



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI  
DELL'INGEGNERIA

**TESI DI LAUREA IN  
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

**STUDIO DELL'EFFETTO DI SURFATTANTI SULLA  
STRUTTURA CELLULARE DI SCHIUME  
POLIURETANICHE FLESSIBILI**

*Relatore: Prof. Michele Modesti*

*Correlatore: Dott. Alberto Peghin*

*Laureanda: JULIE AGOSTINI*

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011



# Indice

## Nozioni Teoriche

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 – IL POLIURETANO</b> .....	3
1.1 PRINCIPALI COMPONENTI.....	4
1.1.1 Poliolo.....	4
1.1.2 Isocianato .....	4
1.1.3 Catalizzatori.....	6
1.1.4 Agenti Espandenti .....	6
1.1.5 Additivi .....	7
1.2 REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE .....	8
1.2.1 Reazioni con gruppi ossidrilici.....	8
1.2.2 Reazioni con gruppi amminici .....	9
1.2.3 Reazioni con l'acqua .....	10
<b>CAPITOLO 2 – SCHIUME POLIURETANICHE</b>	
<b>VISCOELASTICHE</b> .....	11
2.1 VISCOELASTICITÀ .....	11
2.1.1 Comportamento ideale dei materiali .....	11
2.1.2 Comportamento viscoelastico .....	12
2.1.3 Modelli meccanici viscoelastici .....	16
2.2 SCHIUME POLIURETANICHE VISCOELASTICHE .....	18

<b>CAPITOLO 3 – STRUMENTAZIONE</b> .....	21
3.1 MISURA DELLA PERMEABILITÀ ALL'ARIA .....	21
3.2 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (ESEM) .....	22

*Parte sperimentale*

<b>CAPITOLO 4 - REALIZZAZIONE DELLE SCHIUME</b> .....	29
4.1 MATERIE PRIME UTILIZZATE .....	29
4.2 PRODUZIONE DELLE SCHIUME .....	32

<b>CAPITOLO 5 - CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE</b> .....	35
5.1 ANALISI DELLA STRUTTURA CELLULARE AL VARIARE DEL SILICONE UTILIZZATO .....	35

<b>CONCLUSIONE</b> .....	47
--------------------------	----

<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	49
---------------------------	----

# Introduzione

La seguente tesi è stata svolta presso Bayer MaterialScience s.r.l., l'area di business di Bayer S.p.a. legata ai settori ricerca e sviluppo, produzione e commercializzazione dei materiali polimerici.

In particolare la sede di Mussolente (VI) è il punto di riferimento italiano per quanto riguarda il poliuretano in generale ed europeo per il poliuretano espanso flessibile, oggetto della tesi.

Nell'ambito dei poliuretani flessibili, in modo speciale nel settore denominato “*bedding*” (soprattutto materassi e cuscini), la quasi totalità dello sviluppo di nuovi prodotti riguarda le schiume viscoelastiche. Dato che dagli anni novanta (periodo nel quale si può individuare la nascita del poliuretano viscoelastico) gli sviluppi in questo campo hanno portato alla presenza di una vasta gamma di prodotti, è ormai necessario progettare una formulazione in base a determinate caratteristiche richieste per il prodotto finito. A tale proposito la conoscenza della relazione tra le variabili formulative e le caratteristiche finali del materiale che ne derivano ha assunto un'importanza fondamentale.

È noto che nelle schiume viscoelastiche del tipo trattato in questa tesi, la maggior parte delle caratteristiche finali sono determinate dalla struttura cellulare dell'espanso stesso.

Per questo, attraverso l'analisi al microscopio elettronico a scansione e alla misurazione diretta dell'ostruzione al passaggio d'aria si è valutata la struttura delle celle di diverse formulazioni poliuretaniche. Per relazionare poi queste strutture alle variabili formulative, si è deciso di isolare come uniche variabili la tipologia e il contenuto di determinati additivi surfattanti.

Lo scopo della tesi è perciò duplice: da una parte mettere in relazione la particolare struttura cellulare delle schiume poliuretatiche viscoelastiche con il tipo e la concentrazione di siliconi nella formulazione di partenza; dall'altra correlare i due metodi scelti per l'analisi dell'apertura cellulare (pressione generata dal manometro ad acqua ed ESEM).

La tesi è articolata in due sezioni: la prima parte dove sono spiegate le nozioni teoriche necessarie per la comprensione della successiva parte sperimentale e la sezione riguardante il lavoro svolto. I capitoli trattati sono cinque:

Capitolo 1: spiega il materiale oggetto dello studio: il poliuretano e i suoi principali componenti

Capitolo 2: introduce il concetto di viscoelasticità e lo relaziona attraverso tre effetti fondamentali al materiale trattato

Capitolo 3: viene illustrata la strumentazione che è stata utilizzata nel corso dello studio (manometro per misurazione dell'ostruzione al passaggio d'aria e ESEM)

Capitolo 4: illustra le materie prime utilizzate per la preparazione dei campioni e la procedura con la quale questi sono stati realizzati

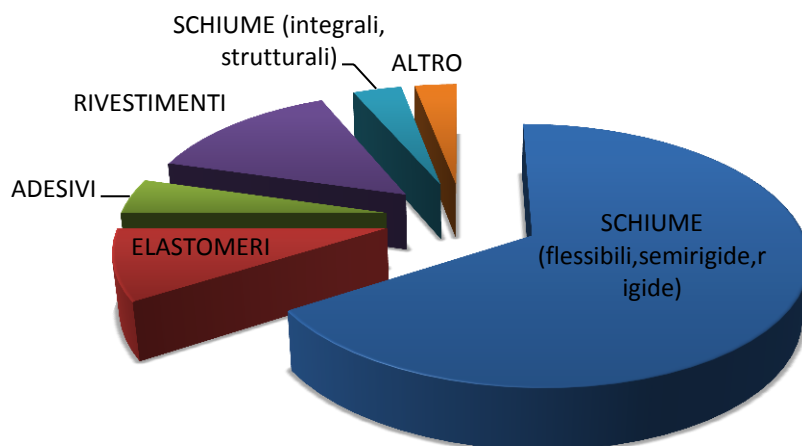
Capitolo 5: è la parte principale della tesi; illustra lo studio che è stato condotto sulla struttura cellulare di diverse formulazioni relazionandole ai diversi additivi siliconici utilizzati.

# Capitolo 1

## Il Poliuretano

Con il termine poliuretano (PU) si indica una vasta famiglia di polimeri in cui la catena polimerica è costituita di legami uretanici  $\text{-NH-(CO)-O-}$ .

I polimeri uretanici sono largamente impiegati nella produzione di una grande varietà di materiali con caratteristiche molto diverse tra loro: dalle fibre tessili, agli adesivi, alle schiume espanse per materassi e cuscini, alle schiume rigide con proprietà isolanti, ai prodotti auto repellenti per la produzione di legno e simili, agli elastomeri utilizzati nel settore automobilistico.



Le proprietà e le caratteristiche del prodotto polimerico ottenuto dipendono sia dalla struttura dei prodotti di base, polioli e isocianati, sia dal tipo di catalizzatori e additivi impiegati; catalizzatori e additivi vengono spesso premiscelati con i polioli e contribuiranno, durante la reazione con l'isocianato, sia a controllare la reazione di sintesi del poliuretano, sia a modificare le proprietà del polimero finale.

Nel presente capitolo verranno brevemente descritti i polioli, i catalizzatori e gli additivi comunemente utilizzati.

## 1.1 I principali componenti

### 1.1.1 Polioli

I polioli utilizzati nella sintesi dei poliuretani sono prodotti poliossidrilici con peso molecolare variabile da meno di 500 a oltre 10000 e con funzionalità (numero dei gruppi ossidrilici reattivi per molecola) comprese tra 2 ed 8. Possono essere di natura polietere (polioli polietere) o poliestere (polioli poliestere) o miscele dei due tipi e sono disponibili a diverse lunghezze di catena e a disposizione atomica da lineare a variamente ramificata.

Le caratteristiche del poliolo utilizzato, in particolare la flessibilità della sua struttura molecolare, la funzionalità e il peso molecolare, contribuiscono in larga misura a determinare il grado di reticolazione e le proprietà finali del polimero poliuretanico che si formerà quando questo reagirà con un isocianato.

### 1.1.2 Isocianato

Gli isocianati (R-NCO), i diisocianati (OCN-R-NCO) e più in generale i poliisocianati sono composti chimici caratterizzati dalla presenza rispettivamente di uno, due o più gruppi isocianici  $-N=C=O$ , che conferiscono loro una notevole affinità verso composti contenenti idrogeno attivo, nonché un certo grado di tossicità. La natura chimica del gruppo R può essere di tipo alifatico o aromatico e incide sulla reattività dei diversi isocianati.

I poliisocianati possono essere costituiti da monomeri o da polimeri e sono caratterizzati attraverso la loro funzionalità, ovvero dal numero medio di gruppi isocianici reattivi per molecola.

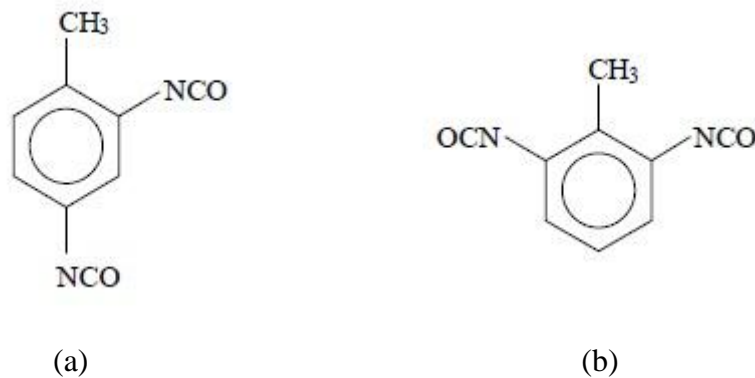
Tra i numerosi poliisocianati disponibili, l'industria del poliuretano si basa principalmente su due diisocianati aromatici: sul toluene diisocianato (TDI), e sul difenilmetano diisocianato (MDI) e le sue miscele polimeriche. Entrambe queste sostanze vengono derivate da intermedi petrolchimici, il TDI dal toluene, l'MDI dal benzene, tramite procedimenti ormai standardizzati e ben conosciuti.



L'MDI ha un processo di produzione più complesso del TDI e il suo utilizzo è stato introdotto successivamente al TDI nell'industria dei materiali poliuretanici.

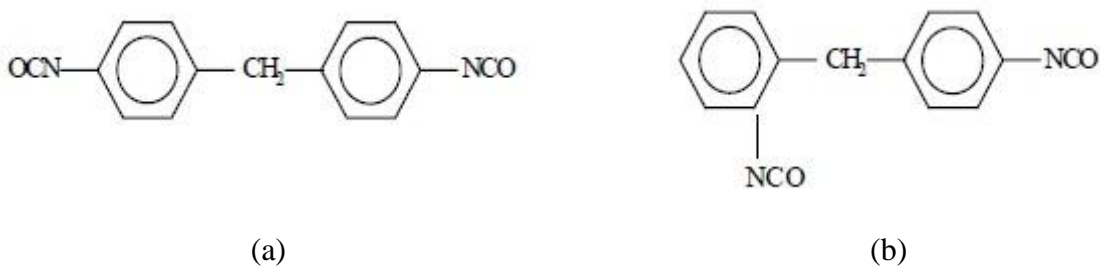
La rapida crescita del consumo di MDI nell'industria ha principalmente due motivazioni: da una parte il numero considerevole di modificazioni ottenibili dal MDI polimerico precursore ha consentito di estenderne il campo delle funzionalità (tra 2 e 3.1) e, conseguentemente, di diversificare notevolmente le caratteristiche e la gamma dei prodotti finiti poliuretanici ottenibili; inoltre la minore volatilità dell'MDI rispetto al TDI ne riduce la pericolosità e le connesse problematiche di sicurezza nell'impiego in ambienti chiusi o poco ventilati e/o con tecniche di spruzzatura.

### TDI



**Figura 1.1.** 2,4 toluen diisocianato (a) 2,6 toluen diisocianato (b)

### MDI



**Figura 1.2.** 4,4' difenilmetano diisocianato (a) 2,4' difenilmetano diisocianato (b)

### 1.1.3 Catalizzatori

Le reazioni del gruppo isocianico sono sensibili a molti tipi di catalizzatore: acidi e basi di Lewis, catalizzatori metallici, sali alcalini di acidi organici e particolari fenoli.

