

## **Controllo dei processi produttivi di gomme termoplastiche, tramite l'utilizzo della spettrofotometria FT-NIR**

Antonio Gurnari\*, Andrea Serafini\*, Roberto Casadei\*, Giuseppe Ferrari \*\*

\* *Polimeri Europa S.p.A., Ravenna (RA)*

\*\* *BÜCHI Italia S.r.l., Assago (MI)*

### **Riassunto**

Le gomme in genere ma soprattutto i materiali termoplastici, sono “prodotti a comportamento” la cui natura (composizione polimerica, presenza di additivi ecc.) è spesso dettata, da esigenze particolari, richieste dei clienti e dai mercati a cui sono destinate.

Il controllo qualità in questo contesto, riveste un ruolo importante per il rilascio del prodotto, che deve verificare le specifiche dei materiali, in conformità con le richieste dei trasformatori finali. Le analisi previste impongono quindi un'elevata accuratezza e precisione, con conseguente ingente impiego di risorse, in termini di tempo, personale, reagenti e aspetti ambientali.

Da qui l'esigenza di trovare delle tecniche analitiche veloci, che permettano la simultanea valutazione di componenti presenti nella matrice polimerica, ottimizzando il controllo dei processi produttivi e riducendo i costi d'esercizio.

Il lavoro dimostra le ottime capacità analitiche della tecnica FT-NIR, applicata simultaneamente a differenti parametri analitici quali umidità, composizione in stirene legato e olio, per il controllo di processo e sul prodotto finito, nella produzione di elastomeri termoplastici tipo SBS (Stirene-Butadiene-Stirene).

### **Introduzione**

Gli elastomeri termoplastici SBS sono copolimeri Stirene-Butadiene a blocchi. Si tratta di materiali bifasici in cui ciascuna macromolecola è costituita da blocchi polistirenici terminali (S), legati a blocchi polibutadienici centrali (B). La mutua incompatibilità dei blocchi (B) ed (S) determina una separazione tra la fase “flessibile” (B) e la fase “rigida” (S). Le due fasi sono chimicamente legate fra di loro e formano, pertanto, una struttura a reticolo costituita da domini polistirenici discreti dispersi nella fase polibutadienica continua.

In considerazione delle loro principali caratteristiche meccaniche e applicative quali: ridotti costi di processamento rispetto agli elastomeri non termoplastici, buone proprietà fisiche e meccaniche, elevate performance alle basse temperature, alta capacità di miscelazione con altri polimeri, plasticizzanti e filler inorganici, sono utilizzati come additivi per materie plastiche, nel settore

calzaturiero, per articoli tecnici, in virtù delle caratteristiche coesive, nel settore degli adesivi, per la modifica dei bitumi stradali.

Il contenuto in polistirene incide direttamente sulle caratteristiche applicative finali del prodotto e pertanto è necessario un accurato controllo, durante la sintesi, del rapporto quantitativo dei monomeri in reazione. Alcune tipi di materiali (SBS OE) sono additivati, durante la produzione, di oli paraffinici chiari che aumentano le caratteristiche plastiche dei polimeri, anche in questo caso è necessario un accurato controllo del quantitativo di olio dosato in impianto che può essere effettuato con il supporto di metodiche analitiche possibilmente rapide ed affidabili.

Un parametro che incide direttamente sulla qualità del prodotto finito è il contenuto in Sostanze Volatili (Umidità) che deve essere inferiore ai limiti di specifica di vendita definiti dal contratto di fornitura con i clienti.

Il lavoro ha lo scopo di verificare le capacità analitiche della tecnica FT-NIR, applicata simultaneamente ai suddetti importanti parametri analitici quali: umidità, composizione in stirene legato e contenuto di olio estensore, per il controllo di processo e per la classifica del prodotto finito, nella produzione di elastomeri termoplastici tipo SBS (Stirene-Butadiene-Stirene) dry ed olio estesi.

