



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Analisi della correlazione tra temperatura di transizione vetrosa e di
distorsione termica in espansi poliuretanicici rigidi

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Nicola Mela

Laureando: Nicolò Frezza

Anno Accademico 2017/2018

Riassunto

Il seguente lavoro di tesi ha come oggetto l'attività di ricerca svolta nel corso del tirocinio presso l'azienda Eulithe s.r.l. di Tombolo (PD).

Eulithe s.r.l. rappresenta una realtà industriale il cui core business è la produzione e commercializzazione di poliuretano espanso rigido, in lastre o blocchi, a media/alta densità, destinati ai settori del tooling, dell'arredamento e della modellistica. A tali prodotti sono richieste facile lavorabilità, ridotte quantità di polvere e produzione di truciolo.

L'elaborato, in particolare, verte sulla caratterizzazione di espansi poliuretanicici rigidi, appositamente formulati, per poter garantire una buona resistenza delle proprie caratteristiche meccaniche a temperature di esercizio elevate.

Tema centrale dell'attività di tirocinio è stata la messa a punto di un metodo interno che permetta di sfruttare al meglio le misurazioni di *Heat Distortion Temperature* (HDT), svolte nel laboratorio aziendale, per stimare la temperatura di transizione vetrosa dei materiali testati. Il progetto di ricerca è stato realizzato in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli studi di Padova, dove sono state eseguite alcune prove di DMA (*Dinamic Mechanical Analysis*).

I risultati ottenuti hanno consentito di validare le ipotesi iniziali di correlazione tra i range di misura delle due temperature, ossia tra distorsione termica e transizione vetrosa.

Indice

INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1 – Il poliuretano.....	3
1.1. CHIMICA DI BASE.....	3
1.2. PRODUZIONE DEGLI ESPANSI RIGIDI.....	6
1.2.1. Ricettazione.....	6
1.2.2. Macchine ed impianti per la schiumatura.....	7
CAPITOLO 2 – Tg e HDT.....	9
2.1. DEFINIZIONI.....	9
2.1.1. Temperatura di distorsione termica.....	9
2.1.2. Temperatura di transizione vetrosa.....	10
2.2. CONFRONTO E PROBLEMATICHE RELATIVE.....	13
2.3. METODI DI MISURAZIONE.....	14
CAPITOLO 3 – Strumentazione e metodologia di analisi.....	17
3.1. DINAMOMETRO.....	17
3.1.1. Prova a compressione.....	18
3.1.2. Prova a flessione.....	19
3.2. STRUMENTO PER MISURAZIONE HDT.....	20
3.3. MISURE MECCANICO-DINAMICHE.....	21
3.4. SVILUPPO METODOLOGIA DI ANALISI.....	23
CAPITOLO 4 – Realizzazione schiume.....	27
4.1. COMPONENTI.....	27
4.2. PROCEDURA.....	29
RISULTATI E CONSIDERAZIONI FINALI.....	31
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	53

Introduzione

Il termine poliuretano indica una famiglia di materiali polimerici estremamente versatile, la cui unità base è costituita dal legame uretanico.

I settori di applicazione dei prodotti di sintesi, basati su tale chimica, sono tra i più disparati: dalle vernici e adesivi, alle suole delle scarpe; dall'edilizia all'industria del freddo, dall'automotive fino ad impieghi nel settore medico-sanitario.

In questo ampio panorama, il poliuretano espanso rigido possiede un ruolo importante: un polimero termoindurente reticolato che, grazie alle sue proprietà, garantisce una vasta gamma d'impieghi. Per citare qualche esempio, è applicato come isolante termico per l'edilizia e la refrigerazione oltre che come espanso strutturale nell'arredamento e nella nautica.

L'espanso strutturale e le sue caratteristiche termico-meccaniche rappresentano l'oggetto d'indagine del presente lavoro di tesi, sintesi del progetto di ricerca svolto durante l'attività di tirocinio presso l'azienda Eulithe s.r.l. di Tombolo (PD).

Con il marchio Eulithe® si indica un gruppo di schiume poliuretatiche a media/alta densità, realizzate in continuo, in forma di blocchi di grandi dimensioni. Questi vengono successivamente tagliati per dare origine a lastre, di spessore e dimensioni variabili, o pannelli accoppiati a rivestimenti differenti.

In alcune applicazioni specifiche, al materiale viene richiesto di garantire la costanza delle proprietà meccaniche strutturali anche a elevate temperature d'esercizio: la conoscenza della temperatura di transizione vetrosa e della temperatura di distorsione termica del prodotto risulta, in questi casi, di primaria importanza per poterlo considerare idoneo o meno all'impiego previsto.

L'oggetto dell'attività di ricerca è stato quello di individuare, e successivamente validare, un metodo che consenta di stimare, con una discreta approssimazione, la temperatura di transizione vetrosa (T_g) degli espansi a partire da misure di temperatura di distorsione termica (HDT), ottenibili attraverso uno strumento in dotazione al laboratorio aziendale.

L'elaborato è composto da cinque capitoli, nei quali si richiamano sia alcuni concetti teorici da letteratura quindi viene riassunta l'attività sperimentale svolta in laboratorio.

Il primo capitolo espone inizialmente alcune nozioni chimiche sulla sintesi dei polimeri poliuretatici, per poi descrivere i processi produttivi e gli impianti impiegati per la produzione degli espansi a medio/alta densità.

Il secondo capitolo si concentra invece sulla teoria riguardante Tg e HDT in quanto modi differenti di caratterizzare il comportamento termico-meccanico dei materiali: relative definizioni ed un focus su come spesso siano utilizzate, a livello industriale, in modo non sempre corretto per descrivere le proprietà dei polimeri termoindurenti.

Nella prima parte del terzo capitolo vengono descritti gli strumenti di misura, con annesse le rispettive normative internazionali che ne definiscono l'impiego, utilizzati per caratterizzare i campioni. Nella seconda s'illustra il metodo di analisi seguito per sfruttare la correlazione tra le misure di temperatura descritte.

Il quarto capitolo è dedicato alla preparazione in laboratorio delle schiume da testare e alla procedura specifica con cui sono state realizzate.

In conclusione, sono presentati i dati ottenuti e le considerazioni sulla bontà delle ipotesi metodologiche precedentemente esposte.

Capitolo 1

Il poliuretano

Con il termine poliuretano s'individua un'ampia gamma di polimeri. Essi, principalmente, derivano dalla reazione tra polioli e poliisocianati. Al variare di quantità e tipologia di reagenti, catalizzatori e additivi, oltre che delle condizioni di reazione, si ottengono sia polimeri termoplastici che termoindurenti presenti nel mercato sotto varie forme: gomme, coating, vernici, adesivi ed infine schiume, flessibili o rigide.

1.1 Chimica di base

La produzione dell'azienda Eulithe s.r.l. è relativa agli espansi rigidi poliuretanici. Il termine *rigidi* definisce materiali che si deformano non oltre il 10% a compressione, per tensioni superiori a 80 KPa. La produzione è composta dalla sintesi di un polimero reticolato termoindurente, a partire da componenti allo stato liquido: generalmente un mix di polioli e di poliisocianati. Nella fase di preparazione iniziale, al componente poliolicco si aggiungono agenti espandenti (solitamente di tipo fisico, chimico o una miscela dei due), catalizzatori, stabilizzanti della schiuma, agenti antifiamma e cariche inerti.

L'insieme costituito da poliolo e additivi è definito formulato poliolicco. Dalla reazione di poliaddizione tra poliolo e poliisocianato si formano delle macromolecole caratterizzate dal gruppo funzionale uretanico, denominato anche carbammato, (-NH-CO-O-). Esse danno vita al poliuretano. Tale reazione, in Figura 1.1, è esotermica e produce un quantitativo di calore di 24 Kcal/mol.

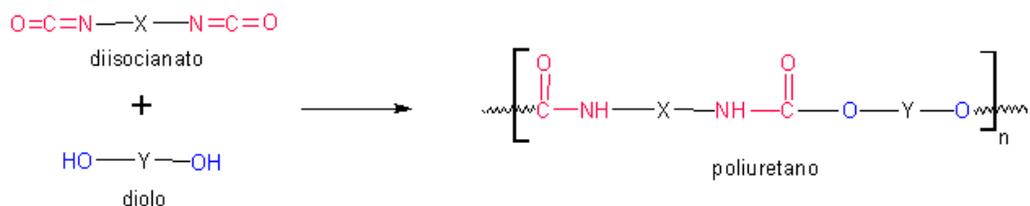


Figura 1.1. Reazione poliuretanicca.

Variando i rapporti di formulazione e le condizioni di processo, è possibile ottenere diversi tipologie di schiume poliuretaniche:

- PUR polimeri in cui predominano i legami di tipo uretanico.
- PIR poliisocianurati, in cui avviene la formazione del trimero dell'isocianato.
- PUR/PIR soluzioni intermedie.

Oltre alla reazione principale, è necessario considerare le altre reazioni che possono avvenire durante la polimerizzazione. Grazie alla presenza di due doppi legami, il gruppo isocianato ($N=C=O$) è un gruppo insaturo estremamente reattivo: esso è in grado di legarsi sia con gruppi elettron donatori che elettron accettori. I principali gruppi che reagiscono sono le ammine, i gruppi carbossilici e gli idrossidi.

Vengono presentate ora alcune delle principali reazioni in presenza di isocianati.

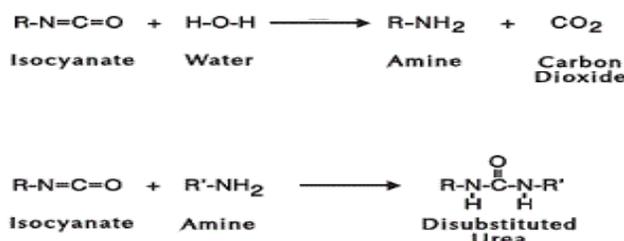


Figura 1.2. Reazione tra isocianato e acqua a dare anidride carbonica e un'ammina, la quale può in seguito reagire essa stessa con l'isocianato producendo urea sostituita.

In Figura 1.2, la prima reazione descritta è fondamentale per l'espansione della schiuma per via chimica. In base alle specifiche densità desiderate, al poliolo si aggiungono quantità differenti d'acqua. Reagendo con il poliisocianato, quest'ultima porta alla formazione di anidride carbonica e di un'ammina. Tale reazione avviene esotermicamente, sviluppando 47 Kcal/mol che contribuiscono, assieme alla reazione esotermica derivante dalla formazione dei legami uretanici, all'evaporazione dell'agente espandente fisico, qualora sia presente. L'evaporazione ha anche l'effetto di contenere lo sviluppo di calore nel sistema, assorbendo il calore latente necessario. La liberazione di anidride carbonica risulta di estrema utilità, sia come co-espandente che come espandente unico. Successivamente, l'ammina ottenuta reagisce con l'isocianato libero a dare urea sostituita.

L'urea sostituita può anch'essa reagire con l'isocianato a dare biureto, come mostrato in Figura 1.3 a pagina seguente.

1.2 Produzione degli espansi rigidi

Il progetto di ricerca sviluppato durante il tirocinio è stato svolto quasi interamente all'interno del laboratorio chimico aziendale. Per un'azienda delle dimensioni di Eulithe la presenza di un laboratorio chimico, dove poter condurre autonomamente un costante lavoro di ricerca e di controllo qualità dei prodotti realizzati, presenta un vantaggio competitivo di non poca importanza.

1.2.1 Ricettazione

Per formulare correttamente la miscela di materie prime che costituiranno la base per la polimerizzazione, occorre tenere in considerazione diversi fattori. Dosare correttamente le relative quantità, in base al rapporto tra gruppi funzionali reagenti, è cruciale per ottenere le proprietà desiderate. Inoltre, è necessario conoscere parametri caratteristici quali l'indice OH, considerando sia il poliolo che la presenza di acqua, e l'indice NCO.

Per definizione, l'indice di OH rappresenta la quantità d'idrossido di potassio (KOH), in mg, impiegata per g di poliolo.

$$I_{OH} = f \times \frac{561000}{PM}, \quad (1.1)$$

dove PM indica il peso molecolare del poliolo [g/mol], mentre f rappresenta la funzionalità media del poliolo, ossia il numero di gruppi OH per molecola.

Definendo il peso equivalente come il rapporto tra peso molecolare e funzionalità del poliolo, è immediato ricavare la seguente relazione:

$$PE_{OH} = \frac{PM}{f} = \frac{56100}{IOH}. \quad (1.2)$$

La quantità di NCO nel poliisocianato viene espressa normalmente come percentuale in peso:

$$\%NCO = 42 \times \frac{f}{PM} \times 100. \quad (1.3)$$

Analogamente, il peso equivalente dei gruppi NCO può essere calcolato grazie alla (1.5):

$$PE_{NCO} = \frac{4200}{\%NCO}. \quad (1.4)$$

In una situazione equilibrata, i componenti sono in quantità tale da garantire la presenza di un gruppo NCO originario del poliisocianato per ogni gruppo OH, proveniente dal poliolo. Le quantità relative tra gruppo ossidrilico e isocianato vengono riportate attraverso l'indice di formulazione, che per definizione esprime il numero di moli di NCO per mole di OH:

$$I = \frac{\alpha_{NCO}}{\alpha_{OH}} \times 100. \quad (1.5)$$

Un indice uguale a 100 indica la perfetta corrispondenza tra gruppi OH e gruppi NCO. Nel caso in cui l'indice fosse più alto, si evidenzia l'eccesso di gruppi NCO.

Nella produzione industriale gli indici delle ricette di espansi rigidi PUR variano in genere tra 105-125, gli intermedi PUR/PIR tra 140-170. Oltre siamo in presenza di un'alta concentrazione di strutture trimerizzate e schiume convenzionalmente indicate con l'acronimo PIR.

La descrizione di fasi e tempi caratteristici di reazione è analizzata sinteticamente nel capitolo 4, dove vengono riportate anche le materie prime utilizzate durante il tirocinio.

1.2.2 Macchine e impianti per la schiumatura

La produzione industriale di espansi poliuretani rigidi viene generalmente realizzata secondo due differenti modalità tecnicamente indicate come metodo in continuo e metodo in discontinuo. La tecnologia in discontinuo, che prevede l'utilizzo di stampi chiusi solitamente disposti a carosello, permette di raggiungere densità più alte, precluse al primo metodo. L'azienda Eulithe s.r.l. produce unicamente in continuo e molti dei suoi prodotti sono a densità medio/bassa per il settore del tooling. Come si vedrà dettagliatamente nei prossimi capitoli, per la precisione nel terzo e nel quarto, la necessità di caratterizzare correttamente le proprietà meccaniche e termiche di tali espansi sarà il focus di questo progetto di tesi.

Gli impianti per la produzione in continuo sono solitamente composti da una macchina schiumatrice/dosatrice ed un nastro trasportatore, a velocità variabile, in cui si fa avvenire l'espansione e quindi la "crescita" della schiuma.

La schiumatrice contiene i componenti liquidi, mantenendoli in condizioni idonee alla lavorazione; provvede al dosaggio nel giusto rapporto e alla corretta miscelazione in fase di colata. Si distinguono due tipologie di schiumatrici: ad alta o a bassa pressione.

Nelle prime i vari componenti vengono compressi fino a 150-300 bar, con pompe a pistone, e miscelati tramite mixer statici.