La catalisi relativa alle reazioni dei poliuretani è estremamente complessa a causa dei numerosi fattori che la influenzano, come l'effetto catalitico esercitato dal gruppo uretanico stesso, eventuali legami idrogeno o la natura dei vari solventi utilizzati. In generale, catalizzatori metallici attivano il gruppo isocianico incrementandone il carattere elettrofilo, mentre le basi rendono maggiormente nucleofilo l'ossidrile.

I catalizzatori più diffusi sono comunque a base di ammine alifatiche terziarie e/o sali organici di stagno. Spesso i due catalizzatori sono impiegati contemporaneamente: in alcune formulazioni è presente solo quello amminico mentre il sale organico non agisce mai da solo.

### 1.1.4 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti sono i responsabili della particolare struttura cellulare dei polimeri espansi. Durante la polimerizzazione, essi danno luogo a bolle di gas che rigonfiano la miscela, formando appunto delle celle. A seconda del meccanismo di formazione di tali vuoti gli espandenti si suddividono in due differenti categorie:

Espandenti fisici: si tratta di sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione che evaporano a causa del calore liberato durante la polimerizzazione; rientrano in questa categoria di espandenti i clorofluorocarburi (CFC), gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC).

Espandenti chimici: sono sostanze che producono gas in seguito alla reazione chimica con un componente del formulato; l'esempio più tipico è quello dell'acqua che, reagendo con l'isocianato, conduce alla formazione di anidride carbonica. Altri esempi di espandenti chimici sono gli acidi carbossilici o derivati, come ad esempio l'acido formico.

### 1.1.5 Additivi

Nella sintesi dei poliuretani vengono spesso utilizzati i seguenti composti:

Stabilizzanti per la schiuma: essenzialmente polisilossani

Stabilizzanti di idrolisi: carboimmidi (mono e poli), epossidi, fenilimminoazolidine;

Stabilizzanti di ossidazione: fenoli, aniline alchilate, fosfiti, idrazidi, solfati, tioeteri, impiegati per prevenire la decolorazione nei materiali;

Stabilizzanti alle radiazioni ultraviolette (UV): piperidine sostituite in posizioni 2 e 6, benzofenoni, benzotriazoli;

Ritardanti di fiamma: normalmente vengono utilizzati composti contenenti azoto e/o fosforo (polifosfati di ammonio, melammina e derivati). Particolari composti alogenati, poliesteri basati sull'acido tetrabromoftalico e specialmente bromo poliesteri sono importanti per le schiume poliuretaniche rigide;

Altri additivi possono essere coloranti, agenti rinforzanti come fibre di vetro, estensori di catena o reticolanti a base di alcoli o polioli polifunzionali a basso peso molecolare, acqua come elemento di espansione e creatore di legami ureici, tensioattivi a base siliconica.

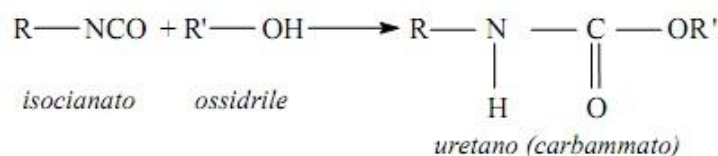
## 1.2 Reazioni di polimerizzazione

La principale caratteristica di tutti gli isocianati è l'alto grado di reattività del gruppo isocianico -NCO con i gruppi contenenti idrogeno attivo con cui formano composti stabili attraverso reazioni esotermiche.

Di seguito verranno descritte le principali reazioni dei gruppi isocianati con composti contenenti idrogeno attivo.

### 1.2.1 Reazioni con gruppi ossidrilici

La reazione tra un gruppo isocianico e un gruppo ossidrilico è alla base della sintesi dei poliuretani ed è una semplice reazione di addizione con spostamento di un atomo di idrogeno, il prodotto della reazione è un uretano (carbammato):



**Figura 1.3** Reazione tra un isocianato e un ossidrilico

La reazione è esotermica con  $H = -105 \text{ kJ/-NCO}$  e Energia di attivazione =  $42 \text{ kJ/moli}$ .

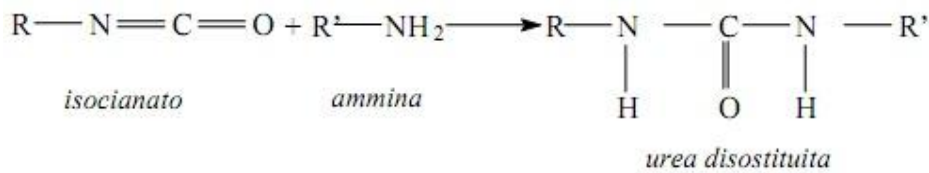
Con gli isocianati i gruppi ossidrilici primari reagiscono più velocemente di quelli secondari, i fenoli e i gruppi ossidrilici terziari reagiscono ancora più lentamente di quelli secondari.

Le reazioni sono catalizzate da composti organometallici o da ammine terziarie.

Nell'industria dei poliuretani, vengono utilizzati dei composti con più gruppi ossidrilici, identificati genericamente come polioli.

### 1.2.2 Reazioni con gruppi amminici

La reazione tra gruppi isocianici e gruppi amminici porta alla formazione di gruppi urea sostituiti:



**Figura 1.4** *Reazione tra un isocianato e un ammina*

La reazione è esotermica.

La velocità di reazione aumenta con la basicità delle ammine, le ammine alifatiche reagiscono più velocemente di quelle aromatiche.

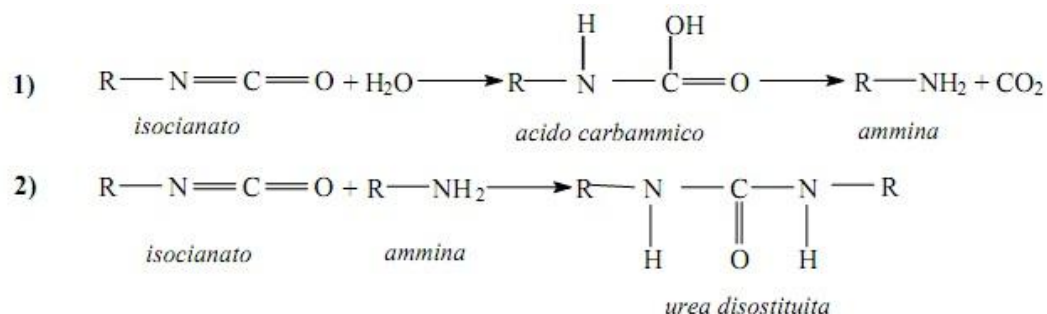
La reazione degli isocianati con le ammine primarie, a temperatura ambiente e senza catalizzatori, è circa 100÷1000 volte più veloce di quella con i gruppi ossidrilici o con l'acqua; non richiede catalizzatori in quanto viene catalizzata dagli stessi prodotti di reazione (autocatalisi).

Nell'industria dei poliuretani le diammine vengono utilizzate come estensori di catena e come agenti indurenti: l'effetto delle diammine è infatti l'aumento di reattività della miscela di reazione, inoltre i segmenti di poliurea che si formano nel polimero ne aumentano il potenziale di reticolazione.

Le ammine terziarie, poichè non contengono atomi di idrogeno attivo, non reagiscono con gli isocianati, ma sono potenti catalizzatori sia delle reazioni del gruppo isocianico con l'acqua sia di quelle degli isocianati con i gruppi ossidrilici (l'effetto catalitico è dovuto alla formazione con i gruppi isocianici di complessi che reagiscono più facilmente con composti con atomi di idrogeno attivo).

### 1.2.3 Reazioni con l'acqua

A causa della scarsa solubilità, gli isocianati reagiscono piuttosto lentamente in acqua in assenza di catalisi ed a temperature inferiori a 50°C; con l'aumento della temperatura la reazione diventa più rapida fino ad assumere caratteristiche violente.



**Figura 1.5** Reazione tra l'isocianato e l'acqua che porta alla formazione di ammine e CO<sub>2</sub> (1) reazione dell'ammina con il gruppo isocianato (2)

Il primo stadio (reazione 1) passa attraverso la sintesi di acidi carbammici instabili e porta alla formazione di ammine ed anidride carbonica. Tale reazione, esotermica, può essere catalizzata da acidi, basi, ammine terziarie e composti organometallici (contenenti stagno); si osserva che in caso di competizione ed in assenza di catalisi, l'attacco di un ossidrilico risulta cineticamente favorito rispetto a quello dell'acqua.

Questo risulta vero anche per i fenoli, per i quali vanno comunque considerati gli ingombri sterici che possono sfavorire la reazione. In presenza di un eccesso di isocianato, l'idrolisi (reazione 1) è seguita dalla rapida reazione dell'ammina con il gruppo isocianico appartenente ad un'altra molecola (reazione 2): si producono uree insolubili variamente sostituite. La resa sperimentale della reazione complessiva degli isocianati con l'acqua è del 20% in ammina e dell'80% in urea.

Nella produzione delle schiume poliuretaniche, l'acqua viene utilizzata come "agente espandente": si sfrutta la CO<sub>2</sub> che si sviluppa nella reazione acqua isocianato come gas rigonfiante della struttura a celle delle schiume espanse. La reattività nei confronti dell'acqua può portare a conseguenze pericolose se il contatto avviene in contenitori chiusi, a causa dell'aumento di pressione dovuto alla produzione di CO<sub>2</sub>.

# Capitolo 2

## Schiume poliuretatiche viscoelastiche

### 2.1 Viscoelasticità

Con il termine viscoelasticità si indica un comportamento intermedio del materiale tra un solido elastico ed un liquido viscoso. Tale comportamento è tipico dei polimeri i quali possono mostrare tutte le caratteristiche di un solido vetroso o di una gomma elastica o di un fluido viscoso a seconda della temperatura di esercizio e della velocità di deformazione.

#### 2.1.1 Comportamento ideale dei materiali

Il materiale viscoelastico ha due tipi particolari di comportamento asintotico: il solido elastico e il liquido viscoso.

- Il solido elastico ha una forma ben definita e sottoposto a forze esterne tende ad una forma di equilibrio. Alla rimozione della forza il corpo ritorna alla forma originaria e per piccole deformazioni vi è una legge di proporzionalità tra sforzo e deformazione indipendente dal tempo dell'esperimento

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Legge di Hooke} \quad (2.1)$$

Il valore del modulo elastico  $E$  diminuisce molto lentamente al crescere della temperatura.

- Un fluido viscoso ha un comportamento diverso da quello dei polimeri visco-elastici, ed è espresso da leggi che descrivono processi irreversibili di deformazione cioè non recuperabili alla rimozione della sollecitazione

$$\sigma = \eta\varepsilon \quad \text{Legge di Newton} \quad (2.2)$$

dove  $\eta$  è la viscosità del fluido.

A basse  $T$ , ben al di sotto della  $T_g$  (temperatura di transizione vetrosa), e ad alte velocità di deformazione il comportamento dei polimeri è quello dei solidi elastici, mentre ad alte temperature (sopra  $T_g$ ) e per tempi di lunghi sollecitazione il comportamento si avvicina a quello dei fluidi viscosi.

### 2.1.2 Comportamento viscoelastico

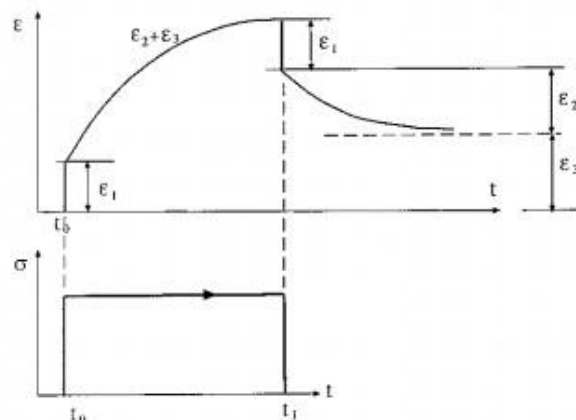
Per analizzare in dettaglio il comportamento viscoelastico di un materiale spesso si ricorre alle prove di *scorrimento viscoso (creep)* o alla prova di *rilassamento delle tensioni*.

#### *Creep*

Il fenomeno del creep consiste nell'osservare come la deformazione varia nel tempo sotto l'effetto di un carico applicato costante e come questa venga poi recuperata.

Se effettuiamo un esperimento di creep possiamo osservare in modo evidente la manifestazione del comportamento visco-elastico dei polimeri, che per deformazioni basse, attorno all'1%, risulta essere totalmente recuperabile a differenza di quanto avviene ad esempio nei metalli.

