



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

**TESI DI LAUREA IN**  
**INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**  
(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

**OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI PROCESSO NELLA**  
**PRODUZIONE DI POLIURETANI TERMOPLASTICI**

*Relatore: Prof. Michele Modesti*  
*Correlatore: Dott.ssa Paola Scopel*

*Laureando: NICOLA POZZAN*

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012



# Riassunto

La seguente tesi tratta del tirocinio svolto presso l'azienda Api S.P.A. di Mussolente (VI) nei mesi di Settembre, Ottobre e Novembre 2011. Api produce diversi tipi di polimeri tra cui i poliuretani; l'attenzione è stata rivolta nello specifico ai poliuretani termoplastici, una classe di PU. Lo scopo del tirocinio è stato quello di contribuire ad un progetto di miglioramento della qualità del prodotto, seguendo in particolar modo una nuova linea di produzione installata nel Giugno 2011. Sono stati organizzati in formato elettronico i dati storici disponibili, riferiti all'anno corrente, delle quattro linee di produzione dei TPU presenti in azienda e sono stati integrati con quelli raccolti durante l'attività svolta. L'obiettivo è stato quello di ricavare specifiche schede di processo con i parametri ottimali (temperature, giri della vite, sforzo della macchina, giri e pressione del taglio, temperatura dell'acqua di raffreddamento, portate complessive dei componenti e il loro rapporto di taratura) per i quattro estrusori, in relazione alla distinta base del prodotto da ottenere. Le schede di processo così ottimizzate, per ogni particolare prodotto, sono la risultante del lavoro di valutazione delle caratteristiche estetiche, delle proprietà fisico-meccaniche e della processabilità di tutti i lotti di TPU dell'anno in corso, in relazione alle impostazioni macchina utilizzate per la produzione degli stessi. I risultati ottenuti sono un buon punto di partenza per standardizzare la produzione ma sono modificabili qualora si riscontrasse che la variazione di alcuni parametri porta ad un miglioramento del prodotto.



# Indice

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUZIONE</b> .....                                | 1  |
| <b>CAPITOLO 1 – I Poliuretani</b> .....                  | 3  |
| 1.1 GENERALITÀ.....                                      | 3  |
| 1.1.1 TPU,PU.....  | 4  |
| 1.2 CHIMICA E STRUTTURA DEI POLIURETANI.....             | 4  |
| 1.2.1 Depolimerizzazione.....                            | 7  |
| <b>CAPITOLO 2 – Produzione</b> .....                     | 9  |
| 2.1 IN GENERALE: I POLIURETANI.....                      | 9  |
| 2.2 PRODUZIONE DI TPU.....                               | 9  |
| 2.3 PROCESSI DI PRODUZIONE.....                          | 11 |
| <b>CAPITOLO 3 - Controllo qualità</b> .....              | 17 |
| 3.1 ANALISI DI LABORATORIO.....                          | 17 |
| <b>CAPITOLO 4 – Parametri ottimali di processo</b> ..... | 23 |
| 4.1 IMPOSTAZIONI OTTIMALI DELLE LINEE DI PRODUZIONE..... | 23 |
| 4.2 ANALISI DEI DATI DEL CONTROLLO QUALITÀ.....          | 28 |
| <b>CONCLUSIONI</b> .....                                 | 43 |
| <b>NOMENCLATURA</b> .....                                | 45 |
| <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....                                | 47 |



# Introduzione

I poliuretani hanno un ruolo centrale all'interno del panorama dei polimeri sin da quando nel 1937 Otto Bayer scoprì il processo di poliaddizione dei poliisocianati e l'anno successivo Heinrich Rinke fece reagire un diisocianato con un butandiolo, dando origine ad una sostanza dalla quale era possibile formare fibre; la scoperta fu di elevata importanza in quanto si conobbe un materiale in grado di competere con il già conosciuto nylon. Da allora sono stati effettuati moltissimi studi su questa classe di polimeri che vennero chiamati appunto poliuretani, con il risultato di portare a conoscenza una vasta gamma di materiali con proprietà molto diverse tra loro, sebbene la reazione base sia la stessa. Una classe particolare di poliuretani, quelli termoplastici, rispondono inoltre ad esigenze molto attuali quali la possibilità di poter recuperare e riutilizzare il materiale tramite rifusione. Questa tesi si propone di riportare il lavoro svolto presso l'azienda Api di Mussolente che ha avuto come obiettivo quello di ricercare i migliori parametri di processo che garantiscono la produzione di ottimi poliuretani termoplastici, sia per quanto riguarda le proprietà fisico-meccaniche sia per le caratteristiche esteriori. L'ottenimento di un buon materiale garantisce inoltre una maggior durabilità nel tempo e allo stesso tempo la possibilità di riutilizzare più facilmente il prodotto. La seguente relazione è composta da quattro capitoli: il capitolo 1 è il più generale e descrive la chimica, la struttura dei TPU e le proprietà che da esse derivano. Viene riportata la reazione base che porta alla formazione dei poliuretani ma anche le sue problematiche e i suoi limiti. Sono descritte tutte le possibili caratteristiche che può avere questa famiglia di polimeri sottolineandone la grande versatilità.

Il capitolo 2 si focalizza sulla produzione a livello industriale. Dopo una breve introduzione sui poliuretani in generale ci si sofferma sui termoplastici e sui possibili modi di produrli. L'ultima parte descrive in dettaglio le linee di produzione di Api e i metodi che si possono utilizzare per ottenere i TPU, riportando i problemi che si possono riscontrare.

Nel capitolo 3 sono presenti le tecniche di laboratorio utili a caratterizzare i materiali e a rivelare se rientrano o meno in determinate specifiche. In particolare sono molto importanti le prove che determinano le caratteristiche fisico meccaniche dei prodotti finali.

Il capitolo 4 è il risultato ultimo del lavoro svolto: in esso sono descritti i risultati ottenuti dall'analisi effettuata su tutti i prodotti e su tutte le macchine. Sono infatti riportati i parametri ottimali di processo da utilizzare in specifico per la nuova linea installata nel giugno 2011, cercando di giustificarne, qualora fosse possibile, i valori. Infine sono descritti i risultati che generalmente si ottengono nel controllo qualità utilizzando questi parametri, evidenziando i limiti che può avere l'analisi effettuata.





# Capitolo 1

## I Poliuretani

In questo capitolo vengono presentati i poliuretani, una classe di polimeri. Si descrivono le diverse reazioni che portano alla loro formazione, oltre che alla chimica, la struttura e le proprietà chimico-fisiche di questi materiali. Si distinguono le due principali famiglie che si possono ottenere e le loro differenze fondamentali.

### 1.1 Generalità

I poliuretani sono una delle classi di polimeri maggiormente utilizzate.

La produzione dei poliuretani poggia sulla reazione esotermica tra un isocianato, una molecola organica che contiene il gruppo NCO, e un composto che presenta almeno due idrogeni attivi. Tipicamente l'isocianato reagisce con i gruppi ossidrilici di un poliolo formando il gruppo uretanico che si ripete lungo la catena polimerica. Un'altra reazione comune dell'isocianato avviene con le ammine ( $R-NH_2$ ).

Il nome *poliuretano* può però generare confusione in quanto, come appena evidenziato, questi polimeri non sono ottenuti facendo reagire monomeri di uretano (carbammati) né contengono principalmente il gruppo uretanico ( $-NH-CO-O-$ ). Questi composti possiedono gruppi uretanici nella catena principale ma non sono influenzati dalla composizione chimica del resto della catena: infatti si possono trovare poliuretani che oltre al gruppo NHCOO contengono esteri, eteri, idrocarburi aromatici e alifatici, gruppi amminici.

L'isocianato può reagire anche con acqua dando origine ad acido carbammico ( $NH_2COOH$ ); questo è un intermedio instabile e si decompone rapidamente formando anidride carbonica e un'ammina ( $R-NH_2$ ), la quale può reagire a sua volta con dell'altro isocianato per dare un polimero con gruppi ureici. Oltre a queste reazioni ne possono avvenire molte altre e formare un numero elevato di legami, in relazione alle diverse condizioni in cui avviene il processo. I principali fattori che portano alla formazione di composti diversi tra loro sono la temperatura, la struttura dell'isocianato, degli alcoli, delle ammidi e la presenza di catalizzatore. Proprio per questo motivo l'uso del termine poliuretano può essere impreciso in quanto l'effettivo numero di legami uretanici lungo la catena è molto minore rispetto alla presenza di gruppi come eteri o ammidi, se la lunghezza del polimero è significativa.

L'universo dei poliuretani è molto vasto e variando le condizioni operative e i tipi di reagenti si possono ottenere molti tipi di prodotti con caratteristiche assai diverse tra loro; si va dalle

schiume a bassa densità a quelle a densità elevata fino ad arrivare ai poliuretani compatti. Per ciascuna categoria inoltre si possono avere diversi gradi di durezza ottenendo così una serie di prodotti che coprono un ampio campo di applicazioni. Alcuni esempi possono essere i paraurti o le plastiche per la plancia delle auto, ciabatte o soles per scarpe, ingranaggi di varia dimensione e componenti per elettrodomestici. Poliuretani più morbidi servono invece per braccioli o poltrone.

### *1.1.1 TPU, PU*

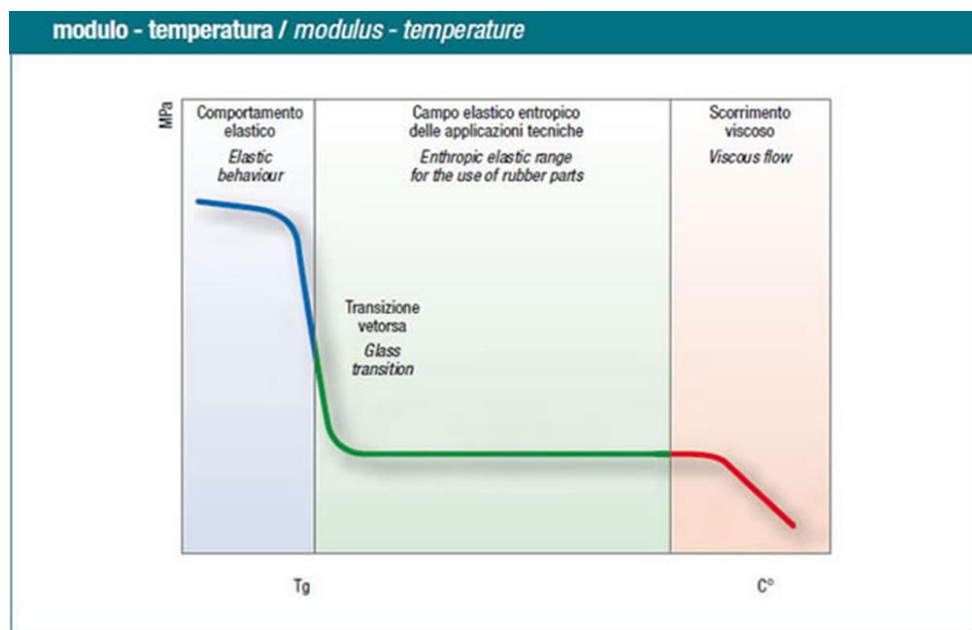
Si possono distinguere due grandi classi tra i poliuretani: quelli termoplastici (TPU) e quelli termoindurenti (PU). I primi, a differenza degli altri, presentano la caratteristica che una volta formati, si possono rammollire e rimodellare se riscaldati; riacquisiscono nuovamente una natura solida quando si raffreddano. La seconda classe di poliuretani non possiede questa caratteristica ma ha il vantaggio di poter essere sfruttata per prodotti con dimensioni anche elevate, quando con i termoplastici non è possibile per difficoltà di raffreddamento del prodotto. A livello strutturale ciò che distingue le due classi è la presenza di reticolazioni tra le catene polimeriche nei termoindurenti e sono il motivo per il quale non è possibile rifondere questi prodotti. I poliuretani termoplastici hanno invece un grado di reticolazione molto ridotto, le catene sono lineari e tra di essi, quelli con rigidità di catena bassa, si trovano gli elastomeri termoplastici. Il termine elastomero identifica generalmente un materiale che a temperatura ambiente può essere allungato se sottoposto a forze e che ritorna alla sua lunghezza originaria una volta rilasciato. In natura questa proprietà si ritrova nella gomma e viene riprodotta in materiali sintetici elastomerici. Questi poliuretani hanno la caratteristica di avere ottime proprietà di allungamento, anche applicando piccoli carichi di trazione.

## **1.2 Chimica e struttura dei poliuretani**

I poliuretani sono polimeri molto complessi e vengono prodotti facendo reagire molecole più semplici. A differenza dei monomeri di partenza, il polimero finale non ha caratteristiche ben definite, a partire dal peso molecolare. Quest'ultimo influenza poi le altre proprietà come il punto di fusione, la densità, la resistenza a trazione e la struttura cristallina. Per l'impossibilità di predefinire con precisione il peso molecolare finale, le proprietà del composto vengono espresse indicando i rispettivi range di appartenenza anziché valori ben definiti.

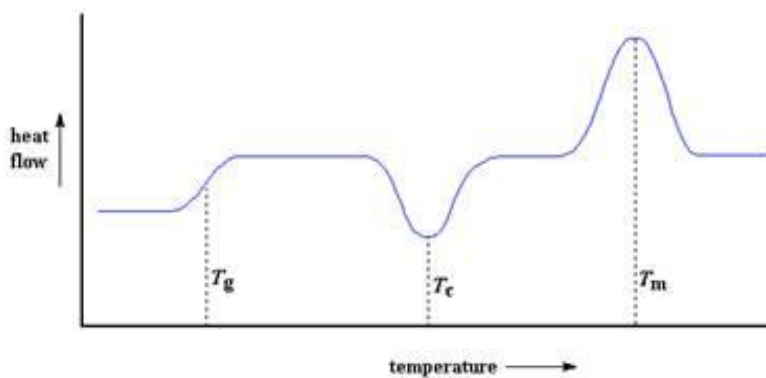
A livello microscopico la struttura delle catene dei poliuretani può essere lineare, ramificata o reticolata. Esse possono essere omopolimeriche cioè formate dallo stesso gruppo funzionale che si ripete o copolimeriche le quali hanno all'interno della catena diversi gruppi funzionali. Queste ultime presentano diverse disposizioni tra le quali quelle random (ABAABABB), quelle alternate (ABABABAB) e quelle a blocchi (AAAABBBB).

I poliuretani possono essere solidi cristallini, segmentati, vetrosi o viscoelastici. Questo fatto comporta che le caratteristiche meccaniche non sono ideali e in particolare sono dipendenti dal tempo oltre che dalla temperatura. In particolare lo stesso materiale dà generalmente due risposte: una elastica e una viscoelastica, una dipendente dal tempo e una indipendente da esso. Un esempio è la dipendenza dalla temperatura da parte del modulo di elasticità (con tempo fissato): esso parte da un valore iniziale, scende esponenzialmente con l'aumentare della temperatura, si assesta attorno ad un valore e infine cala ancora fino a che il polimero non si fonde.



**Figura 1.1** Dipendenza del modulo di elasticità dalla temperatura per i poliuretani.

Per quanto riguarda i poliuretani cristallini (che non saranno mai cristallini al 100%) un metodo molto usato per misurare le principali proprietà come la temperatura di fusione e quella di transizione vetrosa è il DSC, differential scanning calorimeter. I risultati vengono espressi su un diagramma che mostra la differenza di potenza che occorre applicare al piatto del campione rispetto a quello del polimero per tenerli alla stessa temperatura, contro la temperatura stessa. In questo grafico sono ben evidenziate le tre principali transizioni che caratterizzano i polimeri: si nota la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la temperatura alla quale inizia la cristallizzazione ( $T_c$ ) e quella di fusione ( $T_m$ ).



