

Palazzo delle Stelline
Milano 22-23 Aprile 2008

Progettazione di mescole a base di elastomeri fluorurati e siliconici

Raffaele Ferro
Silvana Serra

Silicio

dal Latino : silex (pietra focaia)

Non metallo duro dal colore grigio

Abbondanza dell'elemento (g/ton) 272000

Numero Atomico 14

Peso Atomico 28.0855

Gruppo

Non Metalli Gruppo IVB

Scopritore

Jons Berzelius

1823

Svezia

Fonti E' l'elemento più diffuso dopo l'ossigeno, nella crosta terrestre. E' presente nelle argille, graniti, sabbie e quarzo (SiO_2)

Usi Utilizzato nell'industria vetraria. Con il carbonio forma un carburo (SiC) che è tra le sostanze più dure conosciute. E' alla base dell'industria dei semiconduttori



Fluoro

dal Latino: fluo (scorrere)

gas giallo-verdastro

Abbondanza dell'elemento (g/ton): 544

Numero Atomico 9

Numero Atomico 18.998403

Gruppo

Non Metalli, Alogeni

Scopritore

Henry Moissan, 1886, Francia

Fonti

Si trova nei minerali Fluorite (CaF_2) e Criolite (Na_3AlF_6)

Usi

Reagisce facilmente con tutti gli elementi. E' l'atomo più elettronegativo. E' l'elemento base della produzione dei clorofluorocarburi. Usato nelle paste dentifricie come fluoruro di sodio (NaF) e di stagno (SnF_2)



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



Caratteristiche principali

Fluoroelastomeri:

- Resistenza chimica **eccellente**
- **Eccezionale** resistenza termica
- **Minima** Permeabilità
- **Ottima** resistenza ambientale, a O_2 e O_3

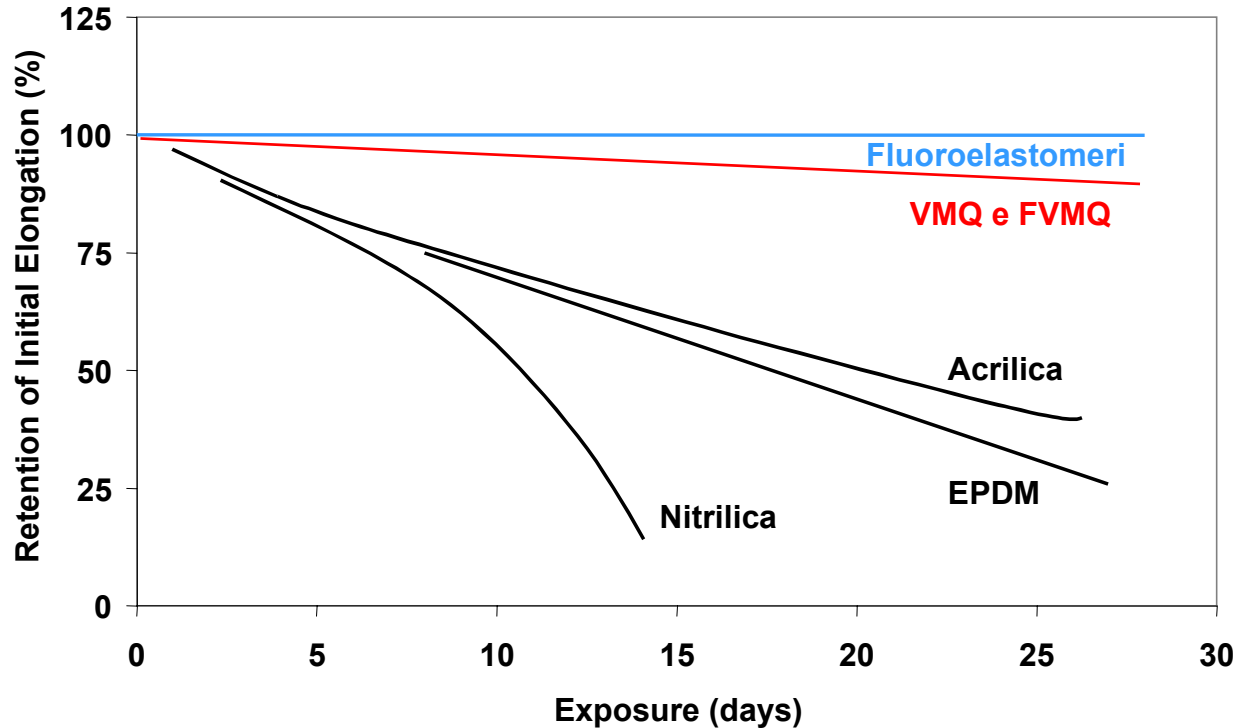
Siliconi:

- **Eccezionale** resistenza alle alte temperature
- Adatto per usi **alimentari/medicali**
- **Elastico** a basse temperature
- **Ottima** resistenza ambientale, a O_2 e O_3



Resistenza termica:

Allungamento a rottura di vulcanizzati a 150°C



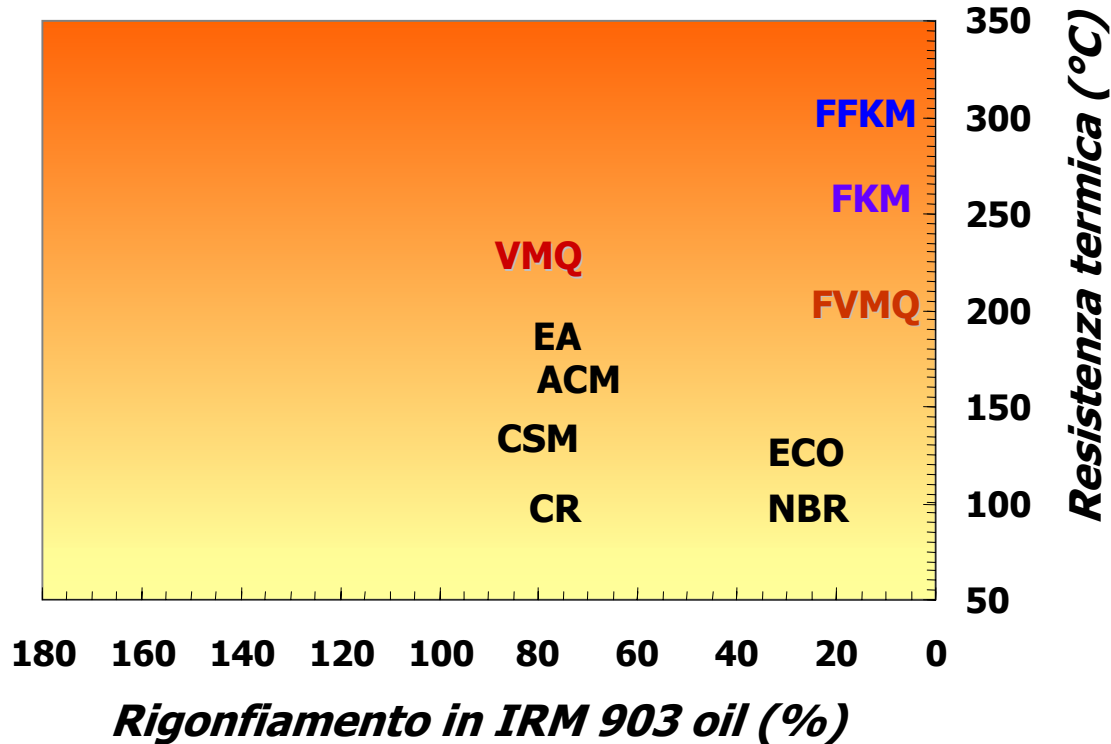
Comportamenti alle basse temperature

Elastomero	Transizione Vetrosa (°C)
PVMQ	-115°
Butadiene Rubber	-106°
VMQ	-110° ~ -86° (-55°)
Natural Rubber	-58°
EPDM	-60° ~ -50°
FKM for Low T	-40° ~ -25°
NBR /HNBR	-40° ~ -12°
FKM Copolymer	-18°
FKM Terpolymer	-15° ~ -6°



Comportamento Termico e Resistenza agli Oli

ASTM D2000/SAE J200 Spec. System



Applicazioni dei fluoroelastomeri

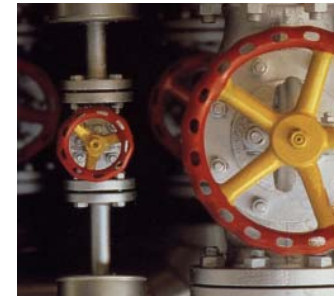
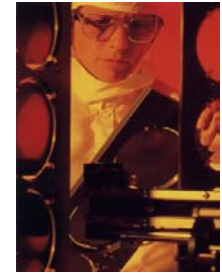
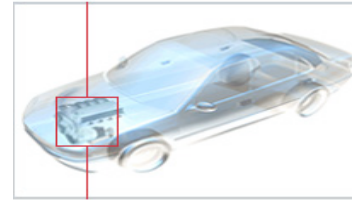
Industria automobilistica