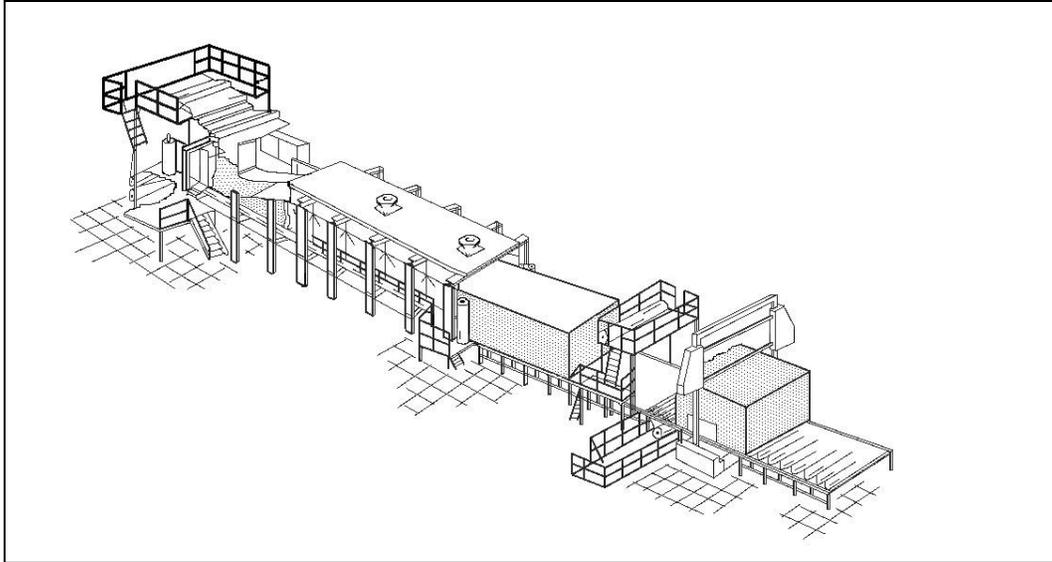


Figura 1.6. *Linea di produzione per schiumatura in continuo.*

Nelle schiumatrici a bassa pressione i flussi dei vari componenti sono direttamente trasferiti nelle camere di miscelazione, fornite di agitatori, sotto una pressione di 3-10 bar. Nella maggior parte dei casi, la movimentazione dei fluidi avviene attraverso pompe ad ingranaggi. L'alimentazione alla camera di miscelazione viene effettuata tramite dispositivi di commutazione pilotati da elettrovalvole.

Capitolo 2

Tg e HDT

Nel seguente capitolo si affronta in maniera sintetica la complessa teoria riguardante i concetti di temperatura di transizione vetrosa e di temperatura di deflessione termica. L'esposizione è generalizzata ai materiali polimerici. Le problematiche di confronto e gli errori che spesso vengono commessi in campo industriale completano questo secondo capitolo.

2.1 Definizioni

Chiunque si affacci, anche per la prima volta, in generale al mondo degli espansi rigidi strutturali, è in grado di cogliere la confusione presente nell'utilizzo a livello industriale di queste due proprietà, per descrivere il comportamento di prodotti a base di resine polimeriche una volta sottoposti ad elevate temperature.

Esse sono spesso presentate come sinonimi, come fossero la stessa caratteristica. Che sia mancanza di conoscenza o un tentativo di mascherare la reale caratterizzazione termico-meccanica di un materiale, resta in ogni caso un grave errore.

2.1.1 Temperatura di distorsione termica

La temperatura di distorsione o deflessione termica, *HDT*, è la temperatura alla quale un materiale polimerico, sottoposto ad un preciso carico di flessione, subisce una ben precisa deformazione: sia il carico da applicare che la deformazione massima accettabile sono generalmente fissati da normative dedicate.

È fondamentale sottolineare che è una proprietà meccanica e fornisce un'indicazione di come reagisce il materiale sotto sforzo all'aumentare della temperatura. Tutti i polimeri rammolliscono con il crescere della temperatura e tale caratteristica dà un'informazione significativa sulle possibilità d'impiego.

Essa impone un singolo valore standard, che permette il confronto tra materiali diversi. Si noti però che, come verrà spiegato nel §3.4, la norma che regola la misurazione di tale proprietà è fortemente limitante e di difficile applicazione per i materiali a bassa densità.

Materiali più duri hanno generalmente HDT più elevate di quelli più morbidi, poiché chiaramente essi sono anche più rigidi ad alte temperature. La ragione è da ricercarsi nel fatto che un materiale rigido presenta un maggior grado di reticolazione rispetto ad uno morbido. Ciò rende più complesso il movimento delle catene polimeriche con l'aumento della temperatura. È evidente che qualsiasi componente nella formulazione migliorante la reticolazione, e quindi la rigidità del materiale, porterà ad un incremento della HDT. L'utilizzo di additivi rinforzanti o riempitivi comporta solitamente un aumento della proprietà. Al contrario, l'inserimento di plasticizzanti, componenti che rendono più flessibile il prodotto, conduce ad un suo decremento.

2.1.2 Temperatura di Transizione vetrosa

È necessario ricordare, quando si trattano materiali polimerici, che le macromolecole possono originare solidi amorfi o semicristallini.

Nei polimeri amorfi si denota la mancanza di una struttura ordinata a lungo raggio. Le macromolecole formano gomitoli statistici, fortemente interpenetrati tra loro, grazie alla creazione di *entanglements*. Invece, per un solido cristallino è generalmente individuabile un ordine a lungo raggio. Esso s'identifica nella ripetizione spaziale di uno dei 14 reticoli di Bravais. Condizione inapplicabile per i polimeri, non è tuttavia inconsueto identificare materiali polimerici semicristallini: in essi si realizza l'unione di domini cristallini e regioni amorfe. Tali aspetti influenzano fortemente le proprietà termico-meccaniche.

Si noti che la seguente trattazione mantiene la propria validità anche per le zone amorfe in materiali semicristallini. Caratteristica chiave per capire come mutino gli stati fisici di materiale amorfo, al variare della temperatura, è proprio la così detta transizione vetrosa. A

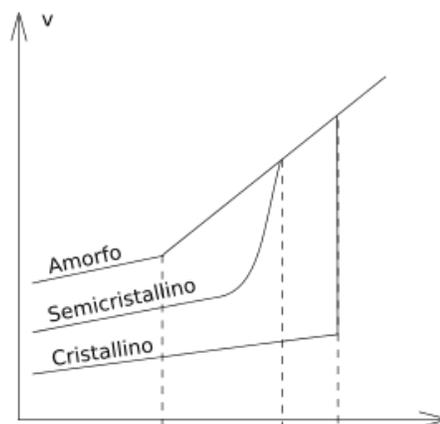


Figura 2.1. Andamento del volume specifico in funzione della temperatura.

essa si associa la temperatura di transizione vetrosa, T_g , osservabile in Figura 2.1, dall'andamento del volume specifico in funzione della temperatura.

La temperatura di transizione vetrosa è una proprietà termica di fondamentale importanza nella caratterizzazione dei polimeri. Si noti che essa, a differenza della temperatura di fusione, non è una transizione del primo ordine. Non è cioè legata a una discontinuità nell'andamento di variabili termodinamiche, tra le quali il volume, definite dalla derivata prima dell'energia libera. Il fenomeno è correlato, piuttosto, a variazioni di natura cinetica.

Nei materiali semicristallini, aumentando la temperatura e oltrepassando T_g , solo le regioni amorfe presenti nel materiale rammolliscono. Le proprietà meccaniche subiscono variazioni, le quali sono però meno rilevanti di quelle che si verificano alla temperatura di fusione. A quel punto anche le zone cristalline presenti fondono, passando alla fase liquida.

Riscaldando i materiali amorfi termoplastici, alla temperatura di transizione vetrosa si passa da uno stato vetroso e fragile ad uno stato gommoso. Quest'ultimo gradualmente collassa in uno stato liquido viscoso. Il modulo elastico si riduce fortemente di almeno tre ordini di grandezza. Per tale ragione, in un amorfo termoplastico la T_g rappresenta un valore di importanza non banale nella definizione del campo di applicazione. Per un materiale termoindurente, invece, l'effetto della temperatura è minimo, fino al collasso della struttura reticolata e la perdita delle proprietà caratteristiche. Comunque, per un polimero termoindurente, la determinazione di un valore puntuale per la T_g è veramente complesso. La figura 2.2 riassume i comportamenti descritti. Nel §2.2 saranno riportate delle considerazioni in merito.

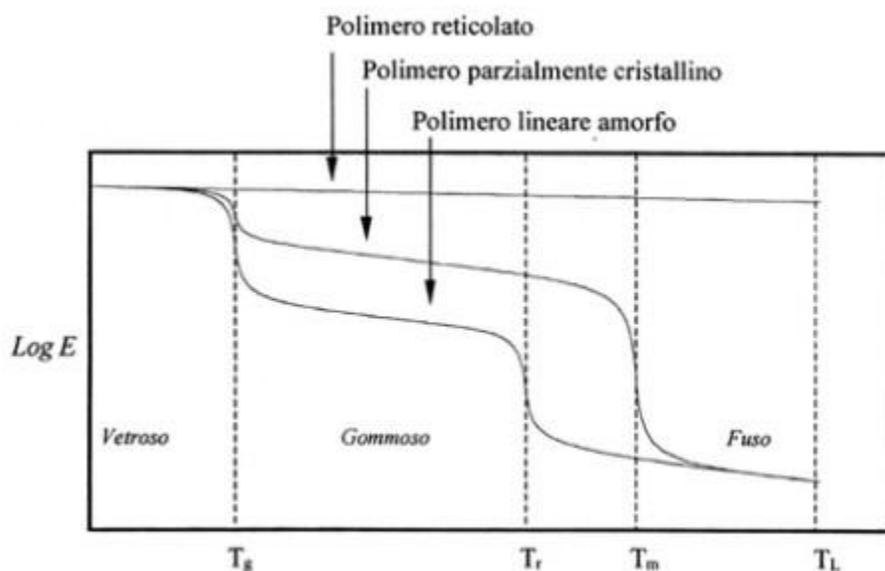


Figura 2.2. Andamento del logaritmo del modulo elastico con la temperatura.

Una molecola di un solido polimerico può modificare la propria forma o spostare il suo baricentro solamente in seguito a singole rotazioni attorno ai legami. Per far sì che avvengano una alla volta, sarebbero necessari spazi enormi ed energie relative troppo elevate. Visto e considerato che l'impaccamento macromolecolare impedisce ciò, nel tempo si è convenuto che si manifestino diverse tipologie di rotazioni combinate di legami adiacenti, con spostamento di segmenti di catena.

Una delle teorie che ha riscontrato maggior successo, cercando di spiegare il fenomeno della transizione vetrosa, è quella del volume libero. Il concetto è semplice: sotto la T_g l'impaccamento consente solamente il moto oscillatorio, attorno ai legami, e vibrazioni intermolecolari. L'effetto ottenuto è un progressivo aumento delle distanze di equilibrio dei legami covalenti e di quelli deboli intermolecolari; a partire dalla T_g , invece, i moti creano sufficiente volume libero tra le macromolecole, che cresce in modo relativamente rapido con la temperatura.

Seguendo una delle interpretazioni più accreditate, quella di Fox-Flory, fintanto che la temperatura è inferiore alla T_g in ogni polimero è presente una frazione di spazio libero estremamente piccola e costante. Arrivati alla temperatura di transizione vetrosa, tutti i polimeri, tranne qualche eccezione, hanno lo stesso volume libero critico, stimato circa del 2,5%.

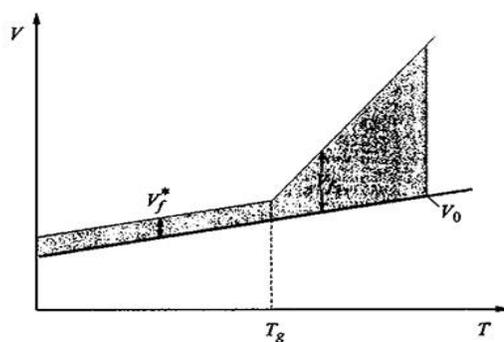


Figura 2.3. *Variazione del volume specifico V e del volume libero V_f*

La figura 2.3 illustra come varino il volume specifico V e il volume libero V_f con la temperatura. Fino alla T_g , il volume libero è costante, pari a V_f^* , mentre poi cresce in modo estremamente rapido. Il volume specifico è ottenibile sommando a V_f la quota V_0 , effettivo volume occupato dalle molecole. Secondo la teoria di Williams-Landy-Ferry, il volume libero frazionale f , definito come il rapporto tra volume libero e volume specifico, superata la T_g riceve un contributo notevole dal coefficiente di espansione termica α_f .

Esso è reso manifesto nella dipendenza lineare tra f e T , per temperature superiori ma prossime a T_g , secondo l'equazione (2.1):

$$f = f_g + (T - T_g)\alpha_f. \quad (2.1)$$

Si è dimostrato sperimentalmente, per un'ampia gamma di polimeri vetrosi, la validità dei valori calcolati per f , in prossimità della T_g .

Tutto ciò mette in evidenza come la transizione vetrosa non sia una vera e propria transizione di fase, quanto piuttosto un aumento della mobilità complessiva delle macromolecole, collegata a fenomeni cinetici e con conseguenti variazioni delle proprietà meccaniche.

La temperatura di transizione vetrosa è influenzata da un gran numero di fattori. Focalizzando l'attenzione sui polimeri termoindurenti, in particolare sugli espansi poliuretani rigidi, la varianza resta comunque elevata.

In primo luogo, è fondamentale il grado di reticolazione ottenuto: come già detto, l'aumento del grado di cross-linking comporta un notevole aumento della T_g .

Altri fattori che comportano un aumento di T_g sono: l'aromaticità del formulato, l'indice di eccesso di isocianato e il grado di conversione dello stesso in trimero durante il processo produttivo. Un elemento che, al contrario, crescendo abbassa il range di temperatura di transizione vetrosa è il quantitativo di plasticizzante presente.

2.2 Confronto e problematiche relative

Nell'elaborazione del progetto di ricerca qui relazionato, si è fin da subito evinta la difficoltà presente nel mondo dei poliuretani nell'utilizzare i dati di HDT e T_g . Ancor oggi il tema è trattato in modo alquanto confusionario. Sicuramente la teoria su cui si basano tali concetti è particolarmente complicata e in completo divenire. Il sotto paragrafo precedente contiene solamente alcuni cenni a riguardo.

Quindi è necessario approcciarsi all'argomento con estrema cautela, per evitare di cadere in errori tanto banali quanto facili da commettere.

È necessario considerare sempre che HDT e T_g non sono la stessa proprietà: la prima è una proprietà meccanica mentre la seconda è una proprietà termica.

Durante lo svolgimento del tirocinio si è giunti alla consapevolezza che per caratterizzare le prestazioni strutturali di un espanso poliuretano rigido, l'informazione più corretta ed esaustiva è quella fornita dalla temperatura di distorsione termica. Purtroppo, come si evincerà

nel §3.4, i parametri stabiliti dalla norma ISO esistente, comportano il rischio di ottenere risultati poco significativi e altrettanto poco rappresentativi delle prestazioni reali del materiale.

Ripensando alla figura 2.2, in realtà per un polimero termoindurente la temperatura di transizione vetrosa è meno significativa che per un termoplastico. Seppur ciò sia vero, la scelta di usarla come elemento caratterizzante degli espansi è comunque consapevole. Infatti, è stato rilevato, come riportato ad esempio in D.J. Kimmish (1995) o in J. Chalmers (2008), che la temperatura di transizione vetrosa e quella di deflessione termica hanno in realtà range di valori molto simili per polimeri amorfi o per semicristallini. Condizione necessaria, l'assenza di cariche riempitive. Non si dimentichi che si parla in ogni caso di range e che, perciò, si può determinare una prima stima dei valori reali. Non è lecito, in nessun caso, sostituire dati puntuali dell'una con l'altra proprietà.

Oltre all'aspetto teorico e alle difficoltà di laboratorio, è necessario evidenziare il punto di vista commerciale. Esso non può certo passare in secondo piano: ad oggi l'utilizzo della Tg nella caratterizzazione degli espansi poliuretani è più che frequente; spesso è richiesta esplicitamente da clienti ed utilizzatori finali che vogliono accertarsi dell'adeguatezza all'uso del materiale.

2.3 Metodi di misurazione

Per la caratterizzazione dei materiali analizzati durante lo stage, la temperatura di transizione vetrosa e quella di distorsione termica sono state valutate con appositi strumenti. In azienda sono stati raccolti i dati relativi alla seconda, mentre le prove per valutare la prima si sono svolte presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli studi di Padova.

La strumentazione specifica con cui sono stati effettuati tali test, ossia un generico strumento per HDT e un macchinario per DMA (*Dinamic Mechanical Analysis*) per la Tg, sono esaustivamente descritte nel capitolo 3, nello specifico §3.2 e §3.3.