La figura mostra un tipico comportamento di un materiale polimerico sottoposto alla prova di scorrimento (creep).



**Figura 2.1.** Comportamento viscoelastico a tensione impostata



Si nota subito come la deformazione totale è la somma di tre componenti proporzionali al carico:  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  che rappresentano la deformazione elastica istantanea e ritardata, mentre  $\varepsilon_3$  è la deformazione permanente non recuperabile e dovuta al creep.

Togliendo la sollecitazione la deformazione diminuisce nel tempo fino ad annullarsi o a stabilizzarsi ad un valore non nullo.

Lo sforzo applicato infatti produce un riarrangiamento delle macromolecole che allo scarico tendono a ritornare alla conformazione originale spontaneamente.

A differenza di quanto avviene per i sistemi puramente elastici, è necessario considerare il tempo di applicazione del carico per definire la deformazione di un materiale polimerico viscoelastico oltre che la sollecitazione applicata.

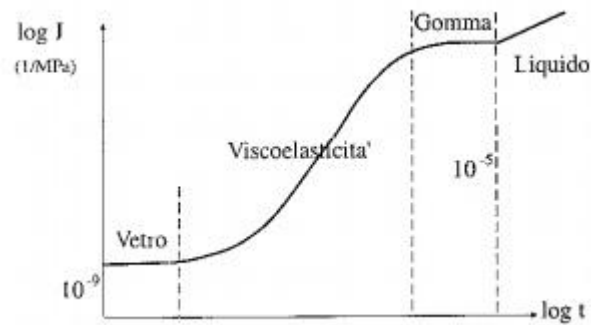
Se consideriamo infatti un insieme di macromolecole nella loro configurazione di energia minima in cui formano un gomitolo statistico e siamo in presenza di numerosi entanglements, all'applicazione di uno sforzo di trazione le macromolecole si deformano e se la sollecitazione viene mantenuta per un tempo breve, nel momento in cui la sollecitazione viene tolta le macromolecole tenderanno a riassumere spontaneamente la forma raggomitolata di minima energia con una velocità che dipende dalla temperatura.

Se invece il tempo di permanenza sotto l'azione di una sollecitazione è lungo (oppure la sollecitazione viene applicata lentamente) tale da consentire che avvenga una traslazione relativa dei baricentri delle due macromolecole, al momento del rilascio della sollecitazione ogni molecola tenderà a riassumere la forma raggomitolata di minima energia ma non sarà possibile far tornare spontaneamente i baricentri delle due catene nella posizione iniziale. In tal caso si ha deformazione plastica non più recuperabile.

Tale comportamento è una manifestazione del comportamento viscoelastico, che dipende fortemente da una certa temperatura e dal tempo.

Definiamo *cedevolezza* una proprietà del materiale data dal rapporto tra la deformazione e la sollecitazione costante applicata ad una certa temperatura.

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad (2.3)$$



**Figura 2.2.** Andamento della cedevolezza nel tempo per una prova di creep

La figura mostra l'andamento di  $J$  in funzione del tempo caratteristico in un esperimento di creep per un polimero amorfo. Per tempi brevi il comportamento è quello di un solido vetroso, per tempi lunghi è quella di un solido gommoso entrambi indipendenti dal tempo. Nella zona di aumento della cedevolezza, ossia per tempi intermedi, si ha una transizione in cui la cedevolezza non è più costante nel tempo e assume valori intermedi; si entra infatti nel regime di visco-elasticità, in cui solo per piccole deformazioni e bassi sforzi la visco-elasticità si può considerare lineare.

### ***Rilassamento delle tensioni***

In questa prova è invece la deformazione ad essere mantenuta costante nel tempo e si osserva la variazione (nel tempo) dello sforzo applicato.

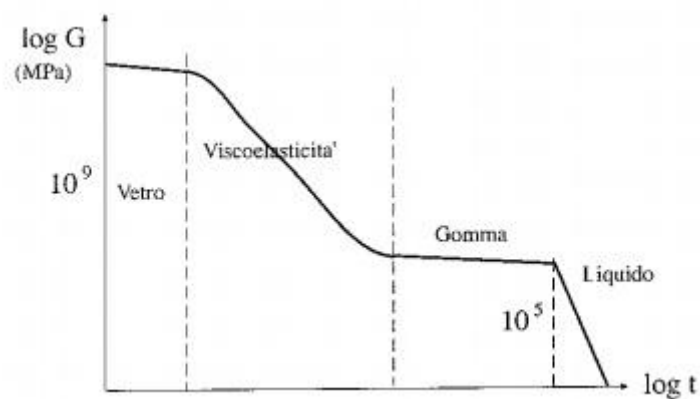
Analogamente se  $\varepsilon_0$  è la deformazione applicata, definiamo il *modulo di rilassamento* come il rapporto tra la sollecitazione che il provino oppone alla deformazione costante misurata dopo un tempo  $t$  di imposizione della deformazione.

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

La figura mostra il valore di  $G$  in funzione del tempo caratteristico in un esperimento di rilassamento condotto sullo stesso tipo di polimero della figura precedente, dove si possono osservare le stesse tre zone caratteristiche.

Il modulo di rilassamento a bassi tempi di deformazione ha valori elevati tipici dello stato vetroso mentre per tempi maggiori si osserva una zona di transizione (come nella prova di creep) dovuta al rilassamento viscoelastico, che interessa tempi molto lunghi in cui  $G(t)$  diminuisce di 3-4 ordini di grandezza fino ad arrivare ad un valore tipico dei materiali elastomerici, 0.1 -1 MPa.

Dalla figura si può osservare come analogamente alla cedevolezza per tempi molto bassi e molto lunghi il modulo di rilassamento è quasi indipendente dal tempo.



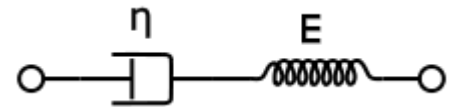
**Figura 2.3.** *Andamento del modulo di rilassamento nel tempo*

### 2.1.3 Modelli meccanici viscoelastici

Nell'affrontare il comportamento viscoelastico di polimeri reali si ricorre spesso a modelli ideali che descrivono il comportamento dei polimeri nel caso di viscoelasticità lineare e consentono di derivare delle equazioni differenziali che descrivono la deformazione del polimero che si sta analizzando.

#### Modello di Maxwell

Consiste in una molla (elemento elastico) e uno stantuffo (elemento viscoso) posti in serie tra loro (figura 2.4).



**Figura 2.4.** Modello di Maxwell

Se questo sistema viene sottoposto ad uno sforzo  $\sigma$ , la deformazione risultante sarà la somma di quella elastica  $\varepsilon_E$  e quella viscosa  $\varepsilon_V$

$$\varepsilon = \varepsilon_E + \varepsilon_V \quad (2.5)$$

mentre lo sforzo agente su i due elementi sarà lo stesso. Differenziando l'espressione precedente si ottiene

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_E}{dt} + \frac{d\varepsilon_V}{dt} \quad (2.6)$$

che considerando le relazioni precedenti

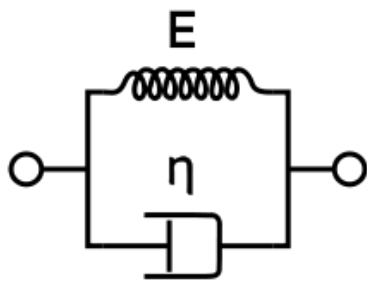
$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon_E}{dt} \quad \sigma = \eta \frac{d\varepsilon_V}{dt} \quad (2.7)$$

l'espressione risultante sarà

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\sigma}{dt} \frac{1}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.8)$$

Il modello di Maxwell è più utile per prevedere la risposta di un polimero in condizioni di rilassamento degli sforzi (deformazione impostata costante) piuttosto che di creep (sforzo costante) poiché in queste condizioni il modello mostrerebbe un andamento lineare per il comportamento viscoelastico quando invece nella realtà non è così.

### Modello di Kelvin – Voigt



Gli elementi che lo compongono sono gli stessi del modello Maxwell ma sono posti in parallelo (figura 2.5) anziché in serie. In queste condizioni la deformazione del sistema è la stessa

$$\varepsilon = \varepsilon_E = \varepsilon_V \quad (2.9)$$

mentre lo sforzo è ripartito tra le due componenti

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_V \quad (2.10)$$

Figura 2.5. Modello di Kelvin-Voigt

Le espressioni di  $\sigma_E$  e  $\sigma_V$  sono date dalla legge di Hook e dalla legge di Newton per la molla e lo stantuffo rispettivamente.

Ponendo queste relazioni nella si ottiene:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} - \frac{E\varepsilon}{\eta} \quad (2.11)$$

Questo modello a differenza del modello Maxwell è particolarmente utile per descrivere il comportamento al creep, in cui lo sforzo  $\sigma = \sigma_0$  è costante.

Se si utilizza il modello Kelvin-Voigt per prevedere il comportamento al rilassamento esso risulta non adeguato infatti mantenendo la deformazione costante ottengo una risposta elastica lineare che non rispecchia il comportamento ideale.

Come si è visto il modello Maxwell descrive bene in prima approssimazione il rilassamento degli stress mentre quello di Kelvin-Voigt il creep. Una logica conseguenza è quella di combinare questi due modelli base in modo da approssimare entrambi i fenomeni.

Una possibilità molto semplice è quella detta del *solido lineare standard*, in cui un elemento di Maxwell e una molla sono in parallelo (figura 2.6). La presenza della seconda molla bloccherà la tendenza del modello di Maxwell ad essere sottoposto al flusso viscoso durante il caricamento al creep, ma consentirà comunque il rilassamento degli stress. Un'altra combinazione è quella del *modello a quattro elementi* in cui un modello di Maxwell e uno di Kelvin-Voigt sono messi in serie.

## 2.2 Schiume poliuretatiche viscoelastiche

Le schiume poliuretatiche viscoelastiche sono caratterizzate da una bassa velocità di recupero in seguito all'applicazione di una deformazione e da un basso valore di resilienza.

L'applicazione principale è nella produzione di materassi e cuscini ortopedici, ma le eccezionali proprietà di smorzamento della schiuma è in grado di offrire nuove applicazioni nel campo dell'isolamento delle vibrazioni.

La viscoelasticità della schiuma è dovuta principalmente alla presenza di tre effetti:

- EFFETTO DELLA TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA

Al fine di rallentare la velocità di recupero delle tradizionali schiume flessibili, le forze frenanti combinate con la viscosità interna, e i legami come ponti ad idrogeno devono essere innalzate. La viscosità interna a temperatura ambiente può essere aumentata riducendo la differenza di temperatura tra quella ambiente e la temperatura di transizione vetrosa dei segmenti *soft* della schiuma.

La temperatura di transizione vetrosa desiderata è generalmente influenzata dal peso molecolare dei polioli usati in formulazione.

Le schiume poliuretatiche flessibili normalmente vengono formulate con polioli ad alto peso molecolare, che hanno una  $t_g$  intorno ai  $-50^\circ\text{C}$ . Spostando la temperatura di transizione vetrosa a  $0^\circ\text{C}$  attraverso l'utilizzo di alcuni polioli equivalenti a basso peso molecolare in combinazione con i polioli ad alto peso molecolare la velocità di ritorno e la resilienza risultano rallentate pur mantenendo la flessibilità della schiuma.

In corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa si può notare una notevole variazione delle proprietà meccaniche dovuta al passaggio da comportamento rigido al caratteristico comportamento elastomerico che caratterizzano queste schiume poiché la temperatura di esercizio è sempre maggiore della temperatura di transizione vetrosa.

- *EFFETTO PNEUMATICO: IMPEDIMENTO AL PASSAGGIO D'ARIA ATTRAVERSO LE CELLE*

La dimensione delle celle ed il loro grado di apertura determinano il flusso d'aria che, attraversando le celle, consente la variazione di volume della schiuma.

L'effetto pneumatico è dovuto proprio all'impedimento al passaggio d'aria che provoca un ritardo della deformazione con conseguente aumento della componente anelastica della deformazione.

Nelle schiume ad alta resilienza, che presentano celle completamente aperte, l'impedimento al passaggio d'aria è molto limitato e di conseguenza anche la componente anelastica mentre nelle schiume viscoelastiche dove coesistono sia celle aperte che chiuse (quest'ultime responsabili della presenza dell'effetto anelastico) il flusso d'aria che passa attraverso la schiuma è in parte impedito.