## **Materiali e metodi**

I campioni sono stati scansionati con un Spettrometro FT-NIR Buchi N-200 di produzione della Buchi Labortechnik AG con sede a Flawil (Svizzera). Gli spettri ottenuti sono stati elaborati con il software Chemometrico NIRCal 4.21 prodotto dalla stessa casa costruttrice del NIR. Il range di lavoro utilizzato è stato da 4.000 a 10.000  $\text{cm}^{-1}$  con una risoluzione di 4  $\text{cm}^{-1}$  ( Fig. 1). Il campione tal quale è stato posizionato in uno bicchiere speciale di produzione della Buchi, che ha un diametro di 9 cm per un'altezza di 16 cm. Il campione è abbastanza trasparente e di granulometria variabile quindi si è scelto un sistema di lettura rotante con un ampio diametro. Ogni analisi è data da 192 scansioni, fatte in circa tre minuti. Ciò consente di avere un risultato che è il frutto di molte letture fatte in più punti, ottenendo un'ottima informazione sul campione analizzato. Il bicchiere alto permette inoltre un veloce e comodo trasferimento del campione, dai sacchetti utilizzati per il campionamento in impianto, al NIR e assicura che non ci sia nessuna perdita di segnale, dovuta all'attraversamento del raggio nel prodotto che essendo leggermente trasparente, potrebbe non riflettere tutto il raggio se presentato con uno spessore di pochi centimetri.

Le metodiche di riferimento sono:

1) Determinazione delle Sostanze Volatili:

Metodo ASTM D 5668 – 95 Test Methods for Rubber from Synthetic Sources-Volatile Matter, Method B.

## 2) Determinazione dello Stirene Legato

Metodo ASTM D 5775 – 2000 Standard Test Methods for Rubber from Synthetic Sources- Bound Styrene in SBR

## 3) Determinazione del contenuto in olio

Metodo ASTM D 5774 – 95 (Reapproved 2000) Standard Test Methods for Rubber from Synthetic Sources- Chemical Analysis of Extractables

Gli strumenti usati sono:

1) Stufa ad aria forzata Memmert settata alla temperatura di  $105 \pm 5$  °C

1) Bilancia Tecnica alla 2° cifra decimale Mettler PM 4000

2) Rifrattometro Digitale Index Instrument GPR 12-70

3) Estrattore tipo Soxhlet con 200 ml di soluzione estrartrice: azeotropo 70/30 v/v Alcool Etilico/Toluene

3) Bilancia Analitica a 4 cifre decimali Mettler AE200.