Industria aerospaziale

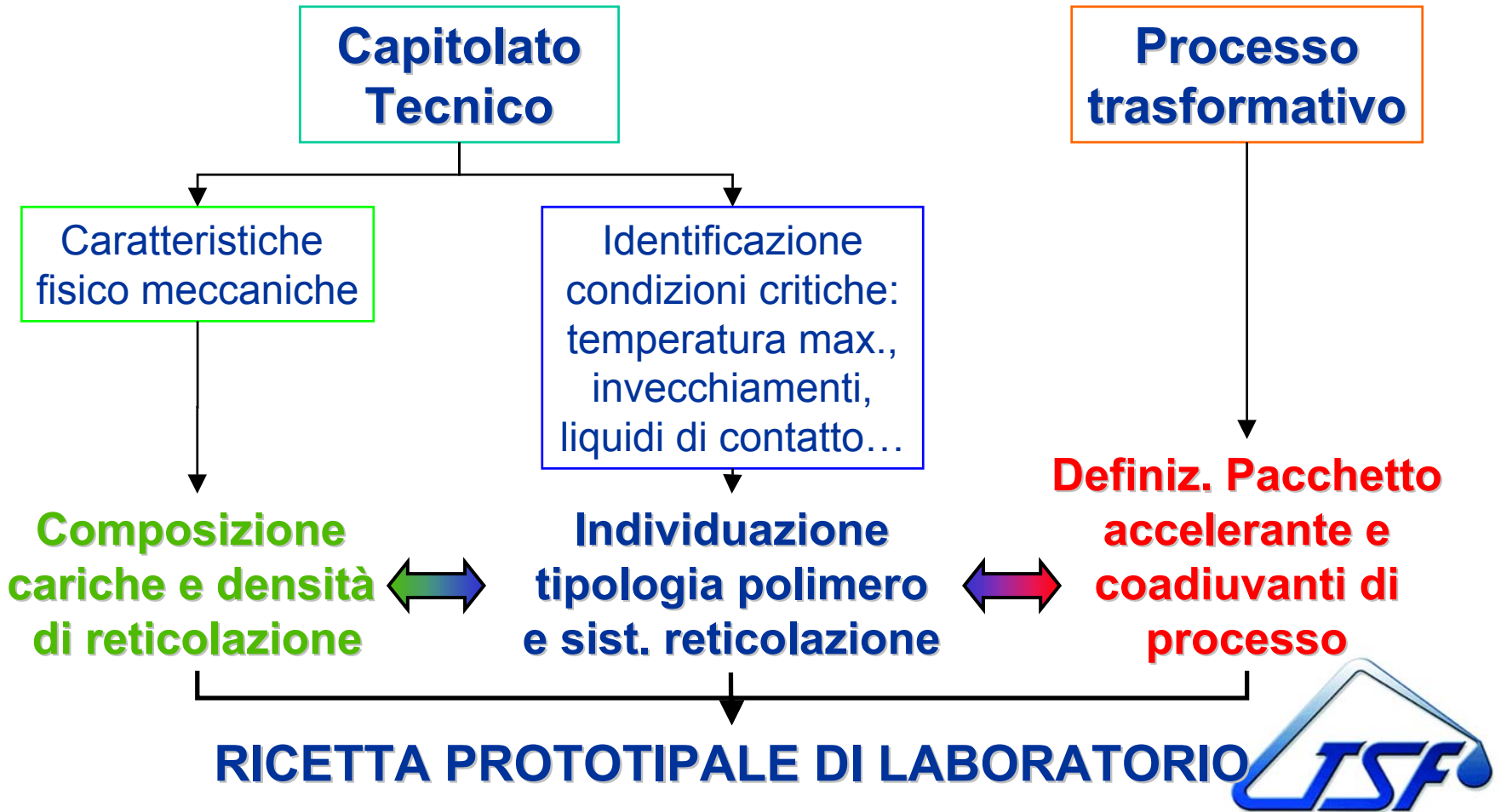
Industria chimica e di
processo

Industria estrattiva

Industria dei semiconduttori



Progettazione Mescole FKM



Classificazione dei fluoroelastomeri

I fluoroelastomeri possono essere classificati per:

- Composizione monomerica
- Chimismo di vulcanizzazione
- Ricetta formulativa



Composizione monomerica

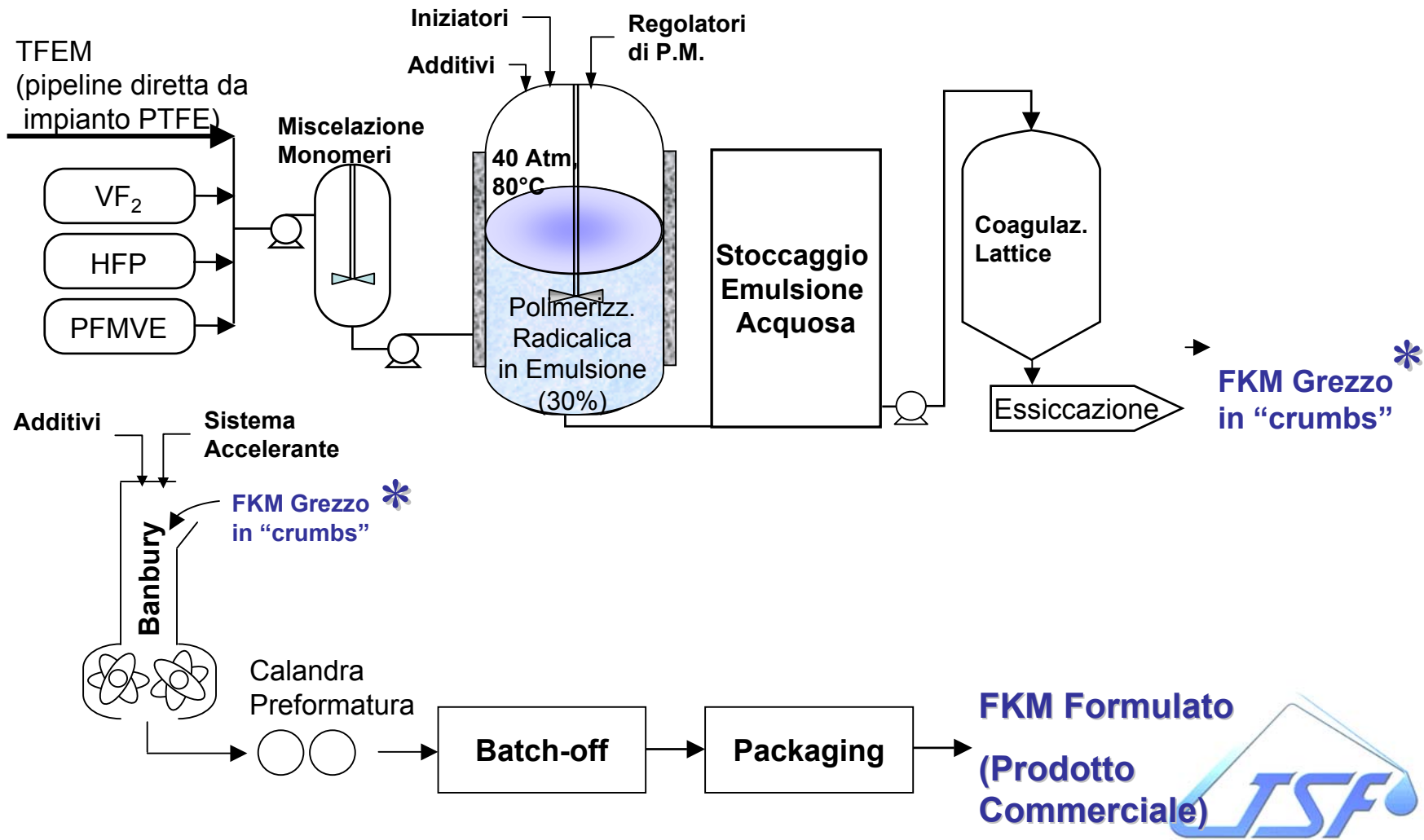
I fluoroelastomeri (FKM) si classificano in base alla composizione monomerica:

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

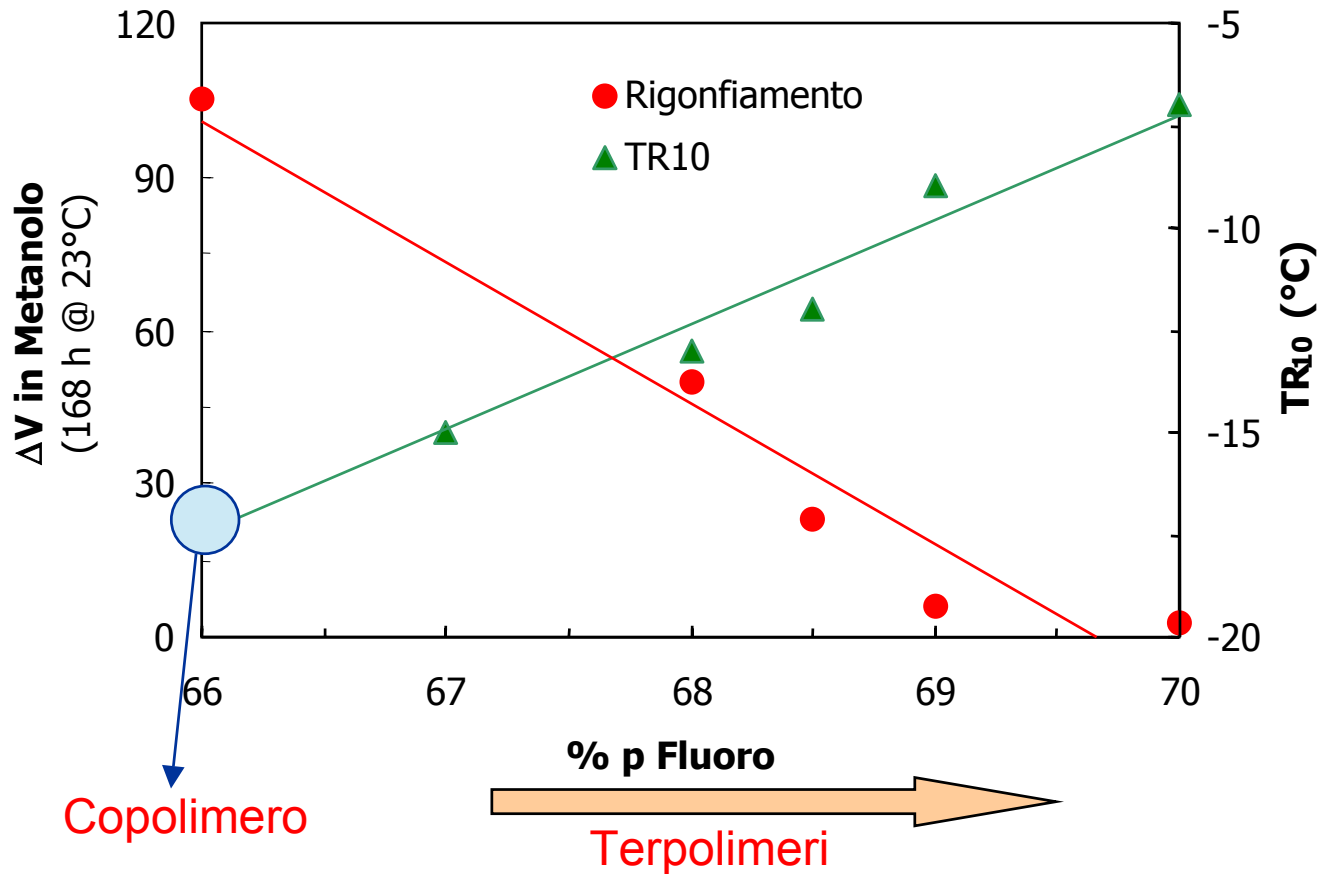
I perfluoroelastomeri (FFKM) sono generalmente copolimeri TFE/PAVE (MVE)