Merita una brevissima digressione il settore dell'analisi termica, che tra vari aspetti tratta anche il dato di temperatura di transizione vetrosa. In questo contesto, esistono varie tecniche che, sfruttando principi fisici diversi, puntano all'ottenimento del medesimo dato. Come verrà ripreso nei prossimi capitoli, l'esperienza di laboratorio indica che, al variare della metodica utilizzata e dei parametri con cui lo stesso tipo di test viene condotto, il responso può essere differente. Da ciò si deduce, ancora una volta, che la Tg viene espressa più correttamente con un range piuttosto che con un unico valore puntuale.

Di seguito sono riportate le principali tecniche di analisi termica. Nello specifico, non tutte vengono utilizzate per determinare la temperatura di transizione vetrosa.

- Analisi della variazione della temperatura: DTA (Differential Thermal Analysis) e il DSC (Differential Scanning Calorimetry) sono le tecniche più utilizzate a livello internazionale per la valutazione delle trasformazioni di fase.
- Analisi della variazione della massa: TGA (ThermoGravimetric Analysis), presenti nello studio di decomposizione termica o di interazione con l'atmosfera, ad esempio nel caso della ossidazione di materiali metallici.
- Analisi della variazione della lunghezza del campione: TD (ThermoDilatometry): vengono messe in luce le transizioni di fase che comportano una variazione di volume.
- Analisi della variazione delle proprietà meccaniche: TMA (ThermoMechanical Analysis). S'impone una sollecitazione alternata nel tempo in campo elastico si misura costantemente la deformazione derivatane. Operando a diverse frequenze è possibile raccogliere dati su diverse proprietà meccaniche e, di conseguenza, evidenziare l'insorgenza di eventuali modifiche nell'arrangiamento interno delle catene polimeriche, quali la transizione vetrosa, che ne comportino la sensibile variazione.

Capitolo 3

Strumentazione e metodologia di analisi

La caratterizzazione dei campioni dei materiali utilizzati durante il tirocinio viene qui brevemente descritta. Le prove meccaniche e le misurazioni di HDT sono state svolte nel laboratorio della ditta, mentre le prove DMA nei laboratori presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

3.1 Dinamometro

Le prove di resistenza a compressione e a flessione sono state eseguite con un dinamometro Instron 3369, in Figura 3.1. Lo strumento presenta una capacità di carico di 50 KN, una velocità massima di 500mm/min e una minima di 0,005 mm/min. I dati sono raccolti e analizzati dal software Bluehill®Lite.



Figura 3.1. *Dinamometro Instron 3369, proprietà della ditta Eulithe.*

3.1.1 Prove a compressione

Lo strumento è composto da due traverse orizzontali, come mostrato in Figura 3.2, di cui una fissa e l'altra mobile. Per le prove di compressione viene seguita la norma ISO 844. Sul piano inferiore fisso viene posto il provino e progressivamente la traversa superiore, mobile, lo comprime ad una velocità costante di 5 mm/min. La forza di compressione viene applicata assialmente in direzione normale alle facce del provino, che ha forma di prisma retto. Il provino deve presentare un'area minima di 25 cm^2 . Lo strumento esprime graficamente i risultati mediante curve di sforzo-deformazione. Dall'analisi di quest'ultime si ricavano il valore della resistenza a compressione e del modulo elastico medio, entrambi espressi in MPa. Si noti che per ottenere il carico massimo applicato è sufficiente moltiplicare la resistenza a compressione per la superficie iniziale d'applicazione.

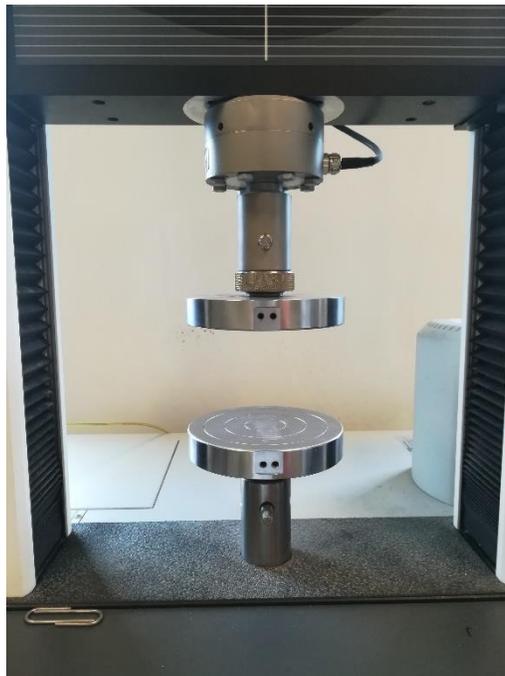


Figura 3.2. *Traverse orizzontali specifiche per la prova di compressione.*

Il valore del modulo elastico medio è calcolato grazie alla pendenza del tratto lineare iniziale delle curve sforzo-deformazione. Lo sforzo compressivo σ_m è espresso dalla formula (3.1):

$$\sigma_m = 10^3 \times \frac{F_m}{A_0}, \quad (3.1)$$

dove F_m è il massimo sforzo raggiunto, in Newton, e A_0 è l'area iniziale del provino, espresso in metri quadrati.

La deformazione compressiva ε_m è calcolata grazie all'equazione (3.2):

$$\varepsilon_m = \frac{x_m}{h_0} \times 100, \quad (3.2)$$

all'interno della quale x_m è lo spostamento (in millimetri) corrispondente alla massima forza raggiunta, mentre h_0 è lo spessore del provino, anch'esso in millimetri.

3.1.2 Prove a flessione

Le prove di resistenza a flessione vengono eseguite seguendo la norma ISO 178. Le dimensioni dei provini utilizzati nei test sono di 200 ± 1 mm per la lunghezza, spessore di 10 ± 1 mm e larghezza di 15 ± 1 mm. Per questa prova al dinamometro vengono sostituiti i supporti con uno *span* nella parte inferiore, come mostrato in figura 3.3, e una punta mobile in quella superiore.



Figura 3.3. *Supporto specifico per la prova di resistenza a flessione.*

La velocità costante con cui lo sforzo è applicato al provino è di 5 mm/min. Questa procedura prende il nome di *prova a tre punti*, nella quale il provino viene appoggiato sui due supporti della zona inferiore e caricato al centro da un cuneo, posto sulla traversa superiore mobile.

I risultati prodotti vengono elaborati attraverso un software che, anche in questo caso, presenta una curva di sforzo-deformazione.

Per calcolare lo sforzo di flessione si utilizza la formula (3.3):

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}, \quad (3.3)$$

dove σ_f (MPa) è lo sforzo di flessione, F (N) è la forza applicata, L (mm) è lo span, b (mm) è la larghezza del provino e, infine, h (mm) la sua altezza.

Per determinare la deformazione a flessione ε_f (MPa) si fa riferimento all'equazione (3.4):

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2}, \quad (3.4)$$

nella quale s (mm) è la deflessione, h (mm) è lo spessore del provino e L (mm) è lo span.

3.2 Strumento per misurazioni HDT

In figura 3.4 si può vedere lo strumento utilizzato in azienda per misurare la temperatura di distorsione (o deflessione) termica, *Heat Distortion (or Deflection) Temperature*.



Figura 3.4. strumento AMSE XRW-300 SERIES per la determinazione della HDT. (a) Visione frontale, macchinario chiuso. (b) stazione di prova con un provino testato e uno da testare.

Lo strumento è costituito da una vasca di olio dove sono poste le stazioni atte a contenere i provini. Quest'ultimi, a forma di parallelepipedo, sono sottoposti a un carico a flessione fisso, mentre la temperatura del bagno aumenta a velocità costante, impostata da norma. I provini vengono fissati con un apposito sistema a leva e, in accordo con la norma utilizzata, si posizionano dei pesetti, che causeranno lo sforzo di flessione σ sui provini stessi, secondo l'equazione (3.3) presentata nella prova di resistenza a flessione.

La temperatura di distorsione termica viene rilevata quando il provino ha raggiunto un determinato valore di deformazione. Le principali norme sono la ISO 75 e la ASTM D 648.

3.3 Misure meccanico-dinamiche

Presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli studi di Padova sono state effettuate le misure meccanico-dinamiche, DMA, grazie allo strumento DMA Q800, prodotto da TA instruments, in figura 3.5.

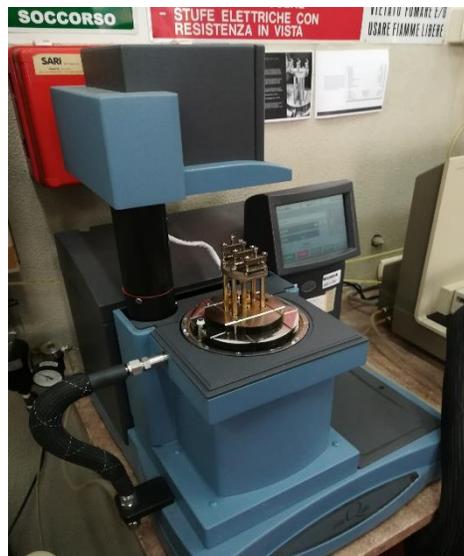


Figura 3.5. Strumento per DMA di proprietà dell'Università degli studi di Padova.

Nel test dinamico s'impone al provino una sollecitazione oscillatoria sinusoidale, con una certa frequenza angolare ω , e si misura la risposta, ossia la deformazione, in funzione della frequenza stessa.

Un materiale con comportamento perfettamente elastico presenta sforzo e deformazione in fase, mentre per un fluido viscoso la deformazione risultante è sfasata di novanta gradi rispetto allo sforzo. Di conseguenza, per un materiale viscoelastico, come in genere i polimeri, è lecito attendersi uno sfasamento compreso tra zero e novanta gradi.

È quindi possibile definire lo sforzo $\tau(t)$ in termini di due contributi, una componente in fase con la deformazione, $\sin(\omega t)$, e una fuori fase, $\cos(\omega t)$, secondo la relazione (3.5):

$$\tau(t) = \gamma_0 [G'_{(\omega)} \sin(\omega t) + G''_{(\omega)} \cos(\omega t)]. \quad (3.5)$$

Parametri d'interesse nella determinazione della Tg sono $G'_{(\omega)}$, detto *storage modulus*, che tiene conto dell'apporto elastico, e $G''_{(\omega)}$ *loss modulus*, che invece rappresenta il comportamento dissipativo. Il loro rapporto è definito come $\tan(\delta)$.

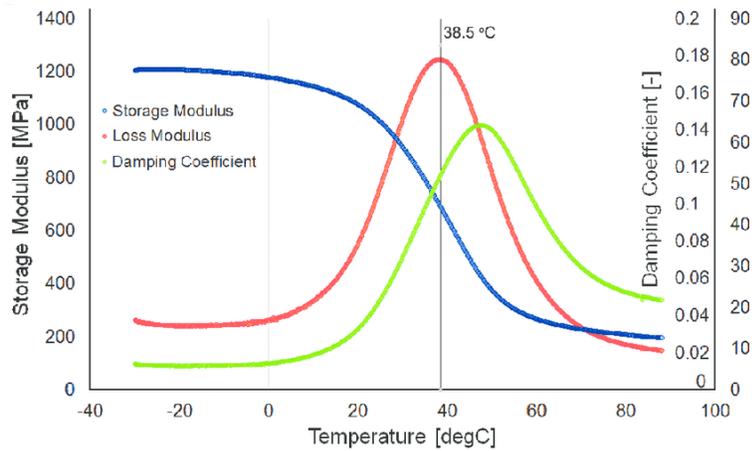


Figura 3.6. Esempio teorico di un tipico grafico ottenuto da prova DMA. I dati reali sono più complessi.

La Figura 3.6 mostra un classico esempio di output grafico prodotto dalla strumentazione, dove vengono riportati gli andamenti dei parametri caratteristici dell'equazione (3.5), in funzione della temperatura, sfruttando il principio di equivalenza tempo-temperatura. Lo studio di tali curve, funzioni della temperatura, consente di analizzare i moti molecolari dei polimeri testati. In particolare, alla temperatura di transizione vetrosa diventa possibile il movimento coordinato di segmenti di catena, grazie all'aumento del volume libero, come ben evidenziato nel capitolo due. Essa viene correlata al flesso della curva dello storage modulus e ai picchi delle curve del loss modulus e $\tan(\delta)$. Genericamente, il valore ottenuto dal flesso è più basso di quello ricavato dai picchi. Si noti, ancora una volta, come si possano ricavare più valori dallo stesso grafico per tale temperatura, associata quindi ad un range più che ad un singolo valore. Come sottolineato nel capitolo precedente, è importante ricordare che essa non è una proprietà termodinamica, intrinseca del materiale, ma dipende da un gran numero di fattori.

Basti riflette sul fatto che, variando la frequenza con cui viene effettuata la prova, uno stesso materiale può presentare dati estremamente differenti.

In questo specifico caso, i provini sono stati testati a flessione (*dual cantilever*), con ampiezza costante. La rampa di temperatura va da 30 °C a 250-300 °C, al variare della necessità, con velocità di riscaldamento costante di 5 °C/min. La frequenza è stata fissata a 1 Hz.

3.4 Sviluppo metodologia di analisi

La caratterizzazione fisico-meccanica degli espansi diventa parte fondamentale per poter determinare le performances del materiale posto sul mercato. Allo stesso modo, la documentazione tecnica a supporto degli stessi risulta fondamentale per poter trasmettere informazioni corrette all'utilizzatore finale, configurandosi chiaramente come valido strumento di vendita. Come già discusso nel §2.2, complice anche la complessità degli argomenti trattati, risulta spesso confuso ed indistinto l'utilizzo di una proprietà piuttosto dell'altra per valutare le prestazioni di un materiale alle alte temperature.

L'azienda dispone dello strumento per valutare la temperatura di deflessione termica, presentata nel paragrafo precedente, dunque potenzialmente in grado di ottenere informazioni circa la resistenza delle proprie schiume a temperature elevate.

Il condizionale è d'obbligo per due motivi: in primis, la poca chiarezza dell'utilizzatore finale nel richiedere l'informazione corretta; in secondo luogo, problematica principale, la norma ISO 75, è in realtà fortemente limitante. Infatti, quest'ultima, per le dimensioni dei provini imposte, rende la prova oggettivamente valida solo per materiali ad alta densità (600-700 Kg/m³), come ad esempio le resine epossidiche. Mentre così non è per le basse densità, come quelle di gran parte degli espansi rigidi prodotti in Eulithe. La limitazione della norma è dovuta al fatto che la bassa resistenza a flessione delle schiume a densità più bassa tende a sottostimare l'effettiva resistenza alla temperatura dei campioni sottoposti a prova, in quanto questi presentano una deformazione iniziale eccessiva.

Per le densità fino ai 450-500 (Kg/m³) per l'azienda risulta, quindi, difficile fornire un dato di HDT normato che sia veramente caratterizzante. Per questo, si presenta, come dato per le prestazioni in funzione della temperatura, la Tg. Essa dev'essere determinata per altra via. Questo implica la necessità di far testare i materiali a terzi, non possedendo la strumentazione adatta. Inevitabilmente, si aggiungono i relativi costi, i quali, considerando che in fase di progettazione si testano molte formulazioni diverse, possono risultare non banali. A rigor di logica, il numero di tali prove va ridotto il più possibile. Dall'esigenza di ottimizzare l'aspetto economico nella sperimentazione di nuovi formulati, nasce il progetto qui relazionato:

sviluppare un metodo empirico che permetta di caratterizzare in maniera valida anche i prodotti a bassa densità, sfruttando ciò che l'azienda possiede nel proprio laboratorio.

Il team aziendale era già consapevole da tempo che, sfruttando la relazione (3.3), variare le dimensioni dei provini utilizzati nella rilevazione della temperatura di distorsione termica implica ottenere dati diversi. In particolare, aumentandone la sezione a parità di carico applicato, ossia diminuendo lo sforzo a flessione agente, si ottengono per gli espansi di densità inferiore valori più elevati di HDT. Ci si avvicina così a quella che può venir considerata la temperatura limite di utilizzo del materiale.

Oltre a questo fattore, si è deciso di sfruttare la peculiarità evidenziata nel §2.2: HDT e T_g ricadono in un range di temperature ristretto, per i polimeri reticolati amorfi o per quelli semicristallini, se non caricati con particelle di elementi considerati fillers. In realtà, dalle prove sperimentali, si è potuta delineare una correlazione, seppur più debole, anche in formulati caricati.