**Figura 1.2** Diagramma temperatura-flusso di calore per un'analisi DSC sui poliuretani cristallini.

Nel caso particolare degli elastomeri non si può considerare il polimero un solido cristallino ma la struttura è detta segmentata, cioè esiste un'alternanza tra zone perfettamente ordinate e altre in cui le catene si dispongono in modo casuale. Le prime sono caratterizzate da quelle parti di catena dette dure o rigide e chimicamente corrispondono ai gruppi isocianati e agli estensori di catena. Le parti amorfe del solido sono composte dalle catene dette morbide e formate cioè dalle molecole che avevano gli idrogeni reattivi. Le ottime proprietà fisiche che caratterizzano gli elastomeri sono dovute proprio alla struttura delle catene che tendono a raggrupparsi in modo ordinato e lineare, in quelle zone dette appunto cristalline. Un altro fenomeno che contribuisce a migliorare le proprietà fisiche è il legame a ponti di idrogeno che si instaura tra le catene polimeriche: nella molecola di polimero infatti sono in genere presenti molti atomi elettronegativi come l'azoto e l'ossigeno che possono avere coppie di elettroni parzialmente liberi e tendono a metterle in comune con gli atomi di idrogeno delle catene vicine, creando così una struttura legata tridimensionalmente. Queste forze sono localizzate principalmente nei segmenti "hard" in quanto è maggiore la concentrazione di gruppi polari e quindi la probabilità di ponti a idrogeno. Caratteristiche come la durezza e la resistenza a trazione sono dovute a questa organizzazione strutturale delle molecole. La probabilità che si formi una struttura cristallina aumenta se le catene polimeriche sono di peso molecolare basso, se sono flessibili e se sono omopolimeriche. In particolare queste ultime due condizioni garantiscono la formazione di ponti a idrogeno e l'organizzazione impaccata delle catene; inoltre la formazione dei ponti a idrogeno è anch'essa condizione favorevole alla formazione di zone cristalline. Dei fattori che invece remano contro la cristallinità della struttura sono la presenza di gruppi laterali ingombranti e la ramificazione delle catene (ingombro sterico). Le principali proprietà fisico-chimiche delle zone amorfe e di quelle cristalline si possono riassumere nella seguente tabella:

**Tabella 1.1** Proprietà fisico-chimiche di poliuretani cristallini e amorfi.

| <b>Cristallini</b>             | <b>Amorfi</b>                                  |
|--------------------------------|--|
| Elevata resistenza meccanica   | Elevata temperatura di transizione vetrosa     |
| Durezza elevata                | Trasparenza                                    |
| Densità elevata                | Bassa densità                                  |
| Resistenza a solventi organici | Buona resistenza a forze d'impatto             |
| Opacità                        | Range di temperatura di fusione                |
| Resistenza alla fatica         | Ridotto restringimento dello stampo            |
| Resistenza chimica             | Restringimento dello stampo uniforme           |
| Elevato punto di fusione       | Ridotta sensibilità a gradienti di temperatura |

Si riportano inoltre le più importanti relazioni tra struttura e proprietà dei poliuretani:

*Peso molecolare:* influenza pesantemente le caratteristiche finali e in particolare aumentando il peso molecolare proprietà come resistenza a trazione, temperatura di fusione, elasticità, allungamento totale e temperatura di transizione vetrosa aumentano fino ad un valore limite e poi rimangono costanti.

*Forze intramolecolari:* possono formarsi ponti a idrogeno, momenti bipolari, legami di Van Der Waals e il polimero può polarizzarsi. Se c'è un'elevata reticolazione o ci sono forze di repulsione tra le catene l'effetto strutturale delle forze sopra descritte si riduce di molto.

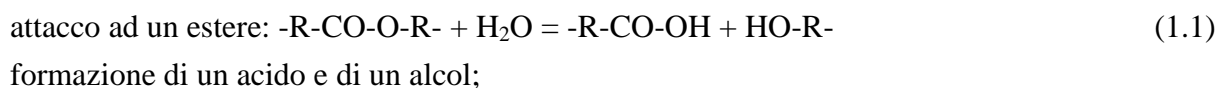
*Rigidezza della catena:* la rigidezza è dovuta anche alla presenza di gruppi aromatici; essi causano inoltre un innalzamento della temperatura di fusione e una diminuzione di elasticità. Al contrario la presenza di legami flessibili e gruppi come gli eteri favoriscono una temperatura di fusione bassa, una temperatura di transizione vetrosa bassa e l'elasticità della molecola.

*Cristallizzazione:* essa è favorita da catene polimeriche lineari e compatte. Comporta una riduzione di solubilità, elasticità e flessibilità mentre determina un aumento della durezza, della resistenza a trazione e della temperatura di fusione.

*Legami tra catene:* un aumento di questi legami causa maggior rigidezza e l'innalzamento del modulo di elasticità per polimeri amorfi. I legami tra catene riducono l'allungamento del polimero.

### 1.2.1 Depolimerizzazione

Un problema rilevante per tutti i polimeri in generale è la depolimerizzazione. Le principali cause per cui un polimero si decompone sono l'idrolisi, la fotolisi, la termolisi e l'ossidazione. Nel primo caso una molecola d'acqua reagisce con il polimero per dare origine a due o più sostanze e riducendo così la lunghezza delle catene. Si riportano tre attacchi tipici a gruppi funzionali del polimero:



attacco al gruppo urea:  $-R-NH-CO-NH-R- + H_2O = -R-NH-CO-OH + H_2N-R-$  (1.2)  
formazione di acido carbammico e di un'ammina;

attacco al gruppo uretano:  $-R-NH-CO-O-R- + H_2O = -R-NH-CO-OH + HO-R-$  (1.3)  
formazione di acido carbammico e di un alcol.

La fotolisi è la scissione delle catene causata dall'interazione con la radiazione elettromagnetica della luce (visibile ma soprattutto UV essendo più energetica) la quale riesce a rompere i legami del gruppo uretano.

La termolisi è dovuta al calore ed è simile nel meccanismo alla fotolisi, mentre l'ossidazione combina l'ossigeno con il polimero per formare altre molecole ed è innescata dal calore (termossidazione) o dalla luce (fotoossidazione).

# Capitolo 2

## Produzione

Vengono qui presentati i particolari di produzione dei poliuretani; in particolare ci si sofferma sui termoplastici, oggetto principale della tesi. In un secondo momento si riportano i dettagli delle linee di produzione di Api e vengono descritti i diversi metodi per ottenere questa classe di polimeri.

### 2.1 In generale: i poliuretani

I poliuretani vengono prodotti con una reazione di poliaddizione che consiste nell'aggiungere un monomero ad un altro monomero o ad un precedente polimero fino ad arrivare ad una catena che ha il peso molecolare desiderato. Come già messo in luce il peso finale non sarà determinato in modo preciso ma sarà compreso in un certo range.

Per ottenere un termoplastico anziché un termoindurente bisogna selezionare le caratteristiche dei reagenti e l'estensore di catena: nel caso specifico dei termoplastici, che hanno una struttura lineare, l'isocianato e il poliolo devono avere una funzionalità pari a due. Il poliolo deve avere solamente due terminazioni con il gruppo ossidrilico e l'isocianato allo stesso modo deve avere solo due gruppi NCO terminali. Diversamente, qualora i reagenti avessero funzionalità maggiore di due, la struttura finale del polimero sarebbe ramificata o reticolata generando quindi un termoindurente.

Altri additivi che possono prendere parte alla reazione di poliaddizione sono: catalizzatori, stabilizzanti, lubrificanti e additivi speciali per rendere il prodotto resistente all'idrolisi e ai raggi UV.

### 2.2 Produzione di TPU

I poliuretani termoplastici possono essere prodotti in più modi: one shot (diretto o due step via chips) e tramite prepolimero. Il primo metodo prevede che vengano mescolati un poliolo e un isocianato, entrambi con funzionalità due, in modo da ottenere una struttura lineare. Un classico esempio è quello di far reagire il PTMEG (politetrametilene etere glicole) con MDI (difenilmetano diisocianato) con aggiunta di un poliolo a basso peso molecolare come il BDO (butandiolo). Il secondo metodo evolve invece attraverso un passaggio preliminare che prevede la reazione tra PTMEG e MDI per dare una specie chimica detta prepolimero, una sostanza che ha la consistenza di un liquido viscoso o di un solido bassofondente.

Successivamente si procede con l'estensione delle catene formate nel passaggio precedente tramite piccole molecole (come BDO o ammine) che vengono chiamate estensori di catena. Un'importante operazione che si può fare in questo passaggio è quella di controllare il rapporto tra gruppi NCO e OH dei reagenti: questo fatto permette di poter pilotare il peso finale del polimero. Se il rapporto NCO/OH tende a uno, la molecola finale avrà un peso molecolare elevato e cioè le catene saranno molto lunghe. Nel caso in cui il rapporto sia inferiore o superiore a uno il peso molecolare del prodotto cala in modo esponenziale: se per esempio il rapporto è 0,9 il peso della molecola si riduce di più di 4 volte. Quando ci sono più gruppi NCO il polimero avrà terminazioni NCO, nel caso contrario le code saranno costituite da gruppi ossidrilici. Il rapporto maggiormente utilizzato è compreso tra 1,0 e 1,1 in quanto in queste condizioni stechiometriche il polimero finale presenta migliori proprietà meccaniche.

Un aspetto importante riguarda la qualità e la purezza delle materie prime: presenza di contaminanti possono dare origine a prodotti indesiderati o a polimeri con caratteristiche diverse da quelle previste. Il caso più comune è quello che riguarda la presenza di umidità nei reagenti: l'acqua reagisce con i gruppi isocianato per formare gruppi urea i quali, reagendo con altri isocianati, danno ramificazioni composte da biuretici. Questo fatto chiaramente comporta la non linearità delle catene polimeriche e la conseguente variazione delle proprietà del polimero. Si evidenzia ancora che per ottenere termoplastici è necessario che i reagenti abbiano al massimo funzionalità pari due; i reagenti più utilizzati sono i dioli e i diisocianati. Le proprietà finali sono determinate fortemente dalla struttura della catena la quale dipende anche dalle reazioni secondarie che avvengono oltre alla formazione dei gruppi uretanici. La presenza all'interno della catena di gruppi formati da urea, biuretici e anelli aromatici influenzano parecchio le caratteristiche del polimero. Gli estensori di catena, contenenti tutti i vari gruppi, e gli isocianati costituiscono i segmenti hard del polimero e conferiscono al materiale durezza e resistenza mentre la maggior parte della catena è solitamente costituita dal poliolo e rappresenta il segmento soft.

I polioli utilizzati possono essere di diversa natura: possono essere polieteri o poliesteri. I primi forniscono buona flessibilità alla catena; il PTMEG viene usato spesso per fornire maggior resistenza, resistenza ad abrasione e a idrolisi. I poliesteri invece forniscono ancora più alta resistenza ai poliuretani; se la concentrazione di gruppi esteri è elevata aumenta la rigidità della catena polimerica e aumentano le proprietà fisiche come la resistenza a trazione e il modulo di elasticità. Un poliestere utilizzato spesso per fornire resistenza a idrolisi è il policarbonato  $(OH(CH_2)_6[O-CO-O(CH_2)_6]_nOH)$ .

Gli isocianati maggiormente utilizzati sono il toluene diisocianato (TDI) e il difenilmetano diisocianato (MDI). Per offrire al poliuretano maggior resistenza agli agenti atmosferici e ai raggi UV si usa l'MDI idrogenato (HMDI) anche se in questo caso la reattività della polimerizzazione viene ridotta e i costi per l'isocianato sono superiori. Gli isocianati possono essere aromatici o alifatici; i primi sono genericamente più reattivi dei secondi. La reattività



dell'isocianato diminuisce una volta che uno dei due gruppi NCO ha reagito ma la diminuzione è meno significativa se i gruppi appartengono a due anelli aromatici diversi o sono separati da una catena alifatica.

Come già accennato ci sono due metodi di condurre la reazione che porta ai poliuretani: one shot e tramite prepolimero. Il primo metodo viene utilizzato per ridurre i costi di produzione e per avere una produzione più veloce e semplice. La seconda strada permette di avere un maggior controllo sul processo, sulla qualità e sulle proprietà del prodotto. Il prepolimero si ottiene facendo reagire un poliolo con un isocianato in eccesso. In particolare si aggiunge il poliolo all'isocianato fino ad avere un contenuto di isocianato libero tra l'1 e il 15% in peso. Il vantaggio di questo metodo consiste anche nel ridurre l'esotermicità della reazione complessiva durante la produzione di adesivi e sigillanti dove questo fatto comporta dei vantaggi produttivi. L'ultimo passaggio consiste nel far reagire il prepolimero con estensori di catena come dioli per ottenere polimeri di elevato peso molecolare.

Esistono infine i quasiprepolimeri che differiscono dai prepolimeri solo nel contenuto di isocianato libero che in questo caso è tra il 16 e 32%. Questi composti sono utilizzati nella produzione di schiume poliuretatiche.

### 2.3 Processi di produzione

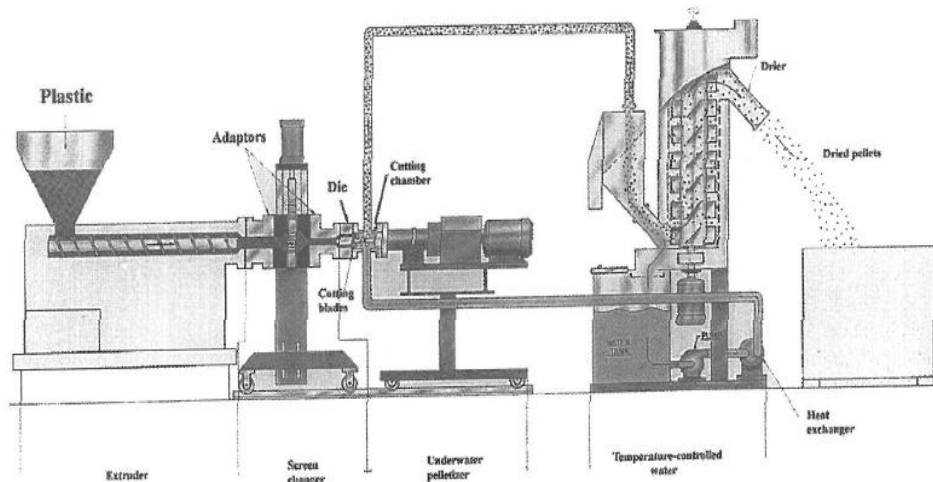
L'azienda Api possiede quattro linee di produzione per i poliuretani che lavorano secondo il metodo one shot ma con due tipi diversi di processo: due linee operano secondo il metodo diretto per produrre subito il granulo finale, mentre le altre due servono ad ottenere un prodotto intermedio che deve essere lavorato in un secondo momento (due step). In particolare quest'ultimo processo prevede la formazione, in coda all'estrusore, di un "biscotto" che viene poi macinato. Questo biscotto è il risultato della reazione tra il poliolo, l'isocianato e l'estensore di catena; una volta macinato e ottenute le "chips", queste vengono lasciate a riposo per alcuni giorni in modo da consentire al materiale di maturare e di terminare la reazione.



**Figura 2.1** Granulo di TPU ottenuto da one shot diretto. **Figura 2.2** Chips ottenute da macinazione del biscotto.

In seguito a questo passaggio le chips devono essere rifuse all'interno di un altro estrusore, per aggiungere in alcuni casi altri additivi, in modo da ottenere il prodotto con le caratteristiche finali. In coda a quest'ultima operazione c'è il taglio del materiale fuso per arrivare ad avere il granulo finale. Si può notare subito come quest'ultimo processo sia più impegnativo sia per quanto riguarda il numero di passaggi sia per il tempo e le risorse impiegate; risulta quindi meno economico rispetto al one shot diretto. Offre però la possibilità di avere un maggior controllo sul prodotto finale in modo da garantirne migliori caratteristiche e costanza di qualità: possono essere infatti effettuate analisi sulle chips individuando eventuali scarse proprietà del materiale prima di disporre del polimero finale, potendo così intervenire, nei limiti del possibile, con la successiva estrusione. Dall'altro lato il metodo diretto è sicuramente più economico e consente di avere a disposizione in minor tempo il prodotto ultimato.