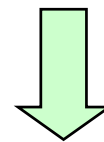
Produzione dei polimeri FKM



Composizione monomerica



Aumentando F %



**Migliora il
rigonfiamento**

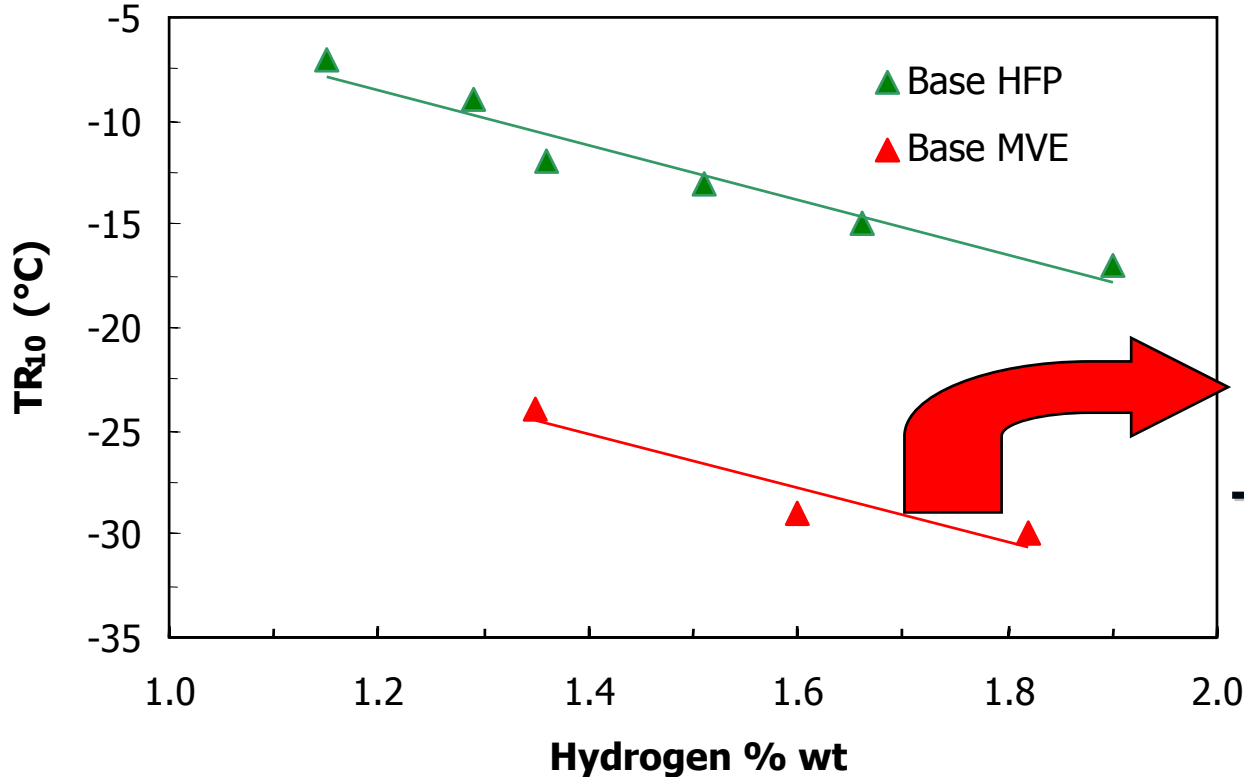
ma

Peggiora il TR₁₀



Composizione monomerica

Per migliorare il TR_{10} , si usa il **MVE** al posto dell'**HFP**



**Prodotti per
basse T**

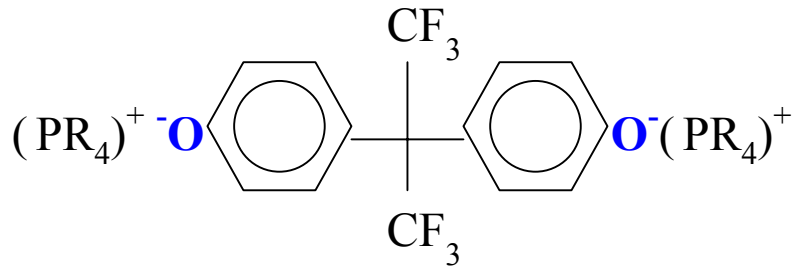
$TR_{10} = -24 / -30$ °C



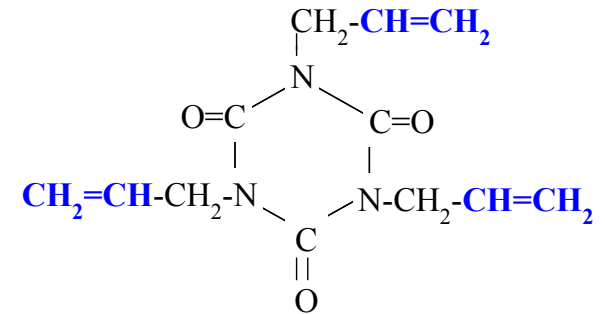
Sistemi di Reticolazione

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

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

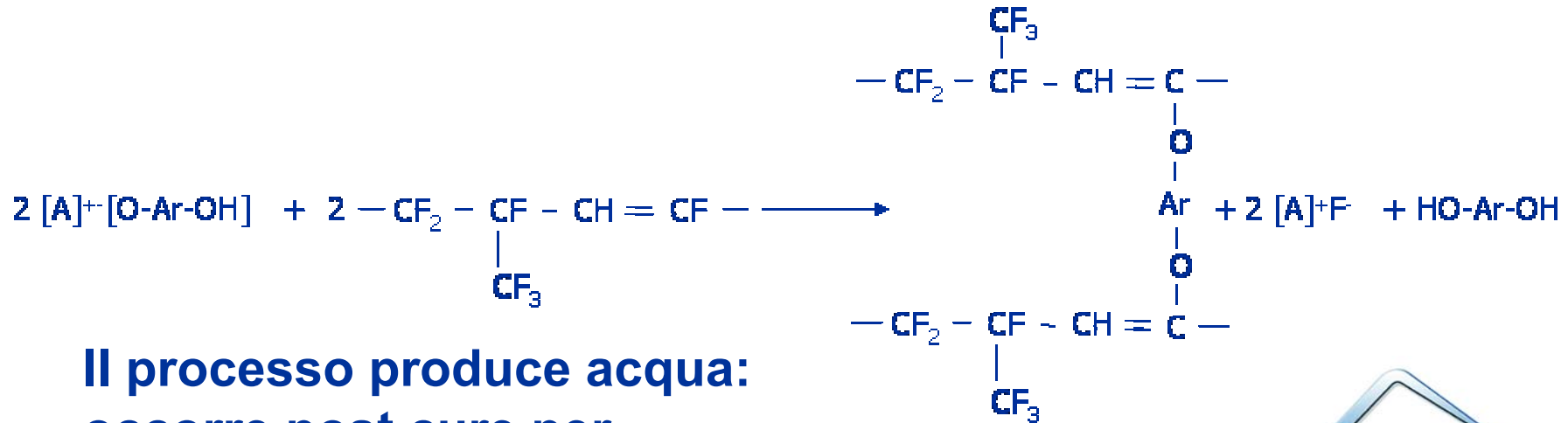


2. **Radicalico** (perossido - TAIC)



Vulcanizzazione bisfenolica – meccanismo

- **Attacco nucleofilo**

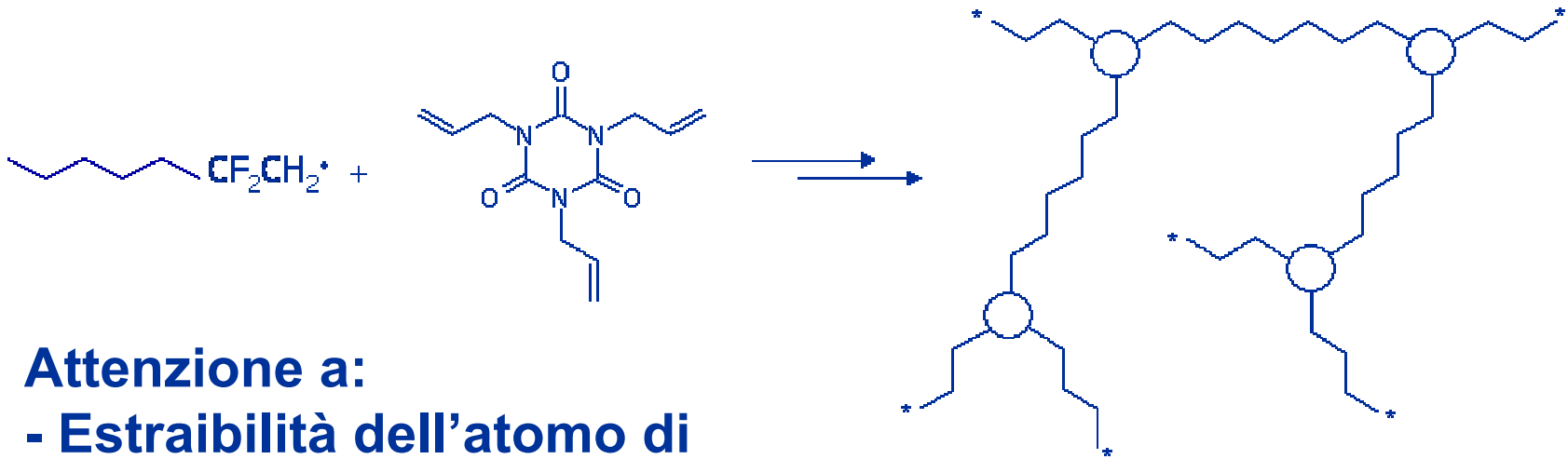


**Il processo produce acqua:
occorre post cure per
stabilizzare il prodotto**



Vulcanizzazione perossidica – meccanismo

- **Formazione di 'Network' tridimensionale**



Attenzione a:

