

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in

CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

**Studio della Formazione di Espansi
Poliuretanicì ad Alta Resilienza Contenenti
Reticolanti Silanici**

Presentato da:
STEFANO FANTINI

Relatore:
PROF. LUIGI ANGIOLINI

Co-relatore:
DOTT.SSA SABRINA FREGNI

Sessione II

Anno Accademico 2011-2012

***LA CONCESSIONE IN PRESTITO O IN VISIONE DELLA
PRESENTE OPERA È SUBORDINATA AD
AUTORIZZAZIONE ESPLICITA DA PARTE DEL
RELATORE E DEL CO-RELATORE***

INDICE

• ABSTRACT	Pag 1
• CAPITOLO 1 : IL POLIURETANO	Pag 3
1.1 <u>Introduzione</u>	Pag 3
1.2 <u>Sintesi del PU</u>	Pag 4
1.2.1 Sintesi di schiume PU	Pag 6
1.3 <u>Formulazione generica per la produzione di schiume PU flessibili</u>	Pag 7
1.3.1 Poliolo	Pag 8
1.3.2 Isocianato	Pag 10
1.3.2.1 Diisocianato di Toluene (TDI)	Pag 11
1.3.2.2 Difenilmetano di isocianato (MDI)	Pag 14
1.3.2.3 Polimerizzazione di gruppiisocianici e sistemi bloccati	Pag 16
1.3.3 Indice	Pag 18
1.3.4 Prepolimeri	Pag 20
1.3.5 Catalizzatori	Pag 21
1.3.5.1 Ammine	Pag 21
1.3.5.2 Complesso isocianato-ammina	Pag 25
1.3.5.3 Complesso alcol-ammina	Pag 25
1.3.6 Catalizzatori organometallici	Pag 26
1.3.6.1 Catalizzatori ad azione ritardata	Pag 28
1.3.7 Tensioattivi o Surfactanti	Pag 29
1.3.8 Riempitivi	Pag 31
1.3.9 Agenti espandenti	Pag 31
1.3.9.1 Acqua	Pag 31
1.3.9.2 Agenti espandenti ausiliari	Pag 31

1.3.10 Coloranti	Pag 32
1.3.11 Stabilizzanti UV	Pag 32
1.3.12 Ritardanti di fiamma	Pag 33
1.3.13 Batteriostatici	Pag 33
1.3.14 Plasticizzanti	Pag 33
1.3.15 Cell openers	Pag 33
1.3.16 Agenti antistatici	Pag 34
1.3.17 Compatibilizzanti	Pag 34
• CAPITOLO 2 : LE SCHIUME PU	Pag 35
<u>2.1 Formazione e struttura della schiuma</u>	Pag 35
<u>2.2 Meccanismo di apertura cellulare</u>	Pag 38
2.2.1 Struttura cellulare	Pag 39
<u>2.3 Morfologia</u>	Pag 42
<u>2.4 Produzione di schiume PU flessibili</u>	Pag 44
2.4.1 Produzione di schiume tramite miscelazione a macchina	Pag 44
2.4.2 Schiume stampate	Pag 45
<u>2.5 Espanso flessibile per sedute auto</u>	Pag 46
2.5.1 Schiume HR	Pag 48
2.5.2 Schiume HR-MDI	Pag 49
2.5.3 Schiume a doppia durezza	Pag 50
<u>2.6 Caratterizzazione delle schiume</u>	Pag 51
2.6.1 Densità	Pag 52
2.6.2 Indentazione, compressione e isteresi	Pag 52
2.6.3 Deformazione residua dopo compressione prolungata	Pag 54

2.6.4 Resistenza a trazione	Pag 55
2.6.5 Lacerazione	Pag 56
2.6.6 Misura di resilienza	Pag 56
2.6.7 Invecchiamento ad umido	Pag 57
• CAPITOLO 3 : SCOPO	Pag 58
• CAPITOLO 4 : SILANE MODIFIED POLYMER (SMP)	Pag 62
4.1 <u>Sintesi del monolo silano (SMP)</u>	Pag 62
4.2 <u>Reattività del monolo silano (SMP)</u>	Pag 64
• CAPITOLO 5 : RISULTATI E DISCUSSIONE	Pag 66
5.1 <u>Caratterizzazione SMP</u>	Pag 66
5.2 <u>SMP nella schiuma</u>	Pag 67
5.3 <u>Variazione della catalisi amminica</u>	Pag 77
5.3.1 Influenza della DEOA	Pag 81
5.3.2 Influenza della Me-DEOA	Pag 82
5.4 <u>Variazione della catalisi acida</u>	Pag 83
5.4.1 Acidi di Brønsted	Pag 83
5.4.2 Acidi di Lewis	Pag 84
5.5 <u>Variazione combinata di catalisi acida e pacchetto catalitico amminico</u>	Pag 89
5.5.1 Variazione di acido ed eliminazione della DEOA	Pag 89
5.5.2 Variazione di acido con TEOA	Pag 92
• CAPITOLO 6 : CONCLUSIONI	Pag 95