- *EFFETTO ADESIVO*

In seguito all'applicazione di una deformazione le pareti cellulari vengono a contatto e in seguito avvengono delle interazioni deboli attribuibili principalmente a due fattori:

- Alla polarità del polimero dovuta alla presenza dell'ossido di etilene che crea delle interazioni polari
- All'effetto della capillarità: tutte le schiume ad indice minore di 100 contengono, dopo la reazione, del poliolo non reagito presente come un liquido viscoso sulle pareti cellulari.

Questo liquido crea delle interazioni liquido-solido che creano un effetto adesivo tra le pareti rallentando così il recupero della deformazione impressa.





# Capitolo 3

## Strumentazione

### 3.1 Manometro ad acqua per la misurazione dell'ostruzione al passaggio d'aria

#### Descrizione dello strumento

Il manometro ad acqua è costituito da due tubi coassiali posizionati verticalmente e contenenti acqua, in cui il tubo di diametro inferiore comunica con quello in cui è contenuto attraverso la base inferiore ed è soggetto alla pressione esercitata dal flusso d'aria in corrispondenza della base superiore. Il tubo di diametro maggiore è graduato da 0 a 350 mm con un incremento di 10.

Lo strumento è collegato ad un impianto ad aria compressa a monte, la pressione dell'aria è regolata attraverso una valvola mentre a valle il manometro termina con un erogatore di forma circolare che viene posizionato sulla superficie della schiuma che si vuole analizzare.

#### Modalità di funzionamento

Lo strumento permette di misurare la resistenza al passaggio d'aria offerta dalla sezione trasversale della schiuma realizzata in libera attraverso il valore della pressione generata dal flusso d'aria stesso (in mm d'acqua).

Le misurazioni sono state effettuate sulla superficie interna della schiuma sezionata dopo 5 minuti dalla schiumatura e ripetute ad intervalli di 5 minuti fino al raggiungimento del ventesimo minuto.

#### Preparazione dei provini

I provini sono ricavati dal sezionamento della schiuma secondo la direzione trasversale a quella di crescita, in corrispondenza del bordo superiore del contenitore da 3,6 litri.



**Figura 3.1.** Manometro ad acqua per la misurazione dell'ostruzione al passaggio d'aria

### 3.2 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope)

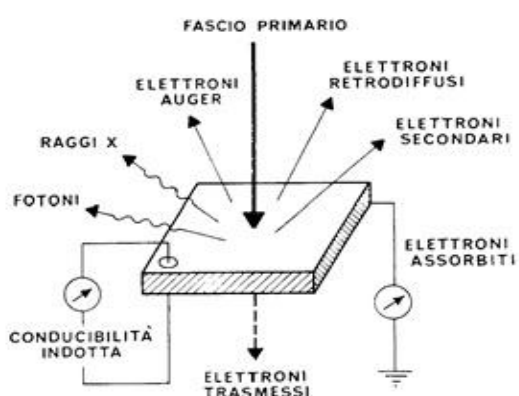
Per l'analisi della struttura cellulare le foto sono state fatte con l'utilizzo dell'ESEM che differisce dal normale microscopio elettronico a scansione (SEM) solamente perché consente di superare il vincolo di operare in condizioni di vuoto elevato pur mantenendo la risoluzione del SEM tradizionale.

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento in grado di fornire un'immagine ingrandita della superficie di un campione con risoluzione e profondità di campo molto superiori a quelle del microscopio ottico. L'immagine viene prodotta facendo percorrere ad un sottile pennello elettronico un movimento di esplorazione (scansione) della superficie del campione e rappresentando, ad esempio, sullo schermo di un tubo a raggi catodici, l'intensità di emissione di elettroni secondari in funzione della posizione.

Prima di prendere in esame il funzionamento del microscopio elettronico a scansione verranno descritti i principali processi che avvengono quando un fascio di elettroni colpisce la superficie del materiale.

Una parte degli elettroni incidenti, detti anche elettroni primari, vengono riflessi mantenendo l'energia iniziale: essi prendono il nome di elettroni retrodiffusi (backscattered).

Gli elettroni primari, non riflessi, perdono la loro energia trasferendola agli elettroni del



**Figura 3.2.** Rappresentazione dei principali processi che avvengono quando un fascio di elettroni colpisce un materiale

solido; questi ultimi possono ora diffondere verso la superficie ed una frazione di essi sfuggirà all'esterno; questi elettroni, di energia molto bassa (qualche decina di eV), sono detti elettroni secondari. Se gli elettroni incidenti hanno energia sufficientemente elevata, essi sono in grado di ionizzare i livelli energetici più interni degli atomi del materiale; questi atomi possono poi tornare allo stato fondamentale mediante l'emissione di un fotone X od anche di un elettrone: il primo processo è detto

fluorescenza, mentre il secondo è noto come emissione di elettroni Auger.

Sia i raggi X che gli elettroni Auger emessi hanno energie caratteristiche degli atomi da cui provengono e possono quindi essere utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione.

Nel SEM ognuno di questi effetti può essere sfruttato per produrre diversi tipi d'immagine ed ottenere quindi diverse informazioni sul campione. E' da tenere presente che le emissioni indotte dal fascio incidente provengono, in generale, da volumi di materiale molto diversi a seconda del tipo di emissione considerata: ad esempio, gli elettroni retrodiffusi, di energia elevata, provengono da profondità superiori a quelle da cui hanno origine gli elettroni secondari, cui la bassa energia consente solo brevi percorsi.

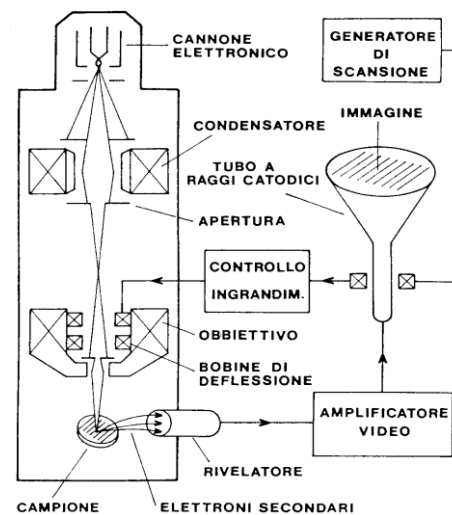
### Descrizione dello strumento

Nel SEM i diversi punti del campione vengono esplorati in successione da un sottile fascio elettronico: l'interazione degli elettroni col campione da luogo alle emissioni precedentemente citate, le quali, opportunamente rilevate, possono essere usate per formare altrettante immagini della zona esplorata.

La struttura base dello strumento è illustrata in figura.

Un catodo, costituito, di solito, da un filamento di tungsteno incandescente, genera, per effetto termoionico, degli elettroni che sono accelerati dal campo elettrico esistente tra il catodo, mantenuto ad un elevato potenziale negativo, e l'anodo collegato a massa.

Questo complesso, detto cannone elettronico, produce un fascio di elettroni di elevata energia con un diametro di circa 50m (dimensione della sorgente virtuale), che viene focalizzato da un sistema di lenti magnetiche (condensatore ed obiettivo). Il condensatore controlla la corrente del fascio e ne effettua una prima riduzione in diametro; l'obiettivo effettua la riduzione finale del fascio (fino ad una sezione finale di 50 100 A ) e lo focalizza sul campione.



**Figura 3.3.** Schematizzazione dello strumento (SEM)

Nell'obiettivo sono incorporate due coppie di bobine di deflessione che fanno muovere il fascio secondo linee parallele successive, facendogli esplorare una piccola zona quadrata. Un dispositivo consente di spostare il campione relativamente al fascio per variare la zona in esame, nonché di variarne l'inclinazione.

Successivamente gli elettroni emessi vengono raccolti da un opportuno rilevatore, inviati ad un amplificatore video che trasmette poi l'immagine.

Per quanto riguarda i campioni che possono essere esaminati, essi devono essere conduttori o resi tali mediante evaporazione di un sottile strato metallico: un campione non conduttore infatti si caricherebbe elettricamente causando distorsioni e contrasti anomali dell'immagine.

#### Modalità di funzionamento

Un elemento che contribuisce alla versatilità del SEM è la possibilità di ottenere immagini mediante le diverse radiazioni emesse dal campione quando sia esplorato dal fascio di elettroni primari. Esaminiamo allora i diversi metodi di rivelazione e le informazioni ottenibili nei vari casi.

Di seguito verranno descritte solamente le principali radiazioni emesse: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi.

- **Elettroni secondari:** il metodo più comune di rivelazione degli elettroni secondari prevede una gabbia di Faraday polarizzata a +200 V rispetto al campione; questa è in grado di attirare gli elettroni secondari che vengono successivamente accelerati verso uno scintillatore.

Gli elettroni con l'energia così acquisita hanno la possibilità di produrre elettroni nello scintillatore, i quali a loro volta, sono rilevati da un fotomoltiplicatore.

L'immagine ottenuta ha una notevole analogia con quella realizzabile utilizzando un microscopio ottico; ciò accade poiché la causa principale di variazione di emissione di elettroni secondari nei diversi punti del campione è legata alla sua morfologia esterna e più in particolare dall'angolo che la superficie forma con il fascio incidente.

La risoluzione raggiungibile dipende in primo luogo dalla sezione del fascio con cui si esplora la superficie del campione: un minore diametro del fascio consente una maggiore risoluzione.

Alla risoluzione è legato l'ingrandimento massimo significativo (quello oltre il quale non si osservano nuovi dettagli) di uno strumento, in questo caso circa 20000X.

- **Elettroni retrodiffusi:** il sistema di rivelazione descritto nel paragrafo precedente rivela non solo gli elettroni secondari ma anche una parte di quelli retrodiffusi. Solamente una modesta frazione di questi elettroni è emesso entro l'angolo solido sotteso dallo scintillatore.

L'immagine rispecchia essenzialmente la morfologia della superficie del campione.

Il contrasto è tuttavia legato in questo secondo caso alla produzione degli elettroni che ha rendimento variabile a seconda del numero atomico dell'elemento interessato: diventa allora importante la composizione del campione. La risoluzione delle immagini con elettroni retrodiffusi è legata al volume di emissione, il quale, dato il maggiore potere penetrante degli elettroni di energia elevata risulta molto maggiore del corrispondente per gli elettroni secondari.



# *Parte sperimentale*





# Capitolo 4

## Realizzazione delle schiume

### 4.1 Materie prime

#### Poliolo formulato

Con il termine poliolo formulato si intende l'insieme dei polioli base e dei componenti in grado di reagire con l'isocianato con l'aggiunta di eventuali additivi.

**POLIOLI:** I polioli costituiscono la base della formulazione, dal momento che sono presenti in percentuali che generalmente superano il 90%.

Nelle schiume poliuretatiche flessibili, e più in particolare negli espansi viscoelastici, si utilizzano principalmente polioli a basse funzionalità e a catena lunga, in modo da conferire proprietà gomose-elastomeriche al prodotto finito.

In riferimento a questa classe di prodotti si potrebbe descrivere i polioli come differenti catene macromolecolari allo stato liquido che reagendo con l'isocianato vengono uniti e reticolati formando una matrice solida.

In assenza di agenti reticolanti la lunghezza di catena (direttamente legata al rapporto tra peso molecolare medio e funzionalità ovvero il numero di gruppi  $-OH$  per catena) e l'indice di isocianato (espresso come il rapporto tra la quantità reale di isocianato e la quantità stechiometrica) determinano il grado di reticolazione della struttura polimerica finale.

Le reticolazioni a loro volta reagiscono sulle proprietà fisico-meccaniche dell'espanso (all'aumentare della concentrazione di legami si ottengono principalmente schiume a portanza più elevata ed un innalzamento della  $T_g$ ). Accanto a ciò la natura delle catene svolge un ruolo altrettanto fondamentale nella definizione delle proprietà della schiuma: ad esempio la percentuale di ossido di etilene contenuto, oltre a determinare la flessibilità delle catene influenza la sua polarità (particolarmente importante nella formazione di interazioni secondarie intermolecolari che come visto in precedenza sono responsabili dell'effetto adesivo che conferisce alla schiuma il particolare comportamento viscoelastico).

Ne consegue l'importanza della scelta dei polioli base nell'economia per ottenimento delle proprietà desiderate della schiuma poliuretanic.

Per esigenze di segretezza industriale non è possibile elencare e descrivere i polioli impiegati, tuttavia le tipologie e le quantità in formulazione sono le medesime in tutte le ricette impiegate e non costituiscono una variabile nel corso della sperimentazione.