Vengono qui riportati uno schema e una foto del processo one shot diretto; nello schema, a sinistra, c'è l'estrusore e il sistema di taglio, nella parte centrale si vede l'essiccatore e in basso e a destra si trova la parte del processo che si occupa dello scambio termico per il raffreddamento dell'acqua.



**Figura 2.3** Schema del processo one shot diretto per la produzione di TPU.

Nella foto si possono notare invece, partendo da destra, il sistema di immissione dei reagenti, la parte centrale dell'estrusore, il punto in cui viene introdotto il plastificante e la zona finale della macchina che prepara il polimero al taglio.



**Figura 2.4** Estrusore operante secondo il metodo one shot diretto e relativo monitor per il controllo dei dati di processo.

Nell'intero processo di produzione gli estrusori sono le macchine che ricoprono il ruolo più importante in quanto sono il luogo dove avviene la reazione di polimerizzazione. La parte centrale di queste macchine è un cilindro cavo all'interno del quale girano una o due viti. I reagenti vengono introdotti in testa in forma liquida e vengono trasportati avanti dalla filettatura delle viti. Questa può avere un disegno, un passo e un'inclinazione variabile in base alla funzione da svolgere in ogni specifica zona: la vite può servire per mescolare i reagenti, per portarli verso l'uscita, per impastare il fuso o per aumentare la sua pressione (solitamente prima del taglio). Esistono varie possibili configurazioni per le viti: la principale differenza che si può riscontrare è la presenza di una o di due di esse. Nel caso delle due viti esse possono essere co-rotanti o contro-rotanti e a differenza degli estrusori monovite si ottiene un maggior mescolamento dei reagenti. Soluzioni diverse nel caso di una singola vite prevedono invece, lungo la direzione longitudinale, un passo della filettatura che si riduce, un aumento del diametro dell'asse della vite o un restringimento del cilindro esterno in modo da formare un cono. Tutte queste ultime soluzioni servono per aumentare la pressione del fuso in quanto questo garantisce un miglior taglio alla fine dell'estrusore (nel caso del one shot diretto). Posto prima dell'ingresso dei reagenti, c'è il motore che serve a far ruotare le viti assieme a dei meccanismi che provvedono a modificare il numero di giri di rotazione. Alla fine dell'estrusore è presente una piastra perforata dopo la quale sono alloggiati le lame per il taglio. In questa zona è prevista una corrente d'acqua dal basso verso l'alto che ha la funzione sia di portare via i granuli formati, sia di raffreddarli. Questo flusso viene convogliato in un

essicatore per l'asciugatura del prodotto (la presenza di acqua nel granulo può portare a idrolisi del polimero). A supporto di questa ultima parte c'è uno scambiatore di calore per controllare la temperatura dell'acqua. Nella parte dell'estrusore dove avviene la reazione un parametro molto importante da controllare è la temperatura. Generalmente è relativamente bassa nella prima zona (80-90°C), aumenta nella parte centrale fino a 180-190 °C o 200-210°C (in relazione al tipo di prodotto) per diminuire la viscosità del polimero che si sta formando in modo da ridurre lo sforzo del motore, nelle ultime zone cala leggermente in modo da riuscire ad avere un fuso con la giusta consistenza per un taglio ottimale: un fuso troppo liquido o viscoso non viene tagliato ma si arrotola attorno alle lame, se invece è troppo denso non si riesce ad estrarre facilmente). Altri parametri da monitorare sono la pressione dell'acqua, del taglio e della soffiante dell'essicatore, i giri della vite e lo sforzo del motore, la temperatura dell'acqua e il numero di giri delle lame. Tutti questi valori sono molto importanti per il processo, per ottenere un prodotto che abbia le caratteristiche ottimali e devono essere opportunamente modificati in base al tipo di TPU che si sta producendo. Per portare un semplice esempio, il numero di giri del taglio varia in modo considerevole a seconda della durezza del polimero che si sta producendo: generalmente per basse durezza il numero di giri è ridotto e aumenta con l'aumentare della durezza.



**Figura 2.5** Estrusore per il metodo one shot diretto. Da sinistra si nota il motore, il sistema di immissione dei reagenti, il corpo dell'estrusore nella parte centrale e infine la zona che porta al taglio.

Il processo sopra illustrato si riferisce al metodo diretto e si differenzia dal due step per la parte finale dell'estrusore. Nel caso si vogliano ottenere le chips non è presente la parte di



impianto dopo la vite: al posto della filiera c'è una fessura orizzontale che permette l'uscita del polimero come "biscotto"; quest'ultimo viene estruso su un nastro trasportatore che dà il tempo al prodotto di raffreddarsi e solidificarsi prima di essere macinato. All'uscita dell'estrusore infatti il materiale è una pasta abbastanza densa ma ancora malleabile. Come messo in luce in precedenza in questo tipo di processo le chips non sono il prodotto finale ma, nel caso si vogliano fare prodotti plastificati, sono mancanti principalmente di plastificante, cioè quel composto chimico che permette di ottenere TPU con diverse caratteristiche come minor durezza, minor resistenza a trazione, maggior lavorabilità. Esso è una sostanza che si inserisce tra le macromolecole del polimero e attenua le forze di coesione rendendolo più flessibile. Chimicamente i plastificanti possono essere degli esteri, degli eteri o dei composti clorurati e devono essere ben miscibili con la matrice del polimero; inoltre devono essere stabili e resistenti al gelo e alla luce.



**Figura 2.6** Particolare di un estrusore operante secondo il metodo due step nel quale si vede l'uscita del "biscotto" sul nastro trasportatore.

Per illustrare più nel dettaglio le linee di produzione si può far riferimento al nuovo sistema informatico di monitoraggio di Api. Grazie a questo programma si possono impostare e controllare tutti i parametri di processo e regolare le portate dei reagenti. In particolare è qui riportato lo schema della nuova linea che opera secondo il one shot diretto.

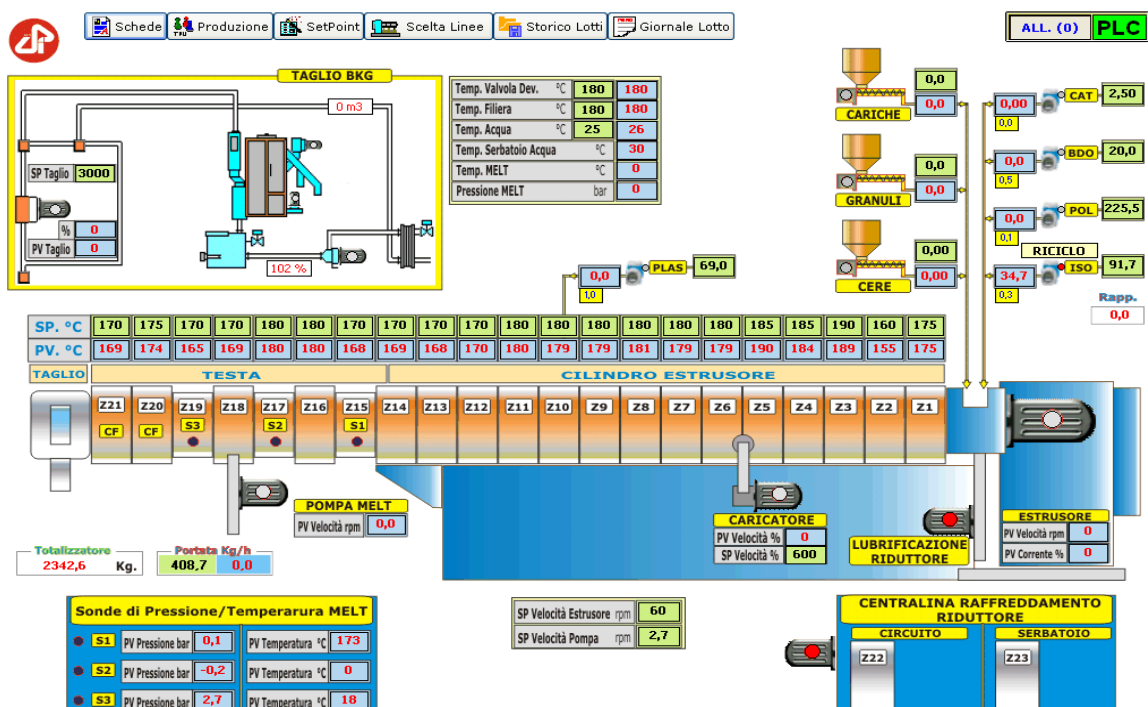


Figura 2.7 Schermata monitoraggio della linea di produzione di TPU di Api e particolari dei reagenti in ingresso, delle sezioni dell'estrusore e di tutti i parametri di processo.

Nella figura, a destra troviamo l'ingresso nell'estrusore di poliolo, isocianato, butandiolo, catalizzatore e altri prodotti particolari come le cere che servono a evitare che il prodotto sia troppo appiccicoso. Si può notare la schematizzazione del motore del quale sono disponibili il numero di giri e lo sforzo. Procedendo verso sinistra sono evidenti tutte le varie zone dell'estrusore, ciascuna con le temperature impostate e rilevate, fino a giungere alla zona del taglio. La parte di impianto che segue il taglio è schematizzata in alto a sinistra e comprende il sistema di asciugatura dei granuli e di raffreddamento dell'acqua. Altri parametri rilevanti per il processo che sono consultabili sono per esempio la portata totale, il numero di giri del taglio, le temperature di varie zone dell'impianto. Infine si può notare che nella zona 10 c'è l'ingresso del plastificante che avviene quindi quando gli altri reagenti hanno avuto il tempo di dare luogo alla reazione di polimerizzazione. Le zone successive fino alla 14 servono a mescolare il prodotto mentre dalla zona 15 fino alla 21 c'è una sezione di trasporto che è utile per "preparare" il polimero al taglio abbassando la temperatura in modo da avere un composto con la giusta consistenza.

# Capitolo 3

## Controllo qualità

Si descrivono ora le analisi di laboratorio utilizzate da Api per il controllo qualità dei poliuretani termoplastici. Queste hanno la funzione di verificare che le proprietà chimiche, meccaniche e fisiche dei prodotti rientrino in determinate specifiche, garantendo un ottimo comportamento del materiale nella sua applicazione.

### 3.1 Analisi di laboratorio

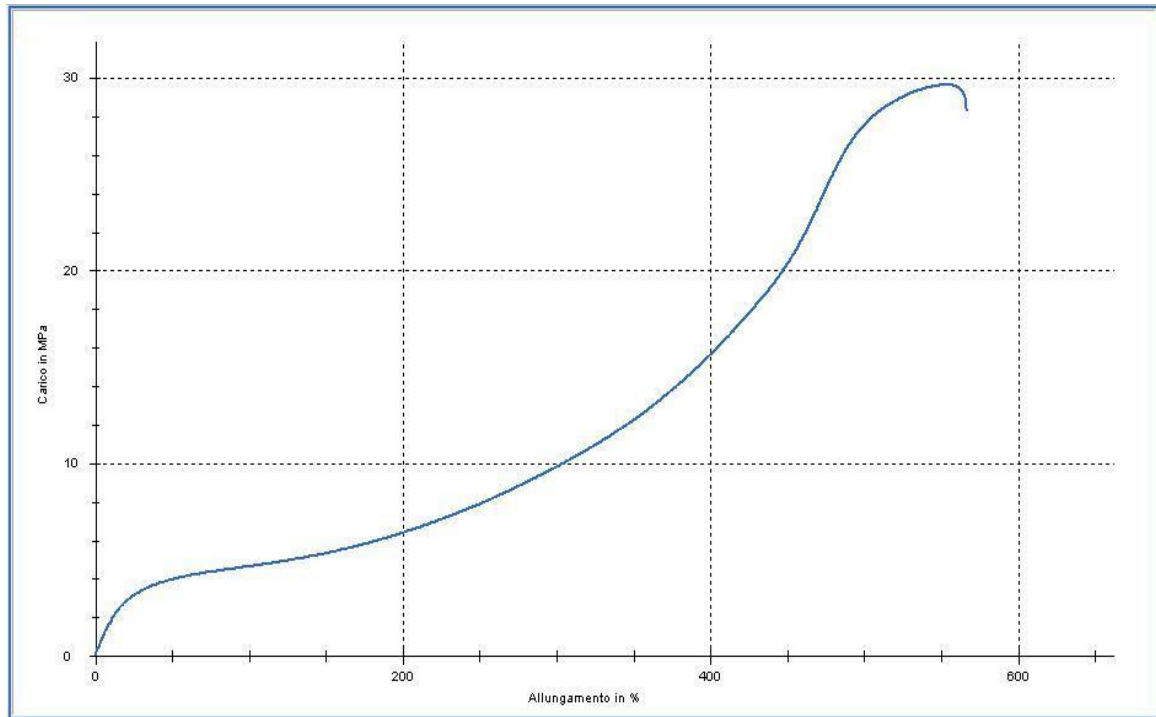
Api sottopone i TPU a diverse prove di laboratorio per stabilire se il prodotto rientri o meno nelle specifiche. Le verifiche effettuate sono: prova della durezza, prova di resistenza a trazione, allungamento, lacerazione, abrasione, resistenza all'urto, viscosità, melt flow index, modulo a flessione e contenuto di acqua nel granulo.

Per molte di queste prove viene utilizzato un provino di dimensioni piane del materiale interessato alla prova, ricavato per stampaggio ad iniezione. Solitamente il provino è una placchetta rettangolare e da questo possono essere ricavate meccanicamente varie forme. Tutti i campioni devono essere tenuti a una temperatura di  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  di umidità relativa per 12 ore prima di poter effettuare il test.

*Durezza:* viene eseguita direttamente sul provino che deve avere uno spessore di almeno 6mm. La dimensione del campione deve essere tale da permettere di effettuare la prova ad almeno 12mm di distanza da ogni angolo. Questo test esprime la durezza in Shore A o Shore D e utilizza uno strumento relativamente semplice: il campione viene posto su un piatto e viene a contatto dall'alto con un penetratore azionato da una leva (durometro). Questa dev'essere tenuta in posizione finale per 15 secondi (Shore A) o 3 secondi (Shore D) trascorsi i quali si può effettuare la lettura. La durezza del polimero è inversamente proporzionale a quanto al suo interno si è inserito l'ago e dipende dal modulo elastico e dal comportamento viscoelastico del materiale. Il valore finale è la media aritmetica di due misure (Shore A) o cinque misure (Shore D) effettuate in punti diversi del provino.

*Resistenza a trazione, allungamento:* dalla placchetta viene ritagliato un campione a forma di "osso di cane"; questo è inserito tra le pinze del dinamometro universale e nel computer sono inseriti i dati relativi alla lunghezza e allo spessore del corpo centrale del provino. Esistono due prove diverse in base al tipo di materiale: per i materiali morbidi la velocità di trazione e cui è sottoposto il campione è di 500 mm/min mentre per materiali semirigidi la

velocità è di 200 mm/min. Lo strumento misura l'allungamento del campione in funzione dello sforzo applicato. I risultati sono espressi nel classico grafico  $\sigma$ - $\epsilon$  che per i TPU presenta la seguente curva caratteristica:



**Figura 3.1** Diagramma  $\sigma$ - $\epsilon$  della prova a trazione per i TPU.

Si nota il tratto elastico lineare iniziale rappresentato dalla retta e il successivo comportamento viscoelastico fino a giungere alla rottura. Oltre al grafico altri valori importanti da prendere in considerazione sono il carico al 5, 10, 20, 100, 300% di allungamento, il carico massimo e l'allungamento al momento della rottura. La prova deve essere ripetuta per almeno tre provini.

Un TPU rigido e resistente ha elevati carichi di rottura e bassi allungamenti. Viceversa termoplastici morbidi e deboli hanno allungamenti elevati e carichi di rottura ridotti. L'allungamento è molto importante nel caso di elastomeri in quanto rappresenta la caratteristica maggiormente ricercata in questi materiali. Un problema che si riscontra è quello di riuscire a ottenere prodotti con elevati allungamenti senza ridurre il carico di rottura.