L'obiettivo del lavoro è stato quello di individuare una correlazione tra le dimensioni dei provini da sottoporre a test HDT e la resistenza a flessione del materiale. In tal modo il valore di temperatura risultante può essere considerato una buona approssimazione della T_g . Quest'ultima è obbligatoriamente determinata esternamente, secondo altro metodo che prescindia dalle caratteristiche meccaniche del materiale. Si è scelto di sfruttare la resistenza a flessione per discriminare le dimensioni dei provini da testare. Questo perché per tale proprietà è possibile ottenere un dato normato, affidabile e univoco per ogni prodotto, direttamente in azienda. Inoltre, come sottolineato nel §3.2, la prova stessa di HDT non è altro che una prova a flessione in un bagno d'olio.

Per definire come varino la T_g e l'HDT, ossia come legare resistenza a flessione e dimensione dei provini, durante il tirocinio sono stati formulati dei materiali tester, di indice 0, 1,5 o 2. Per ciascun indice, sono stati formulati tre varianti che, grazie all'accurato dosaggio del quantitativo d'acqua, differiscono in densità. Si sono ottenuti così due materiali a 150 (Kg/m^3), due a 250 (Kg/m^3) e due alla massima densità, ossia quella ottenuta senza acqua in miscela. Si noti che chiaramente quest'ultime differiscono al variare d'indice, dato che la presenza di più o meno poliisocianurato influisce sul grado di reticolazione ottenuto. Presso il laboratorio chimico della ditta si è proseguito con la caratterizzazione di tali materiali, testati a compressione, flessione e misurazione della HDT.

Nelle prime due prove, per ogni formulazione sono stati testati tre campioni. Nella prova per determinare la temperatura di distorsione termica, invece, per ogni formulato sono state testate quattro combinazioni diverse di dimensioni: un $4 \times 10 \times 80$ (mm), ossia quelle stabilite dalla norma ISO 75 per uno sforzo di flessione di 0,45 Mpa, un $6 \times 10 \times 80$ (mm), un $10 \times 10 \times 80$

(mm) e un 12×12×80 (mm). Per ogni dimensionamento, sono stati rilevate le temperature su tre campioni.

Grazie alla collaborazione dell'Università degli studi di Padova, sono state infine svolte le prove DMA per valutare la temperatura di transizione vetrose dei materiali, al fine di trarre le considerazioni e i risultati, presentati nell'ultima sezione, di tale attività.

I dati ottenuti e le conseguenti conclusioni sono, come appena scritto, riportati nell'ultima sezione dell'elaborato.

Capitolo 4

Realizzazione schiume

4.1 Componenti

I campioni utilizzati per l'obiettivo del tirocinio sono stati appositamente preparati nel laboratorio chimico della ditta. Sono state realizzate sei formulazioni differenti, tre di indice 1,5 e tre di indice 2. Ad ogni indice corrispondono tre diverse densità: 150, 250 e densità massima (kg/m^3), dipendente dall'indice stesso. Di seguito si riportano i componenti utilizzati. Come evidenziato nel primo capitolo, alla base del poliuretano vi sono polioli e poliisocianati. I polioli si presentano come catene macromolecolari allo stato liquido, che reagendo con l'isocianato, i vari catalizzatori e gli additivi necessari, danno luogo al prodotto finale. Nello specifico è stato utilizzato il *Voranol RH360*, prodotto da Dow, un poliolo polietero ad alta funzionalità, particolarmente adatto alla produzione di schiume poliuretatiche rigide. La seguente tabella riporta le caratteristiche tecniche del poliolo.

Tabella 4.1. Scheda tecnica *Voranol RH360*.

Typical Properties ¹	Units	Limits	Test Methods
Appearance / physical state		yellow to brown coloured viscous liquid	
Hydroxyl number	mg KOH/g	345-375	ASTM D4274-94d
Water, max.	%	0.100	ASTM E203-96
Colour, max.	Gardner	5	ASTM D4890-93
pH (1 Water / 10 Methanol)		5.0-7.0	DOWM 101495-TE94A
Specific gravity, 25/25°C		1.081	
Viscosity, 25°C	cSt	2500-3500	ASTM D445-94
Viscosity, 37.8°C	cSt	800-1500	ASTM D445-94
Flash point, C.O.C.	°C	>200	
CAS # 2		9049-71-2	

La funzionalità è chiaramente legata all'aumento del grado di reticolazione del polimero, che a sua volta influenza le proprietà fisico-meccaniche dell'espanso.

L'altro componente base della miscela è stato scelto il poliisocianato *Desmodur 44V*, un metilendifenilendiisocianato (MDI) polimerico, prodotto dalla *Bayer*. Stabile a temperatura ambiente come liquido viscoso di colore giallo-marrone, le cui caratteristiche principali vengono espresse in tabella 4.2.

Tabella 4.2. *Proprietà caratteristiche dell'isocianato utilizzato.*

%NCO	34,56
Viscosità a 25°C [mPa*s]	186
Acidità [ppm]	52
Funzionalità media	2.7

Per variare la densità dei campioni si è modificata di volta in volta la percentuale d'acqua, unico agente espandente presente in miscela, la quale reagendo con l'isocianato produce anidride carbonica.

Sono stati selezionati diversi catalizzatori per ottenere le specifiche desiderate.

Il DABCO NE300, catalizzatore di blowing, ha lo scopo di favorire la reazione tra acqua e isocianato. Nelle formulazioni ad indice alto l'uso di un efficace catalizzatore di blowing ha lo scopo, consumando rapidamente l'acqua, di favorire l'azione dei catalizzatori di trimerizzazione.

È stato adoperato il DBTDL, catalizzatore organometallico a base di stagno, fondamentale per il curing nella reazione tra poliolo e isocianato.

Di grande importanza anche i Sali di potassio, K ottoato e K acetato, catalizzatori di trimerizzazione.

Si è poi scelto un silicone, il Tego B1048, sia per migliorare stabilità e compatibilità tra isocianato e poliolo, che per uniformare la cellularità della schiuma.

Infine, sono stati additivati anche un agente antifiama, con principale funzione deviscosizzante, e un antiscorching, che inibisce la degradazione termica dell'espanso. A volte è provocata dalla forte esotermia della reazione.

4.2 Procedura

Per la produzione degli espansi poliuretanicici rigidi, le materie prime e gli additivi necessari vengono accuratamente pesate, quindi, una volta mescolate si lascia avvenire la reazione di polimerizzazione che generalmente si completa in pochi minuti. Essa è esotermica e, quindi, decorrendo produce calore. Contemporaneamente la miscela si gonfia, schiumando, finché non raggiunge lo stato solido, stabile. Dopo la miscelazione, si distinguono tre tempi di reazione caratteristici. In primis il tempo di crema che indica l'inizio della formazione della schiuma, a cui corrisponde un viraggio del colore. Cronologicamente, segue il tempo di filo: esso segna il passaggio della miscela dallo stato liquido a quello solido. Si registra immergendo ed estraendo ripetutamente una provetta nella miscela, fino a che i primi filamenti di materiale non restano attaccati ad essa. Infine, viene individuato il momento in cui la schiuma diviene secca al tatto, denominato tempo di *tack free*. Viene misurato dall'operatore toccando la superficie dell'espanso con una bacchetta, o con un dito, e indica l'attimo in cui la superficie solida non è più in grado di esercitare forza adesiva.

Passando, ora, alla specifica attività di tirocinio, i materiali necessari sono stati ideati e prodotti in collaborazione al team Eulithe. Prima di procedere alla parte pratica in laboratorio, sono state calcolate le quantità dei componenti in miscela, a partire da fogli di calcolo simili a quello presentato in tabella 4.3. Grazie a tali dati, forniti dalla ditta, sono state realizzate le sei formulazioni testate. Il tutto variando indice e, soprattutto, il dosaggio d'acqua, per ottenere densità diverse.

Tabella 4.3. foglio di calcolo generico utilizzato per la progettazione delle sei schiume testate.

	Formulazione	OH Number	Parti ISO risultanti	Percentuale in peso	Formulazione prova (g)
Voranol RH 360	100	360	86,94	35,17	211,03
H2O	0	6233	0,00	0,00	0,00
K ottoato	0,4	271	0,26	0,14	0,84
K acetato	0,5	1086	1,31	0,18	1,06
DBTDL	0,04	0		0,01	0,08
DABCO NE300	0,25	384	0,23	0,09	0,53
Tego B1048	2	0		0,70	4,22
T CPP	3	0		1,06	6,33
anti scorching	0,7	N		0,25	1,48
Colore	0,4	300	0,29	0,14	0,84

Seguendo con attenzione la ricetta si passa alla parte pratica di preparazione dei formulati. Poliolo e additivi vengono pesati in un bicchiere di cartone e accuratamente mescolati, fino al

raggiungimento di un buon livello di omogeneità, a circa 3000 rpm con l'agitatore da laboratorio AM W 750.

In un altro becher viene pesato l'isocianato di circa un quinto in più del necessario. Tale accorgimento pratico evita problemi di dosaggio successivi che si potrebbero avere, data la viscosità e la bagnabilità tra polimero e contenitore, nel travasarlo in un altro contenitore.

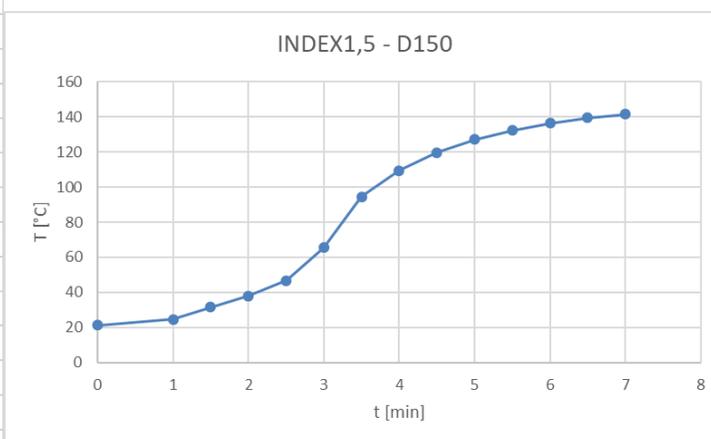
Infatti, si procede andando a versare l'isocianato nel bicchiere contenente la miscela poliolica e, rapidamente, si effettua un altro passaggio all'agitatore, per 25-30 secondi a 2500/3000 rpm.

Contemporaneamente, si attiva il cronometro, con cui verranno registrati i tempi caratteristici.

Nella parte finale, la velocità delle pale è aumentata al fine di evitare che vi resti depositato del residuo. La miscela così prodotta viene versata in un contenitore di cartoncino siliconato di base 25x20 e altezza 15 (cm²). Mentre vengono rilevati i tempi di crema, di filo e di tack free, grazie a una termocoppia si registra l'andamento della temperatura a cuore. Si riporta, a titolo d'esempio in tabella 4.4, l'andamento termico e i tempi caratteristici per l'espanso di indice 1,5 e densità 150 (Kg/m³).

Tabella 4.4. andamento della temperatura al decorrere della reazione di polimerizzazione, tempi caratteristici, e relativo grafico. Campione di indice 1,5 e densità 150 Kg/m³.

Andamento Tempo-Temperatura			
t [s]	T [°C]		
0	21,3	Cream [s]	90
1	24,6	Gel [s]	172
1,5	31,5	TFT [s]	205
2	38		
2,5	46,7		
3	65,4		
3,5	94,5		
4	109,4		
4,5	119,7		
5	127,2		
5,5	132,3		
6	136,4		
6,5	139,4		
7	141,6		



Risultati e considerazioni finali

Vengono di seguito presentati i dati raccolti e analizzati ai fini della tesi. Si ricorda che sono state prodotte e testate, a partire da un unico poliolo e un solo poliisocianato, sei formulazioni differenti per indice e densità. Per ognuna si è provveduto a registrare la resistenza a compressione, la resistenza a flessione, la temperatura di distorsione termica, come detto rilevata su diverse dimensioni caratteristiche, e la temperatura di transizione vetrosa.

- **INDICE 150 - DENSITA' 150**

INDICE	DENSITA' [Kg/m ³]	RF [MPa]	RC [Mpa]	HDT [°C]				T _g [°C]
				4x10	6x10	10x10	12x12	
1,5	150	1,44	1,28	57	95	163	175	183

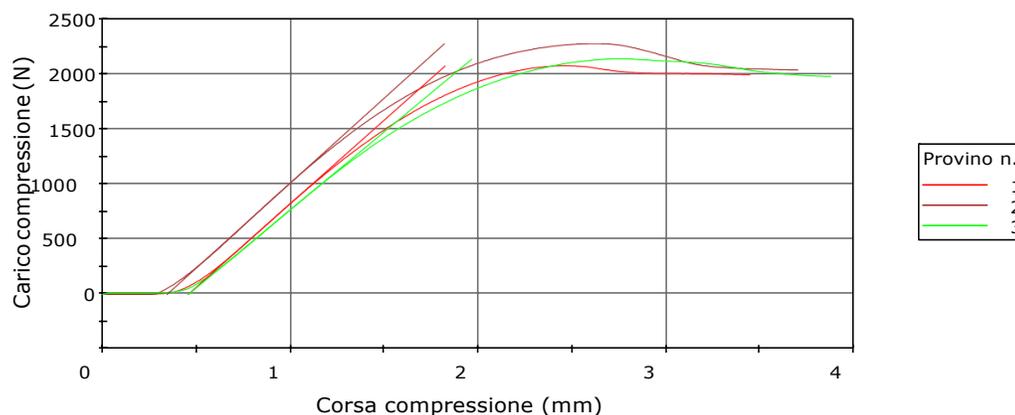


Figura 5.1. Curve sforzo-deformazione nella prova a compressione per tre provini.

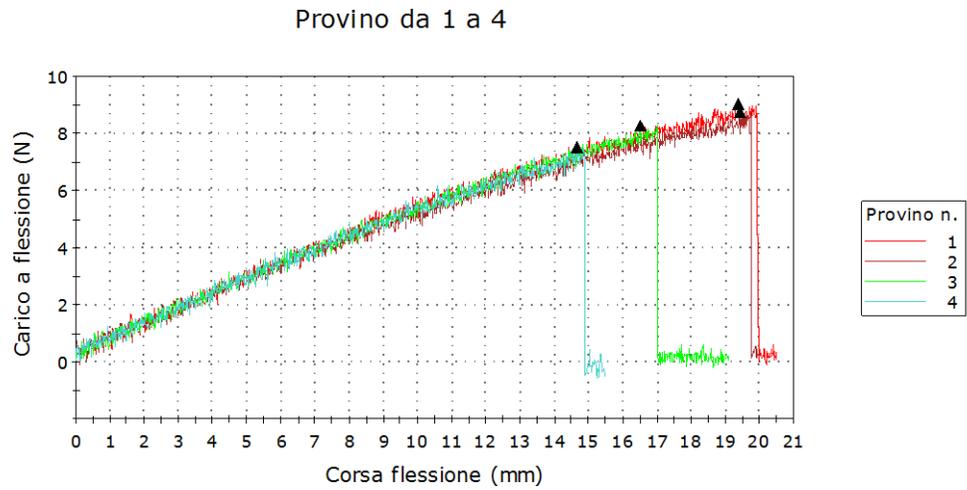


Figura 5.2. Curve di sforzo-deformazioni nella prova a flessione per quattro provini.

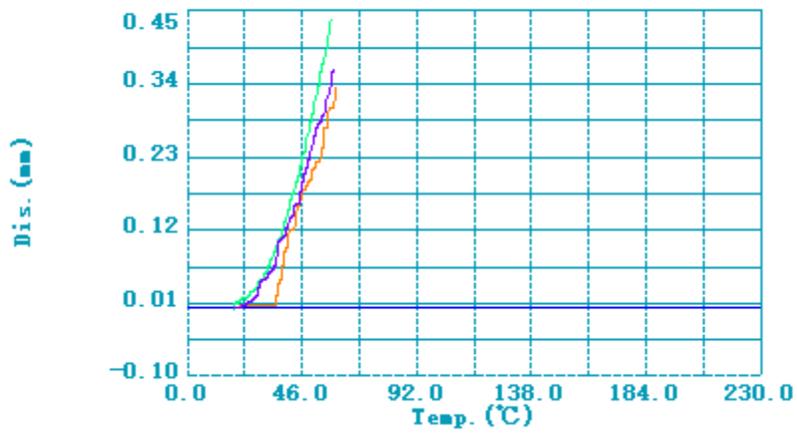


Figura 5.3. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 4x10.