**ESPANDENTI:** L'unico espandente utilizzato è l'acqua che reagendo con l'isocianato libera CO<sub>2</sub> (capitolo 1.2). La quantità corrispondente in formulazione è del 3.85% nel poliolo formato, per raggiungere la densità in libera di circa 43 kg/m<sup>3</sup>.

**CATALIZZATORI:** Generalmente nelle applicazioni legate al settore *bedding* l'utilizzo di catalizzatori è limitato da numerose normative esistenti.

Si è infatti evitato di usare catalizzatori volatili o catalizzatori organometallici mentre vengono utilizzate ammine contenenti gruppi reattivi con l'isocianato che ne permettono la reazione, mantenendo perciò le molecole legate alla matrice poliuretanic. Questo per impedire che l'emissione in atmosfera di sostanze irritanti o pericolose ne provochi il contatto con l'utilizzatore.

**SURFATTANTI:** Nonostante la funzione principale degli additivi siliconici nelle formulazioni poliuretanic sia tipicamente di stabilizzazione dei reagenti durante l'espansione (§ 1.1.5) in questa particolare tipologia di schiume quello che di solito è considerato un effetto secondario svolge una funzione essenziale nella determinazione delle caratteristiche fisico-meccaniche del materiale espanso: si tratta della regolazione della dimensione delle celle e della loro apertura.

Questa caratteristica sembra essere legata al potere stabilizzante del silicone in modo diretto e parte dello scopo di questa tesi è appunto l'analisi dell'effetto di regolazione delle celle ad opera di diversi surfattanti.

Sono stati usati cinque siliconi copolimeri di polidimetilsilossani e polietere che nel corso dell'analisi per segreto aziendale verranno denominati: silicone A, B, C, D, E.

Gli additivi surfattanti A, B, C, E sono tipicamente utilizzati per la realizzazione di schiume rigide, essenzialmente espanse ad acqua ma anche attraverso l'uso di espandenti fisici come in particolare il silicone E.

I primi tre si differenziano principalmente per la loro influenza sulla tensione superficiale della schiuma.

Il silicone D ha le stesse caratteristiche degli altri ma per la sue particolari proprietà viene utilizzato anche per schiume a pelle integrale. Tutti i surfattanti utilizzati non sono idrolizzabili dal momento che i sistemi formulati in questa analisi sono tutti espansi ad acqua.

### Isocianato

Il formulato viene fatto reagire con un prepolimero MDI.

La reazione di prepolymerizzazione viene effettuata allo scopo di far avvenire parte della reazione tra poliolo ed isocianato prima del processo di schiumatura, per generare una specifica struttura polimerica e per ridurre il calore generato durante la reazione che ne accelererebbe le cinetiche.

La quantità (in grammi) di isocianato (indice di isocianato pari a 100) stechiometrico viene calcolato attraverso la formula:

$$g(\text{NCO}) = \left( \frac{g_{\text{pol}_1}}{100} \times n\text{OH}_1 + \frac{g_{\text{pol}_2}}{100} \times n\text{OH}_2 + \dots + \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \times 6220 \right) \times \frac{7,5}{\% - \text{NCO}} \quad (4.1)$$

Nella pratica la quantità espressa nella formula sopra riportata differisce da quella utilizzata durante la schiumatura di espansi viscoelastici. Generalmente l'isocianato viene fatto reagire ad indice minore di 100; grazie a questo infatti si ottiene il duplice effetto di plastificazione delle catene: uno dovuto al poliolo in eccesso, l'altro per il grado di reticolazione inferiore.

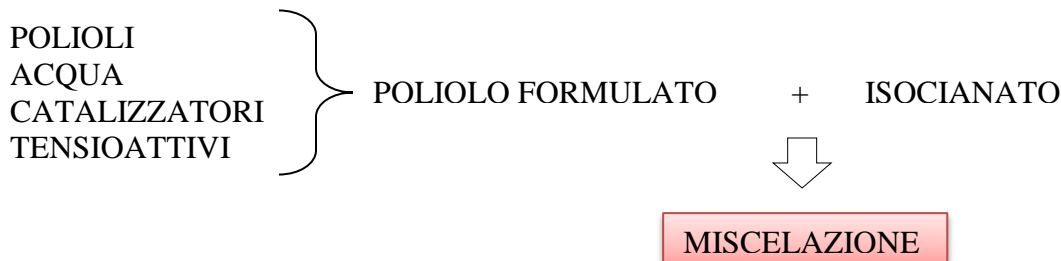
Entrambi i fenomeni concorrono ad una aumentata mobilità reciproca delle catene quando il materiale è sollecitato da una forza o per l'effetto di vibrazioni termiche.

Dove con il termine di indice di isocianato si intende:

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \times 100$$

## 4.2 Preparazione dell'espanso

Tutte le schiume utilizzate sono state preparate secondo il metodo denominato “one shot” e schematizzato qui sotto:



La miscelazione dei due componenti è una variabile molto importante durante il processo di schiumatura poiché da essa dipendono tre fattori fondamentali:

- Contatto tra le fasi liquide: al fine di ottimizzare la reazione tra i due reagenti la superficie di contatto deve essere la più elevata possibile
- Espansione: per favorire l'espansione è conveniente inglobare molta aria atmosferica durante il meccanismo di miscelazione, sia allo scopo di aumentare la superficie di reazione tra i due componenti, sia per incrementare il contenuto di fase gassosa nel polimero in espansione.

Nel caso sia necessario confrontare diverse schiume realizzate con formulazioni diverse, il quantitativo di aria inglobata dev'essere costante in ogni schiuma affinché non costituisca una variabile di difficile controllo (come si vedrà nella descrizione del metodo di preparazione dell'espanso).

- Cinetiche di reazione: durante la miscelazione avviene un innalzamento della temperatura del sistema per effetto dell'attrito con la girante e dell'attrito interno del liquido, poiché il poliolo formulato è caratterizzato da una viscosità di circa 1000 mPa\*s e la miscela dei reagenti da un valore di circa la metà.

Si è notato che la premiscelazione del poliolo formulato per 10 secondi con girante a 2800 giri/minuto porta ad un riscaldamento della miscela di circa 2°C. questo aumento della temperatura influenza le cinetiche di reazione e per questo la formulazione va raffreddata, se necessario, ad una temperatura di 25°C circa.

Per effettuare questa operazione è stato utilizzato un miscelatore a colonna azionato con un interruttore a pedale con velocità di rotazione di 2800 giri/minuto.

L'elemento girante è di forma circolare ed è in grado di generare flussi assiali e tangenziali.

Per la preparazione dell'espanso è stata eseguita la seguente procedura:

Apparato strumentale:

- Bilancia
- Miscelatore con girante forata
- Contenitore in cartone con fondo metallico
- Contenitore di capacità 3,6 litri ( nel quale viene versata la miscela dei reagenti. Le dimensioni sono tali da permettere la crescita della schiuma senza che l'attrito in corrispondenza delle pareti, tensionando in trazione la superficie della schiuma, alteri la struttura cellulare)
- Termometro
- Frigorifero/stufa per regolare la temperatura dei componenti

Procedimento:

1. Con l'aiuto di una bilancia elettronica si sono introdotte in un becher quantità pesate dei vari reagenti che compongono la miscela di partenza, ossia tutte le sostanze meno l'isocianato.
2. Il poliolo formulato è stato premiscelato nel contenitore di cartone: agitato seguendo la stessa procedura utilizzata per la miscelazione dei reagenti per 10 secondi compiendo movimenti circolari e longitudinali al fine di omogeneizzare il composto e di inglobare, prima dell'aggiunta dell'isocianato, una quantità di aria costante. Veniva poi controllata la temperatura della miscela per verificare che non superasse i 25°C circa; in questo caso questa veniva raffreddata in un frigorifero e ripetuta la procedura.

3. Riposizionando il becher contenente la formulazione sulla bilancia elettronica è stato aggiunto l'isocianato utilizzando il seguente rapporto di taratura:
  - 100 pp poliolo formulato
  - 52 pp isocianato (indice 70)
4. Il composto è stato immediatamente miscelato energicamente con lo stesso agitatore della fase 2 per 6 secondi (ricordando sempre l'importanza di inglobare più aria possibile) e versato nel contenitore da 3,6 litri, dove la schiuma ha iniziato a crescere in libera.
5. Sezionamento della schiuma in corrispondenza del bordo superiore del contenitore a 5 minuti dalla miscelazione di poliolo e prepolimero

Procedura per l'analisi con il manometro ad acqua

1. Apertura della prima delle due valvole per l'aria compressa a monte del manometro ad acqua (azione preliminare affinché la pressione si stabilizzi prima della misurazione)
2. Regolazione a zero dello strumento agendo sulla seconda valvola
3. Misurazione del valore della pressione d'aria attraverso la sezione trasversale della schiuma (senza estrarla dal contenitore) ad intervalli di 5 minuti fino a raggiungere 20 minuti dalla miscelazione del poliolo e prepolimero.  
L'estremità circolare dello strumento, appoggiata al centro della sezione, deve scendere nella schiuma deformandola di 1 cm (tacca nera in figura 4.1.)



**Figura 4.1.** Misurazione della resistenza al passaggio d'aria con il manometro ad acqua

# Capitolo 5

## Caratterizzazione del materiale

### 5.1 Analisi della struttura cellulare al variare del silicone utilizzato

Alla luce di quanto esposto nei capitoli precedenti appare chiaro come il tema principale di questa tesi sia la valutazione della struttura cellulare nelle schiume viscoelastiche e più in particolare il legame che intercorre tra la stessa struttura e la natura/concentrazione di determinati additivi polisilossanici nel poliolo formulato.

L'importanza di questa valutazione (ai fini della comprensione delle caratteristiche finali di un prodotto finito realizzato con un espanso viscoelastico del tipo analizzato) deriva dalla notevole rilevanza dell'effetto pneumatico (§ 2.1) sulla viscoelasticità della schiuma. Si tratta dell'evoluzione delle classiche schiume viscoelastiche diffuse soprattutto nel settore *bedding* (per la produzione di cuscini e materassi), dove il lento ritorno a seguito di una deformazione è principalmente legato alla modulazione della temperatura di transizione vetrosa intorno alla temperatura di esercizio e all'effetto adesivo.

La struttura cellulare delle schiume qui analizzate, infatti, determina l'entità dell'impedimento del passaggio del gas da una cella a quella adiacente, condizione necessaria alla compressione e al successivo ritorno del materiale in presenza di forze applicate. Nel caso di altre tipologie di schiuma viscoelastica, dove la struttura è definita "a celle aperte", l'effetto viscoelastico è quasi totalmente assente.

La base di partenza di questa analisi nasce dalla consapevolezza della presenza di forature sulle pareti delle celle, tali da permettere il passaggio di gas (aria e CO<sub>2</sub> generata dalla reazione acqua-isocianato) e da costituirne un impedimento quando il materiale viene deformato. Lo stato dell'arte non era tale da

1. permettere di conoscere la geometria delle forature e la loro dimensione in differenti formulazioni;
2. relazionare la struttura cellulare a variabili di tipo formulativo;
3. potersi avvalere di un metodo di misura quantitativa della componente pneumatica rapido ed eseguibile in scala di laboratorio.

Da un punto di vista applicativo industriale il punto di maggiore interesse è il secondo, per poter prevedere le caratteristiche della schiuma in base alla tipologia e concentrazione dei componenti nella ricetta. Questo aspetto permette da un lato l'interpretazione dei dati di caratterizzazione del prodotto finito (caratteristiche fisico-meccaniche della schiuma, costanza del comportamento), dall'altra l'efficacia di taluni componenti in funzione della loro concentrazione. Il terzo punto è di grande utilità nel porre le basi per la determinazione di una eventuale procedura di controllo qualità di un sistema poliuretano simile a quelli usati durante questa tesi.

E' nota la presenza di numerose variabili influenzanti la componente viscopneumatica in un espanso viscoelastico, esse derivano dalla modalità di processo del sistema (miscelazione, temperatura, macchinario, metodo di colate e compressione del materiale in fase di stampaggio) e da aspetti formulativi.

Come detto precedentemente si è scelto di isolare un'unica variabile e di valutare il comportamento di alcuni additivi polisilossanici.

In generale i siliconi modificano i sistemi poliuretano con molteplici effetti tra cui:

- Abbassamento della tensione superficiale
- Promozione della nucleazione delle bolle durante l'espansione
- Stabilizzazione della crescita della schiuma riducendo la concentrazione degli stress sulle pareti cellulari
- Regolazione della struttura cellulare
- Migliorare la miscelazione di tutti i componenti di reazione

Tra queste funzioni la stabilizzazione delle pareti cellulari è molto importante. Per fare questo, i siliconi prevencono la coalescenza delle cellule in rapida crescita fino a quando tali cellule hanno raggiunto la forza sufficiente perché la polimerizzazione diventi autosufficiente.