*Lacerazione:* per questa analisi il provino ha una forma a "V" e le estremità sono allungate orizzontalmente in modo da avere una zona dove fissare le pinze dello strumento di misura; il vertice è un angolo di 90°. La prova è molto simile a quella di trazione in quanto il campione viene tirato dalle estremità fino a che non si rompe e si misura la forza che si è dovuta applicare per lacerare completamente il materiale. Lo strappo si genera nella punta della "V" e la sua formazione ritarda tanto quanto il materiale è resistente. Anche in questo caso le velocità di trazione sono differenti se il materiale è morbido (500mm/min) o se è semirigido



(200mm/min). E' necessario prendere nota dei valori dello spessore del provino in tre punti vicino alla parte centrale. I risultati della prova sono il grafico  $\sigma$ - $\epsilon$  e il valore della resistenza a lacerazione espressa in KN/m.

*Abrasione:* dal provino viene estratto un campione cilindrico dal diametro di 16 +/- 2mm e spessore minimo di 6 mm; questo viene posto in un incastro, dal quale sporge per 2 +/- 0,2mm, che lo tiene appoggiato su un rullo di carta abrasiva con una forza di pressione di 10N. Durante la prova il rullo gira e il campione percorre tutta la larghezza del cilindro perpendicolarmente alla direzione di rotazione e con una velocità di 0,32m/s. La distanza che copre il materiale nel moto è di 40m e l'analisi consiste nel rilevare quanto il TPU è resistente all'abrasione. La resistenza è definita come perdita in volume del provino ed è espressa in mm<sup>3</sup>. Il provino dev'essere pesato sia prima che dopo la prova e il valore della resistenza all'abrasione è definito nel seguente modo:

$$A=(P_i-P_f)*C/\delta \quad (3.1)$$

dove:  $P_i$  = peso iniziale del provino;

$P_f$  = peso finale del provino;

$C$  = coefficiente della carta abrasiva;

$\delta$  = densità del materiale.

Per essere significativa la prova deve essere effettuata su almeno tre campioni e il valore finale è la media dei valori delle singole prove.

*Resistenza all'urto:* viene eseguita qualora il materiale debba avere determinate caratteristiche di resistenza a colpi in specifiche condizioni. Il metodo utilizzato è l'Izod e consiste nel colpire con la mazza di un pendolo un provino intagliato in un punto e misurare l'energia assorbita che porta alla rottura. Il campione è di forma rettangolare, lungo 63,5 +/- 0,2mm e su un lato presenta, a metà della lunghezza, un intaglio a forma di "V" con angolo di 45° +/- 0,5°. Lo spessore del provino è di 12,7 +/- 0,2mm mentre nella zona incisa è di 10,16 +/- 0,05mm. Sono possibili due misure diverse della resistenza all'urto: una misura avviene alla temperatura di 23 +/- 2°C mentre l'altra a una temperatura di -20°C. In entrambe le prove il provino deve essere tenuto alla rispettiva temperatura per 12 ore prima della misura. Nel caso del metodo Izod a -20°C il provino dev'essere condizionato a una temperatura di -25°C e immerso in un liquido inerte alla stessa temperatura (alcol etilico denaturato) appena prima della prova.

Il test va effettuato su almeno 5 provini e il risultato è espresso in J/m dopo aver diviso il valore dell'energia calcolata dallo strumento per lo spessore del provino stesso.

*Viscosità:* questa prova viene fatta sia sui granuli finali, sia sulle chips. Prima del test entrambi i tipi di materiali vengono tenuti in stufa a 70° per 8 ore per "invecchiare" il materiale, in modo da effettuare un controllo su un prodotto che è chimicamente molto simile

a quello che arriva all'acquirente. Il polimero viene poi sciolto al 20% in peso in DMF (dimetilformammide): si versano in un barattolo metallico 170gr. di DMF e 42,5gr. di polimero. L'operazione successiva è agitare il tutto con una girante meccanica a 1000rpm per 2 ore in modo da ottenere una soluzione omogenea. La soluzione viene poi lasciata raffreddare in un recipiente di vetro con tappo ermetico per altre 2 ore. La misura della viscosità viene eseguita con il viscosimetro di Brookfield e per i TPU può variare da qualche migliaia di centipoise fino a più di 100mila cP. Risultati ottimali si ottengono leggendo sullo strumento un valore di shear% maggiore di 40%. I risultati di questo tipo di prova sono indice del peso molecolare delle catene: più le catene sono lunghe, più la viscosità è elevata. Valori di viscosità inferiori a 3-4mila sono indice di un materiale con caratteristiche non buone, dettate dalle catene troppo corte. Questo poi si riflette su altre proprietà meccaniche come l'allungamento ridotto e la scarsa elasticità.

*Melt flow index:* questa prova permette di determinare la velocità di estrusione dei materiali attraverso ugelli di dimensioni predefinite a temperatura e carico fissati. Il metodo consiste nell'inserire in un cilindro verticale riscaldato 50 gr. del materiale interessato al test e osservare il tempo di passaggio attraverso una strozzatura posta all'estremità inferiore della struttura; il polimero viene spinto verso il basso da un pistone sopra il quale viene posto un peso. Per i TPU la temperatura varia da 190°C a 230°C e il peso da 21N a 49N in base al tipo di prodotto. Una volta inserito il materiale si aspetta per un periodo di tempo di 4-6min detto di riscaldamento dopo il quale viene appoggiato il peso sul pistone.

Il melt flow index si ottiene dalla relazione:

$$MFI=k* \delta_T/t \quad (3.2)$$

dove:  $k=1084,58$ ;

$\delta_T$ = densità del materiale alla temperatura di prova

$t$ = tempo trascorso per far passare tutto il materiale attraverso l'ugello.

*Modulo a flessione:* la prova serve a determinare il comportamento di un materiale sottoposto a flessione. Un provino con sezione rettangolare viene posto su due appoggi e caricato al centro da un corpo arrotondato che lo flette di 1,5mm. Esistono due diverse norme da seguire per quanto riguarda la grandezza del provino e dello strumento: ASTM D 790M e UNI EN ISO 178:2006. Si descrive solo la prima in quanto attualmente è la norma più richiesta. Il campione deve avere le seguenti dimensioni: lunghezza di 61 +/- 2mm, larghezza di 12,5 +/- 0,2mm, spessore di 5,8 +/- 0,2mm. I due appoggi devono essere posti simmetricamente rispetto al centro della barretta e a una distanza di 40mm tra loro. Anche in questo caso, come nel test della resistenza all'urto, si possono effettuare le prove a 23°C o a -20°C. Le condizioni operative e di temperatura sono le stesse descritte precedentemente. La norma ASTM D 790M prevede che per questa prova il corpo che flette il campione si avvicini

con una velocità di 10mm/min. Una volta raggiunta la flessione di 1,5mm si registra il valore dello sforzo che si è dovuto applicare. Anche in questo caso al risultato si accompagna il grafico sforzo-flessione. Per un risultato significativo si richiedono almeno cinque prove con provini diversi.

*Contenuto di acqua in campioni solidi:* la prova poggia sul metodo di Karl Fischer per la determinazione di tracce di acqua in altre sostanze. In particolare si osserva che in presenza di acqua l'anidride solforosa viene ossidata dallo iodio con la conseguente formazione di acido solforico. Quando tutta l'acqua ha reagito si effettua una titolazione in un solvente anidro come il metanolo in presenza di un composto che neutralizzi la soluzione; in questo caso viene usato l'imidazolo ( $C_3H_4N_2$ ). L'analisi si effettua grazie a un titolatore automatico Karl Fischer, impostando la temperatura del fornello a  $160^\circ$  e facendo passare un flusso di azoto di 150-200ml/min nella zona fredda del tubo porta campione fino a che la temperatura non si stabilizza. A questo punto il flusso viene convogliato nella zona di titolazione facendolo passare per la zona calda del fornello e si introducono 3gr. di campione sotto forma di granulo quando la titolazione è stabile. A questo punto parte la titolazione dell'umidità estratta dal flusso di azoto per un tempo di 15min. Con questo metodo si riesce dunque a rivelare la quantità di umidità presente nei TPU e il risultato viene espresso in percentuale di umidità contenuta nel campione.



# Capitolo 4

## Parametri ottimali di processo

L'ultimo capitolo descrive il lavoro svolto in azienda e i risultati ottenuti dalle analisi effettuate. Vengono presentati i dati ricavati e le caratteristiche principali dei materiali ottenuti nelle linee di produzione.

### 4.1 Impostazioni ottimali delle linee di produzione

Il lavoro svolto in azienda ha permesso di ricavare le impostazioni migliori per le varie linee di produzione in funzione del prodotto da ottenere. E' importante sottolineare inoltre che alcuni di questi valori non possono essere definiti con precisione in quanto le condizioni di produzione possono variare di volta in volta, a partire dalla diversa qualità dei reagenti. Per esempio la disponibilità di un poliolo poco reattivo può portare a dover aumentare la portata di catalizzatore o a modificare il numero di giri e le temperature. E' frequente anche che il processo inizi con alcuni parametri e che si modifichino durante la produzione una volta che la linea si è "assestata". Questi parametri sono stati decisi sulla base dell'esperienza e delle osservazioni raccolte negli ultimi mesi sui risultati del controllo qualità, tenendo presente le condizioni in cui è stato prodotto il materiale. Arrivare a delle conclusioni talvolta non è semplice poiché non è possibile attribuire con certezza la causa di scarse proprietà dei materiali alle impostazioni della linea piuttosto che ai reagenti di bassa qualità. Un altro fatto singolare che può capitare e che rende più complessa l'analisi è l'ottenere lo stesso tipo di prodotto con caratteristiche diverse (anche immediatamente osservabili come la trasparenza del granulo) in due linee di produzione differenti per tipologia di estrusore ma che operano allo stesso modo, con gli stessi reagenti (stesso fornitore e stesso lotto) e con le stesse impostazioni di processo.

Una volta premessi questi aspetti si possono illustrare i risultati ottenuti. La nuova linea di produzione di Api, operante secondo il one shot diretto, produce una serie di TPU plastificati per ottenere materiali finali con diversi gradi di durezza: si va dai 57 agli 83 Shore A. Per tutti i tipi di poliuretani si è riscontrato che la temperatura della prima zona dell'estrusore non influisce né sulla reazione di poliaddizione né sulla qualità finale del prodotto in quanto è una parte dove i reagenti vengono solamente mescolati. Si è deciso di impostare una temperatura iniziale di 90°C in modo da essere comunque abbondantemente sopra il punto di fusione del poliolo utilizzato (circa 70°C). Nella zona 2 comincia a tutti gli effetti la reazione per cui si

innalza la temperatura: per i prodotti con durezza fino a 70 Shore A si è deciso di impostarla a 170°C mentre per tutte le durezza superiori è necessario arrivare a 185°C; questo è imposto dal fatto che quando comincia a formarsi il poliuretano lo sforzo della macchina è maggiore e per ridurlo si interviene sulla temperatura, abbassando così la viscosità del fuso. Questo problema è assai più rilevante nelle successive zone dell'estrusore tanto che per tutti i prodotti la temperatura è di 185°C escluso il prodotto più duro per il quale si imposta 190°C. Questi settaggi si mantengono fino alla zona 10 compresa, punto in cui viene aggiunto il plastificante essendo la reazione praticamente conclusa. Il resto dell'estrusore è tenuto a una temperatura inferiore anche se si hanno diverse impostazioni per i vari prodotti; in generale è comunque rispettata la "regola" secondo la quale per i prodotti più morbidi si hanno temperature più basse. Altro parametro da controllare è il numero di giri della vite; come valore indicativo si sta sempre sopra i 300rpm ma variando in base alla durezza del composto: per il più morbido si può arrivare a 350-400rpm in modo da non lasciare il TPU troppo tempo all'interno dell'estrusore, mentre si imposta solitamente 300-310rpm per il materiale più duro. È opportuno sottolineare come questa impostazione abbia un range di variabilità superiore rispetto a quello della temperatura. Inoltre alcune prove effettuate sulla macchina variando questo parametro sembrano evidenziare che taluni difetti come l'affioramento, che si nota dopo lo stampaggio del materiale, dipendano dal basso numero di giri: si cerca quindi di tenere il più alto possibile questo valore in quanto un tempo di residenza troppo elevato all'interno dell'estrusore sembra danneggiare il materiale. Collegato al numero di giri e dipendente dalle condizioni del materiale all'interno dell'estrusore, c'è lo sforzo del motore che è visualizzabile come amperaggio: valori ottimali si aggirano attorno al valore del 20% con una variabilità di 5 punti percentuali; se questo valore fosse troppo basso il materiale all'interno dell'estrusore sarebbe troppo molle e inadatto al taglio. Nel caso contrario un amperaggio troppo elevato è indice di un materiale troppo denso e viscoso. Come terzo parametro importante di cui tener conto si può fare riferimento al numero di giri delle lame del taglio: i materiali più morbidi possono essere tagliati a 2000-2200rpm mentre per quelli più duri si arriva a 3000-3200rpm; anche in questo caso c'è una variabilità nel settaggio dell'ordine di qualche centinaio di giri, essendo che le condizioni operative possono cambiare anche in base alla qualità delle materie prime utilizzate. Infine per ottenere un buon prodotto è opportuno regolare la portata totale: un elevato valore di questa indica che la linea sta lavorando in modo ottimale e che la reazione nell'estrusore avviene rapidamente; anche in questo caso c'è una diversificazione in base al tipo di prodotto: poliuretani morbidi possono essere prodotti con una portata di 500kg/h mentre per i più duri questa si abbassa a 400kg/h. Questo avviene perché chiaramente sarebbe più difficile, per l'elevato sforzo del motore, lavorare con un prodotto molto viscoso e allo stesso tempo con un'elevata massa di materiale. Un problema che si riscontra in questa linea di produzione è l'eccessiva presenza di acqua nei granuli; si è visto che esiste una serie di parametri ottimali anche per la parte d'impianto che

segue il taglio: se si impostano correttamente il flusso d'aria (soffiante) dell'essicatore, la portata della pompa dell'acqua e la sua temperatura massima si nota che la percentuale di umidità cala molto e si avvicina a valori consentiti senza dover necessariamente ricorrere ad una essiccazione successiva. Oltre a tutti i parametri impostati si possono monitorare un'altra serie di valori che sono direttamente collegati ai primi e che sono indice di come sta lavorando la linea. Degli esempi possono essere la pressione del taglio, la pressione della pompa posta nella zona finale della macchina, la pressione e la temperatura del fuso all'interno dell'estrusore. E' interessante notare che il valore della temperatura del fuso è in realtà dai 20°C ai 40°C superiore a quella impostata nella rispettiva zona, fatto che si spiega con la forte esotermicità della reazione. L'ultimo scopo dell'analisi svolta è stato quello di verificare le tarature delle linee nei vari processi di produzione, evidenziando che nel caso fossero errati i rapporti tra isocianato, polioliolo e butandiolo il prodotto tende ad avere caratteristiche peggiori rispetto al caso in cui sia sbagliata la taratura del plastificante; questo è chiaramente dovuto al fatto che il plastificante non reagisce con gli altri prodotti ma comporta solo modificazioni fisiche della struttura. Un errore del primo tipo comporta invece la formazione di composti chimicamente errati, per esempio con catene polimeriche più corte o più flessibili. Un ultimo parametro che può essere modificato è la quantità di catalizzatore: questo dipende dalla qualità dei reagenti e chiaramente se sono molto reattivi per loro natura non è necessario che esso sia aggiunto. Se si deve operare con troppo catalizzatore solitamente il prodotto non ha ottime proprietà; la sua portata è decisa osservando la qualità del granulo e in base a come lavora l'estrusore.