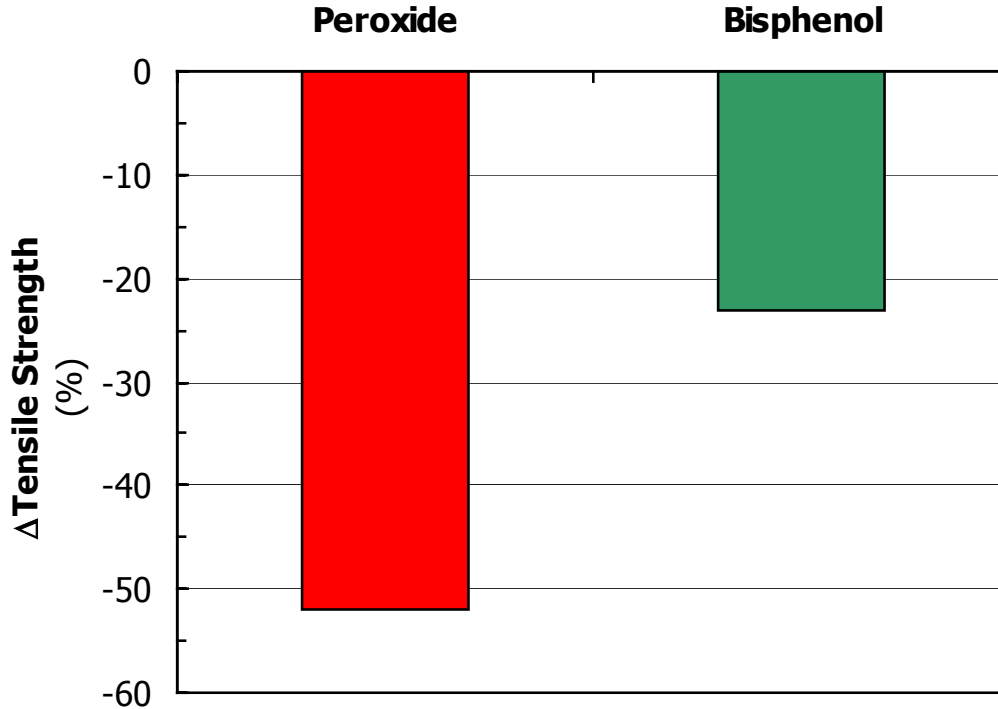
- **Estraibilità dell'atomo di alogeno**
- **Efficienza del perossido (pH)**

Network structure in crosslinked rubber

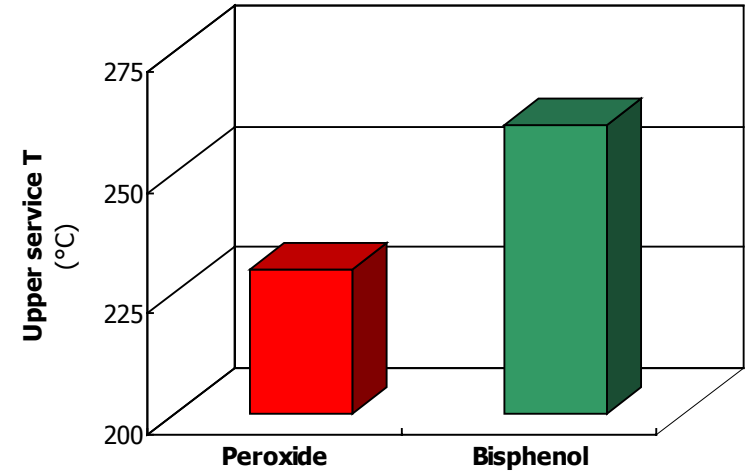


Meccanismo di cross-linking

Thermal resistance (70 h @ 275°C)



Thermal rating



La resistenza
termica è
maggiore per i
bisfenolici!



Meccanismo di cross-linking

Chemical resistance (168 h @ 150°C)

Dexron III

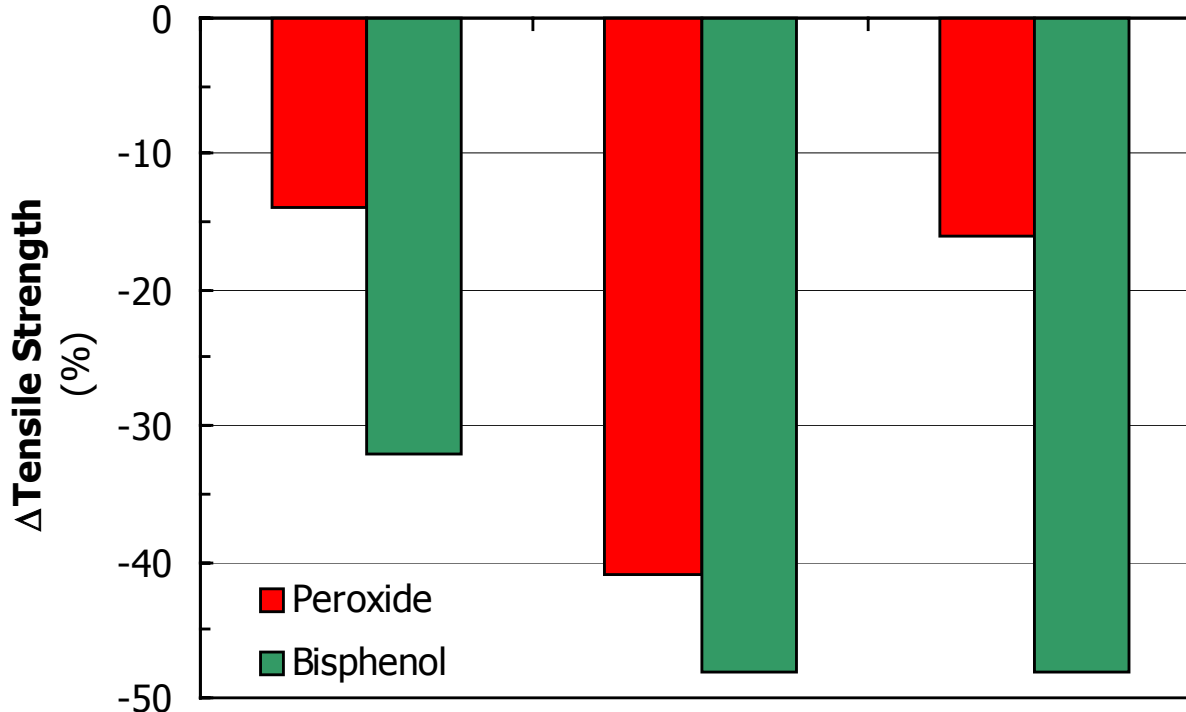
ASTM 105G

GL-5

La resistenza chimica è

maggiore per i

perossidici !



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	
Plasticanti	1.9	(cere, esteri, ammididi di acidi grassi)
<i>TOTALE</i>	<i>140.83</i>	



AX 70-5

ASTM D 2000 M7 HK 710 A1-10 B18 EF31 E078 F14

Stampato in pressa a 180°C (Post vulcanizzato 24 ore a 230°C)

Proprietà meccaniche

LimMin LimMax

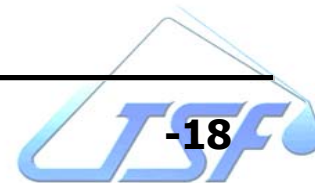
• Durezza Shore A 3"	75 punti	ASTM D 2240	70	75
• Densità	1,828 g/cm ³	ASTM D 297	1,82	1,86
• Mod 100%	6,0 MPa	ASTM D 412-C	4	
• Carico di rottura	14,1 MPa	ASTM D 412-C	10	
• Allungamento a rottura	197 %	ASTM D 412-C	175	
• Lacerazione ASTM die B	29,0 N/mm	ASTM D 624-B	25	

Compression Set def.25% per 22 ore a 200 °C

• Deformazione residua	15,2 %	ASTM D 395-B		20
------------------------	--------	--------------	--	----

Resistenza alla bassa temperatura

• Brittle Point	-18 °C	ASTM D 2137 A		
-----------------	--------	---------------	--	--



Invecchiamento in aria per 70 ore a 250°C **Lim Min** **Lim Max**

• Shore A 3"	+1,0 punti	ASTM D 573		10
• Carico a Rottura	+10,3 %	ASTM D 573	-25	
• Allungamento a Rottura	-6,0 %	ASTM D 573	-25	

Invecchiamento in FUEL C per 70 ore a 23°C

• Shore A 3"	-2,5 punti	ASTM D 471	-5	5
• Carico a Rottura	-12,9 %	ASTM D 471	-25	
• Allungamento a Rottura	-10,1 %	ASTM D 471	-20	
• Volume	+2,6 %	ASTM D 471	0	10