Senza questo effetto la continua coalescenza delle particelle porterebbe al collasso della schiuma.

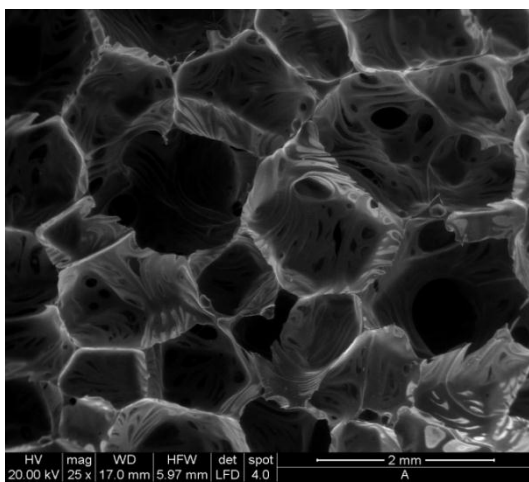
Un altro effetto molto importante attribuito all'aggiunta dei surfattanti nella formulazione è la loro capacità di regolare la struttura cellulare.

L'indagine sviluppata riguarda cinque tipi di siliconi diversi per proprietà ed effetti riscontrati sulle schiume.



Per comprendere meglio questi effetti inizialmente sono state realizzate quattro schiume contenenti ognuna un diverso silicone a parità di quantitativo (0,65 pp). Questo è il punto di partenza che ci permette di valutare ogni silicone singolarmente per poi combinarli in diverse formulazioni.

Le analisi al microscopio permettono di valutare la struttura dal punto di vista visivo: la geometria e la dimensione delle celle; mentre l'analisi al manometro ad acqua consente di analizzare quantitativamente la chiusura/apertura delle celle. Di seguito sono riportati affiancati i due diversi tipi di analisi per le quattro schiume corrispondenti ai quattro differenti siliconi.



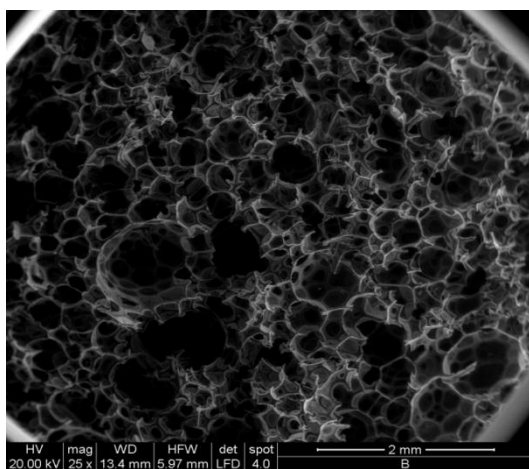
(a)

*SCHIUMA 1 (0,65 pp silicone A)*

<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	140
10	135
15	125
20	125

(b)

**Figura 5.1** : 0,65 silicone A: immagine al microscopio elettronico a scansione (a), analisi al manometro ad acqua (b)



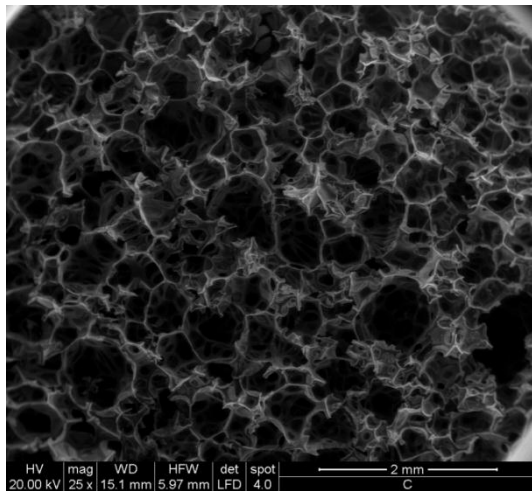
(a)

*SCHIUMA 2 (0,65 pp silicone B)*

<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	>350
10	>350
15	>350
20	>350

(b)

**Figura 5.2** : 0,65 silicone B: immagine al microscopio elettronico a scansione (a), analisi al manometro ad acqua (b)



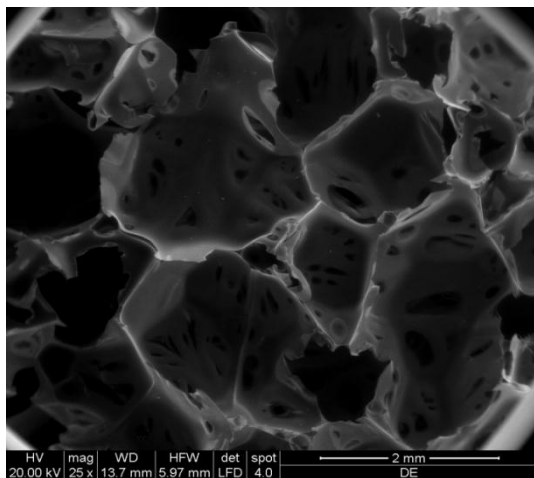
(a)

*SCHIUMA 3 (0,65 pp silicone C)*

<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	>350
10	>350
15	>350
20	>350

(b)

**Figura 5.3 :** 0,65 silicone C: immagine al microscopio elettronico a scansione (a), analisi al manometro ad acqua (b)



(a)

*SCHIUMA 4 (0,65 pp silicone D)*

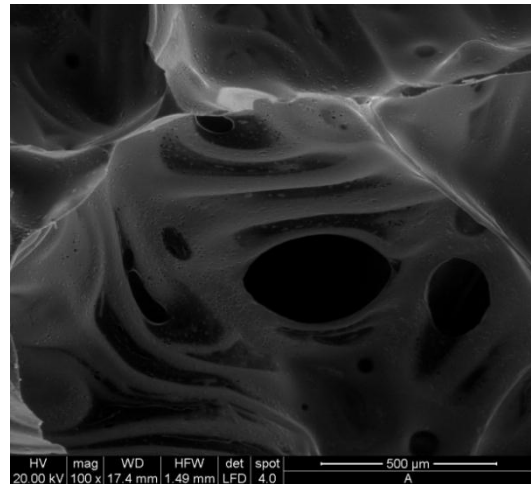
<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	170
10	170
15	170
20	170

(b)

**Figura 5.4 :** 0,65 silicone A: immagine al microscopio elettronico a scansione (a), analisi al manometro ad acqua (b)

Come si può vedere dalle immagini e dai rispetti valori del flusso d'aria i quattro siliconi hanno caratteristiche molto diverse che rispecchiano capacità diverse di agire sulla struttura dell'espanso.

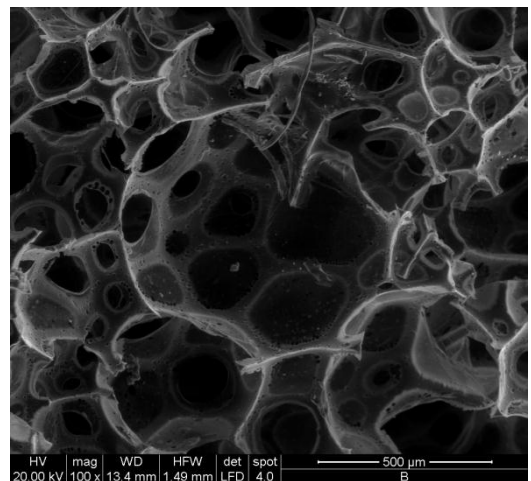
- Nella figura 5.1 è stato utilizzato il *silicone A* conferisce alla schiuma una struttura abbastanza regolare. La forma delle celle è esagonale e variano da un diametro minimo di 0,7 mm ad un massimo di 1,89 mm. Questo aspetto è di notevole importanza: questo tipo di geometria indica che il numero di celle adiacenti è costante, quindi il materiale nel suo complesso sarà caratterizzato da una struttura particolarmente omogenea, non è presente



**Figura 5.5 :** 0,65 silicone A, ingrandimento 100X

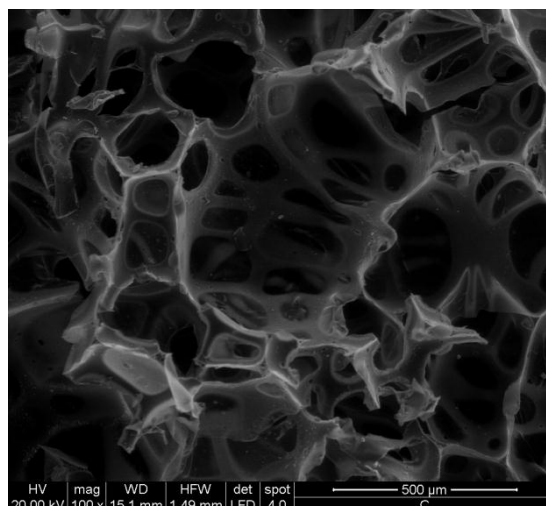
una elevata dispersione della dimensione delle celle (notabile anche dall'osservazione della schiuma ad occhio nudo). Le pareti cellulari appaiono come corrugate con la presenza di porosità nell'ordine di 3 μm. Sono inoltre presenti delle lacerazioni di lunghezza intorno a 0,14 mm e larghezza 0,02 mm. Il valore basso delle pressione misurata con il manometro ci fa supporre che la schiuma sia a celle aperte.

- Il *silicone B* (figura 5.2) ha un effetto molto forte: si nota come la cellulazione appare molto più fine. A differenza del silicone A il surfattante B a pari quantità rende le celle a forma circolare. Le aperture sulle pareti (figura 5.6) sono molto numerose rispetto alla schiuma precedente ma la dimensione ridotta delle celle fa sì che l'aria abbia difficoltà a passare come si nota da valori della pressione esercitata dalla schiuma al passaggio d'aria maggiori di 350 (valore massimo misurabile dallo strumento utilizzato). Si può notare inoltre la presenza di porosità molto evidenti sulla parete delle celle (circa 8 μm). Con questo possiamo dire che l'effetto di questo silicone in questa percentuale nella formulazione è troppo forte, poiché si ottiene una struttura troppo fina del tutto non accettabile.



**Figura 5.6 :** 0,65 silicone B, ingrandimento 100X

- La schiuma di figura 5.3 inizialmente presentava celle molto chiuse poiché provando ad applicare una compressione si rischiava di lacerarle. Le celle chiuse infatti non consentono all'aria di fuoriuscire perciò, generando una pressione, le pareti delle celle si lacerano in modo improvviso lungo l'intera zona in cui la sollecitazione supera la resistenza del materiale. A maturazione completata quindi le pareti si sono infragilite e le celle aperte infatti non si sono riscontrati

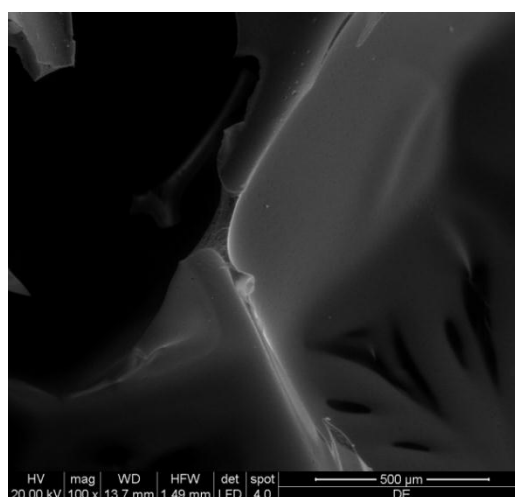


**Figura 5.7 :** 0,65 silicone C, ingrandimento 100X

ritiri volumetrici dovuti al raffreddamento del gas contenuto. Nonostante l'apertura delle celle la dimensione delle stesse è anche in questo caso troppo ridotta (0,3 mm) per poter misurare un valore accettabile del flusso d'aria, infatti il valore misurato della pressione è oltre la scala dello strumento.

Anche in questo caso il *silicone C* utilizzato in questa quantità non è in grado di dare una struttura industrialmente accettabile.