Viene qui riportata una tabella riepilogativa dell'analisi svolta sulla nuova linea, con i parametri ottimali ricavati per ogni tipo di prodotto:

**Tabella 4.1** Parametri ottimali di processo per la nuova linea di produzione di Api in funzione del prodotto da ottenere.

|                                | <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> | <b>D</b> | <b>E</b> | <b>F</b> | <b>G</b> |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <b>ZONA 1 (°C)</b>             | 90       | 90       | 90       | 90       | 90       | 90       | 90       |
| <b>ZONA 2 (°C)</b>             | 170      | 170      | 170      | 170      | 185      | 185      | 185      |
| <b>ZONA 3 (°C)</b>             | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 190      |
| <b>ZONA 4 (°C)</b>             | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 190      |
| <b>ZONA 5 (°C)</b>             | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 190      |
| <b>ZONA 6 (°C)</b>             | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 190      |
| <b>ZONA 7 (°C)</b>             | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 190      |
| <b>ZONA 8 (°C)</b>             | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 190      |
| <b>ZONA 9 (°C)</b>             | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 190      |
| <b>ZONA 10 (°C)</b>            | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 185      | 190      |
| <b>ZONA 11 (°C)</b>            | 180      | 180      | 180      | 180      | 180      | 185      | 185      |
| <b>ZONA 12 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 170      | 175      | 185      | 185      |
| <b>ZONA 13 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 170      | 175      | 185      | 185      |
| <b>ZONA 14 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 170      | 175      | 185      | 185      |
| <b>ZONA 15 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 170      | 175      | 185      | 185      |
| <b>ZONA 16 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 170      | 175      | 180      | 185      |
| <b>ZONA 17 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 170      | 175      | 180      | 185      |
| <b>ZONA 18 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 170      | 175      | 180      | 185      |
| <b>ZONA 19 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 170      | 175      | 180      | 185      |
| <b>ZONA 20(°C)</b>             | 170      | 175      | 175      | 165      | 175      | 180      | 185      |
| <b>ZONA 21 (°C)</b>            | 170      | 175      | 175      | 165      | 175      | 180      | 185      |
| <b>VALVOLA AVV. (°C)</b>       | 170      | 175      | 175      | 165      | 175      | 180      | 185      |
| <b>PIASTRA PERF. (°C)</b>      | 170      | 175      | 175      | 165      | 175      | 180      | 185      |
| <b>GIRI VITE (RPM)</b>         | 350-400  | 340-380  | 330-350  | 330-350  | 330-350  | 300-310  | 300-310  |
| <b>PORTATA INIZIALE (Kg/h)</b> | 510      | 470      | 450      | 430      | 410      | 400      | 400      |

A supporto della tabella precedente se ne riporta un'altra con le caratteristiche principali standard per ogni prodotto.

**Tabella 4.2** Proprietà fondamentali e loro relativi valori standard per tipologia di prodotto.

| <b>TPU</b> | <b>DUREZZA (Shore A)</b> | <b>LACERAZIONE (KN/m)</b> | <b>ABRASIONE (mm<sup>3</sup>)</b> | <b>CARICO A ROTTURA (MPa)</b> | <b>ALLUNGAMENTO A ROTTURA (%)</b> |
|------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| <b>A</b>   | 57                       | 55                        | 80                                | 27                            | 850                               |
| <b>B</b>   | 63                       | 55                        | 50                                | 27                            | 850                               |
| <b>C</b>   | 68                       | 65                        | 50                                | 30                            | 780                               |
| <b>D</b>   | 71                       | 71                        | 50                                | 35                            | 780                               |
| <b>E</b>   | 74                       | 78                        | 50                                | 35                            | 740                               |
| <b>F</b>   | 80                       | 80                        | 50                                | 35                            | 740                               |
| <b>G</b>   | 83                       | 85                        | 50                                | 35                            | 740                               |



Gli stessi tipi di prodotti si possono fare con le altre linee di produzione e con il metodo a due step. Si ricorda ancora che questo processo differisce da quello diretto principalmente per la parte che va dal taglio in poi. Dall'estrusore esce il biscotto che poi viene macinato per formare le chips; queste ultime sono un TPU puro a cui, rispetto ai prodotti della linea sopra descritta, manca il plastificante che viene aggiunto nella successiva trafilatura: le chips vengono cioè fuse passando all'interno di un altro estrusore al termine del quale c'è il consueto granulatore per l'ottenimento del granulo finale. Anche per questo tipo di processo si è fatta un'analisi di quali possano essere i parametri ottimali ma in questo caso si riportano solamente quelli riguardanti le produzioni le cui chips andranno a formare i prodotti plastificati; Api produce infatti con il metodo a due step molteplici famiglie di prodotti. Viene qui riportato il confronto solamente fra due tipi di TPU plastificati che normalmente vengono ottenuti anche con il metodo alternativo one shot diretto sopra considerato.

La linea utilizzata a questo scopo ha un estrusore molto più corto rispetto a quello usato nel metodo diretto: in totale le zone sono solamente sette perché manca la parte in cui viene aggiunto il plastificante e quella finale di preparazione al taglio. A differenza del caso precedente i due prodotti hanno delle impostazioni di processo molto diverse per quanto riguarda le temperature: nel caso si voglia fare il TPU più morbido le temperature sono addirittura più alte di quelle usate per il prodotto più duro. L'unico punto in comune tra i due tipi di produzione sono le temperature delle ultime due zone che in entrambi i casi sono molto elevate: questo è dovuto al fatto che il polimero non deve essere granulato ma solamente estruso attraverso una feritoia orizzontale dalle dimensioni di 5-6cm circa e quindi è necessario renderlo il meno viscoso possibile per ridurre lo sforzo della macchina. Una volta uscito dall'estrusore il TPU ha una consistenza che va via via aumentando mentre si raffredda. Dopo circa 10m di passaggio sopra un nastro trasportatore esso è praticamente solido e viene quindi macinato. L'altro aspetto fondamentale nel processo riguarda il numero di giri: questi vengono tenuti relativamente bassi rispetto al one shot diretto anche perché lo sforzo richiesto al motore è superiore; in questo caso si arriva a un valore di amperaggio del 40-60%. La portata totale in questo caso non viene analizzata perché non influenza in modo determinante la qualità del prodotto, essendo che la prima fase di produzione serve solo ad ottenere un prodotto intermedio. Viene infine riportata una tabella riepilogativa dei parametri ottimali, nella quale si deve tener presente che la chips X andrà a formare il prodotto precedentemente denominato C e cioè con una durezza di 68Shore A, mentre il prodotto Y serve per ottenere il poliuretano E con durezza di 74Shore A.

**Tabella 4.3** Parametri ottimali di processo per la produzione di due diverse chips.

| CHIPS | ZONA 1<br>(°C) | ZONA 2<br>(°C) | ZONA 3<br>(°C) | ZONA 4<br>(°C) | ZONA 5<br>(°C) | ZONA 6<br>(°C) | ZONA 7<br>(°C) | GIRI VITE<br>(RPM) |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| X     | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            | 220            | 235            | 50-80              |
| Y     | 70             | 75             | 85             | 95             | 100            | 220            | 235            | 50-80              |

Come si può notare per questo tipo di linea di produzione è necessario un minor numero di impostazioni, essendo l'estrusore più corto e meno complesso di quello utilizzato nel metodo diretto. Non sono presenti infatti le zone che preparano il polimero al taglio e che aggiustano per esempio la viscosità del prodotto variando la temperatura.

## 4.2 Analisi dei dati del controllo qualità

Con quest'ultima sezione si presenta un confronto delle principali caratteristiche meccaniche dei TPU ottenuti con i due diversi metodi di produzione. Il presente paragrafo è stato inserito in questo capitolo data la diretta dipendenza di questi risultati dal tipo di processo e dalle impostazioni macchina utilizzate.

Come già detto questa analisi si è dovuta fermare a soli due prodotti dato che non tutti i poliuretani vengono ottenuti in tutte le linee. Si riportano di seguito delle tabelle contenenti i risultati del controllo qualità per quanto riguarda i due prodotti presi in considerazione (C,E) e per le proprietà meccaniche principali di ciascuno di essi. Ciascun campione si riferisce a lotti di produzione diversi.

La prima e la seconda tabella prendono in considerazione il poliuretano termoplastico C prodotto rispettivamente con il metodo due step e quello diretto. Allo stesso modo la terza e la quarta si riferiscono al TPU di tipo E ottenuto con gli stessi due processi di produzione.

**Tabella 4.4** Risultati del controllo qualità relativi alla produzione del TPU C con il metodo due step.

| <b>N°<br/>Campione</b> | <b>DUREZZA<br/>(Shore A)</b> | <b>LACERAZIONE<br/>(KN/m)</b> | <b>TRAZIONE<br/>(MPa)</b> | <b>ALLUNGAMENTO<br/>(%)</b> | <b>ABRASIONE<br/>(mm<sup>3</sup>)</b> |
|------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1                      | 68                           | 72                            | 31                        | 990                         | 46                                    |
| 2                      | 68                           | 69                            | 31                        | 966                         | 44                                    |
| 3                      | 68                           | 77                            | 42                        | 857                         | 28                                    |
| 4                      | 67                           | 68                            | 36                        | 903                         | 51                                    |
| 5                      | 69                           | 64                            | 37                        | 950                         | 30                                    |
| 6                      | 69                           | 67                            | 30                        | 920                         | 49                                    |
| 7                      | 69                           | 66                            | 30                        | 967                         | 50                                    |
| 8                      | 69                           | 59                            | 30                        | 950                         | 75                                    |
| 9                      | 68                           | 59                            | 25                        | 889                         | 39                                    |
| 10                     | 69                           | 60                            | 24                        | 950                         | 60                                    |
| 11                     | 65                           | 62                            | 33                        | 931                         | 34                                    |
| 12                     | 68                           | 63                            | 33                        | 970                         | 49                                    |
| 13                     | 69                           | 62                            | 33                        | 850                         | 47                                    |
| 14                     | 69                           | 60                            | 34                        | 950                         | 40                                    |
| 15                     | 69                           | 65                            | 32                        | 978                         | 50                                    |
| 16                     | 68                           | 60                            | 35                        | 990                         | 35                                    |
| 17                     | 68                           | 64                            | 28                        | 964                         | 35                                    |
| 18                     | 69                           | 72                            | 33                        | 990                         | 34                                    |
| 19                     | 69                           | 63                            | 25                        | 912                         | 45                                    |
| 20                     | 69                           | 70                            | 24                        | 805                         | 38                                    |
| 21                     | 68                           | 78                            | 37                        | 864                         | 35                                    |
| 22                     | 68                           | 74                            | 31                        | 877                         | 35                                    |
| 23                     | 67                           | 72                            | 30                        | 793                         | 40                                    |
| 24                     | 67                           | 72                            | 30                        | 793                         | 40                                    |
| 25                     | 69                           | 78                            | 27                        | 765                         | 40                                    |
| 26                     | 65                           | 45                            | 24                        | 857                         | 65                                    |
| 27                     | 65                           | 45                            | 24                        | 857                         | 65                                    |
| 28                     | 68                           | 70                            | 29                        | 856                         | 33                                    |
| 29                     | 69                           | 65                            | 31                        | 792                         | 49                                    |
| 30                     | 68                           | 65                            | 33                        | 849                         | 28                                    |
| 31                     | 68                           | 63                            | 33                        | 875                         | 26                                    |
| 32                     | 67                           | 64                            | 36                        | 701                         | 33                                    |
| 33                     | 67                           | 72                            | 34                        | 792                         | 27                                    |
| 34                     | 68                           | 70                            | 34                        | 839                         | 52                                    |
| 35                     | 67                           | 64                            | 28                        | 662                         | 46                                    |
| 36                     | 65                           | 76                            | 35                        | 772                         | 28                                    |
| 37                     | 67                           | 70                            | 35                        | 700                         | 35                                    |
| 38                     | 69                           | 71                            | 35                        | 706                         | 34                                    |
| 39                     | 69                           | 56                            | 30                        | 657                         | 41                                    |
| 40                     | 69                           | 56                            | 30                        | 657                         | 41                                    |
| 41                     | 68                           | 72                            | 36                        | 797                         | 32                                    |
| 42                     | 66                           | 58                            | 31                        | 843                         | 38                                    |
| 43                     | 67                           | 65                            | 34                        | 801                         | 50                                    |
| 44                     | 68                           | 65                            | 29                        | 776                         | 48                                    |
| 45                     | 67                           | 65                            | 36                        | 816                         | 28                                    |
| 46                     | 69                           | 65                            | 33                        | 875                         | 34                                    |
| 47                     | 69                           | 65                            | 33                        | 875                         | 34                                    |
| 48                     | 68                           | 75                            | 32                        | 923                         | 43                                    |
| 49                     | 72                           | 65                            | 41                        | 990                         | 22                                    |
| 50                     | 69                           | 70                            | 36                        | 925                         | 41                                    |
| 51                     | 69                           | 62                            | 30                        | 946                         | 35                                    |
| 52                     | 69                           | 63                            | 25                        | 990                         | 65                                    |
| 53                     | 68                           | 65                            | 34                        | 980                         | 42                                    |

|            |    |    |    |     |    |
|------------|----|----|----|-----|----|
| <b>54</b>  | 68 | 67 | 29 | 932 | 46 |
| <b>55</b>  | 69 | 65 | 32 | 780 | 48 |
| <b>56</b>  | 69 | 71 | 27 | 911 | 52 |
| <b>57</b>  | 68 | 69 | 19 | 950 | 48 |
| <b>58</b>  | 68 | 59 | 24 | 772 | 62 |
| <b>59</b>  | 69 | 61 | 18 | 914 | 52 |
| <b>60</b>  | 69 | 65 | 31 | 782 | 48 |
| <b>61</b>  | 69 | 70 | 32 | 933 | 49 |
| <b>62</b>  | 69 | 62 | 36 | 990 | 33 |
| <b>63</b>  | 69 | 65 | 36 | 950 | 48 |
| <b>64</b>  | 68 | 65 | 36 | 994 | 48 |
| <b>65</b>  | 69 | 72 | 25 | 797 | 48 |
| <b>66</b>  | 69 | 69 | 34 | 950 | 40 |
| <b>67</b>  | 69 | 70 | 37 | 907 | 38 |
| <b>68</b>  | 68 | 71 | 30 | 948 | 39 |
| <b>69</b>  | 69 | 71 | 36 | 877 | 47 |
| <b>70</b>  | 68 | 74 | 35 | 890 | 51 |
| <b>71</b>  | 68 | 72 | 37 | 867 | 43 |
| <b>72</b>  | 67 | 65 | 31 | 864 | 21 |
| <b>73</b>  | 68 | 71 | 33 | 924 | 44 |
| <b>74</b>  | 68 | 67 | 37 | 923 | 27 |
| <b>75</b>  | 68 | 63 | 36 | 733 | 28 |
| <b>76</b>  | 66 | 61 | 17 | 880 | 90 |
| <b>77</b>  | 66 | 65 | 34 | 886 | 45 |
| <b>78</b>  | 67 | 73 | 36 | 844 | 22 |
| <b>79</b>  | 68 | 71 | 35 | 790 | 50 |
| <b>80</b>  | 69 | 66 | 29 | 773 | 45 |
| <b>81</b>  | 69 | 74 | 35 | 755 | 35 |
| <b>82</b>  | 69 | 74 | 35 | 755 | 35 |
| <b>83</b>  | 69 | 74 | 31 | 814 | 27 |
| <b>84</b>  | 65 | 67 | 31 | 798 | 28 |
| <b>85</b>  | 69 | 78 | 31 | 850 | 31 |
| <b>86</b>  | 69 | 74 | 31 | 779 | 29 |
| <b>87</b>  | 69 | 74 | 31 | 814 | 27 |
| <b>88</b>  | 69 | 75 | 35 | 814 | 28 |
| <b>89</b>  | 69 | 74 | 31 | 863 | 23 |
| <b>90</b>  | 69 | 78 | 30 | 890 | 26 |
| <b>91</b>  | 69 | 74 | 35 | 755 | 35 |
| <b>92</b>  | 69 | 65 | 36 | 684 | 37 |
| <b>93</b>  | 65 | 67 | 31 | 798 | 28 |
| <b>94</b>  | 69 | 65 | 33 | 875 | 34 |
| <b>95</b>  | 69 | 65 | 33 | 875 | 34 |
| <b>96</b>  | 69 | 74 | 31 | 779 | 29 |
| <b>97</b>  | 69 | 78 | 31 | 850 | 31 |
| <b>98</b>  | 69 | 74 | 31 | 919 | 45 |
| <b>99</b>  | 69 | 73 | 34 | 729 | 45 |
| <b>100</b> | 69 | 80 | 35 | 826 | 48 |
| <b>101</b> | 69 | 55 | 26 | 834 | 60 |
| <b>102</b> | 68 | 73 | 26 | 896 | 54 |
| <b>103</b> | 69 | 74 | 35 | 871 | 28 |
| <b>104</b> | 69 | 74 | 31 | 863 | 23 |
| <b>105</b> | 69 | 78 | 30 | 890 | 26 |

