo ora a discutere. Innanzitutto il più semplice utilizzo della DSC è la misurazione dei fenomeni di “cambio di stato” in particolare le fusioni e le cristallizzazioni. Essi avvengono rispettivamente con assorbimento (endotermici) e con liberazione di calore (esotermici) e si presentano sul tracciato come “picchi” rivolti verso il basso o verso l'alto, coerentemente con la convenzione utilizzata (le convenzioni di graficazione si definiscono appunto come “exo up” o “endo up”, a seconda del fenomeno che si sviluppa verso l'alto sul termogramma). Da

posizione e area sottesa al picco si possono definire sia la temperatura dell'evento sia l'entalpia coinvolta: tale grandezza, se opportunamente stimata su un riferimento a composizione nota, permette di effettuare misure sull'entità dell'osservabile nel campione. Questa misurazione può essere molto utile per il controllo qualità di materie prime organiche in grado di fondere (ad esempio acceleranti, cere e altri additivi in grado di fondere), ma anche domini cristallini termoplastici in alcuni elastomeri. Tipico esempio in questo caso sono le fusioni dei domini cristallini di Vinilidene Fluoruro negli FKM: le porzioni "termoplastiche" di VDF sono comuni in molti FKM grezzi e possono inficiare il compression set ad alte temperature; essi diminuiscono dopo la vulcanizzazione fino quasi a scomparire dopo post-curing prolungato.

Ma l'utilizzo principe nell'ambito degli elastomeri è la misura della transizione vetrosa: questo "passaggio di stato del 2° ordine" indica per convenzione la temperatura alla quale le catene polimeriche passano da uno stato vetroso e rigido ad uno visco-elastico, iniziando a comportarsi da elastomero; per questa ragione viene assunta convenzionalmente come limite inferiore dell'intervallo termico applicativo della gomma. La misura delle  $T_g$  è anche un buon metodo per la determinazione dei polimeri presenti in una miscela poiché il suo valore è dipendente dalla composizione monomerica. Così ad esempio negli NBR e HNBR essa dipende dal tenore di ACN (fig.8) oppure negli FKM standard dal tenore di fluoro (fig.7). Essa inoltre viene influenzata limitatamente da vari plastificanti e spesso in miscela risulta poco alterata (fig.8). Anche blend di polimeri "termo dinamicamente" immiscibili (come NR e SBR) risultano individuabili grazie alla coesistenza di entrambe le  $T_g$  (fig.9).

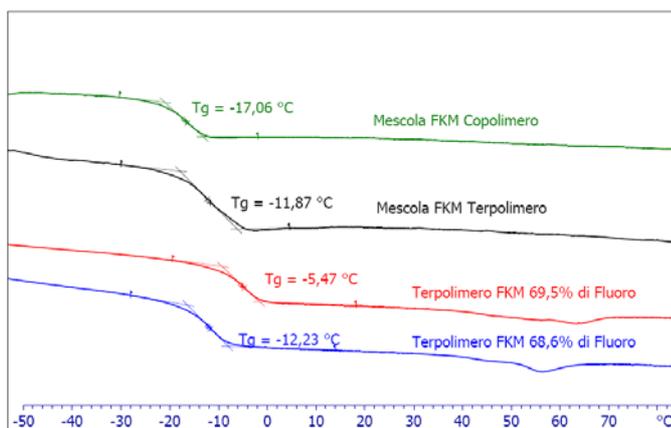


Figura 7 Glass Transition di FKM

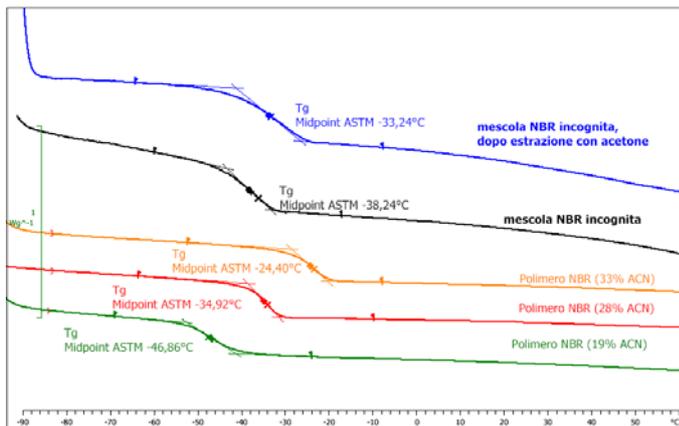


Figura 8 Glass Transition di NBR

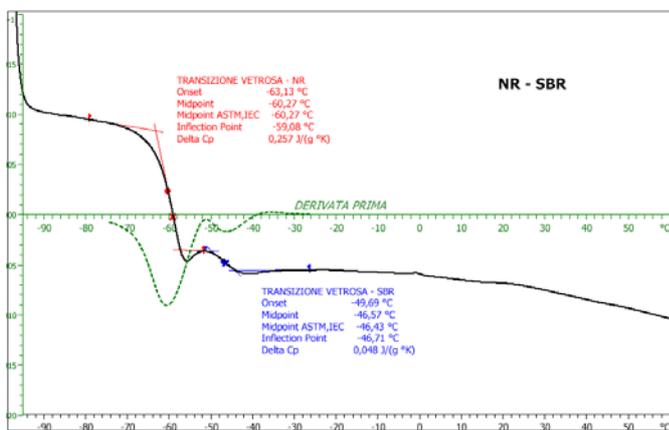


Figura 9 Glass Transition di Blend NR/SBR

Infine la DSC permette anche valutazioni sul residuo di vulcanizzazione degli stampati, applicazione utile per la messa a punto dei cicli produttivi.

### GUARDANDO OLTRE...

Oltre a quanto esposto, esistono molte altre tecnologie in rapida diffusione nell'ambito della gomma. Non possiamo non citare ad esempio la TMA e la DMA che, mediante misure meccaniche in gradiente di temperatura, permettono di interpretare e prevedere i comportamenti dei materiali durante la trasformazione e l'uso, oppure le strumentazioni SEM-XRF (microscopio elettronico a scansione con fluorescenza ai raggi X) in grado di effettuare scansioni microscopiche con analisi elementare del campione, o ancora le tecniche Raman ('parenti' dell'FTIR) e molte altre. D'altra parte un materiale complesso quale la gomma con infinite combinazioni possibili di ingredienti, presenta innumerevoli problematiche e altrettante strade per risolverle: il limite è solo nell'inventiva dell'analista che si cimenta nell'impresa.