Fig. 1 - Spettrofotometro Buchi NIRLAB N-200

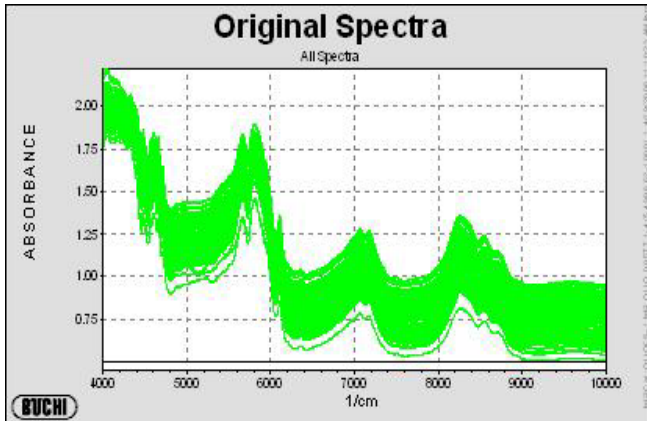
Fig. 2 – Polimero SBS POLIMERI EUROPA

Fig.3 – Bicchiere Buchi per misure in riflettanza

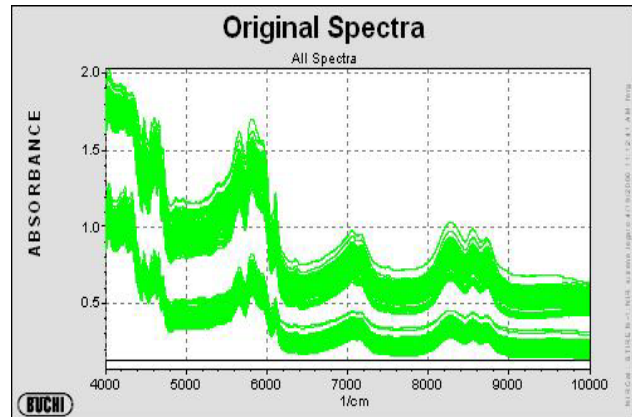
## Riultati e discussione

Il lavoro è stato diviso su due tipologie diverse di elastomeri termoplastici tipo SBS (Stirene-Butadiene-Stirene), uno contenente olio e l'altro senza.

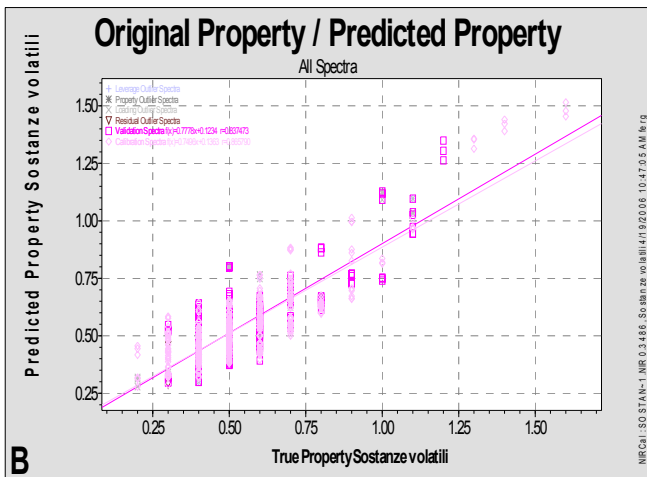
Per gli SBS OE, si è determinato il contenuto in olio e di stirene legato mentre per gli SBS dry si è determinato il contenuto di sostanze volatili e di stirene legato. Non di tutti i campioni sono state fatte le analisi di riferimento, per cui il numero di campioni varia a secondo della proprietà e del prodotto. E' tuttavia stata rispettata la divisione dei campioni in due terzi per la calibrazione e un terzo per la validazione. I risultati ottenuti sono di seguito riportati.