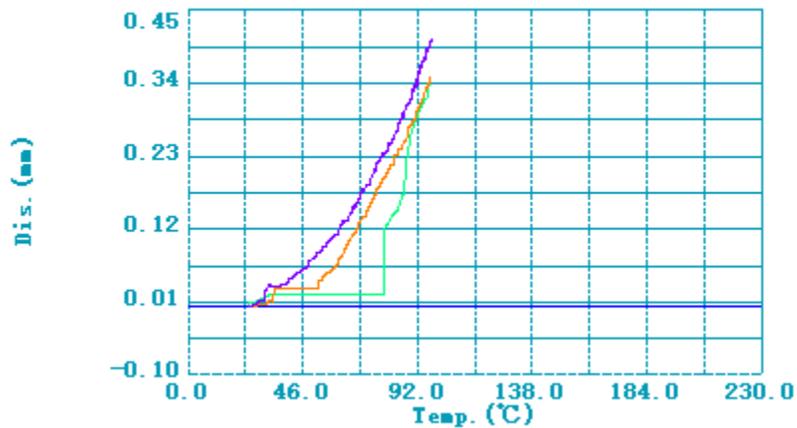


Figura 5.4. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 6x10.

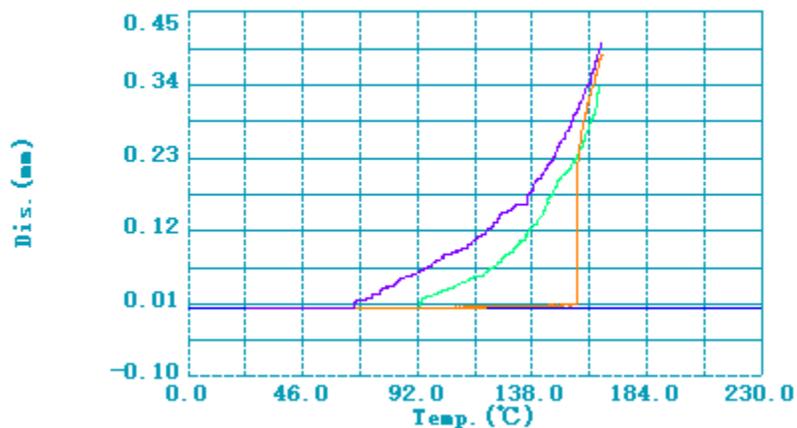


Figura 5.5. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 10x10.

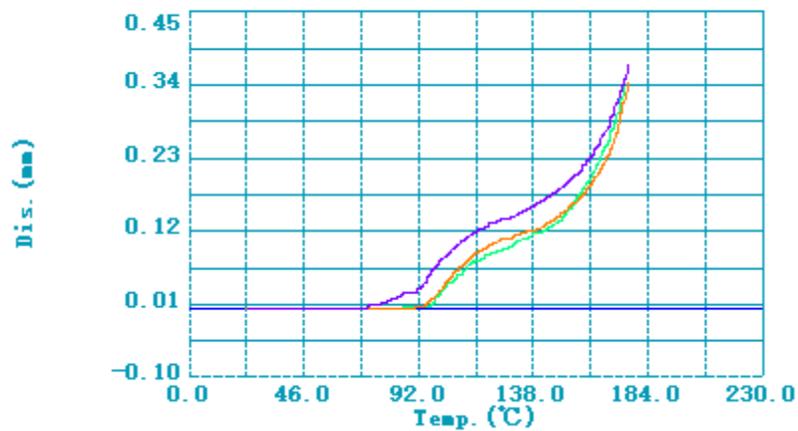


Figura 5.6. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 12x12.

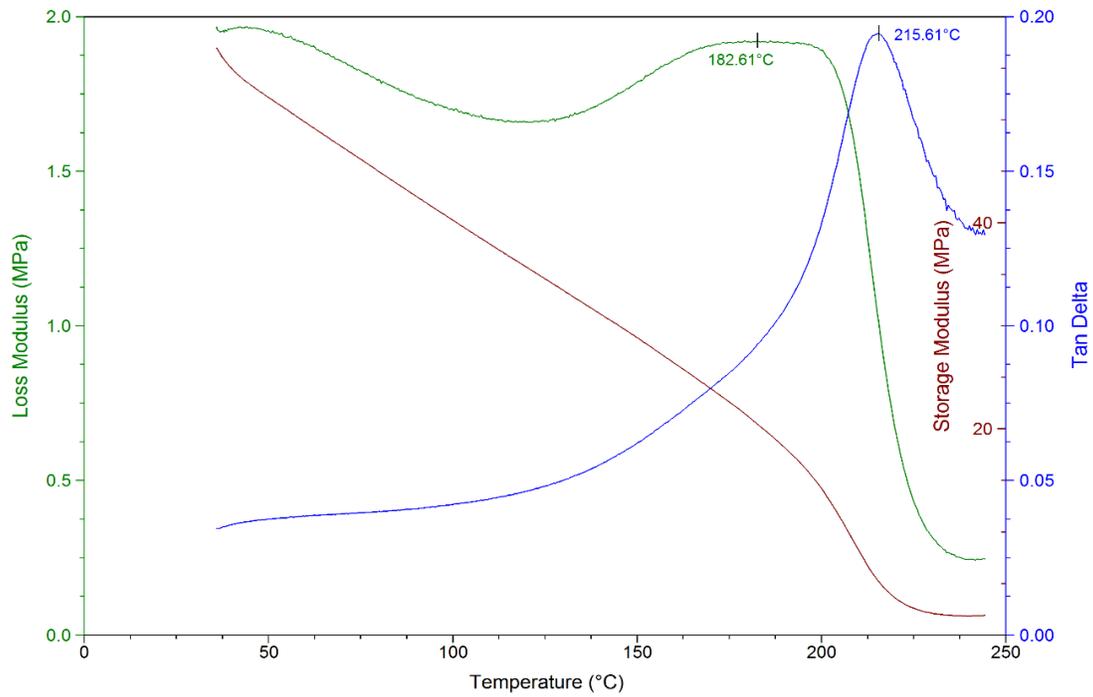


Figura 5.7. Curve caratteristiche ottenute dalla prova di DMA, Storage modulus (rosso), Loss modulus (verde) e Tan delta (blu).

- **INDICE 150 - DENSITA` 250**

INDICE	DENSITA` [Kg/m3]	RF [MPa]	RC [Mpa]	HDT [°C]				Tg [°C]
				4X10	6x10	10x10	12x12	
1,5	250	3,49	3,76	55	108	188	208	162

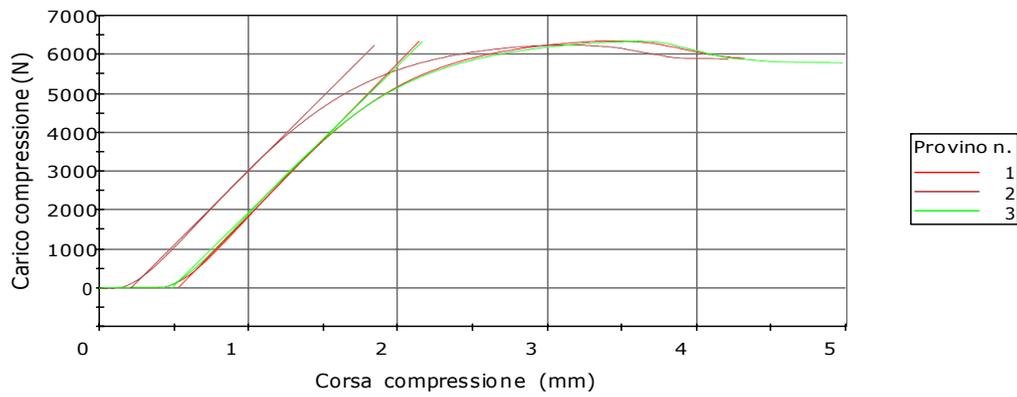


Figura 5.8. Curve sforzo-deformazione nella prova a compressione per tre provini.

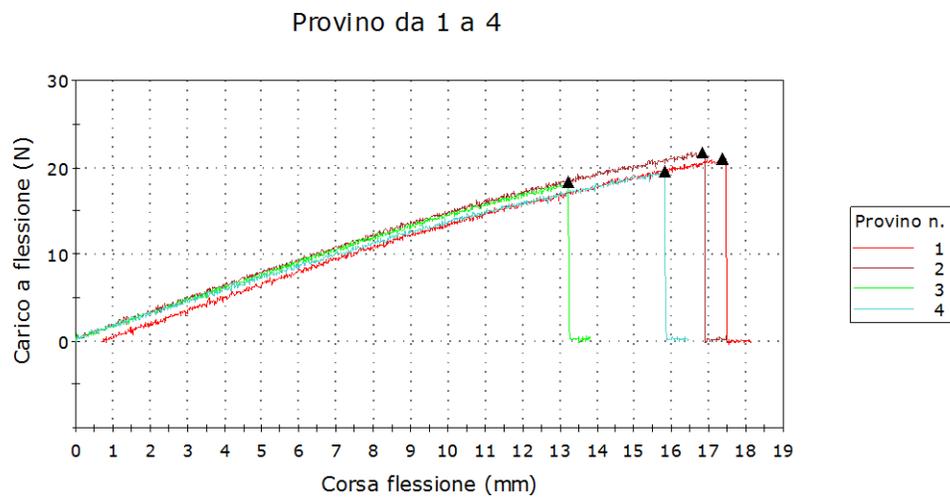


Figura 5.9. Curve di sforzo-deformazioni nella prova a flessione per quattro provini.

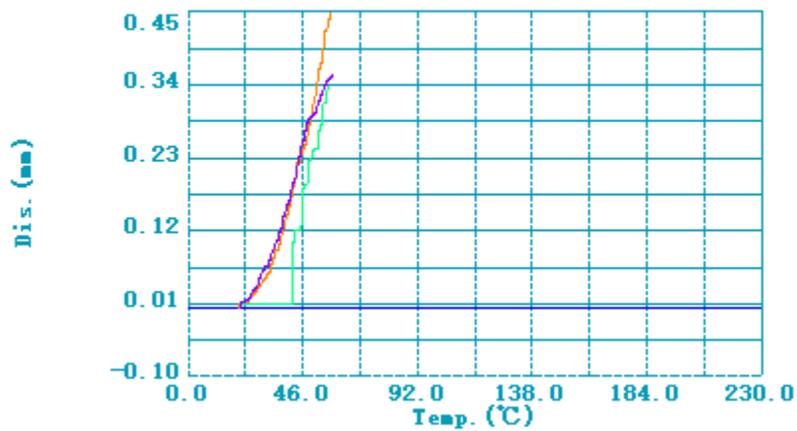


Figura 5.10 Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 4x10.

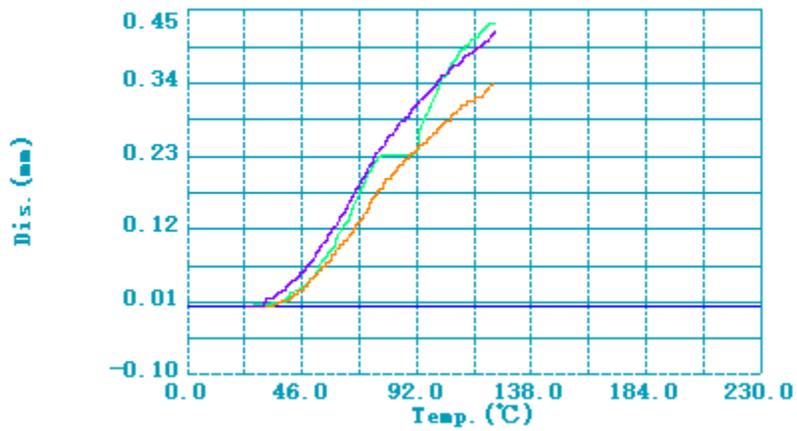


Figura 5.11. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 6x10.

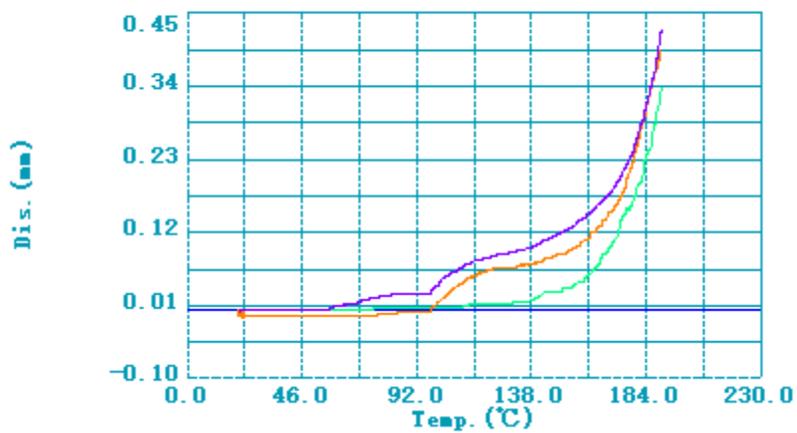


Figura 5.12. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 10x10.

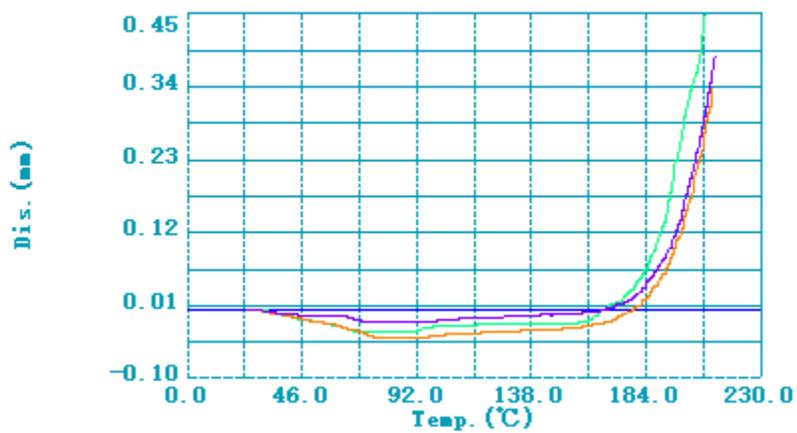


Figura 5.13. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 12x12.

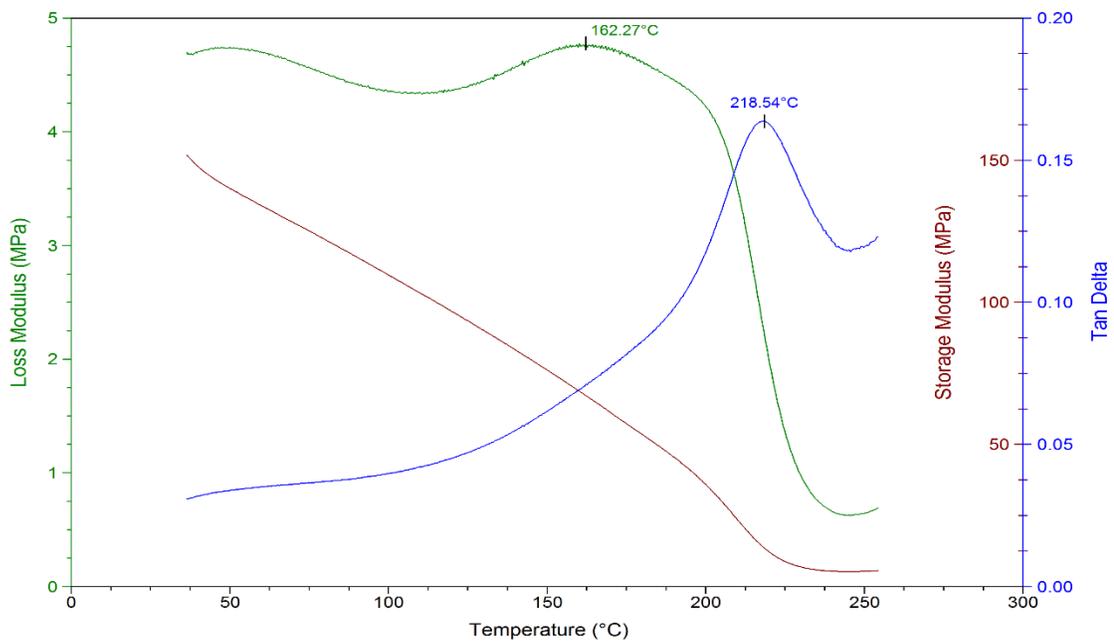


Figura 5.14. Curve caratteristiche ottenute dalla prova di DMA, Storage modulus (rosso), Loss modulus (verde) e Tan delta (blu).