Invecchiamento in FLUIDO 101 per 70 ore a 200°C

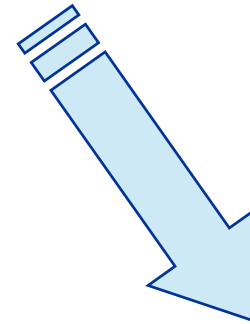
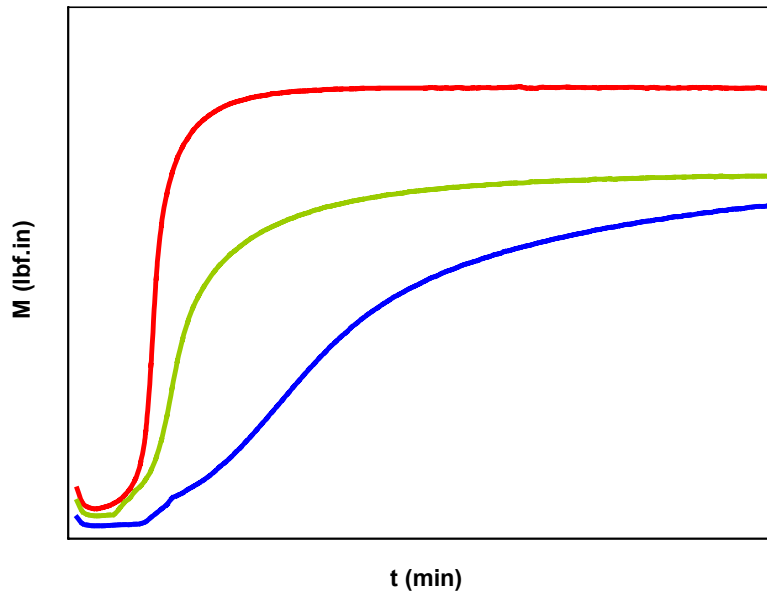
• Shore A 3"	-7,5 punti	ASTM D 471	-15	5
• Carico a Rottura	-12,9 %	ASTM D 471	-40	
• Allungamento a Rottura	+5,5 %	ASTM D 471	-20	
• Volume	+10,5 %	ASTM D 471	0	15



Criteri formulativi e Reometria

In considerazione dell'applicazione finale:

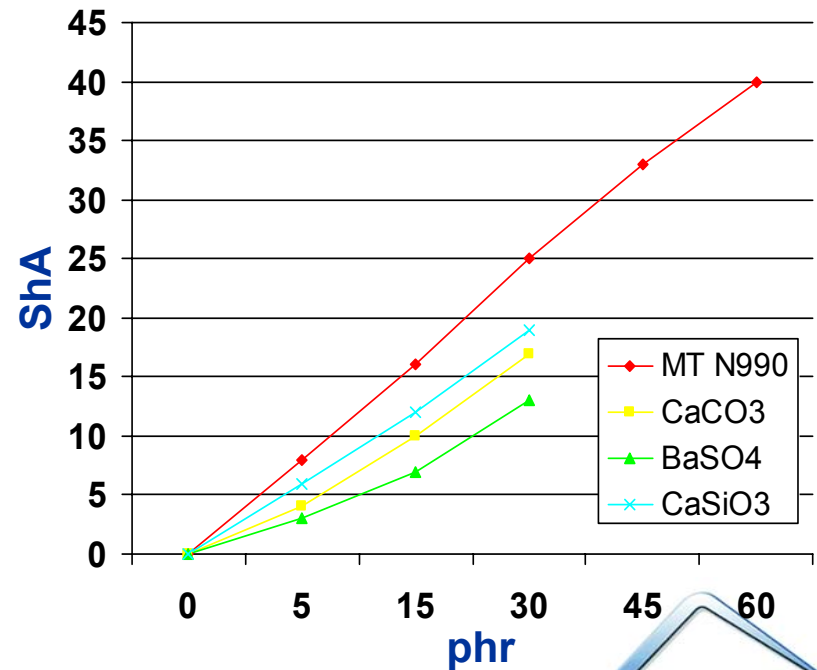
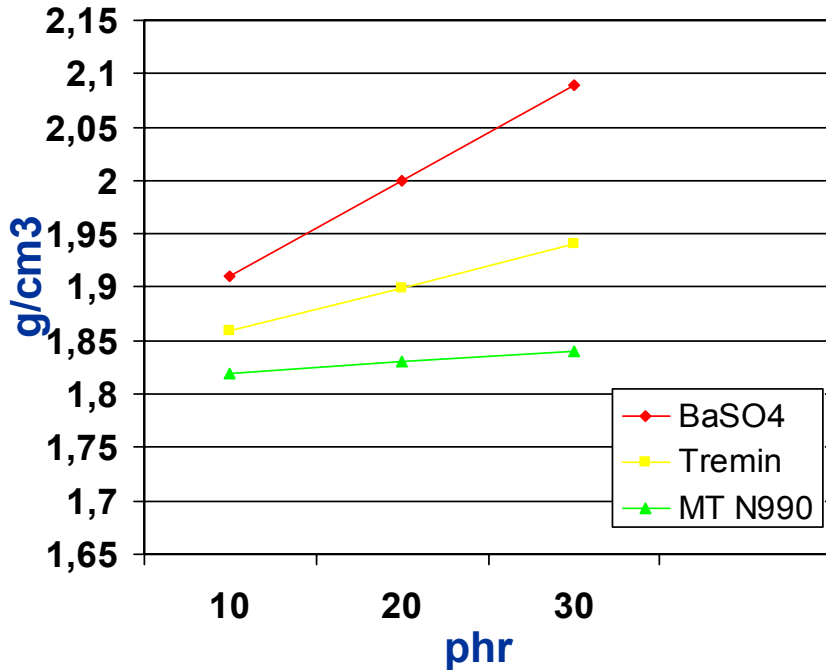
- **diversi livelli di vulcanizzazione** (bassa/media/alta densità di reticolazione)
- **differenti velocità di vulcanizzazione** (veloce/lenta)



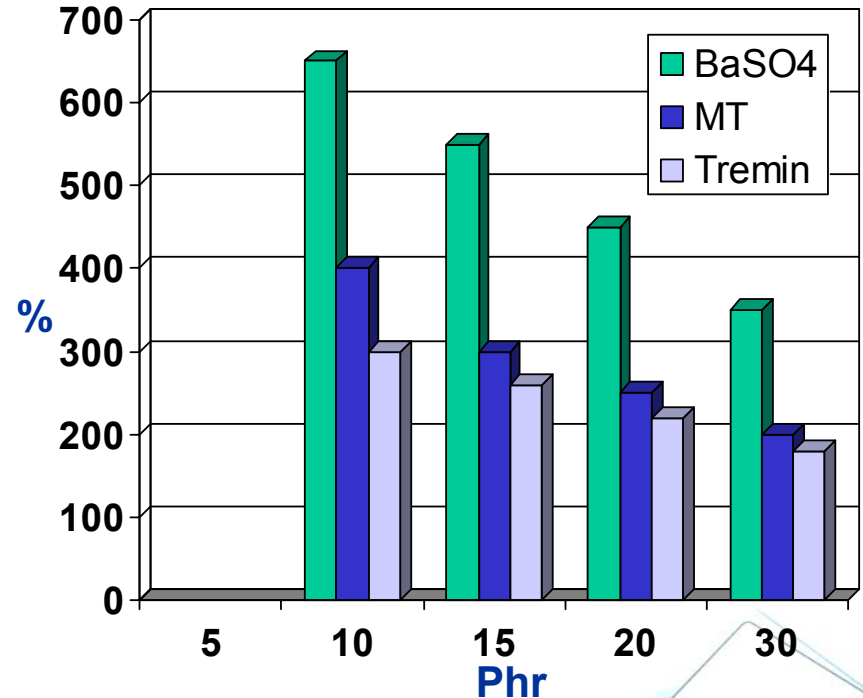
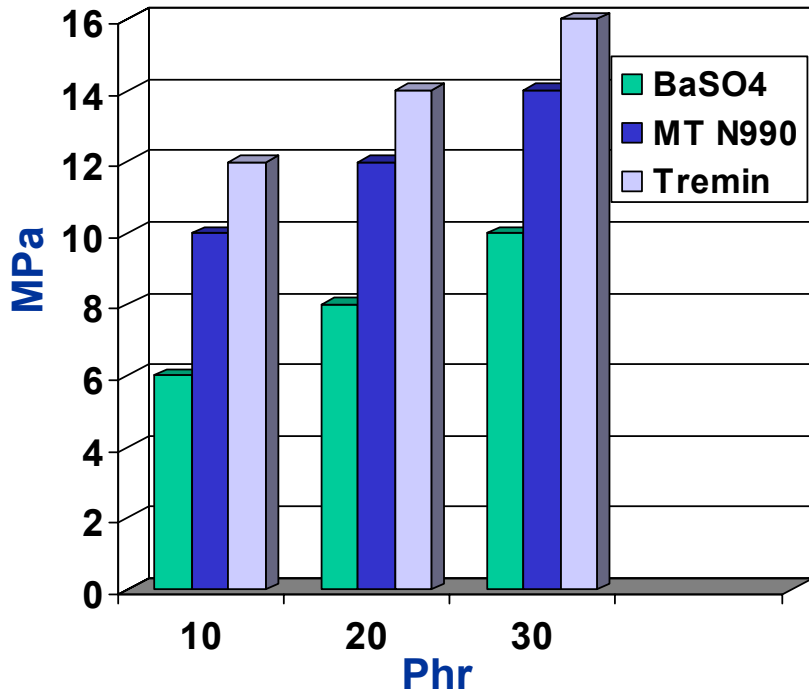
Diverse ricette formulative