**Tabella 4.5** Risultati del controllo qualità relativi alla produzione del TPU C con il metodo diretto.

| <b>N°<br/>Campione</b> | <b>DUREZZA<br/>(Shore A)</b> | <b>LACERAZIONE<br/>(KN/m)</b> | <b>TRAZIONE<br/>(MPa)</b> | <b>ALLUNGAMENTO<br/>(%)</b> | <b>ABRASIONE<br/>(mm<sup>3</sup>)</b> |
|------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1                      | 69                           | 64                            | 37                        | 950                         | 30                                    |
| 2                      | 69                           | 67                            | 30                        | 920                         | 49                                    |
| 3                      | 69                           | 66                            | 30                        | 967                         | 50                                    |
| 4                      | 69                           | 59                            | 30                        | 950                         | 75                                    |
| 5                      | 68                           | 59                            | 25                        | 889                         | 39                                    |
| 6                      | 69                           | 60                            | 24                        | 950                         | 60                                    |
| 7                      | 65                           | 62                            | 33                        | 931                         | 34                                    |
| 8                      | 68                           | 63                            | 33                        | 970                         | 49                                    |
| 9                      | 69                           | 62                            | 33                        | 850                         | 47                                    |
| 10                     | 69                           | 60                            | 34                        | 950                         | 40                                    |
| 11                     | 70                           | 65                            | 32                        | 978                         | 50                                    |
| 12                     | 68                           | 60                            | 35                        | 990                         | 35                                    |
| 13                     | 68                           | 64                            | 28                        | 964                         | 35                                    |
| 14                     | 69                           | 72                            | 33                        | 990                         | 34                                    |
| 15                     | 69                           | 63                            | 25                        | 912                         | 45                                    |
| 16                     | 69                           | 70                            | 24                        | 805                         | 38                                    |
| 17                     | 68                           | 78                            | 37                        | 864                         | 35                                    |
| 18                     | 68                           | 74                            | 31                        | 877                         | 35                                    |
| 19                     | 67                           | 72                            | 30                        | 793                         | 40                                    |
| 20                     | 67                           | 72                            | 30                        | 793                         | 40                                    |
| 21                     | 69                           | 78                            | 27                        | 765                         | 40                                    |
| 22                     | 65                           | 45                            | 24                        | 857                         | 65                                    |
| 23                     | 65                           | 45                            | 24                        | 857                         | 65                                    |
| 24                     | 68                           | 70                            | 29                        | 856                         | 33                                    |
| 25                     | 69                           | 64                            | 31                        | 801                         | 48                                    |
| 26                     | 68                           | 65                            | 33                        | 849                         | 28                                    |
| 27                     | 68                           | 63                            | 33                        | 875                         | 26                                    |
| 28                     | 67                           | 64                            | 36                        | 701                         | 33                                    |
| 29                     | 67                           | 72                            | 34                        | 792                         | 27                                    |
| 30                     | 68                           | 70                            | 34                        | 839                         | 52                                    |
| 31                     | 67                           | 64                            | 28                        | 662                         | 46                                    |
| 32                     | 65                           | 76                            | 35                        | 772                         | 28                                    |
| 33                     | 67                           | 70                            | 35                        | 700                         | 35                                    |
| 34                     | 69                           | 71                            | 35                        | 706                         | 34                                    |
| 35                     | 69                           | 56                            | 30                        | 657                         | 41                                    |
| 36                     | 69                           | 56                            | 30                        | 657                         | 41                                    |
| 37                     | 68                           | 72                            | 36                        | 797                         | 32                                    |
| 38                     | 68                           | 63                            | 35                        | 790                         | 35                                    |
| 39                     | 69                           | 70                            | 32                        | 762                         | 30                                    |
| 40                     | 69                           | 70                            | 32                        | 762                         | 30                                    |
| 41                     | 65                           | 67                            | 17                        | 796                         | 67                                    |
| 42                     | 65                           | 70                            | 17                        | 796                         | 67                                    |
| 43                     | 65                           | 68                            | 23                        | 793                         | 72                                    |
| 44                     | 66                           | 58                            | 31                        | 843                         | 38                                    |
| 45                     | 67                           | 65                            | 34                        | 801                         | 50                                    |
| 46                     | 68                           | 61                            | 32                        | 769                         | 47                                    |
| 47                     | 67                           | 65                            | 36                        | 816                         | 28                                    |
| 48                     | 70                           | 65                            | 33                        | 875                         | 34                                    |
| 49                     | 70                           | 65                            | 33                        | 875                         | 34                                    |
| 50                     | 68                           | 75                            | 32                        | 923                         | 43                                    |
| 51                     | 72                           | 65                            | 41                        | 990                         | 22                                    |
| 52                     | 69                           | 70                            | 30                        | 925                         | 41                                    |
| 53                     | 69                           | 62                            | 30                        | 946                         | 35                                    |
| 54                     | 69                           | 63                            | 25                        | 990                         | 65                                    |
| 55                     | 68                           | 65                            | 34                        | 980                         | 42                                    |
| 56                     | 68                           | 67                            | 29                        | 932                         | 46                                    |

|           |    |    |    |     |    |
|-----------|----|----|----|-----|----|
| <b>57</b> | 69 | 65 | 32 | 780 | 48 |
| <b>58</b> | 71 | 71 | 27 | 911 | 52 |
| <b>59</b> | 68 | 69 | 19 | 950 | 48 |
| <b>60</b> | 68 | 59 | 24 | 792 | 62 |
| <b>61</b> | 69 | 61 | 18 | 914 | 45 |
| <b>62</b> | 69 | 65 | 30 | 781 | 48 |
| <b>63</b> | 69 | 70 | 32 | 933 | 49 |
| <b>64</b> | 69 | 62 | 36 | 990 | 33 |
| <b>65</b> | 69 | 65 | 33 | 950 | 48 |
| <b>66</b> | 68 | 65 | 36 | 994 | 48 |
| <b>67</b> | 69 | 72 | 25 | 797 | 48 |
| <b>68</b> | 71 | 69 | 34 | 950 | 40 |
| <b>69</b> | 69 | 70 | 37 | 907 | 38 |
| <b>70</b> | 68 | 71 | 30 | 948 | 39 |
| <b>71</b> | 70 | 71 | 36 | 877 | 47 |
| <b>72</b> | 68 | 74 | 35 | 890 | 51 |
| <b>73</b> | 68 | 72 | 37 | 867 | 43 |
| <b>74</b> | 67 | 65 | 31 | 864 | 21 |
| <b>75</b> | 68 | 71 | 33 | 924 | 44 |
| <b>76</b> | 68 | 67 | 37 | 923 | 27 |
| <b>77</b> | 68 | 63 | 36 | 733 | 28 |
| <b>78</b> | 66 | 61 | 17 | 880 | 90 |
| <b>79</b> | 66 | 65 | 34 | 886 | 45 |
| <b>80</b> | 67 | 73 | 36 | 844 | 22 |
| <b>81</b> | 68 | 71 | 35 | 790 | 50 |
| <b>82</b> | 69 | 74 | 35 | 755 | 35 |
| <b>83</b> | 69 | 74 | 35 | 755 | 35 |
| <b>84</b> | 69 | 74 | 31 | 814 | 27 |
| <b>85</b> | 65 | 67 | 31 | 798 | 28 |
| <b>86</b> | 69 | 78 | 31 | 850 | 31 |
| <b>87</b> | 69 | 74 | 31 | 779 | 29 |
| <b>88</b> | 69 | 74 | 31 | 814 | 27 |
| <b>89</b> | 69 | 75 | 35 | 814 | 28 |
| <b>90</b> | 69 | 74 | 31 | 863 | 23 |
| <b>91</b> | 69 | 78 | 30 | 890 | 26 |

**Tabella 4.6** Risultati del controllo qualità relativi alla produzione del TPU E con il metodo due step.

| <b>N°<br/>Campione</b> | <b>DUREZZA<br/>(Shore A)</b> | <b>LACERAZIONE<br/>(KN/m)</b> | <b>TRAZIONE<br/>(MPa)</b> | <b>ALLUNGAMENTO<br/>(%)</b> | <b>ABRASIONE<br/>(mm<sup>3</sup>)</b> |
|------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1                      | 74                           | 75                            | 33                        | 992                         | 41                                    |
| 2                      | 73                           | 71                            | 32                        | 950                         | 35                                    |
| 3                      | 76                           | 82                            | 28                        | 989                         | 45                                    |
| 4                      | 75                           | 78                            | 29                        | 948                         | 57                                    |
| 5                      | 76                           | 75                            | 37                        | 953                         | 36                                    |
| 6                      | 76                           | 84                            | 35                        | 792                         | 30                                    |
| 7                      | 76                           | 85                            | 38                        | 825                         | 42                                    |
| 8                      | 75                           | 84                            | 34                        | 904                         | 41                                    |
| 9                      | 75                           | 74                            | 46                        | 725                         | 23                                    |
| 10                     | 75                           | 83                            | 32                        | 729                         | 22                                    |
| 11                     | 75                           | 72                            | 27                        | 855                         | 40                                    |
| 12                     | 75                           | 83                            | 28                        | 654                         | 47                                    |
| 13                     | 76                           | 74                            | 35                        | 824                         | 25                                    |
| 14                     | 80                           | 80                            | 30                        | 980                         | 37                                    |
| 15                     | 76                           | 72                            | 35                        | 962                         | 31                                    |
| 16                     | 76                           | 80                            | 34                        | 998                         | 42                                    |
| 17                     | 76                           | 72                            | 31                        | 915                         | 34                                    |
| 18                     | 76                           | 83                            | 34                        | 965                         | 36                                    |
| 19                     | 75                           | 76                            | 27                        | 980                         | 46                                    |
| 20                     | 75                           | 77                            | 31                        | 982                         | 31                                    |
| 21                     | 75                           | 79                            | 25                        | 988                         | 50                                    |
| 22                     | 73                           | 72                            | 28                        | 730                         | 60                                    |
| 23                     | 75                           | 70                            | 30                        | 984                         | 45                                    |
| 24                     | 76                           | 89                            | 36                        | 990                         | 38                                    |
| 25                     | 75                           | 85                            | 32                        | 990                         | 38                                    |
| 26                     | 75                           | 84                            | 38                        | 831                         | 33                                    |
| 27                     | 76                           | 78                            | 28                        | 964                         | 38                                    |
| 28                     | 75                           | 78                            | 33                        | 896                         | 43                                    |
| 29                     | 75                           | 78                            | 33                        | 896                         | 43                                    |
| 30                     | 76                           | 84                            | 35                        | 734                         | 28                                    |
| 31                     | 72                           | 76                            | 36                        | 903                         | 28                                    |
| 32                     | 72                           | 76                            | 36                        | 903                         | 28                                    |
| 33                     | 76                           | 88                            | 39                        | 888                         | 42                                    |
| 34                     | 76                           | 88                            | 39                        | 888                         | 42                                    |
| 35                     | 76                           | 78                            | 36                        | 795                         | 37                                    |
| 36                     | 75                           | 86                            | 30                        | 873                         | 29                                    |
| 37                     | 72                           | 76                            | 39                        | 993                         | 37                                    |
| 38                     | 76                           | 87                            | 36                        | 849                         | 41                                    |
| 39                     | 76                           | 82                            | 36                        | 757                         | 37                                    |
| 40                     | 76                           | 82                            | 36                        | 757                         | 37                                    |
| 41                     | 75                           | 84                            | 37                        | 737                         | 26                                    |
| 42                     | 76                           | 84                            | 36                        | 939                         | 28                                    |
| 43                     | 75                           | 54                            | 24                        | 756                         | 65                                    |
| 44                     | 75                           | 74                            | 27                        | 811                         | 42                                    |
| 45                     | 73                           | 74                            | 30                        | 718                         | 34                                    |
| 46                     | 73                           | 74                            | 30                        | 718                         | 34                                    |
| 47                     | 76                           | 81                            | 36                        | 708                         | 46                                    |
| 48                     | 76                           | 83                            | 34                        | 699                         | 43                                    |
| 49                     | 76                           | 85                            | 33                        | 676                         | 39                                    |
| 50                     | 75                           | 76                            | 41                        | 811                         | 26                                    |
| 51                     | 74                           | 75                            | 40                        | 693                         | 42                                    |
| 52                     | 73                           | 67                            | 32                        | 726                         | 47                                    |
| 53                     | 76                           | 90                            | 34                        | 746                         | 51                                    |
| 54                     | 72                           | 73                            | 31                        | 795                         | 32                                    |
| 55                     | 72                           | 73                            | 31                        | 795                         | 32                                    |

|    |    |    |    |     |    |
|----|----|----|----|-----|----|
| 56 | 75 | 73 | 31 | 845 | 31 |
| 57 | 76 | 72 | 30 | 798 | 44 |
| 58 | 75 | 74 | 31 | 874 | 41 |
| 59 | 76 | 79 | 30 | 819 | 41 |
| 60 | 75 | 73 | 30 | 865 | 28 |
| 61 | 75 | 74 | 30 | 883 | 49 |
| 62 | 77 | 78 | 29 | 990 | 46 |
| 63 | 75 | 65 | 33 | 703 | 39 |

**Tabella 4.7** Risultati del controllo qualità relativi alla produzione del TPU E con il metodo diretto.

| N° Campione | DUREZZA (Shore A) | LACERAZIONE (KN/m) | TRAZIONE (MPa) | ALLUNGAMENTO (%) | ABRASIONE (mm <sup>3</sup> ) |
|-------------|-------------------|--------------------|----------------|------------------|------------------------------|
| 1           | 73                | 71                 | 32             | 950              | 35                           |
| 2           | 75                | 78                 | 29             | 948              | 57                           |
| 3           | 76                | 75                 | 37             | 953              | 36                           |
| 4           | 75                | 84                 | 34             | 904              | 41                           |
| 5           | 75                | 83                 | 32             | 729              | 22                           |
| 6           | 75                | 72                 | 27             | 855              | 40                           |
| 7           | 76                | 74                 | 35             | 824              | 25                           |
| 8           | 76                | 72                 | 31             | 915              | 34                           |
| 9           | 75                | 76                 | 27             | 980              | 46                           |
| 10          | 75                | 77                 | 31             | 982              | 31                           |
| 11          | 75                | 79                 | 25             | 988              | 50                           |
| 12          | 73                | 72                 | 28             | 730              | 60                           |
| 13          | 75                | 70                 | 30             | 984              | 45                           |
| 14          | 76                | 89                 | 36             | 990              | 38                           |
| 15          | 76                | 78                 | 28             | 964              | 38                           |
| 16          | 76                | 84                 | 35             | 734              | 28                           |
| 17          | 72                | 76                 | 36             | 903              | 28                           |
| 18          | 72                | 76                 | 36             | 903              | 28                           |
| 19          | 75                | 54                 | 24             | 756              | 65                           |
| 20          | 75                | 74                 | 27             | 811              | 42                           |
| 21          | 76                | 90                 | 34             | 746              | 51                           |
| 22          | 75                | 74                 | 31             | 874              | 41                           |
| 23          | 76                | 79                 | 30             | 819              | 41                           |
| 24          | 75                | 73                 | 30             | 865              | 28                           |
| 25          | 75                | 74                 | 30             | 883              | 49                           |
| 26          | 75                | 65                 | 33             | 703              | 39                           |

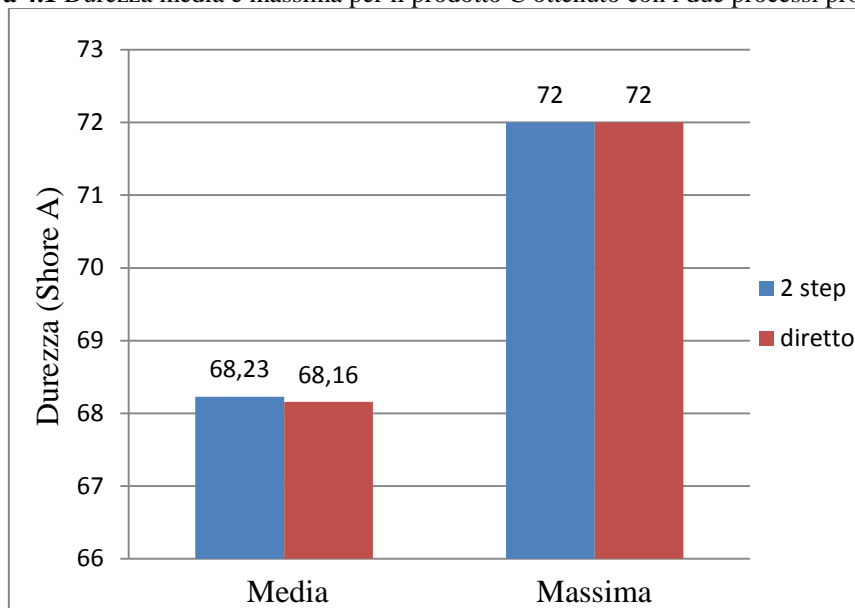
Come si può notare non è stato possibile avere la stessa mole di dati per entrambi i tipi di poliuretani e quelli che si riferiscono al processo di produzione diretto sono in minor numero poiché quest'ultimo è stato installato solamente nel Giugno 2011. Nonostante questo è comunque possibile effettuare un'analisi e un confronto tra i due metodi produttivi.