- Nella figura 5.4 è stato utilizzato il *silicone D*. Questo silicone crea una struttura grossolana e poco regolare infatti le dimensioni delle celle variano da un massimo di 2,45 mm ad un minimo di 0,7 mm. Inizialmente le celle apparivano molto chiuse aprendosi molto facilmente con basse sollecitazioni meccaniche e raggiungendo subito un valore costante di pressione di 170 mm. Sono presenti anche delle piccole



**Figura 5.8 :** 0,65 silicone D, ingrandimento 100X

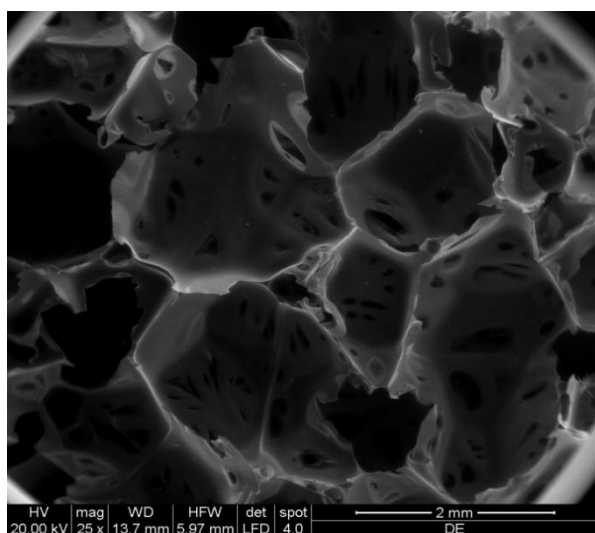
lacerazioni di forma allungata con lunghezza di circa 0,1 mm e larghezza di 0,02 mm novità rispetto alle tre schiume precedenti dove le forature sono di forma piuttosto circolare. La superficie delle pareti è molto liscia.

Dopo aver notato il diverso potere che hanno i siliconi sopra illustrati si è dimostrato come sia maggiormente significativo l'effetto della quantità dell'additivo sulla struttura cellulare piuttosto che la tipologia dell'additivo stesso, infatti variandone la percentuale in formulazione è stato possibile ottenere effetti simili con l'utilizzo di siliconi diversi.

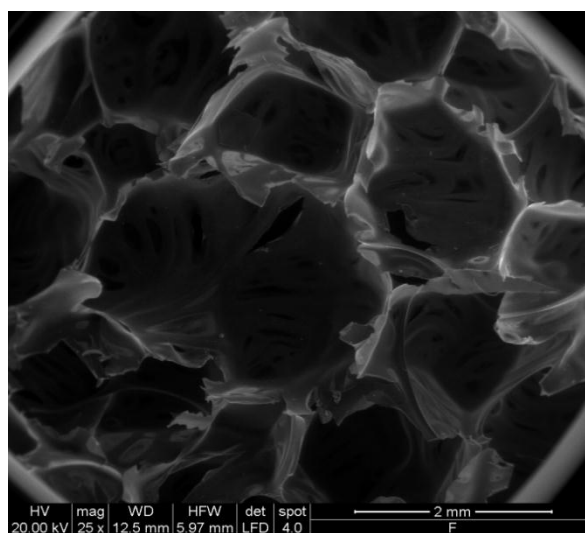
Diminuendo al valore di 0,3 pp la quantità di silicone B, che precedentemente dava delle dimensioni cellulari eccessivamente piccole, è stato possibile raggiungere un risultato che poteva essere comparato con la schiuma 4 (0,65 pp silicone D).

A conferma di ciò anche i valori di pressione delle due schiume sono molto simili.

Questo ci permette di dire che il metodo del manometro ad acqua è direttamente collegato alla struttura cellulare della schiuma; infatti a morfologie simili corrispondono paragonabili valori di pressione esercitata per la misurazione all'ostruzione dell'aria.



**Figura 5.9 :** 0,65 silicone D, valore flusso d'aria (15 min) 170 mm



**Figura 5.10 :** 0,3 silicone B, valore flusso d'aria (15 min) 160 mm

*SCHIUMA 5 (0,65 pp silicone D)*

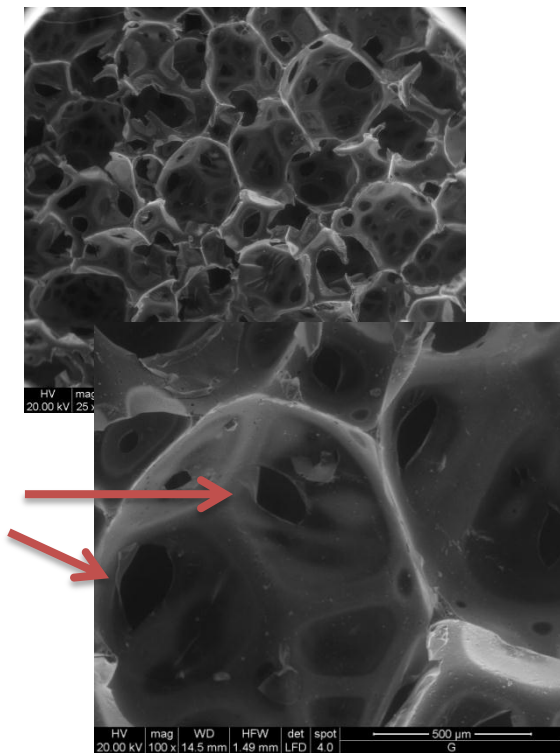
<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	170
10	170
15	170
20	170

*SCHIUMA 6 (0,3 pp silicone B)*

<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	170
10	160
15	160
20	160

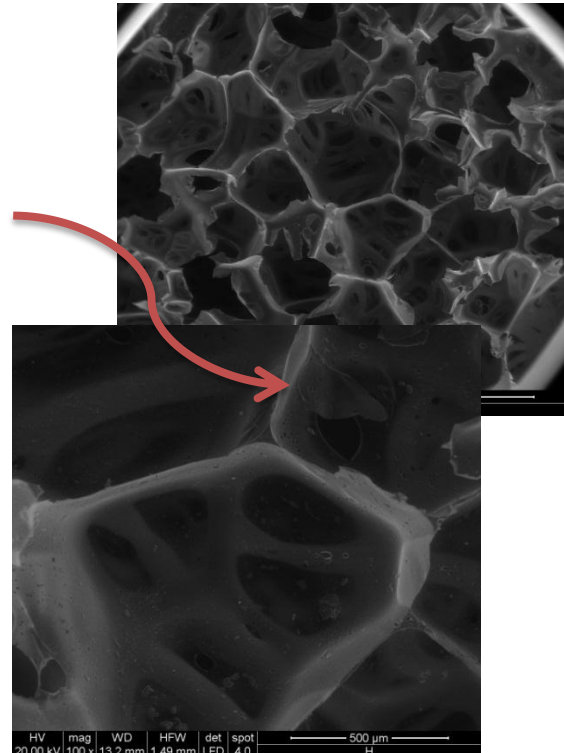
**Tabelle 5.1 e 5.2:** Valori della pressione misurata al monometro ad acqua: 0,65 silicone D (5.1) 0,3 pp silicone B (5.2)

Analogamente aumentando il valore di silicone D a 0,95 pp e diminuendo quello di silicone C a 0,3 pp si sono potute ottenere le seguenti simili configurazioni



**Figura 5.11** : Schiuma 6: 0,95 pp di silicone D

Sopra: Ingrandimento = 25X  
Sotto: Ingrandimento = 100X



**Figura 5.12** : Schiuma 7: 0,3 pp di silicone C

Sopra: Ingrandimento = 25X  
Sotto: Ingrandimento = 100X

Come si può notare dalle figure sopra riportate la struttura cellulare di queste schiume presenta in entrambi i casi delle celle parzialmente chiuse da una membrana sottile.

Analizzando l'espanso con il flusso d'aria abbiamo misurato inizialmente (a 7 minuti dalla maturazione) un valore >350 mm e successivamente (dopo 20 minuti) una stabilizzazione ad un valore molto più basso di 150/145 mm.

<i>SCHIUMA 7 (0,95 pp silicone D)</i>		<i>SCHIUMA 8 (0,3 pp silicone C)</i>	
<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	>350	7	>350
10	195	10	165
15	155	15	150
20	145	20	150

**Tabella 5.6:** Valori della pressione misurata al monometro ad acqua: 0,95 silicone D (a) 0,3 pp silicone C (b)

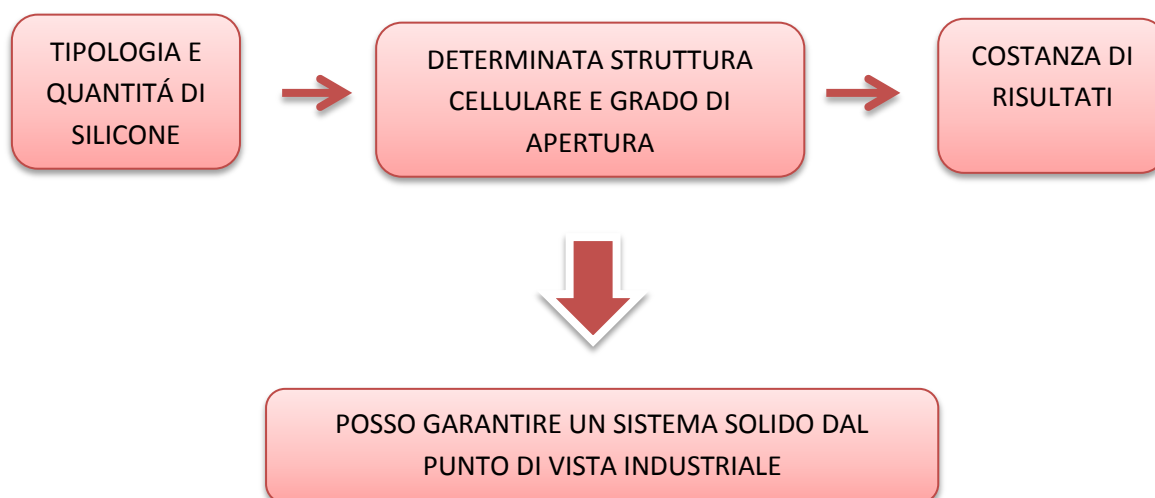
Le celle si presentano quindi in un primo momento come coperte da una membrana (questo giustifica un valore elevato pressione, poiché in una struttura chiusa l'impedimento al passaggio d'aria è elevato) che, in seguito a maturazione completata, in alcuni punti si lacera producendo dei fori di diametro medio compreso tra 0.9 mm e 1,1 mm.

Questo giustifica il successivo decadimento del valore misurato dal manometro.

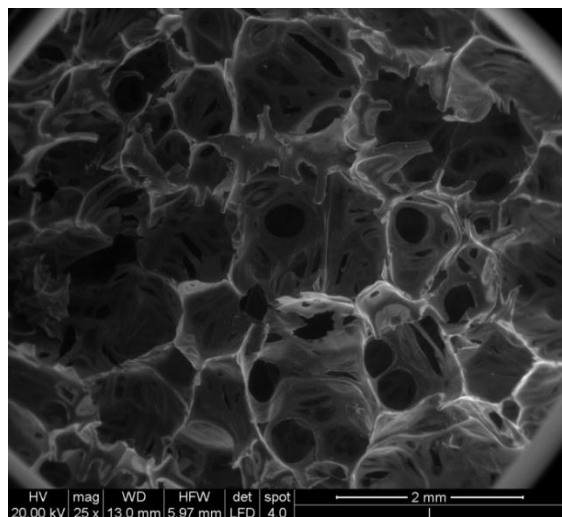
Nonostante le somiglianze, i due siliconi creano comunque delle differenze sostanziali alla formulazione: nella figura 5.11 infatti il profilo delle celle e le dimensioni delle stesse sono più regolari, la superficie è più liscia. Nella figura 5.12 invece sembrerebbe che la membrana che ricopre le celle sia più resistente, infatti i fori aperti dopo la maturazione sono minori in numero.

Per ogni schiuma sono stati prodotti quattro campioni al fine di stabilire se il surfattante era in grado di garantire una buona costanza di risultati (medesimi valori di flusso d'aria e struttura cellulare simile) durante le prove. Da questo è emerso che le formulazioni sopra descritte non soddisfano questo requisito poiché un campione tra i quattro presentava sempre valori anomali e incostanti.

Per questo è molto importante dal punto di vista industriale valutare quali siano i siliconi più convenienti da usare e quali le concentrazioni adatte per poter formulare non solo schiume poliuretatiche viscoelastiche con una determinata struttura cellulare ma anche schiume che consentono una buona riproducibilità nelle prove che verranno effettuate in macchina.