Durezza e densità in funzione delle cariche

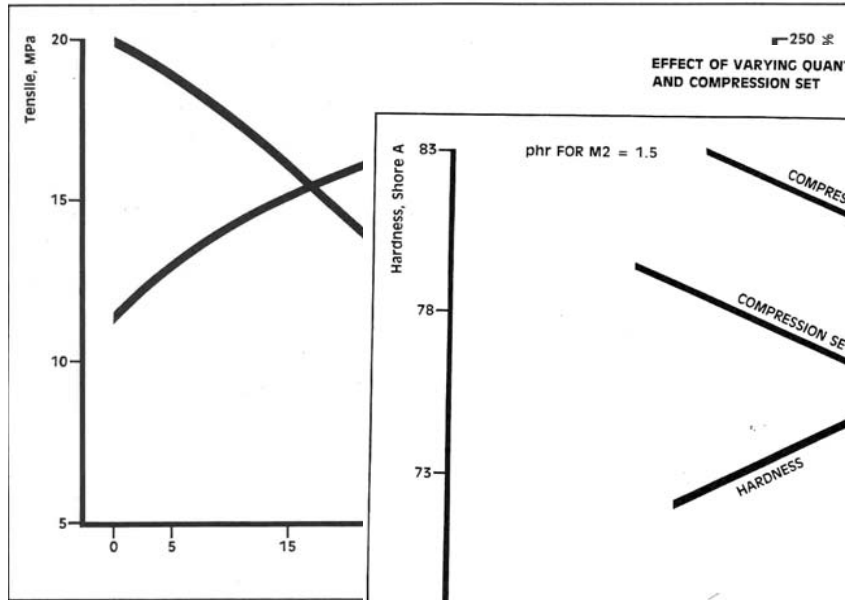


Carico e allungamento a rottura in funzione delle cariche

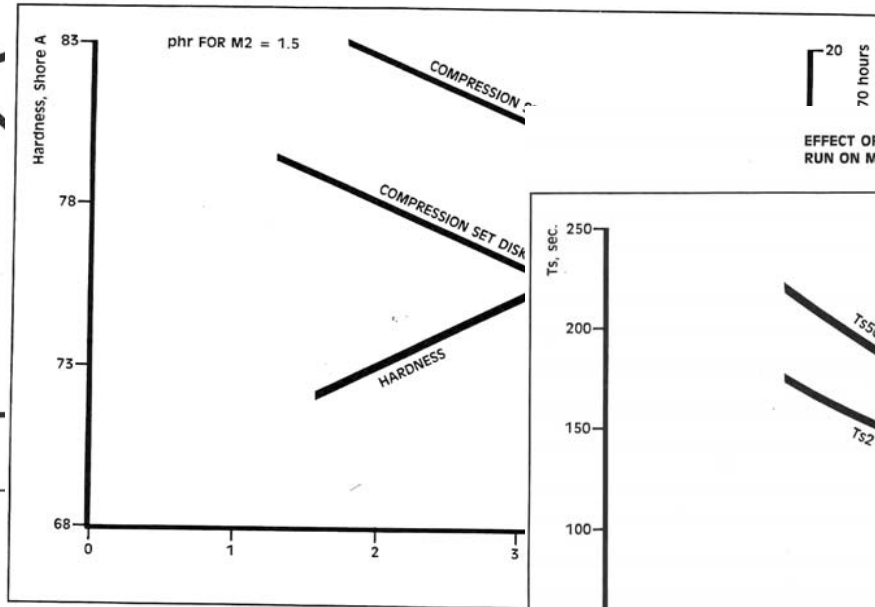


Grafici "characteristics Vs composition"

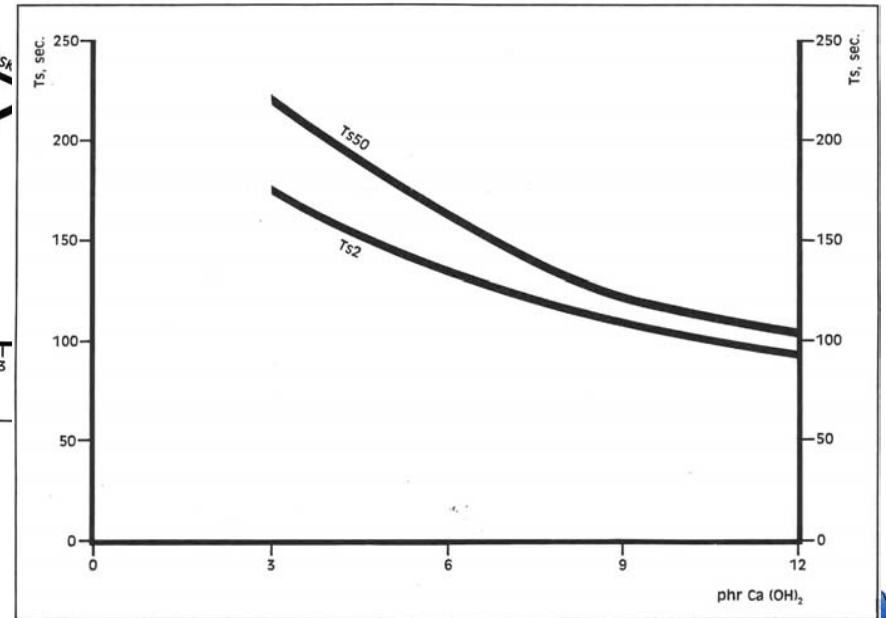
EFFECT OF INCREASING QUANTITIES OF CARBON BLACK MT N990 ON TENSILE AND ELONGATION



EFFECT OF VARYING QUANTITY OF TECNOFLON FOR M1 ON HARDNESS AND COMPRESSION SET

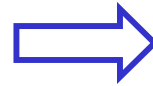


EFFECT OF INCREASING QUANTITIES OF Ca (OH)₂ ON Ts2 AND Ts50 RUN ON MONSANTO RHEOMETER 100 CPM 180 °C ARC 5°



Sviluppo della Ricetta

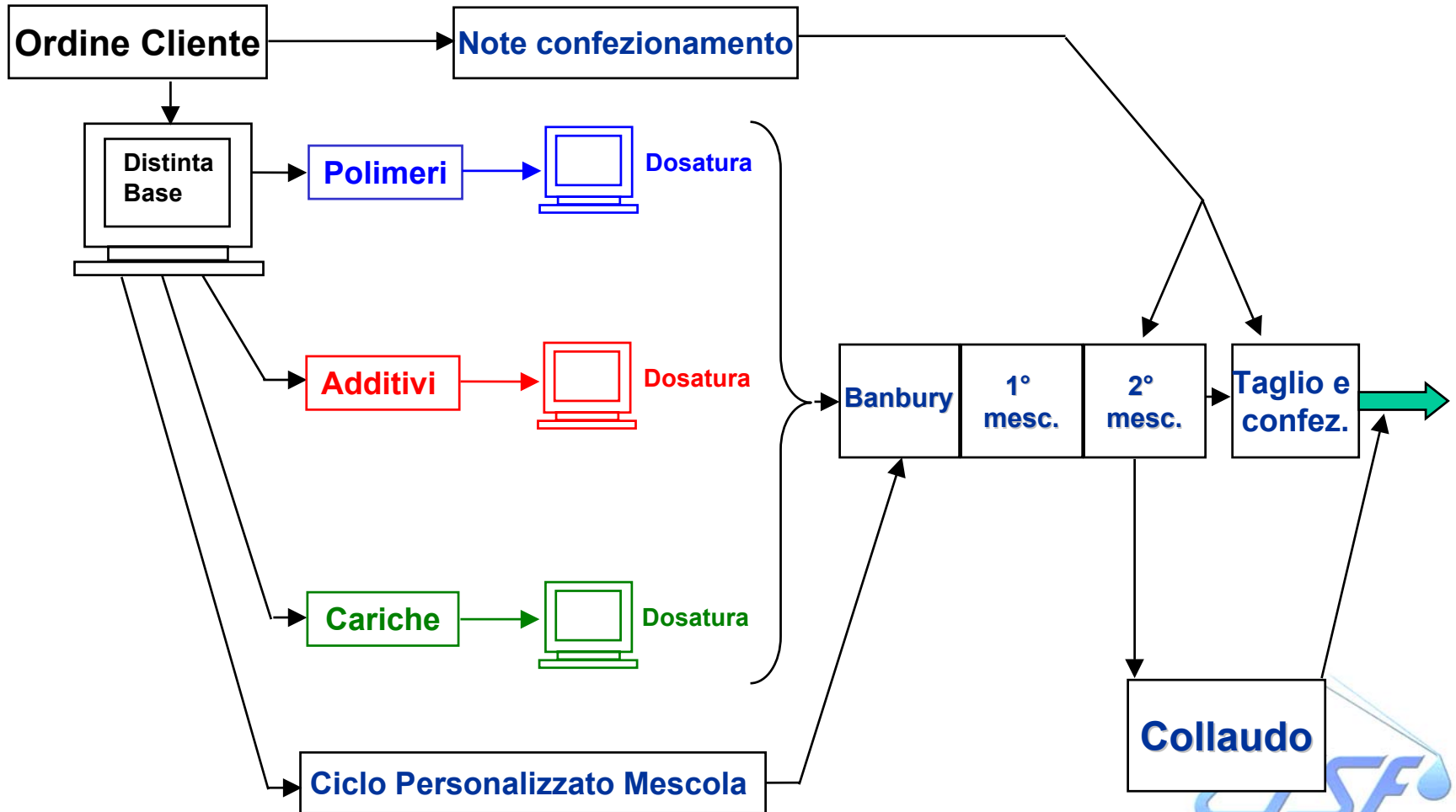
Fase prototipale



Fase industriale



Produzione FKM



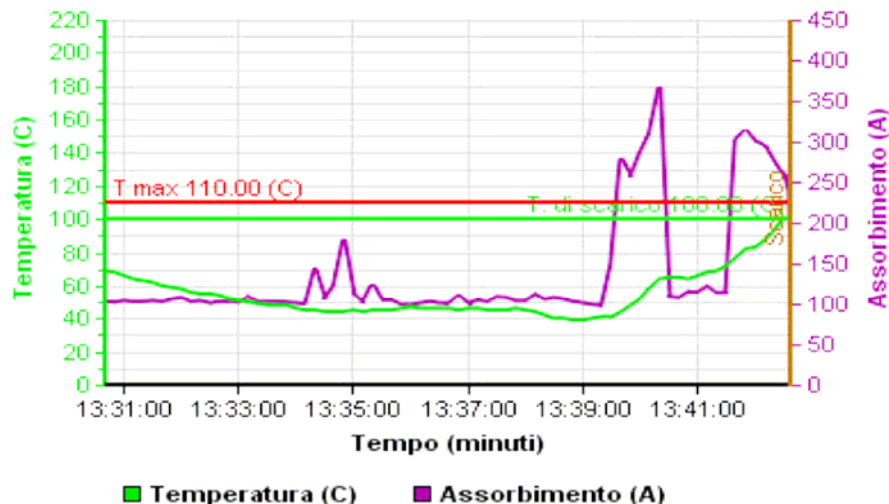
Controllo del ciclo produttivo

Dati della prova

Banbury w10v
Fase ciclo 45B
Operatore w10
Temperatura di scarico prevista a 100.0 ° C
O.d.P. 44524/1 Lotto 2
Mescola 1VHK707V00 - HK 707 VERDE
Iniziata alle 08-01-2008 13:30:41
Scaricata alle 08-01-2008 13:42:38
Terminata alle 08-01-2008 13:42:38