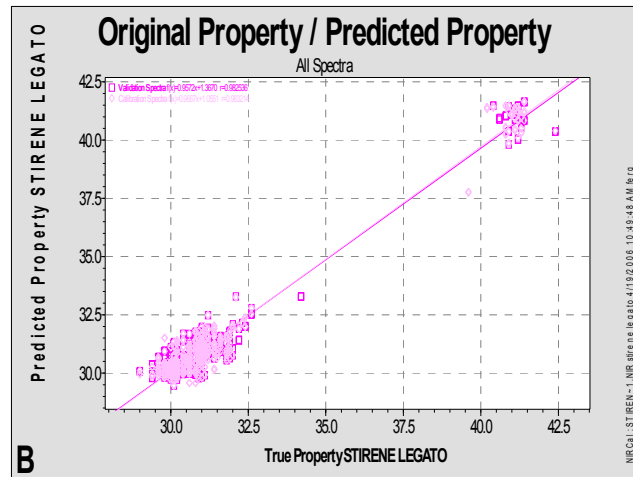
Spettri SBS Dry



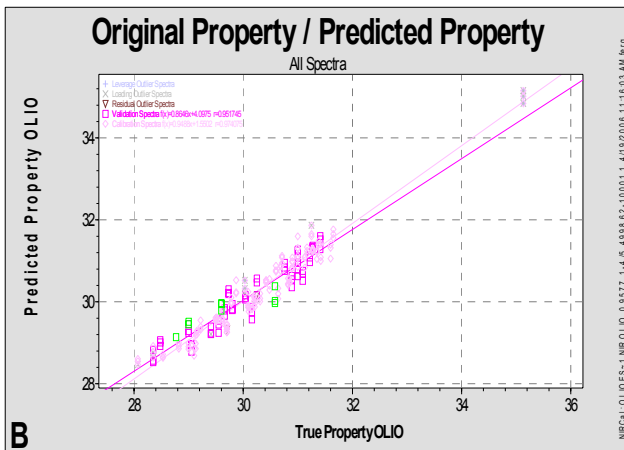
Spettri SBS OE



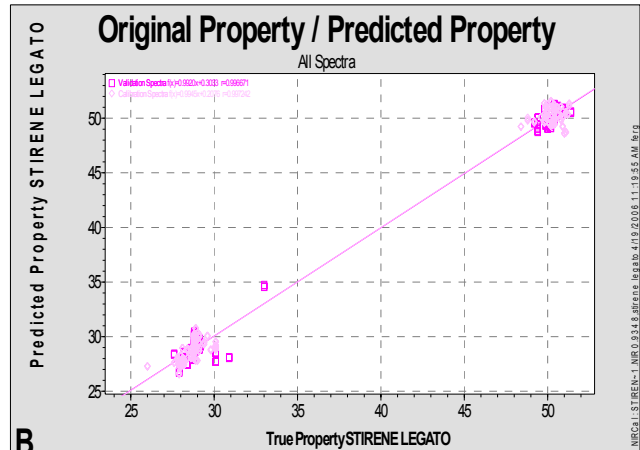
Calibrazione SBS Dry - Sostanze volatili



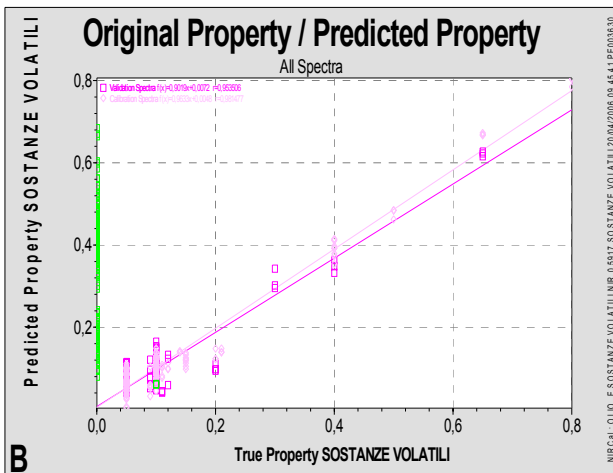
Calibrazione SBS Dry - Stirene legato



Calibrazione SBS OE - Olio % m/m



Calibrazione SBS OE - Stirene legato % m/m



Calibrazione SBS OE – Sostanze Volatili % m/m

Prodotto	Proprietà	Numero campioni	Coefficiente Correlazione	SEE	SEP	Intervallo
SBS DRY	S. Volatili	228	0.86	0.09	0.10	0.2 – 1.6
SBS DRY	Stirene	384	0.98	0.55	0.56	29.0 – 42.4
SBS OE	S. Volatili	180	0.98	0.03	0.04	0.1 – 0.8
SBS OE	Olio	160	0.97	0.26	0.29	28.1 – 35.1
SBS OE	Stirene	189	0.99	0.79	0.86	26.0 – 52.6

Tabella 1 – Risultati delle calibrazioni

### Conclusioni

Lo studio ha dimostrato che la tecnica NIR può essere convenientemente impiegata per l'analisi di elastomeri termoplastici per l'analisi dello stirene legato, delle sostanze volatili e del contenuto in olio estensore.

Lo strumento, dopo la calibrazione, è stato inserito nei controlli di processo con grandi benefici. Ogni lotto prodotto è ora controllato con il NIR, ottimizzando i controlli e velocizzando il tempo di riposta delle analisi, permettendo correzioni delle eventuali produzioni fuori specifica in tempi rapidi, risparmiando quindi tempo e denaro.