Con un primo raffronto si possono evidenziare le diversità tra le proprietà meccaniche dei TPU, a parità di tipologia di materiale ma considerando le due diverse tipologie di produzione. In generale si è notato che il metodo due step è più affidabile rispetto al processo diretto in quanto le qualità finali dei TPU risultano essere leggermente migliori. Questo sicuramente dipende dal fatto che il primo metodo lascia maggior tempo al prodotto di terminare la reazione e le catene polimeriche sono "stressate" in minor modo. Di seguito sono

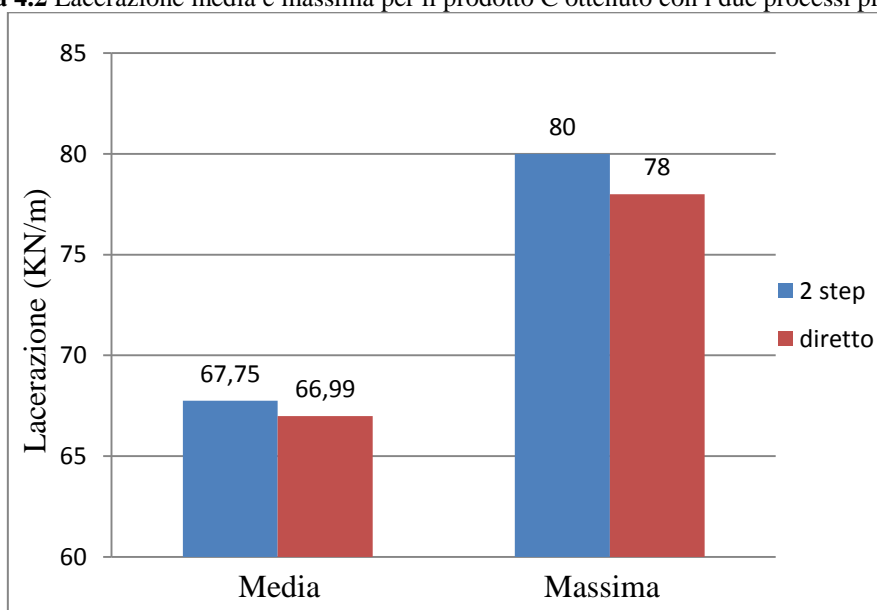


riportati degli istogrammi i quali mettono a confronto per ogni proprietà il valore medio e massimo del prodotto preso in considerazione, ottenuto con i due tipi di processo. Questi dati sono stati ricavati da quelli riportati nelle tabelle delle pagine precedenti. Come primo caso si considera il poliuretano C; per una maggior chiarezza dei risultati ottenuti è opportuno confrontarli con la *tabella 4.2* nella quale sono descritte le proprietà che il prodotto dovrebbe avere secondo specifica.

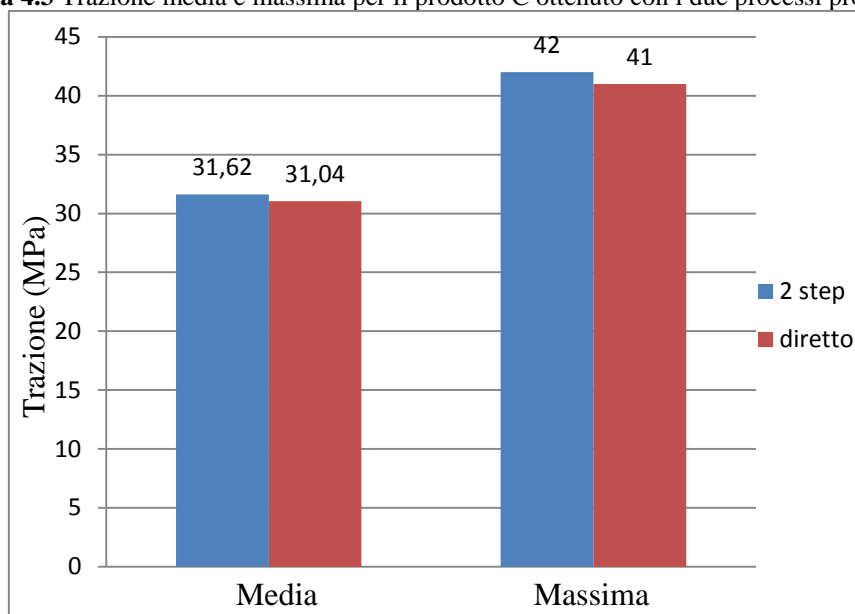
**Figura 4.1** Durezza media e massima per il prodotto C ottenuto con i due processi produttivi.



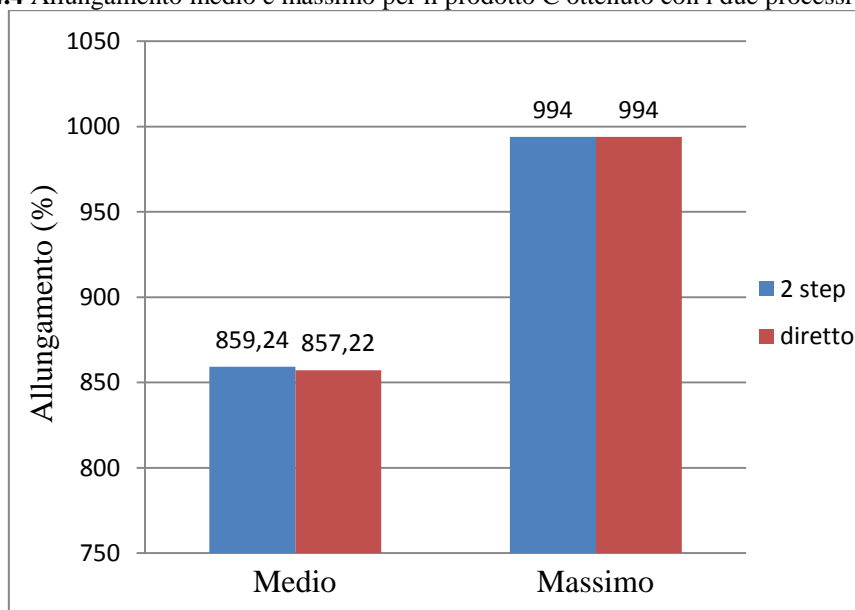
**Figura 4.2** Lacerazione media e massima per il prodotto C ottenuto con i due processi produttivi.



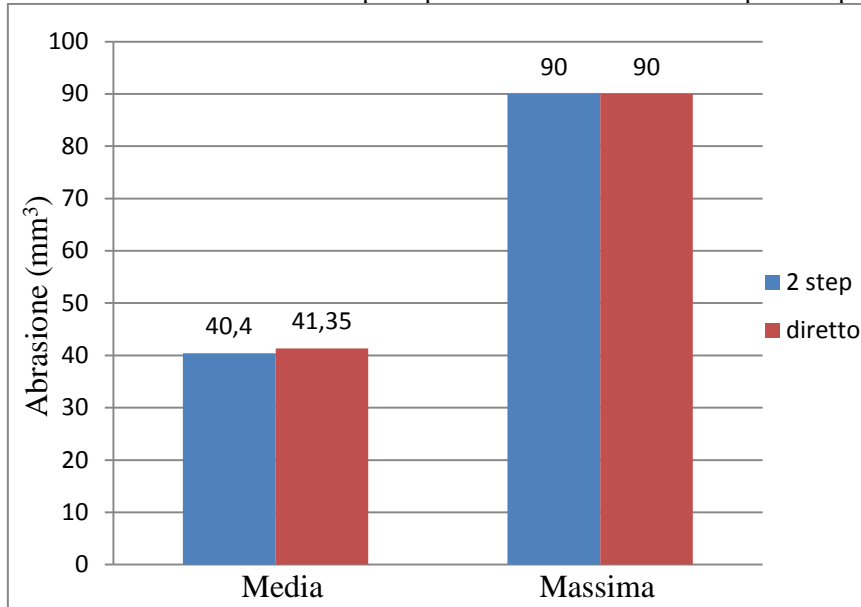
**Figura 4.3** Trazione media e massima per il prodotto C ottenuto con i due processi produttivi.



**Figura 4.4** Allungamento medio e massimo per il prodotto C ottenuto con i due processi produttivi.

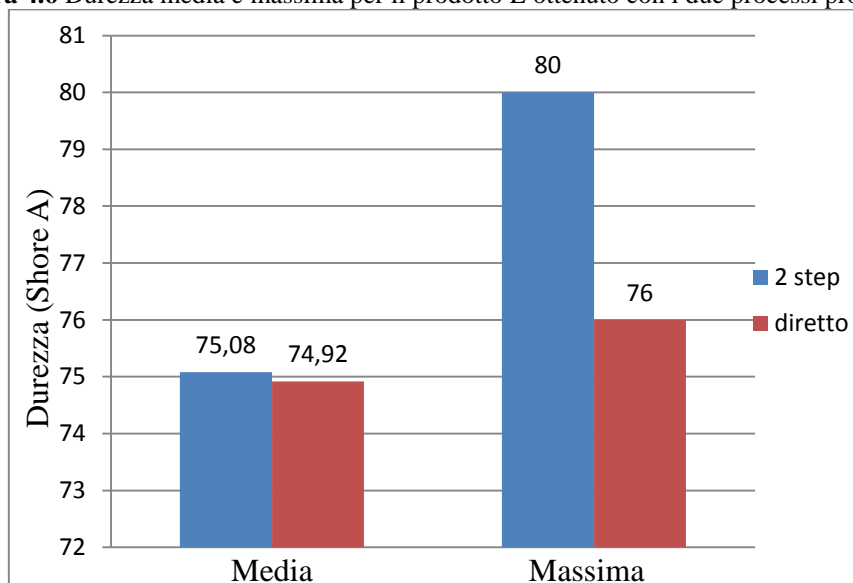


**Figura 4.5** Abrasione media e massima per il prodotto C ottenuto con i due processi produttivi.

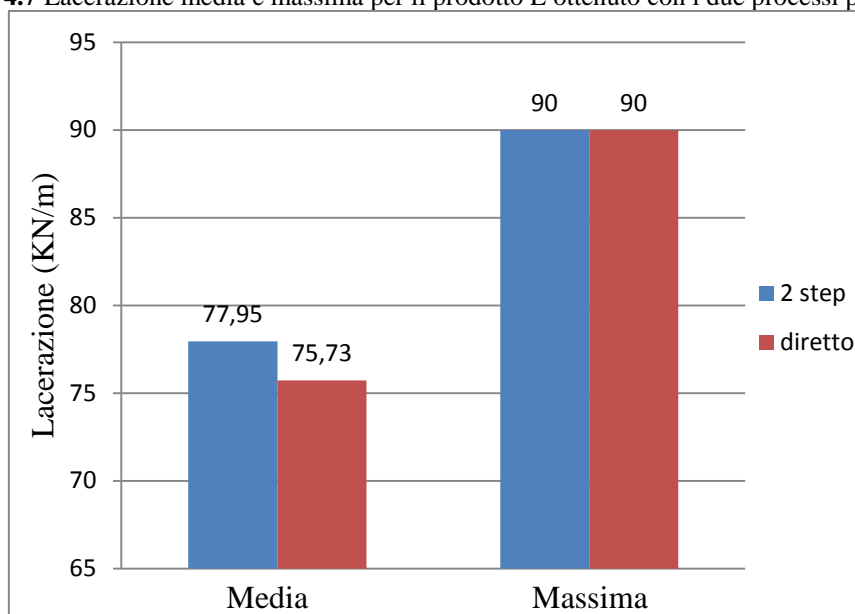


A parte qualche caso isolato si nota che il metodo a due step fornisce risultati tendenzialmente migliori e più omogenei. Si vede infatti che i valori della durezza (Shore A), della resistenza a lacerazione (KN/m), della resistenza a trazione (MPa) e dell'allungamento (%) sono maggiori, mentre nel caso dell'abrasione ( $\text{mm}^3$ ) questi sono inferiori denotando quindi una miglior resistenza al consumo. Il processo diretto è sicuramente economicamente vantaggioso ma richiede che tutti i parametri siano contemporaneamente quelli ottimali per assicurare la qualità del prodotto in tutti i suoi aspetti. Questo fatto ha un'incidenza minore nel due step poiché si scinde il processo totale in due passaggi slegati tra loro. Le stesse conclusioni si possono trarre confrontando il prodotto E ottenuto nei due modi.

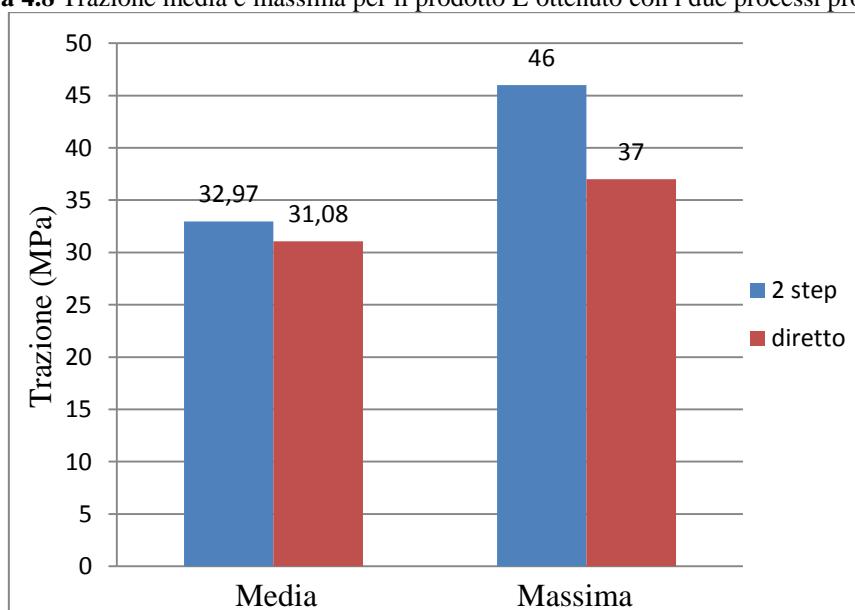
**Figura 4.6** Durezza media e massima per il prodotto E ottenuto con i due processi produttivi.