MESCOLE VERDI CON POLIMERI FORMULATI, DUR 65-80ShA		
	TEMPO	TEMPERATURA
1	CARICARE POLIMERO	130 40-55
2	PLASTIFICAZIONE (PISTONE GIU')	40 -
3	CARICAMENTO AUTOM POLVERI + SACCO ADDITIVI	100 -
4	MESCOLAZIONE (PISTONE GIU')	90 -
5	PISTONE SU - PULIZIA	60 75
6	MESCOLAZIONE FINALE (PISTONE GIU')	60 -
7	SCARICO	- 105
8	ATTESA - PREPARAZIONE POLIMERO LOTTO SUCCESSIVO	- -

Banbury w10v Odp 44524-1 Lotto 2 Mescola 1VHK707V00 - HK 707 VERDE



Applicazioni dei Siliconi e dei Fluorosiliconi

- Industria automobilistica
- Industria aerospaziale
- Industria dei semiconduttori
- Industria elettrodomestici e apparecchi elettrici
- Settore medicale



Progettazione Mescole VMQ

**Capitolato
Tecnico**



**Scelta della
base polimerica
e degli additivi**

**Processo
trasformativo
e tipologia del
manufatto**



**Definizione
dell'accelerazione**



RICETTA PROTOTIPALE DI LABORATORIO



Composizione monomerica

Gli elastomeri siliconici si classificano in:

- VMQ ('HCR' e 'LSR')
- FVMQ
- PVMQ



Classificazione dei Siliconi

I Siliconi possono essere classificati per:

- Composizione monomerica
- Chimismo di vulcanizzazione

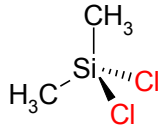


Composizione monomerica

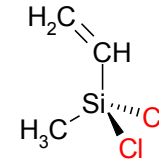
I siliconi sono ottenuti dalla *polimerizzazione* di prodotti di ciclizzazione (es. D3, D4, D5) ottenuti da vari monomeri.

Ecco i principali:

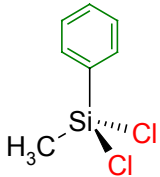
Diclorometil silano



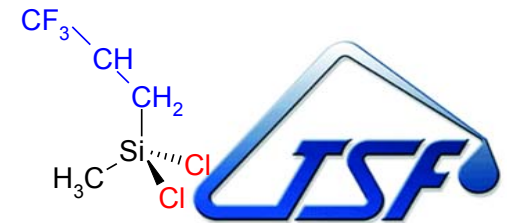
Diclorovinilmetil silano



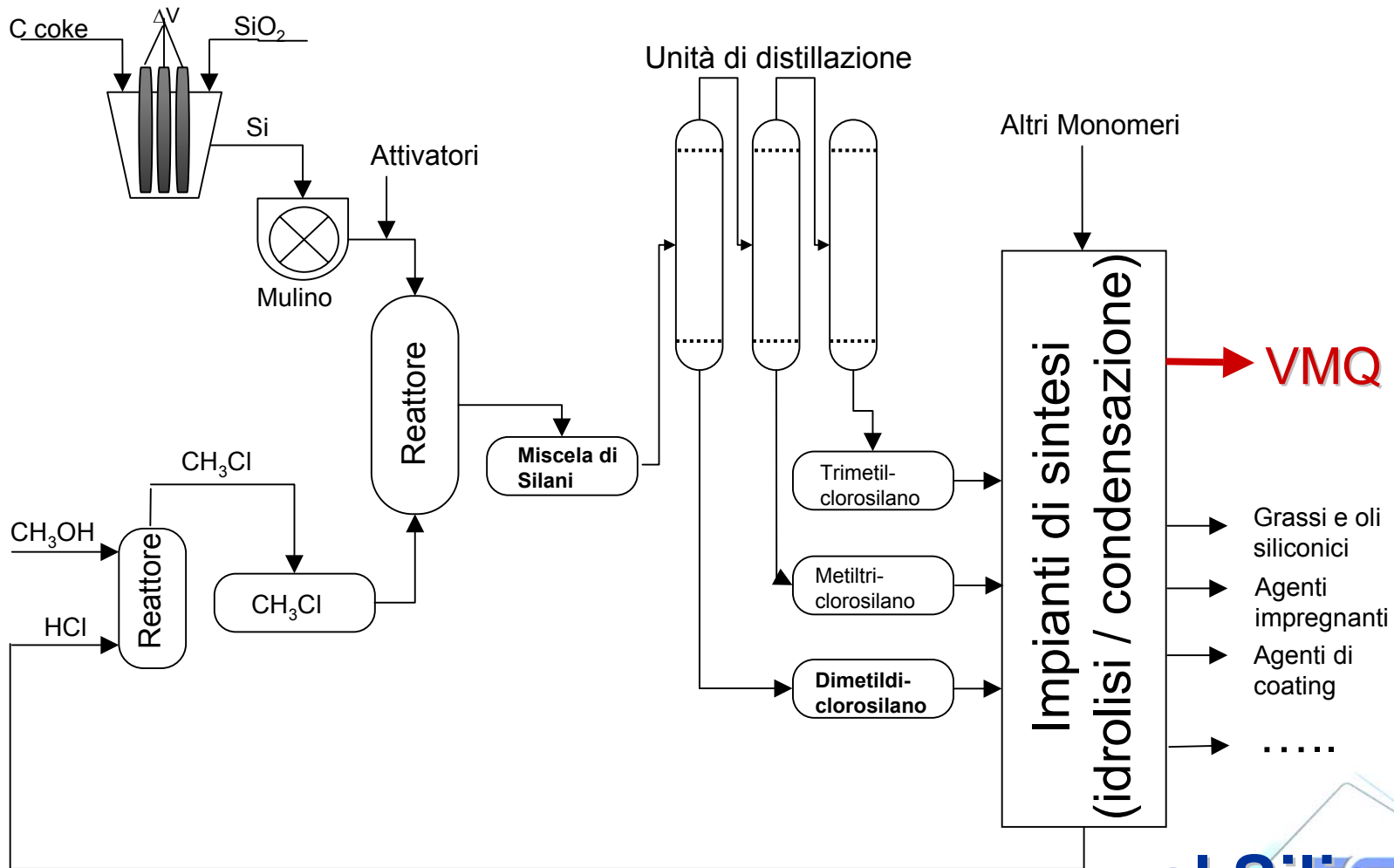
Diclorometilfenil silano



Diclorometiltrifluoro silano



Dalla Sabbia...



...al **Silicone**

Vulcanizzazioni a confronto

‘Perossidiche’

(processo Radicalico)

Vantaggi

- Costo leggermente inferiore
- Ampia gamma di perossidi utilizzabili
- Migliore C.set
- possibilità di tagli o accoppiamenti con FVMQ

Svantaggi

- maggiore ‘*mould fouling*’
- Post-cure più accurato (soprattutto per l’alimentare)

‘Platiniche’

(poliaddizione catalitica)

Vantaggi

- Vulcanizzazione più rapida
- No prodotti di decomposizione degli acceleranti(‘odourless’)
- + 20 % di carico e all. a rottura
- + 30 % di resistenza a lacerazione

Svantaggi

- C.set leggermente peggiorativi
- Shelf life più breve
- Sensibile ad avvelenamenti da perossidi o zolfo
- Maggior rischio di scottabilità estiva

Formulazioni - VMQ perossidico (formulazione di 'Solid Rubber')

Generica ricetta 70 ShA, per compressione

Ingredienti

Base Polimerica 60 ShA * **50.0**

Base Polimerica 80 ShA * **50.0**

Di Cumil Perossido ***0.5 ~ 1***

Distaccanti (0 ~ 1.2)

(Stabilizzanti termici) (1.2 ~ 1.5)

(Coloranti) (...)

Phr

Note

La **Base polimerica** va scelta in funzione delle proprietà e della durezza richieste

Il **Perossido** va scelto in funzione del processo trasformativo

* le 'basi' contengono quantità variabili di cariche minerali (essenzialmente Silici) per impartire cariche particolari



Formulazioni - VMQ Perossidico (2) (scelta perossido)

<i>Nome</i>	<i>% impiego</i>	<i>range T(°C)</i>	<i>impiego</i>
• 2,5-dimetil-2,5-di-t.butil perossiesano	0.7 ~ 1.2	165-180	Stampaggio a iniezione
• Di Cumil Perossido	0.6 ~ 1.0	160-170	Stampaggio a iniezione e compressione, vulc. in autoclave
• t.butilperossiisopropil carbonato	0.6 ~ 1.0	140-170	Stampaggio a compressione, vulc. in autoclave
• bis-(2,4-diclorobenzoil) perossido	1.4 ~ 2.0	100-120	Estrusione



Formulazioni - VMQ platinico (formulazione di 'Solid Rubber')

Generica ricetta 70 ShA, per compressione

Ingredienti

Base Polimerica 60 ShA **50.0**

Base Polimerica 80 ShA **50.0**

Set acceleranti

Distaccanti (0 ~ 1.2)

(Stabilizzanti termici) (1.2 ~ 1.5)

Phr

50.0

50.0

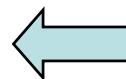
....