- **INDICE 150 - DENSITA` MASSIMA**

INDICE	DENSITA` [Kg/m3]	RF [MPa]	RC [Mpa]	HDT [°C]				Tg [°C]
				4X10	6x10	10x10	12x12	
1,5	650	16,04	33,33	166	192	>220	>220	178

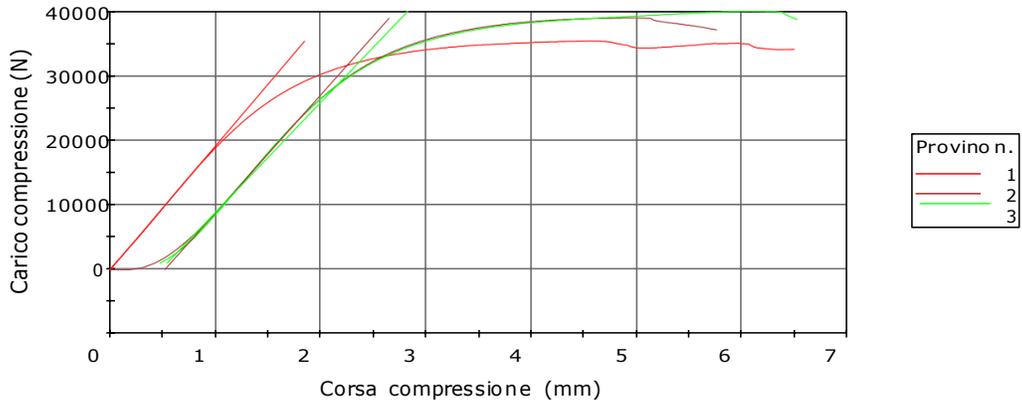


Figura 5.15. Curve sforzo-deformazione nella prova a compressione per tre provini.

Provino da 1 a 3

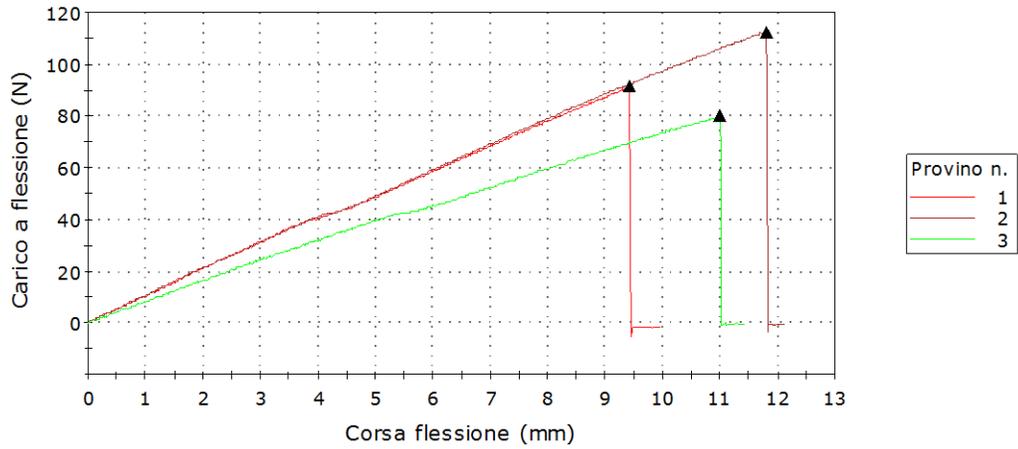


Figura 5.16. Curve di sforzo-deformazioni nella prova a flessione per tre provini.

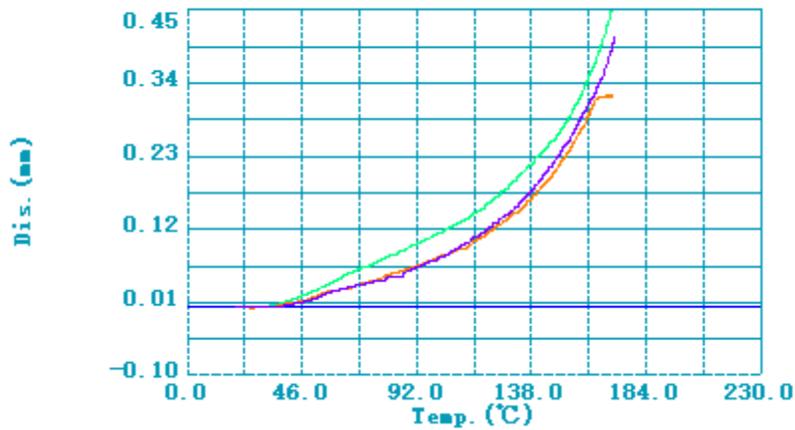


Figura 5.17. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 4x10.

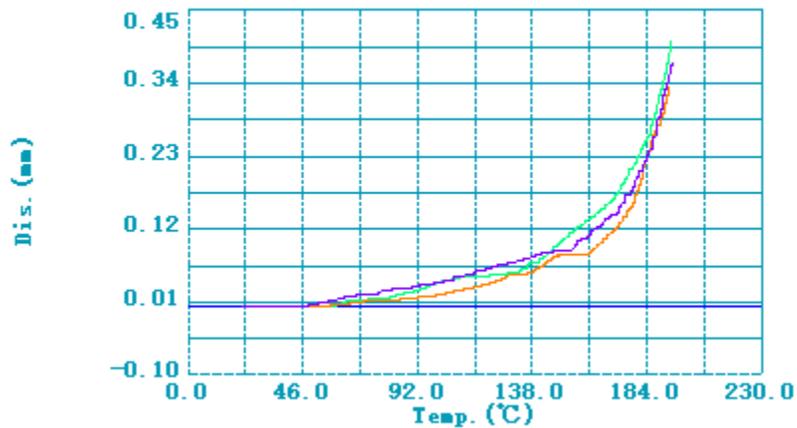


Figura 5.18. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 6x10.

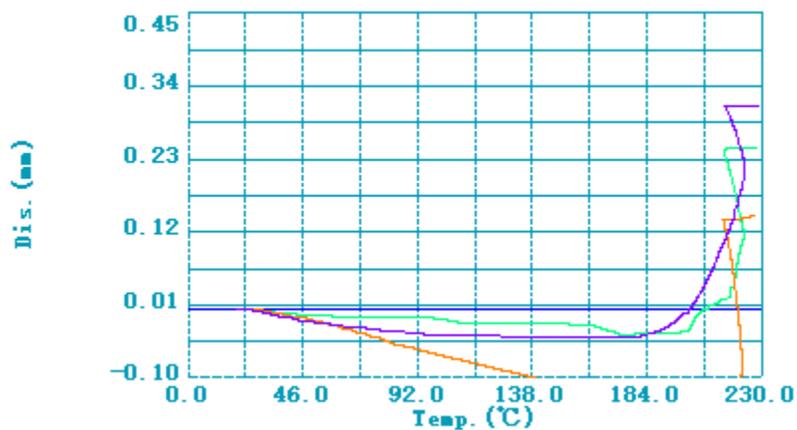


Figura 5.19. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 10x10.

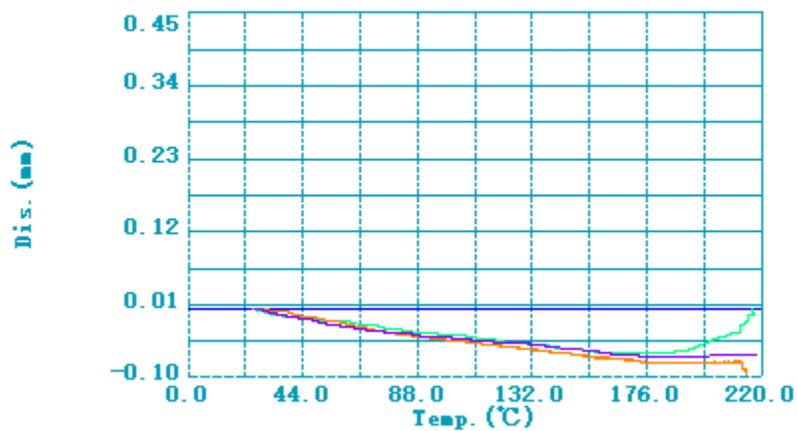


Figura 5.20. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 12x12.

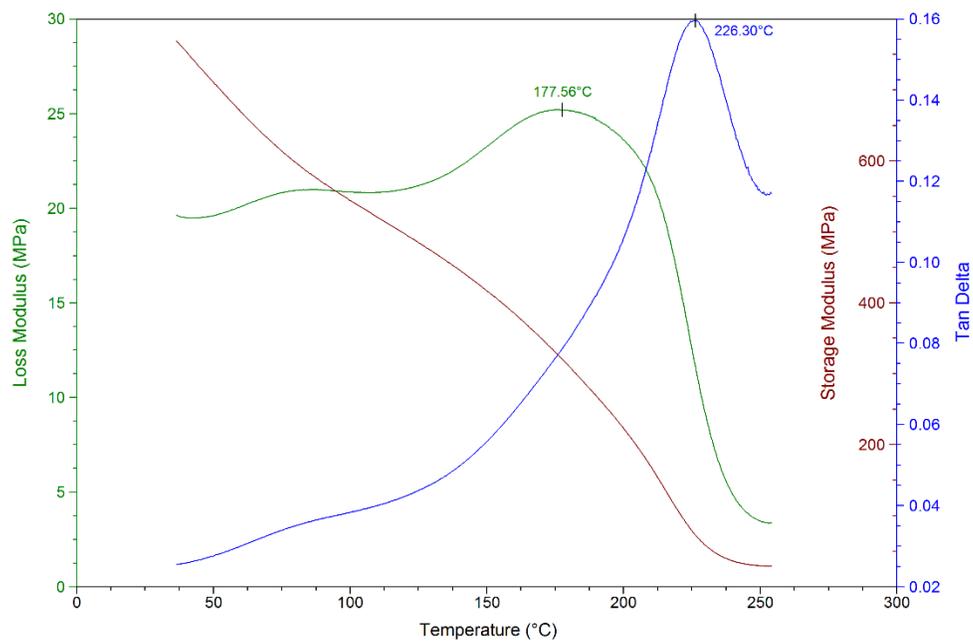


Figura 5.21 Curve caratteristiche ottenute dalla prova di DMA, Storage modulus (rosso), Loss modulus (verde) e Tan delta (blu).

- INDICE 2 - DENSITA` 150**

INDICE	DENSITA` [Kg/m3]	RF [MPa]	RC [Mpa]	HDT [°C]				Tg [°C]
				4X10	6x10	10x10	12x12	
2	150	1,77	1,49	70	117	178	186	210

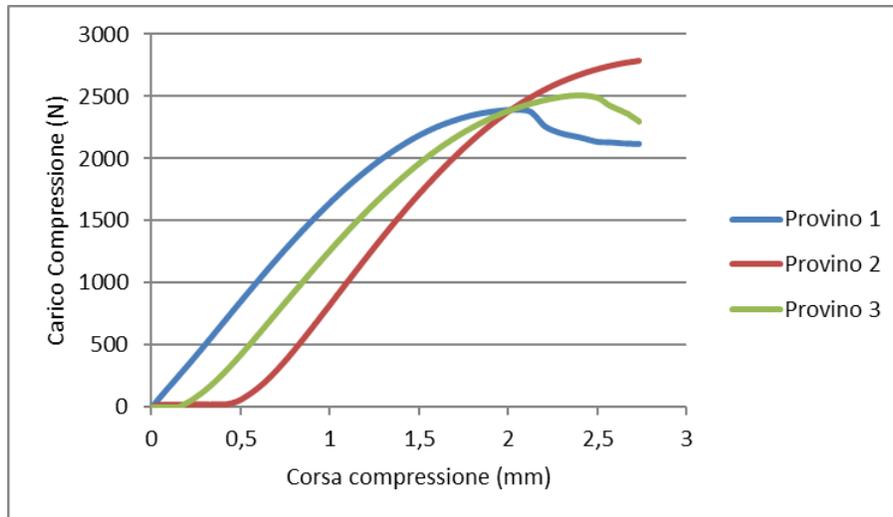


Figura 5.22. Curve sforzo-deformazione nella prova a compressione per tre provini.

Provino da 1 a 3

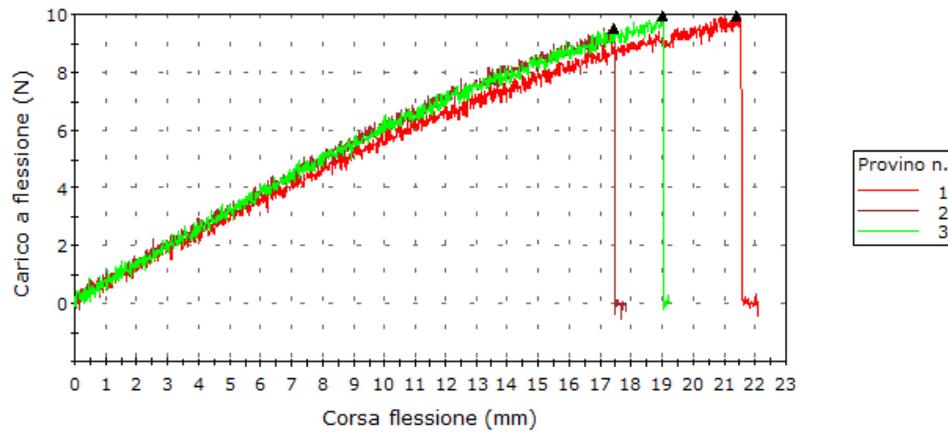


Figura 5.23. Curve di sforzo-deformazioni nella prova a flessione per tre provini.

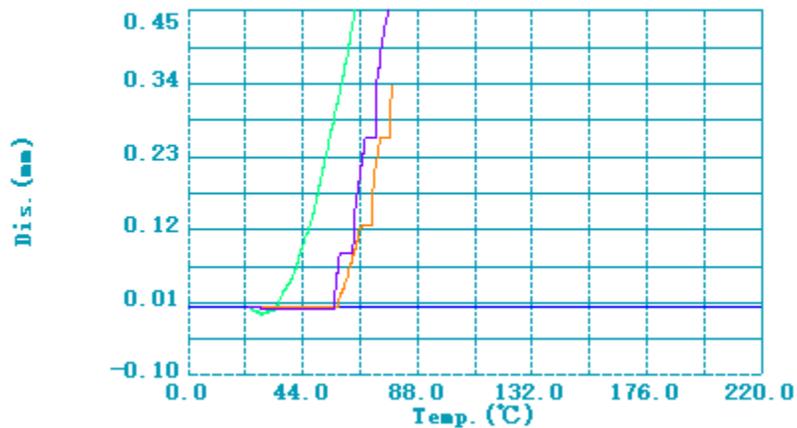


Figura 5.24. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 4x10.

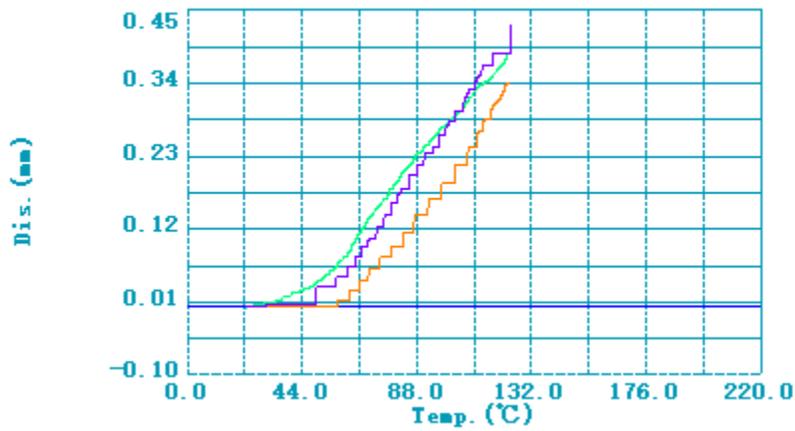


Figura 5.25. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 6x10.