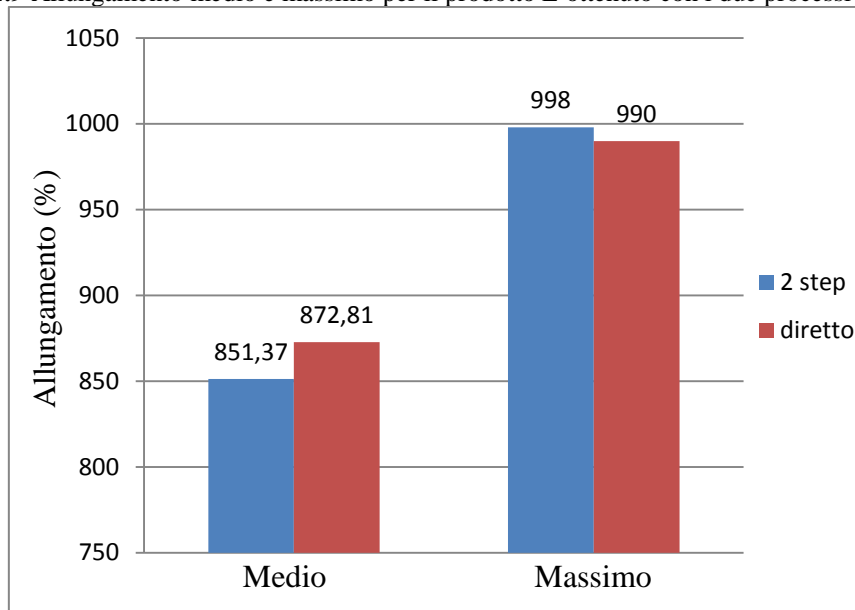
**Figura 4.7** Lacerazione media e massima per il prodotto E ottenuto con i due processi produttivi.



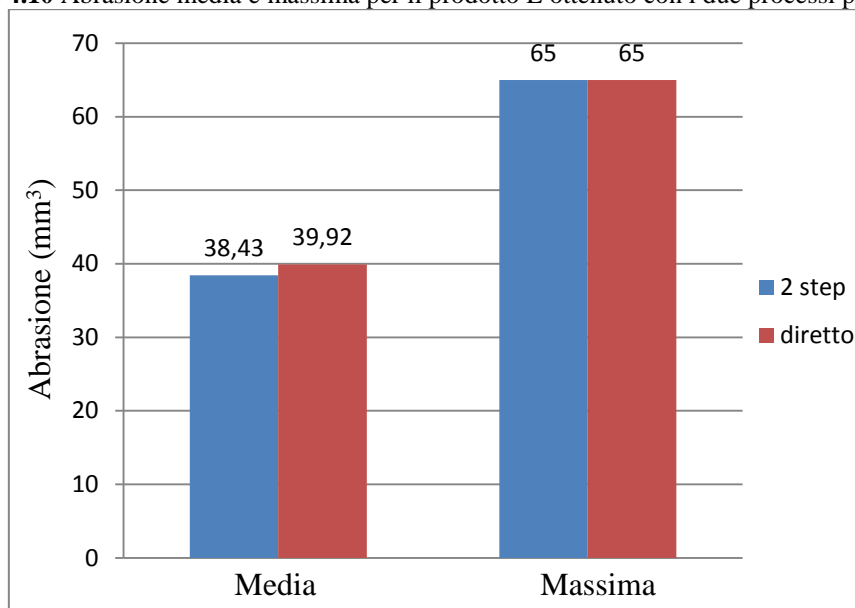
**Figura 4.8** Trazione media e massima per il prodotto E ottenuto con i due processi produttivi.



**Figura 4.9** Allungamento medio e massimo per il prodotto E ottenuto con i due processi produttivi.



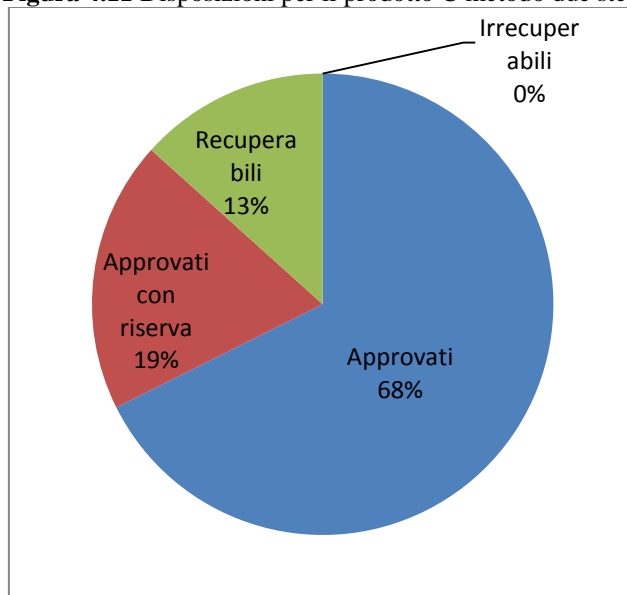
**Figura 4.10** Abrasione media e massima per il prodotto E ottenuto con i due processi produttivi.



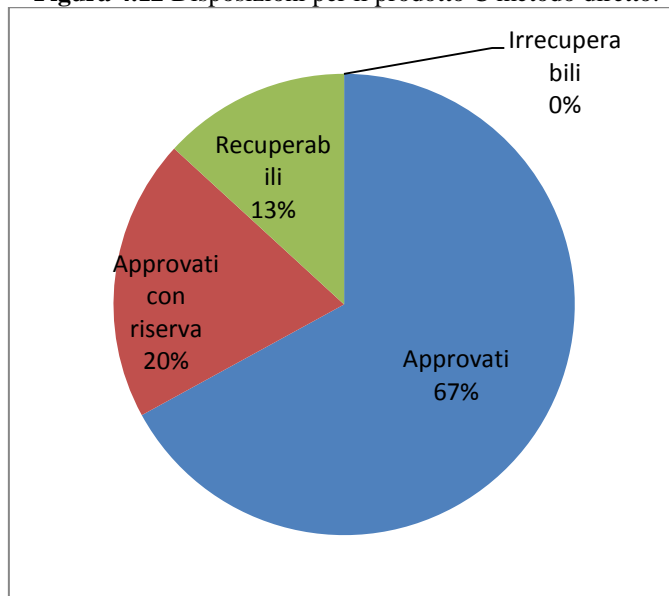
Come anticipato, si nota che le proprietà dei materiali prodotti con il due step sono migliori anche per il prodotto E. Ciononostante i TPU ottenuti con il metodo diretto, pur avendo caratteristiche meccaniche leggermente inferiori, rientrano spesso in specifica. A tale proposito si riportano dei grafici a torta che evidenziano la percentuale di produzioni con prodotti rientranti pienamente in specifica, leggermente fuori specifica pertanto risultanti delle seconde scelte, prodotti con caratteristiche meccaniche insufficienti ma recuperabili, in piccole percentuali, in quantità più ampie di prodotto ottimo ed infine la percentuale di

produzioni del tutto inaccettabili e irrecuperabili. Anche questa analisi è stata condotta partendo dai dati delle produzioni presenti nelle *tabelle 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7* delle quali è disponibile la disposizione del laboratorio di controllo qualità di Api.

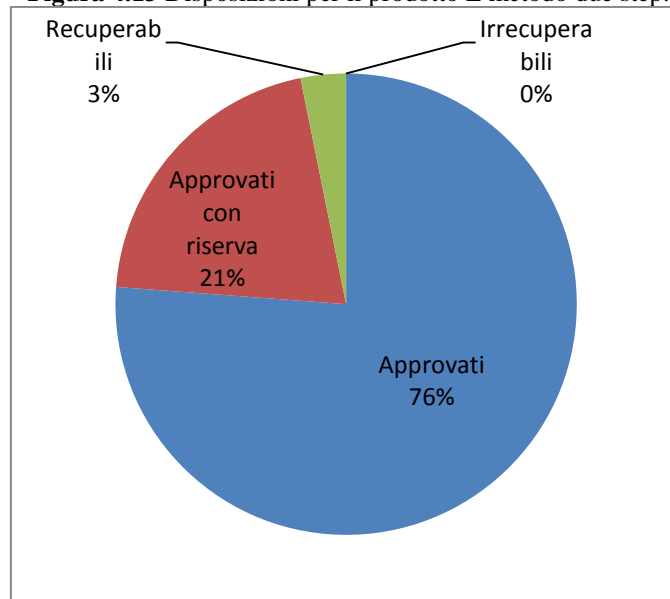
**Figura 4.11** Disposizioni per il prodotto C metodo due step.



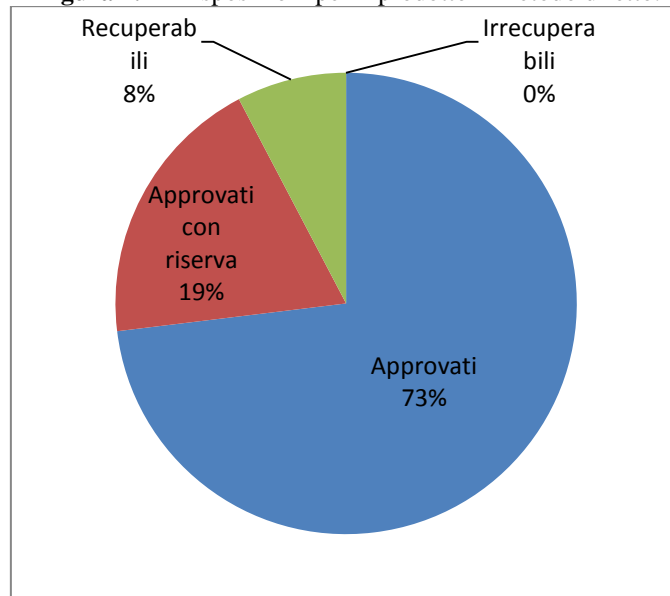
**Figura 4.12** Disposizioni per il prodotto C metodo diretto.



**Figura 4.13** Disposizioni per il prodotto E metodo due step.



**Figura 4.14** Disposizioni per il prodotto E metodo diretto.



Confrontando i grafici si osserva che le disposizioni sono sostanzialmente simili nei due processi, con qualche punto a favore del due step, confermando l'ipotesi che sia leggermente più affidabile del metodo diretto anche se in questo caso le differenze sono minime. Per concludere si può quindi affermare che le proprietà meccaniche dei TPU analizzati sono migliori nel caso del primo processo produttivo per i motivi supposti nelle pagine precedenti; a livello pratico però si osserva che la percentuale di produzioni accettabili è identica nei due casi. Un ultimo fattore da non dimenticare è il vantaggio che il metodo diretto offre in termini di costi e tempi di produzione, rivelandosi quindi un ottimo processo e spostando notevolmente su di sé la preferenza per la produzione di TPU.

L'ultima considerazione riguarda i parametri ottimali di processo trovati con l'analisi svolta che dovrebbero contribuire a rendere migliori le caratteristiche dei materiali riuscendo ad avere una qualità costante indipendentemente dal tipo di processo utilizzato, nei limiti delle piccole variazioni consentite e che dipendono da fattori esterni come la qualità dei reagenti. Un ulteriore problema riscontrato, cui si è accennato precedentemente, riguardante i TPU prodotti con entrambi i metodi è l'affioramento. Si tratta di un difetto superficiale che si nota quando è passato un po' di tempo dallo stampaggio del materiale: il prodotto presenta una specie di patina che lo rende opaco invece che risultare completamente trasparente. La causa del problema non è stata ancora identificata ma sembra che riducendo il più possibile il tempo di residenza del polimero nell'estrusore il materiale tenda a presentare tale difetto con minor frequenza. Altri possibili motivi si possono ricercare nella presenza di acqua o altre sostanze sia nei reagenti sia nel prodotto finale ma chiaramente il campo di esplorazione in questo caso si amplia notevolmente e il problema non è di facile risoluzione.

Il laboratorio di ricerca e sviluppo di Api continuerà il lavoro di ottimizzazione a cui questa tesi ha dato il suo contributo.



# Conclusioni

Lo scopo principale di questa tesi è quello di presentare il lavoro svolto presso l'azienda Api nell'ambito del progetto di miglioramento del prodotto. Sono stati presentati i parametri ottimali di processo che sono stati ricavati grazie all'analisi svolta durante lo stage. I risultati si riferiscono alle quattro linee di produzione dei poliuretani termoplastici e in particolare modo sono descritti quelli riferiti alla nuova linea installata nel Giugno '11. Per poter comprendere al meglio le problematiche che riguardano la produzione si è fatta un'ampia introduzione ai poliuretani, alla loro chimica e a come questa influenza poi le caratteristiche che si ricercano nei prodotti. Inoltre è stato necessario illustrare in modo specifico il funzionamento dei processi e del tipo di macchine usate, oltre che alle analisi di laboratorio che vengono effettuate per determinare la qualità dei prodotti ottenuti. Il lavoro svolto comprende anche l'organizzazione di dati storici già presenti e l'integrazione con quelli raccolti, riguardanti tutti i settaggi degli estrusori e delle parti di impianto ad essi connesse; dall'analisi di queste informazioni, in relazione alle indicazioni sulla qualità dei prodotti, sono stati trovati i parametri che si ritengono ottimali per ottenere un materiale che rispetti le caratteristiche fisico-meccaniche prefissate. I settaggi trovati sono un buon punto di partenza per tutte le produzioni ma non possono essere ritenuti uno standard immutabile in quanto in ogni processo produttivo i fattori che entrano in gioco sono in numero elevato e l'interazione tra di essi può portare a dover modificare qualche impostazione. Proprio per questo motivo la ricerca stessa non è facile perché non sempre è possibile attribuire ad un fatto piuttosto che ad un altro le scarse proprietà di taluni polimeri. Durante lo stage si è notato che anche le stesse materie prime dovrebbero essere sottoposte a più controlli di qualità per cercare di eliminare possibili cause di produzioni che non rientrano negli standard; controllare solamente il processo non è dunque sufficiente e questo potrebbe rappresentare un limite per una corretta interpretazione dei risultati.

Il lavoro si è concluso in un tempo di circa 3 mesi al termine dei quali si è comunque giunti a delle conclusioni parziali; un maggior rigore scientifico richiederebbe però che l'analisi dei parametri si protraesse più a lungo nel tempo per poter verificare se effettivamente i settaggi trovati sono i migliori possibili o se si può intervenire su qualche impostazione. Sicuramente in prospettiva futura quindi questi risultati sono un punto di partenza più che un arrivo ma rappresentano sicuramente una buona base su cui fare affidamento. Per il presente si può invece affermare con certezza che le informazioni ricavate sono assai utili alla luce della necessità di standardizzare la produzione, in modo da avere un set fisso di parametri per ogni tipo di poliuretano termoplastico e per ogni linea di produzione.



# Nomenclatura

## Acronimi

PU = Poliuretano

TPU = Poliuretano Termoplastico

DMF = Dimetilformammide

PTMEG = politetrametilene etere glicole

MDI = difenilmetano diisocianato

HMDI = difenilmetano diisocianato idrogenato

TDI = toluene diisocianato

DSC = differential scanning calorimeter

Tg = temperatura di transizione vetrosa

Tc = temperatura di cristallizzazione

Tm = Temperatura di fusione



# Bibliografia

Michael Szycher, Ph. D. – Szycher's handbook of polyurethanes. 1999 by CRC Press LLC.  
Capitoli: 1,2,3,17. Figura 2.3 da capitolo 11.

Schede Procedure Operative del laboratorio Api.

Figure 1.1 e 1.2 tratte dal web.