(0 ~ 1.2)

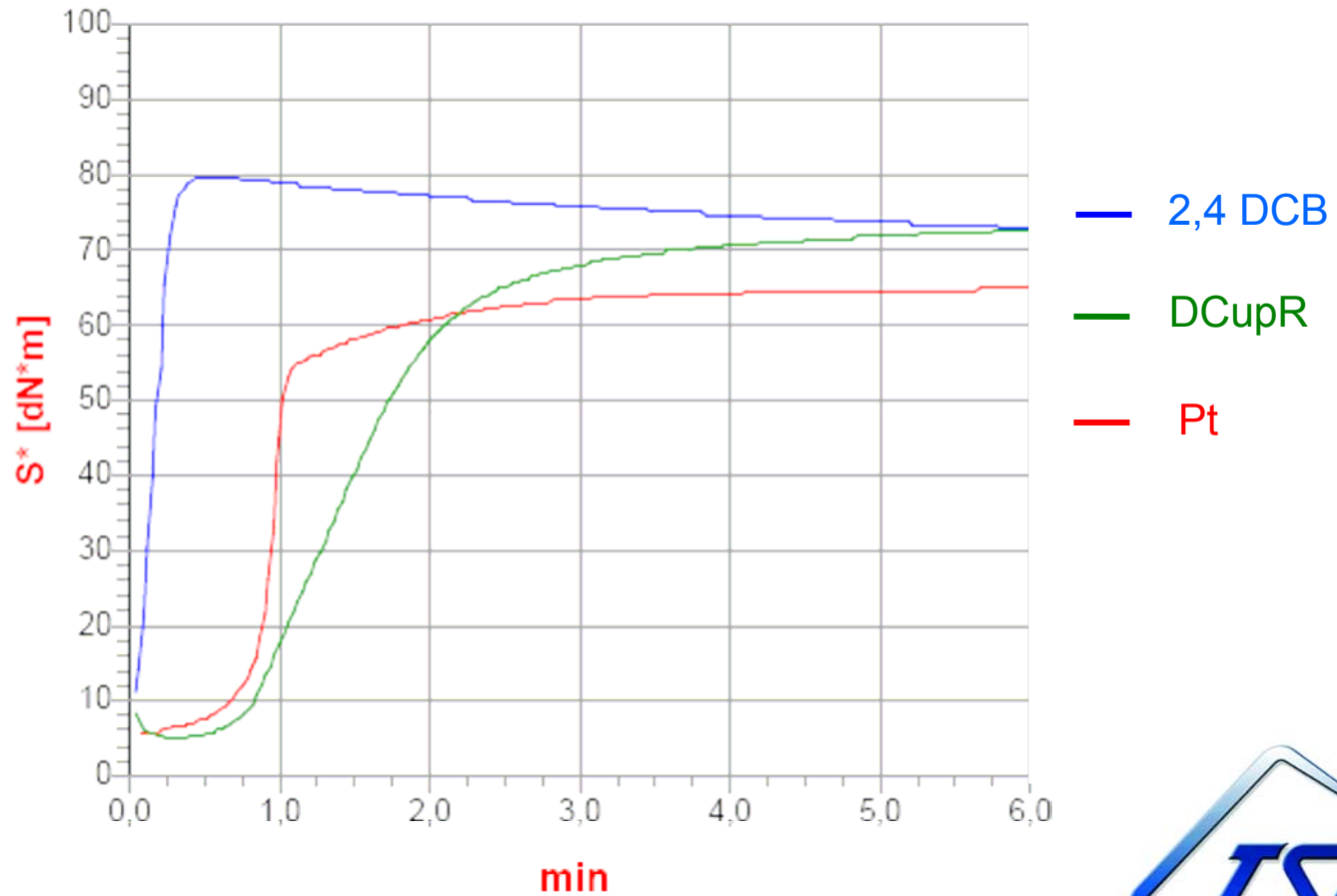
(1.2 ~ 1.5)

Note

Per 'set acceleranti' si
intende l'insieme
di Reticolante ,
Catalizzatore platinico
e eventuale modulatore
di velocità



Reometria & Accelerazioni

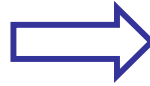


Sviluppo della Ricetta

Fase prototipale



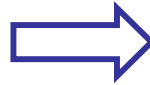
Mescolatore
aperto



Fase industriale

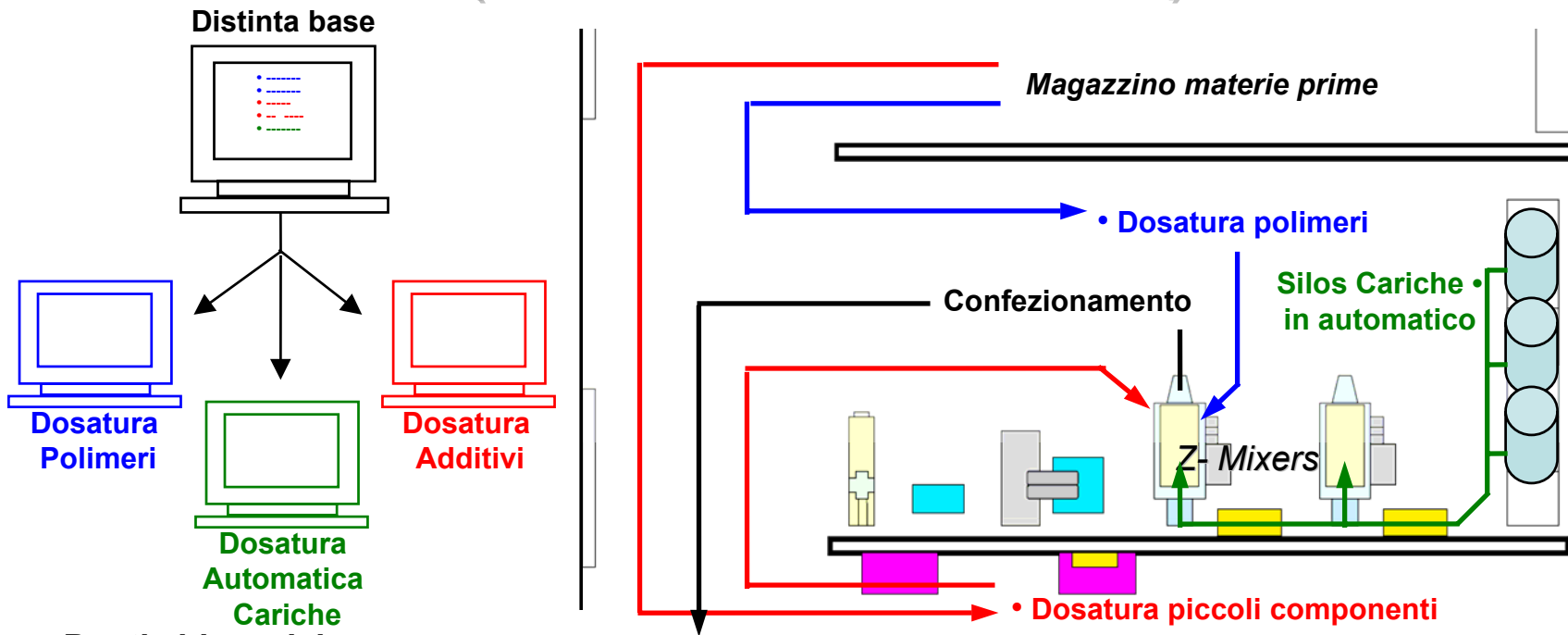


Mescolatore
chiuso
(Z-mixer)



Produzione mescole VMQ (1)

(mescolatore chiuso)



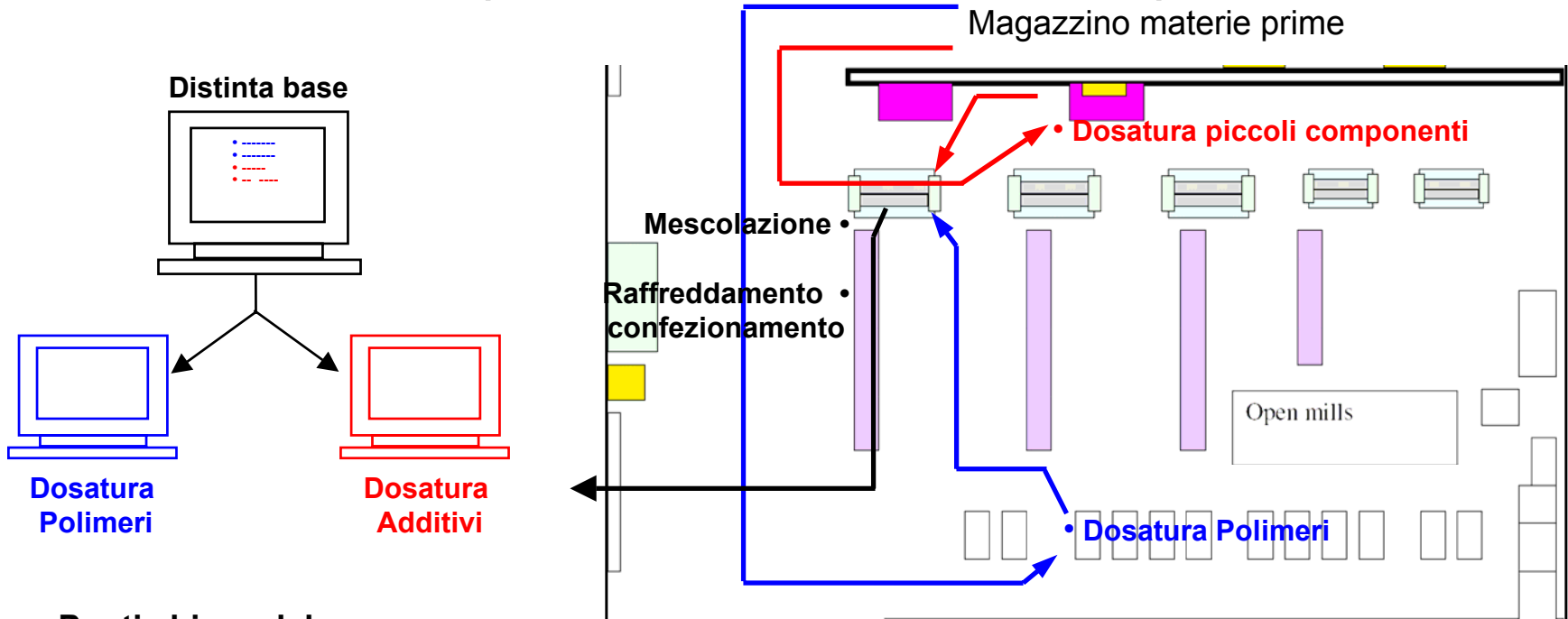
Punti chiave del processo:

- Sequenza di introduzione dei polimeri e degli additivi
- Introduzione frazionata delle cariche
- Tempi di miscelazione (1 - 4 h)
- Temperatura di miscelazione



Produzione mescole VMQ (2)

(mescolatore aperto)



Punti chiave del processo:

- Sequenza di introduzione dei polimeri e degli additivi
- Tempi di miscelazione (15 - 30 min)
- Temperatura di miscelazione