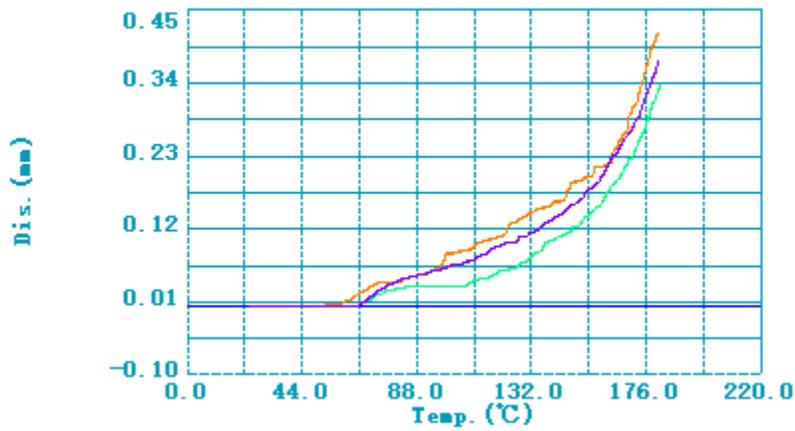


Figura 5.26. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 10x10.

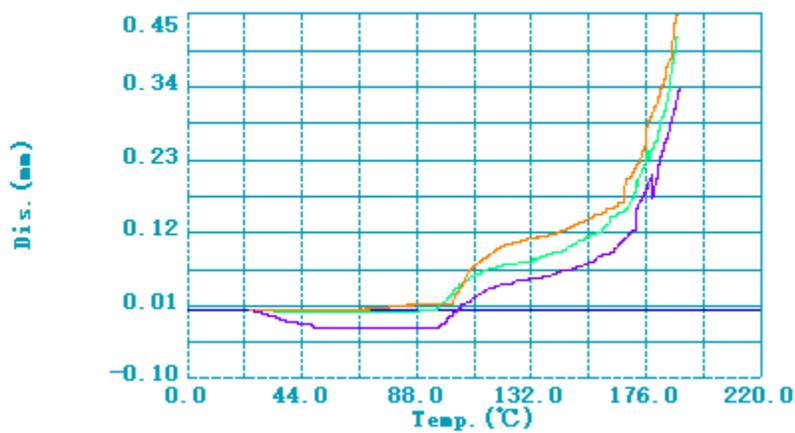


Figura 5.27. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 12x12.

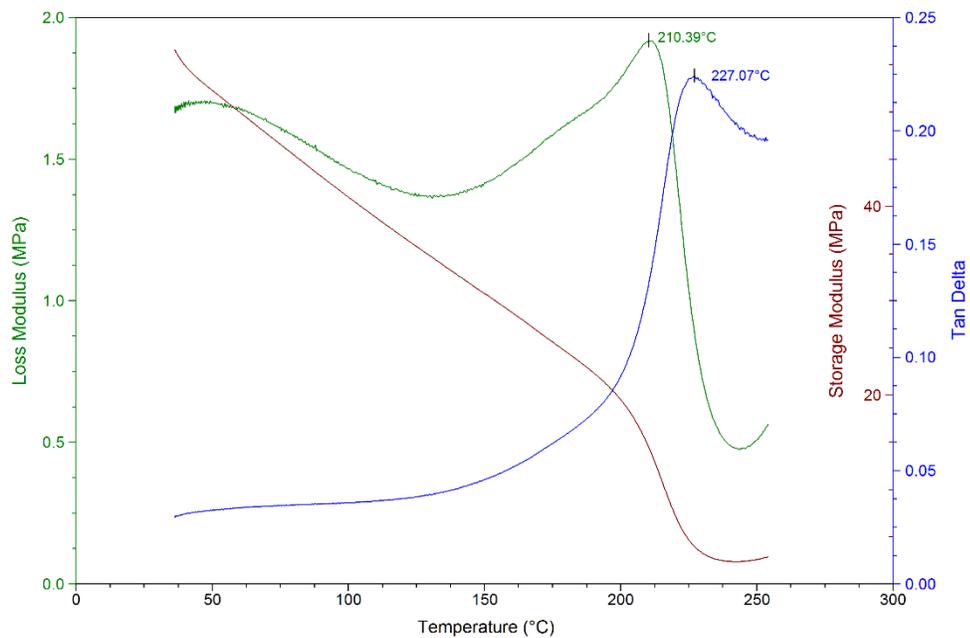


Figura 5.28. Curve caratteristiche ottenute dalla prova di DMA, Storage modulus (rosso), Loss modulus (verde) e Tan delta (blu).

- INDICE 2 - DENSITA` 250**

INDICE	DENSITA` [Kg/m3]	RF [MPa]	RC [Mpa]	HDT [°C]				Tg [°C]
				4X10	6x10	10x10	12x12	
2	250	4,09	6,24	110	178	217	>220	212

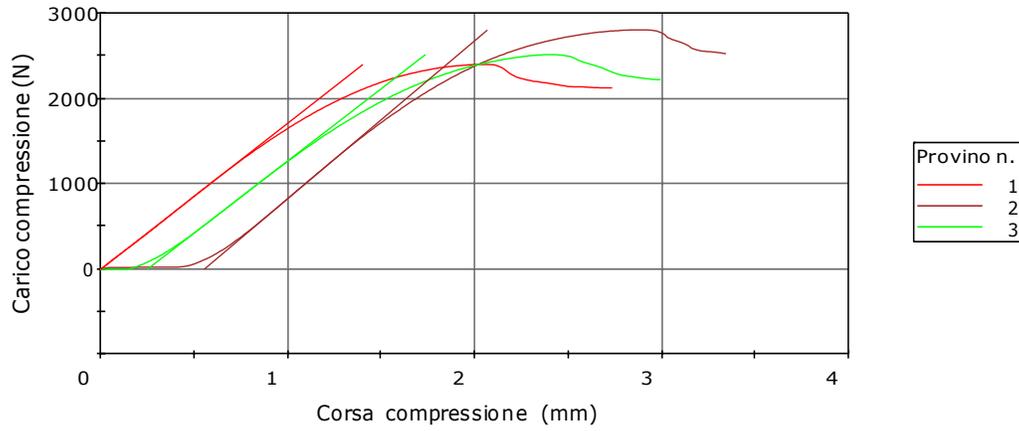


Figura 5.29. Curve sforzo-deformazione nella prova a compressione per tre provini.

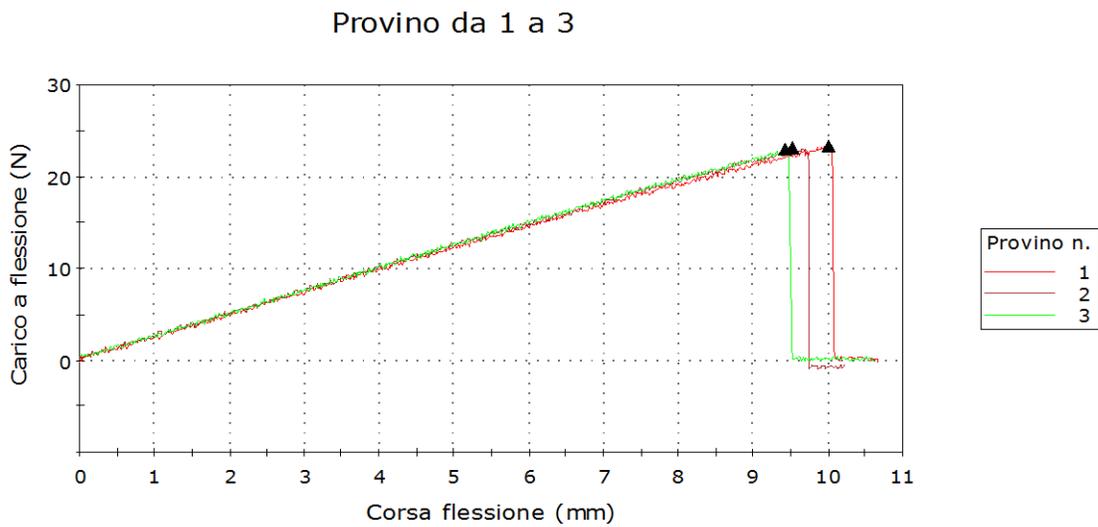


Figura 5.30. Curve di sforzo-deformazioni nella prova a flessione per tre provini.

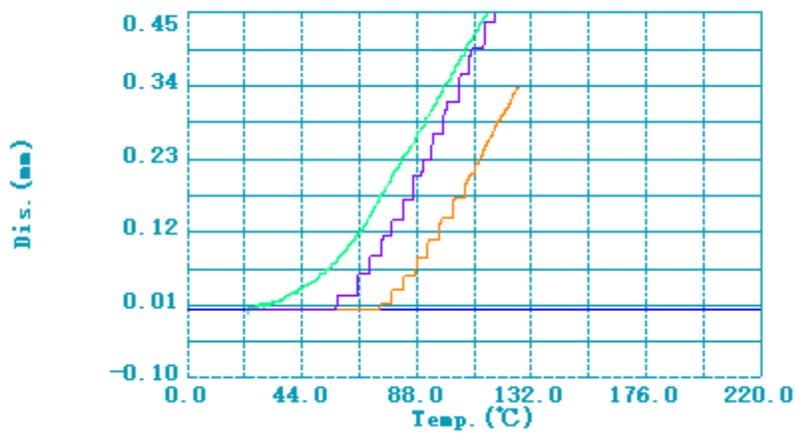


Figura 5.31. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 4x10.

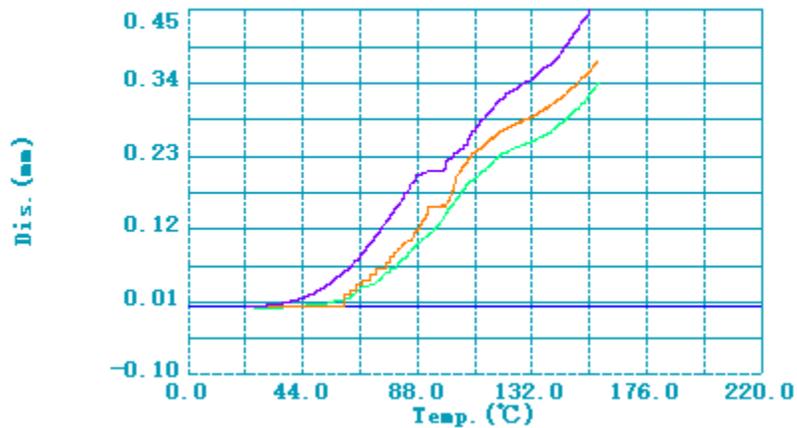


Figura 5.32 Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 6x10.

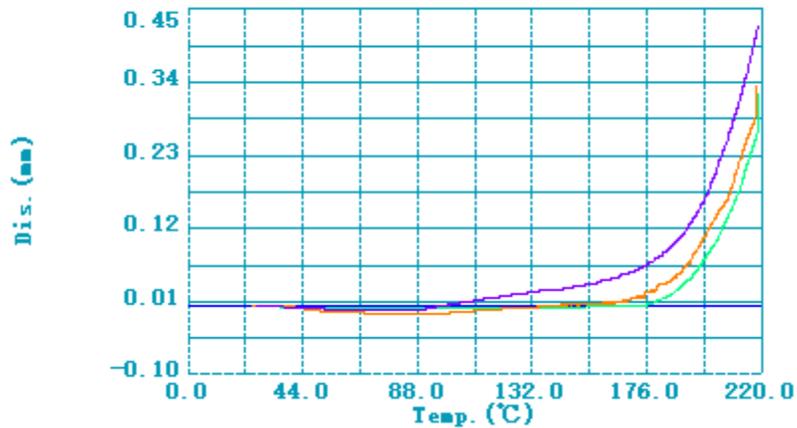


Figura 5.33. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 10x10.

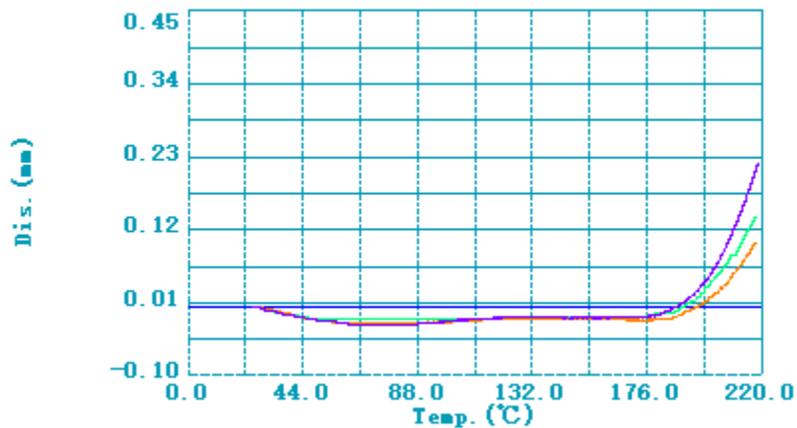


Figura 5.34. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 12x12.

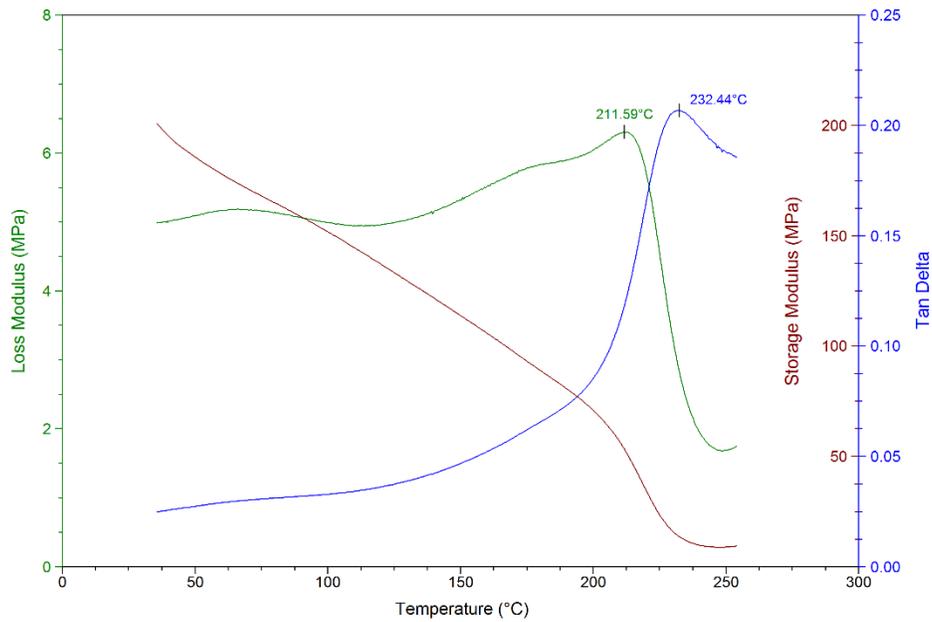


Figura 5.35. Curve caratteristiche ottenute dalla prova di DMA, Storage modulus (rosso), Loss modulus (verde) e Tan delta (blu).

- **INDICE 2 - DENSITA` MASSIMA**

INDICE	DENSITA` [Kg/m3]	RF [MPa]	RC [Mpa]	HDT [°C]				Tg [°C]
				4X10	6x10	10x10	12x12	
2	650	17,36	49,25	189	214	>220	>220	200

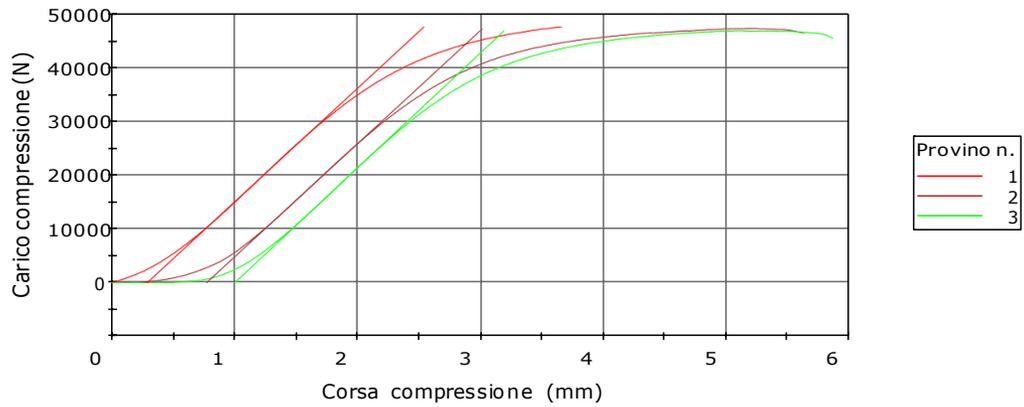


Figura 5.36. Curve sforzo-deformazione nella prova a compressione per tre provini.