• CAPITOLO 7 : PARTE SPERIMENTALE	Pag 97
7.1 <i>Analisi dell'SMP</i>	Pag 99
7.2 <i>Procedura di produzione del poliolo formulato</i>	Pag 100
7.3 <i>Analisi chimiche per il calcolo dell'indice</i>	Pag 101
7.3.1 Contenuto di acqua con metodo Karl-Fischer	Pag 101
7.3.2 Determinazione del numero di ossidrilico	Pag 101
7.3.3 Determinazione della percentuale di NCO in isocianati	Pag 103
7.4 <i>Produzione di schiume tramite miscelazione manuale</i>	Pag 105
7.5 <i>Prove fisico-meccaniche</i>	Pag 110
7.5.1 Lacerazione	Pag 100
7.5.2 CLD (Compression load deflection)	Pag 111
7.5.3 Invecchiamento ad umido	Pag 112
• BIBLIOGRAFIA	Pag 112

Abstract

La produzione di sedili auto rappresenta una delle principali applicazioni delle schiume poliuretatiche flessibili a bassa densità. La forte necessità di riduzione del peso totale del veicolo si traduce in una richiesta di significative riduzioni di densità dei materiali utilizzati per l'interno vettura. Tale riduzione deve tuttavia essere associata a migliorate proprietà, nel senso del mantenimento delle performance nel tempo, della sicurezza e del comfort. Ricerche di mercato hanno evidenziato la necessità di sviluppare schiume poliuretatiche con elevate performance in termini di comfort, associate a significative riduzioni di densità e significative riduzioni di spessori applicati, nell'ottica di produrre sedili sempre più sottili consentendo la massima flessibilità di design dell'interno del veicolo.

Scopo del presente progetto è lo sviluppo di una nuova chimica associata a quella del poliuretano che permetta di ottenere un elevato comfort. Il corpo umano è maggiormente sensibile a vibrazioni con frequenza tra i 4 e gli 8 Hz. In questo intervallo di frequenze le vibrazioni trasmesse sono correlate con l'isteresi del materiale stesso. Solitamente basse isteresi sono associate a bassa trasmissività delle vibrazioni. I produttori di auto hanno quindi cominciato a valutare il comfort di un sedile in termini di isteresi del materiale stesso. Nel caso specifico è considerato un sedile confortevole se possiede una isteresi inferiore al 18%. Le performance in termini di comfort devono essere associate anche ad una bassa emissione di composti organici volatili, con particolare attenzione ad ammine e aldeidi, ad un 15% di riduzione di densità (l'obiettivo è raggiungere una densità di 60 g/L a fronte di una densità attuale che si colloca nel range 75-80 g/L), con proprietà fisico meccaniche e resistenza all'invecchiamento in grado di soddisfare i capitolati delle case automobilistiche. Recentemente la produzione di SMPs (silane-modified polymers) ricopre un ruolo fondamentale nel mercato dei sigillanti e degli adesivi. L'idea di utilizzare questa famiglia di silani nella produzione di schiume poliuretatiche flessibili risiede nel fatto che, esattamente come in sigillanti e adesivi, ci possa essere una reazione successiva a quella di formazione del PU che possa dare ulteriore reticolazione della frazione morbida. La reazione di post-curing del silano ha incontrato diverse problematiche relative alla scarsa reattività del silano stesso. Per attivare la reazione di idrolisi e oligomerizzazione si è utilizzato un acido di Brønsted (DBSA) ma l'interazione

con le ammine presenti nel poliolo formulato, necessarie alla reazione di formazione del legame uretanico, ne hanno inibito l'attività.