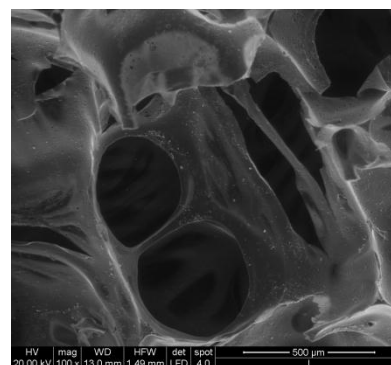


Di seguito verranno descritte le tre formulazioni che invece sono in grado di offrire una buona ripetibilità di risultati dopo diverse prove effettuate in laboratorio.



Questa formulazione contiene 0,8 pp di silicone A e come si può notare dall'immagine la costanza di risultati non può essere attribuibile alla regolarità ed omogeneità della struttura cellulare.

È presente una dispersione dimensionale abbastanza ampia che oscilla da un massimo di 1,6 mm ad un minimo di 0,7 mm.

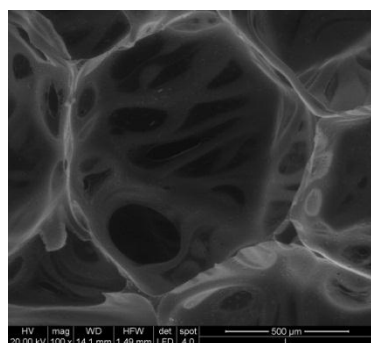


Nella matrice sono presenti sia fori circolari che lacerazioni allungate in pari numero.

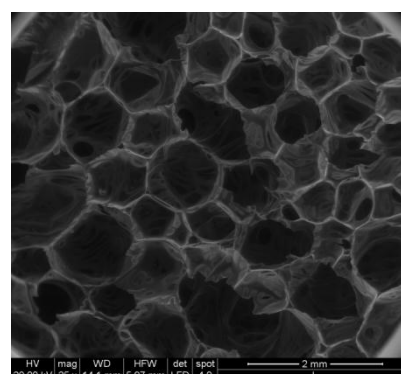
La struttura è abbastanza aperta.

**Figura 5.13 :** 0,8 silicone A: ingrandimento 25X (immagine di sinistra) ingrandimento 100X (immagine di destra)

La figura 5.14 rappresenta invece lo stesso silicone (A) nella quantità di 0,95 pp.



L'aggiunta di una quantità maggiore del surfattante fa sì che la struttura si regolarizzi e che le celle assumano la tipica forma esagonale.

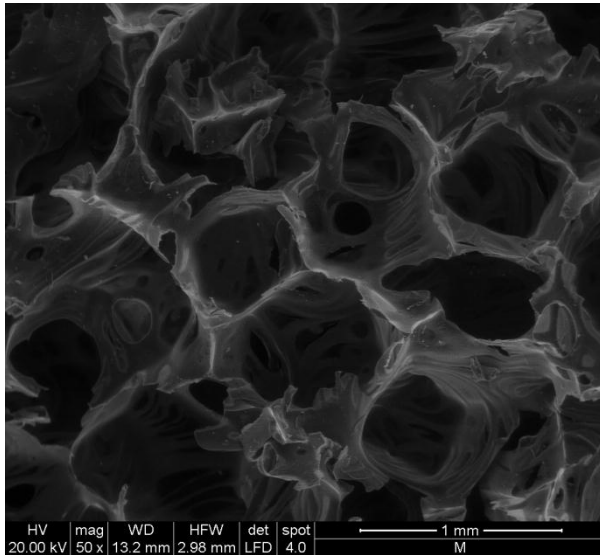


Le aperture nelle pareti sono anche in questo caso sia circolari che allungate, ma quest'ultime sono presenti in quantità maggiore (dimensione media di 0,85 mm).

**Figura 5.14 :** 0,9 silicone A: ingrandimento 100X (immagine di sinistra) ingrandimento 25X (immagine di destra)



L'effetto ottenuto con il silicone A si può raggiungere anche con una combinazione di due siliconi: il silicone B, che prima nella quantità di 0,65 pp aveva un effetto troppo forte sulla formulazione viene regolato con l'aggiunta di un nuovo silicone, che ha la caratteristica di aprire le celle. Entrambi i siliconi sono stati aggiunti in quantità dello 0,5 pp.



L'effetto ottenuto è molto simile a quello con 0,65 pp di silicone A infatti si riscontra la stessa irregolarità e disomogeneità delle celle. Inoltre sono in ugual numero presenti sia i fori che le lacerazioni allungate.

In entrambe le formulazioni queste lacerazioni allungate sono molto importanti, poiché dopo continue sollecitazioni non devono allargarsi o spezzarsi. Per verificare ciò uno sviluppo futuro potrebbe interessare delle prove di sforzo- deformazione.

**Figura 5.15 :** 0,5 silicone B + 0,5 silicone E: ingrandimento 25X (immagine di sinistra) ingrandimento 100X (immagine di destra)

Anche l'analisi effettuata con il manometro ha confermato le analogie tra le tre diverse schiume:

<i>SCHIUMA 8 (0,8 pp silicone A)</i>		<i>SCHIUMA 9 (0,95 pp silicone A)</i>	
<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	160	7	170
10	155	10	155
15	150	15	150
20	150	20	150

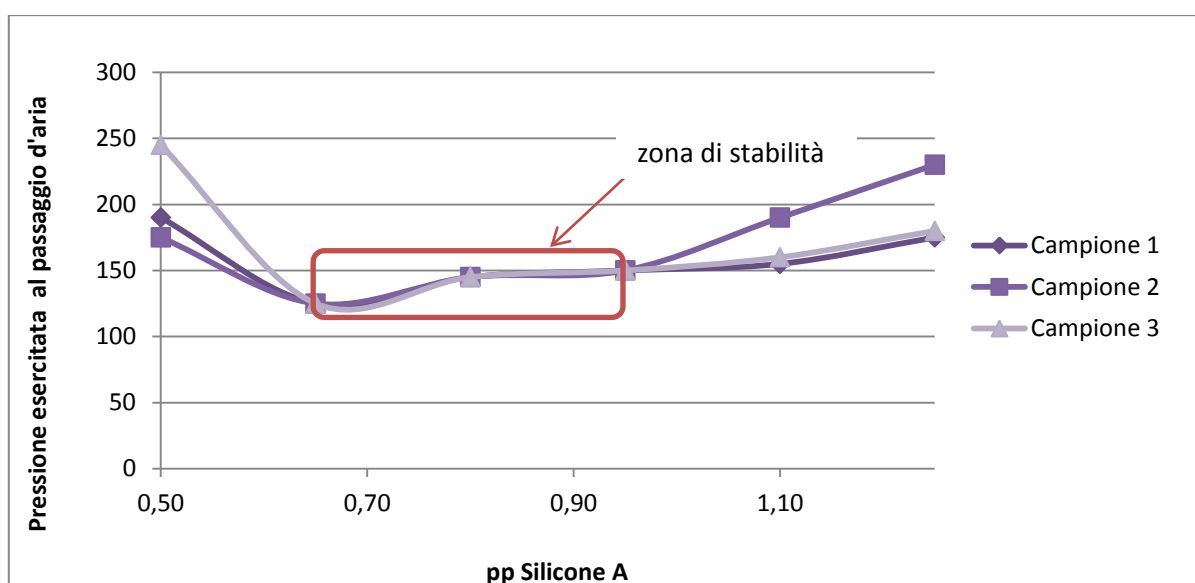
  

<i>SCHIUMA 10 (0,5 pp silicone B + silicone "apri celle")</i>	
<i>Tempo (min)</i>	<i>Valore pressione (mm)</i>
7	170
10	165
15	165
20	165

Come si è visto in seguito all'analisi, è importante non solo la tipologia di silicone che viene utilizzata, ma è anche fondamentale la quantità.

Infatti si è potuto dimostrare che anche per determinati tipi di silicone, che generalmente tendono ad avere una buona costanza di risultati, esiste una determinata zona di stabilità.

Al di fuori di questa zona, per quantità troppo basse o troppo elevate di silicone, non è più possibile ottenere risultati attendibili.



**Grafico 5.1:** andamento della pressione misurata con il manometro ad acqua in funzione della concentrazione di additivo surfattante

Il grafico mostra l'andamento della pressione esercitata al passaggio d'aria, misurato dopo 20 minuti dalla schiumata su tre campioni, al variare della percentuale di silicone aggiunto.

Si può vedere che in un intervallo di silicone che va dal 0,5 pp al 0,65 pp e dal 0,95 pp al 1,25pp il valore del flusso d'aria oscilla e la struttura ottenuta è fortemente dipendente dalle variabili di processo (miscelazione, temperatura,...) mentre è presente una zona di stabilità tra lo 0,65pp e lo 0,95pp dove la schiuma mantiene lo stesso comportamento per i tre campioni.

# Conclusione

Al termine di questo lavoro di tesi si può affermare che gli obiettivi prefissati sono stati raggiunti.

Si è osservata una relazione esistente tra il valore della pressione generata dall'impedimento al passaggio d'aria provocato dalla struttura cellulare, e la struttura cellulare stessa osservata al microscopio elettronico. A pressioni elevate, misurate con il manometro ad acqua, corrispondono due tipologie di schiume dall'analisi al ESEM. Nonostante si pensasse che una struttura a celle aperte consentisse un agevole passaggio d'aria tra celle adiacenti, e macroscopicamente attraverso tutta la struttura della schiuma, in realtà ciò può essere attribuito sia alla presenza di celle dalle dimensioni particolarmente ridotte (ma con pareti aperte), sia alla caratteristica di celle più grossolane dalle pareti forate. Nel caso contrario valori bassi di flusso d'aria sono relazionabili a celle dalla struttura aperta o da pareti molto lacerate.

È stato dimostrato inoltre che gli additivi surfattanti giocano un ruolo fondamentale nella definizione della struttura cellulare. Inizialmente si è identificato il diverso effetto di ciascun silicone sulla struttura della schiuma; successivamente si è potuto osservare che variando la concentrazione dei diversi silicani si possono ottenere i medesimi risultati sia in termini morfologici che in valori di pressione al manometro ad acqua. Questo dimostra che il quantitativo di additivo surfattante aggiunto nella formulazione è molto rilevante: dal punto di vista industriale questo è un obiettivo significativo: diversi silicani risultano essere adatti a particolari strutture, potendone utilizzare quantità ne troppo basse (piccole variazioni producono rilevanti conseguenze) ne troppo elevate (innalzamento dei costi formulativi poiché tali additivi hanno costi piuttosto alti). Oltre a questo come descritto più avanti quantità non adatte possono produrre problematiche legate alla costanza di qualità. Infatti sono state effettuate più prove con la stessa formulazione allo scopo di valutare la costanza dei risultati ottenuti.

Da questo è emerso che alcuni tipi di silicone garantiscono maggiormente rispetto ad altri una buona riproducibilità di valori di pressione e di struttura.

Ciò nonostante, questi additivi surfattanti in quantità lontane da un determinato intervallo perdono questa caratteristica.

Ne consegue che in una valutazione che riguardi la messa a punto di una formulazione, grazie a questi risultati è possibile scegliere un determinato surfattante in base al suo effetto di chiusura cellulare e la quantità necessaria per ottenerla.

Non sono state riscontrate particolari difficoltà durante l'analisi effettuata tuttavia l'utilizzo esclusivo di cinque siliconi (quantità messa a disposizione dall'azienda) potrebbe essere identificato come un limite. Da qui la possibilità di estendere i risultati ottenuti ad altre tipologie di additivi siliconici.

### *Sviluppi futuri*

In seguito agli obiettivi che sono stati raggiunti è possibile continuare il lavoro svolto eseguendo delle prove meccaniche sulle diverse tipologie di schiume per relazionare non solo la struttura cellulare alle particolari variabili formulative ma anche a determinate caratteristiche e proprietà meccaniche che rispecchieranno il prodotto finito.

Inoltre in futuro potrebbe nascere un metodo di controllo qualità che si basi su questi risultati per indagare sulla precisione della quantità di siliconi introdotti in fase di produzione del formulato.

# Bibliografia

Günter Oertel (1993), 2nd Edition. *Polyurethane Handbook, Chemistry – Raw Materials Processing – Application - Properties*. Hanser Publishers, Munich Vienna New York

Konrad Uhlig (1999). *Discovering Polyurethanes*. Hanser Publishers, Munich

C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr. Shaun Wilson (1992). *ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION Surfaces, Interfaces, Thin Films*

Dow (1997). *DOW POLYURETHANES Flexible Foams*. The Dow Chemical Company

Materiale aziendale: presentazioni, lucidi, schede tecniche