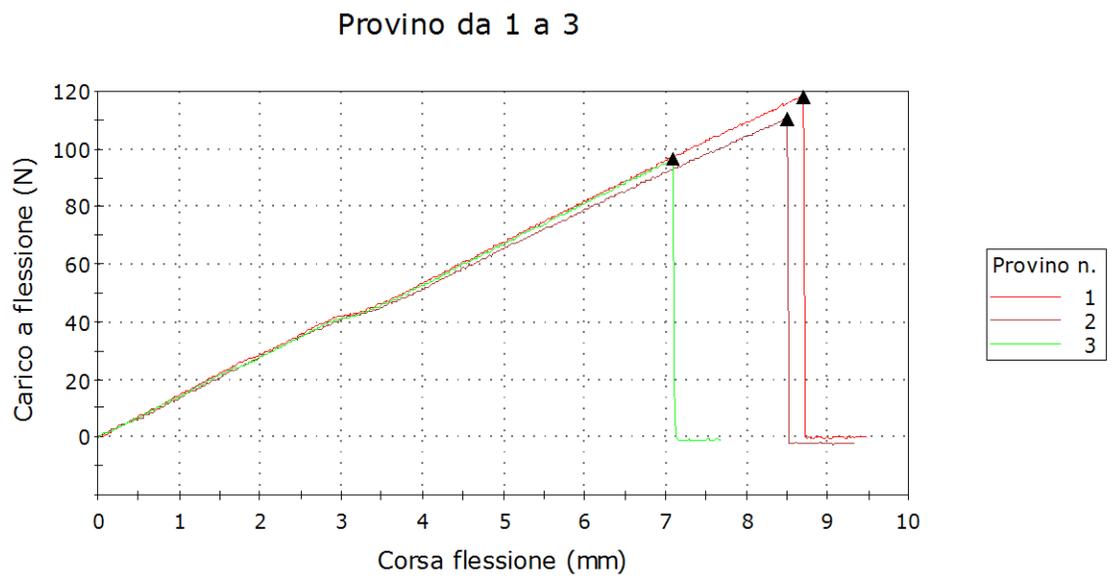


Figura 5.37. Curve di sforzo-deformazioni nella prova a flessione per tre provini

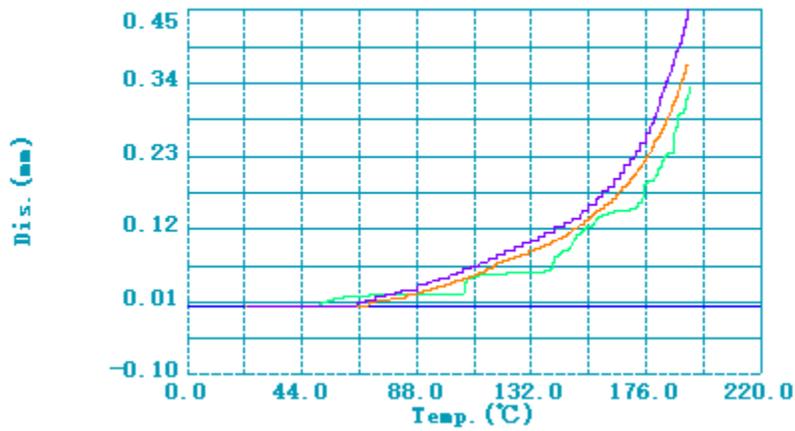


Figura 5.38. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 4x10.

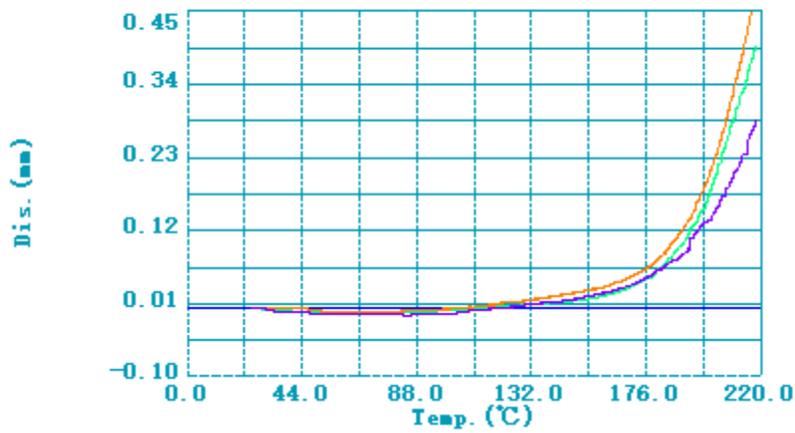


Figura 5.39. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 6x10.

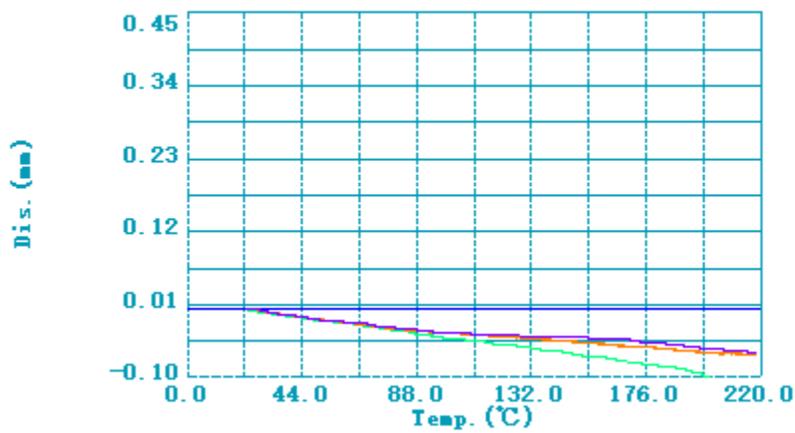


Figura 5.40. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 10x10.

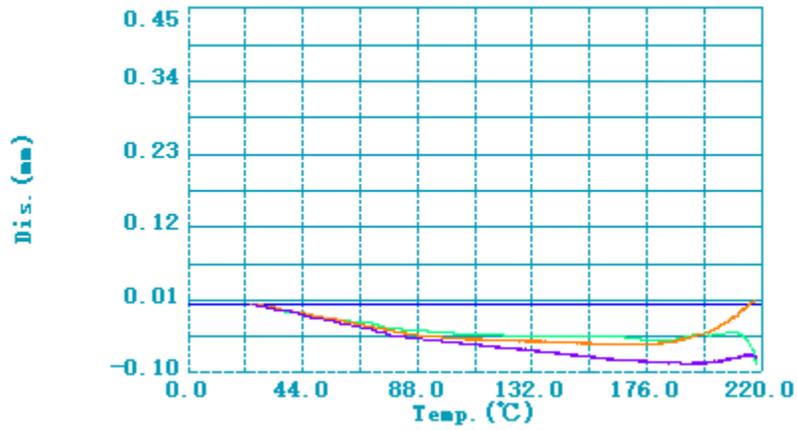


Figura 5.41. Curve deflessione-temperatura con misura di HDT per 3 provini, dimensioni caratteristiche 12x12.

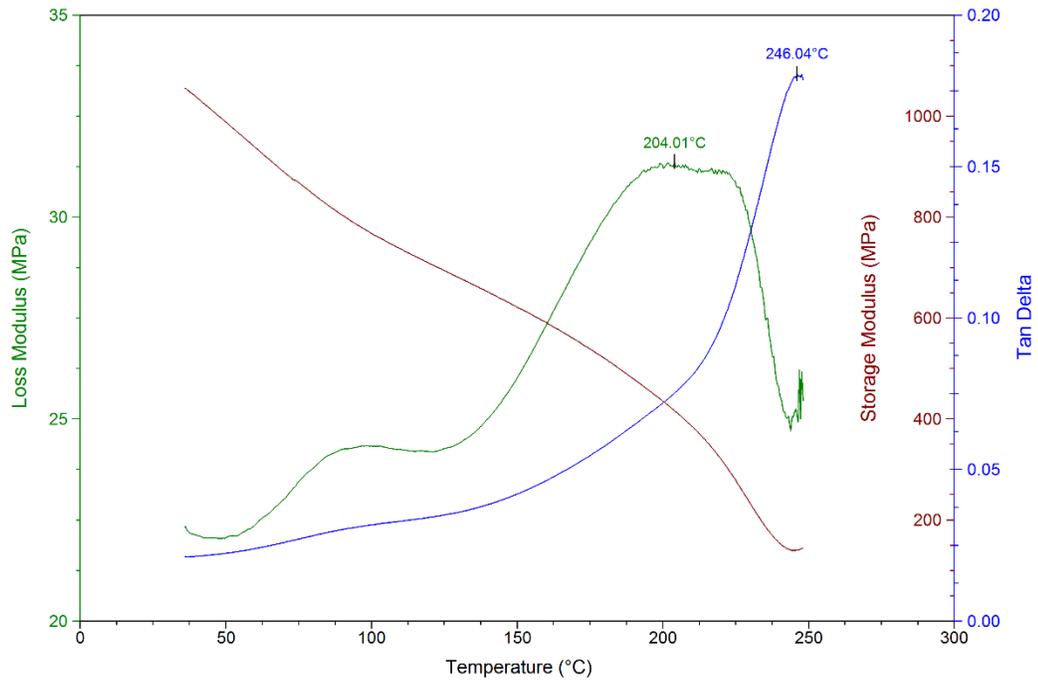


Figura 5.42. Curve caratteristiche ottenute dalla prova di DMA, Storage modulus (rosso), Loss modulus (verde) e Tan delta (blu).

Sulla base dei dati raccolti e presentati nelle elaborazioni grafiche precedenti, sono state elaborate le considerazioni finali. Si ricordi che scopo dell'attività di tirocinio, come descritto nel §3.4, è stato quello di investigare l'esistenza di una possibile correlazione tra HDT e temperatura di transizione vetrosa. Tutto ciò al fine di utilizzare lo strumento in dote al laboratorio aziendale per stimare con una buona approssimazione le Tg anche degli espansi a densità più bassa, senza che la loro inferiore resistenza a flessione penalizzi in maniera eccessiva il dato ottenuto. Di seguito, in tabella 5.1, sono riportate per ogni formulato: la resistenza a flessione, *RF* (MPa), le temperature di deflessione termica, al variare delle dimensioni della sezione dei provini testati, e la temperatura di transizione vetrosa, identificato in questo elaborato con il picco della curva di Loss Modulus, ottenuta tramite la prova dinamico meccanica.

Tabella 5.1. *Riepilogo proprietà d'interesse ai fini dello studio condotto.*

INDICE	DENSITA` [Kg/m3]	RF [MPa]	HDT [°C]				Tg [°C]
			4X10	6x10	10x10	12x12	
1,5	150	1,44	57	95	163	175	183
	250	3,49	55	108	188	208	162
	MAX	16,04	166	192	>220	>220	178
2	150	1,77	70	117	178	186	210
	250	4,09	110	178	217	>220	212
	MAX	17,36	189	214	>220	>220	200

Riassumendo le considerazioni fin qui esposte e analizzando in maniera critica i dati ottenuti, risulta possibile trarre alcune conclusioni di massima circa il lavoro svolto:

- Modificando opportunamente le dimensioni caratteristiche dei provini testati in HDT, è possibile ottenere misure paragonabili, in termini non di dato singolo, ma di range, a quelle ottenute determinando la transizione vetrosa per via dinamico-meccanica. Occorre altresì tenere a mente che le due proprietà sono sempre e comunque dati sostanzialmente differenti e indipendenti, non interscambiabili.
- È riscontrabile una correlazione, tendente ad una proporzionalità inversa, tra la resistenza a flessione e le dimensioni caratteristiche dei provini, da cui si ottengono valori di temperatura di deflessione termica simili alla temperatura di transizione vetrosa.

- Osservando nello specifico la tabella riassuntiva 5.1, si nota che, per materiali aventi resistenza a flessione maggiore o uguale a 16 Mpa, seguire la già citata norma ISO-75 nel rilevare la temperatura di distorsione termica, permette di ottenere dati valutabili come oggettivi e ben rappresentanti le reali caratteristiche del prodotto. Si rende necessario, invece, per materiali con resistenza a flessione inferiori a tale soglia, l'uso di provini con sezione aumentata. Il numero di dati raccolti non è sufficiente, al momento della redazione della tesi, per fornire informazioni dettagliate riguardo alle specifiche dimensioni da adottare al diminuire di *RF*. Come si evidenzierà in uno dei prossimi punti, è consigliabile eseguire più prove con provini di sezione diversa.
- Si ricordi che il limite principale di questo lavoro è che tali dati possono essere utilizzati esclusivamente in via di prima analisi, interna all'azienda durante i vari test eseguiti su possibili nuovi formulati, e non per predire con certezza assoluta valori di temperatura di transizione vetrosa, utilizzati a scopo commerciale. Si ribadisce con fermezza che le proprietà trattate sono sostanzialmente diverse, solamente paragonabili in termini di range.
- Sfruttando i punti appena esposti, l'azienda Eulithe s.r.l. potrà continuare a beneficiare dell'utilizzo del macchinario per la rilevazione della temperatura di distorsione termica, anche per le basse densità. Nell'ottica di ottimizzare le attività di ricerca e sviluppo, questo costituisce un risultato apprezzabile: l'azienda potrà valutare, in una prima analisi, se una schiuma sperimentale possa o meno avere le caratteristiche termiche richieste. Sarà così possibile scremare le varie ipotesi formulative e avanzare nelle successive fasi di industrializzazione e validazione solo quelle più promettenti, diminuendo allo stesso tempo la necessità di verifiche strumentali esterne.
- Nello svolgimento di tale elaborato, si è effettuata solamente una singola prova dinamico meccanica per determinare la temperatura di transizione vetrosa. Considerata la sua estrema variabilità, è consigliabile testare con specifiche tecniche diverse (ad esempio, cambiando frequenza o rampa di temperatura con cui si effettua la prova) o con altri macchinari per l'analisi termica. Si potrebbe pensare di utilizzare un *DSC*, *Differential Scanning Calorimetry*. Basandosi su principi fisici completamente diversi, renderebbe quantomeno più ampia e valida l'analisi.
- Per i materiali, che necessitano di provini con dimensioni di sezione caratteristica variata, è sempre meglio, dato che non è possibile fornire una precisione elevata nel dimensionamento, eseguire la prova più volte. Si necessita di almeno due set di provini differenti, da cui ci si aspetta una sottostima e una sovrastima del dato temperatura di deflessione termica. Nel caso in cui i risultati siano estremamente diversi, si tiene, in via cautelare, il valore più basso fornito dalla prova.

- Sarebbe sicuramente di rilevante interesse continuare a testare formulati, aventi differenti resistenze a flessione, in modo tale da avere un campione di dati sufficientemente esteso per l'applicazione di tecniche di statistica inferenziale. Ad esempio, con un modello di regressione vero e proprio, si potrebbe giungere alla determinazione della reale dipendenza tra dimensione dei provini, necessaria per ottenere valori di temperatura di deflessione termica validi, e resistenza a flessione.

Riferimenti Bibliografici

Binder, K. (2001). Glass formation in polymers: Theory of Glass Transition. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, K. H. J. Buschow.

Chalmers, J. (2008). Molecular characterization and analysis of polymers. J. Chalmers, R. J. Meier.

Kemmish, D. J. (1995). Short term thermal parameters. In: High performances engineering plastics. Rapra Technology ltd.

Brusatin, G. (2016). Materiali polimerici. Edizioni libreria progetto Padova.

Materiale fornito dalla ditta Eulithe s.r.l.