CAPITOLO 1

IL POLIURETANO

1.1 Introduzione

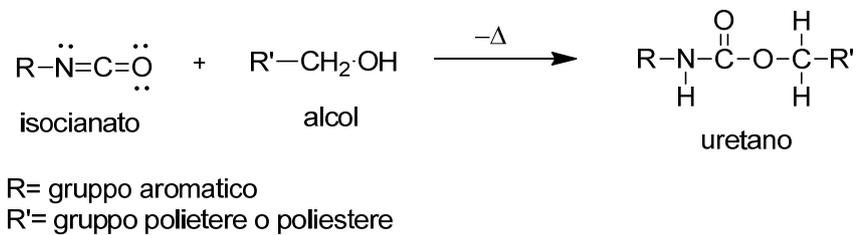
Il termine poliuretano (PU) indica una famiglia di polimeri derivanti dalla poliaddizione fra un poliisocianato e un poliolo. I PU sono noti per la loro versatilità, sia in termini di proprietà del prodotto finito, sia per quanto concerne le caratteristiche di lavorabilità, per la facilità di produzione e di applicazione. Attraverso l'appropriata selezione di isocianato e poliolo, le caratteristiche dei prodotti realizzati possono variare dalla soffice morbidezza di espansi flessibili, utilizzati per sedute di mobili e letti imbottiti, alla straordinaria resistenza alle sollecitazioni meccaniche di sistemi poliuretanicî compositi o a espansi e rigidi con eccellenti proprietà di isolamento termico.

La scoperta dei poliuretani, da parte di Otto Bayer e dei suoi collaboratori, risale al 1930. Anche se il brevetto di questa scoperta è datato 1937, lo sviluppo e la diffusione commerciale dei prodotti poliuretanicî iniziarono dopo la seconda guerra mondiale, con la disponibilità industriale del toluene diisocianato (TDI). Nate in Germania negli anni '50, le tecnologie per la produzione dei poliuretani si svilupparono subito dopo anche in America dove riscossero immediatamente interesse. Le prime polimerizzazioni furono condotte con polioli di tipo estere (poliesteri); dopo una decina di anni furono introdotti nel mercato i polioli eteri (polieteri), che risultarono più vantaggiosi economicamente e qualitativamente. Le prime schiume poliuretanicî prodotte a partire degli anni '60 erano di tipo flessibile, successivamente la disponibilità del difenilmetano diisocianato (MDI) e di agenti espandenti fluorurati favorirono lo sviluppo e l'inserimento nel mercato di schiume poliuretanicî rigide, utilizzate tutt'oggi per l'isolamento termico in molte applicazioni. Parallelamente allo sviluppo sulle conoscenze del chimismo dei poliuretani si sono sviluppate anche le tecnologie di processo, permettendo di introdurre nuove tecniche di fabbricazione, quali, per esempio, l'iniezione, l'innovativa tecnologia RIM (Reaction Injection Moulding) o il processo LFI. Lo studio dell'impatto ambientale negli ultimi anni sta influenzando molto lo sviluppo e la ricerca dei poliuretani: un esempio è

lo sviluppo di tecnologie per il riciclo a fine vita di manufatti di scarto oppure l'eliminazione dei CFC utilizzati in passato come espandenti. Negli anni '90 infatti, i CFC, furono soppiantati dagli idrofluorocarburi (HCFC), dieci volte meno dannosi per l'ozono, anch'essi però successivamente eliminati (2003) quando si iniziarono ad utilizzare altri agenti espandenti (descritti in seguito).

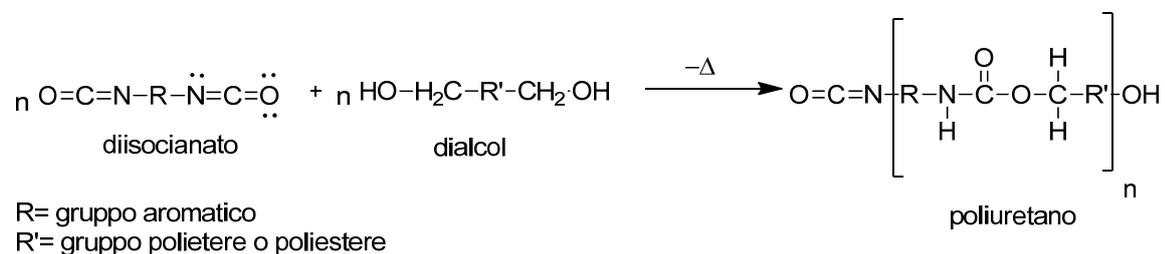
1.2 Sintesi del poliuretano

La reazione di formazione del legame uretanico consiste in una addizione fra un isocianato e un alcol come riportato nello Schema 1.1:



Schema 1.1: reazione di formazione dell'uretano

Ricordando che per funzionalità (f) di una molecola si intende il numero di gruppi reattivi presenti, per ottenere un polimero i monomeri devono avere funzionalità pari a due (f = 2) se si vogliono ottenere catene lineari (Schema 1.2) o funzionalità maggiore di due (f > 2) per avere catene ramificate (Figura 1.1).



Schema.1.2: reazione di formazione del PU

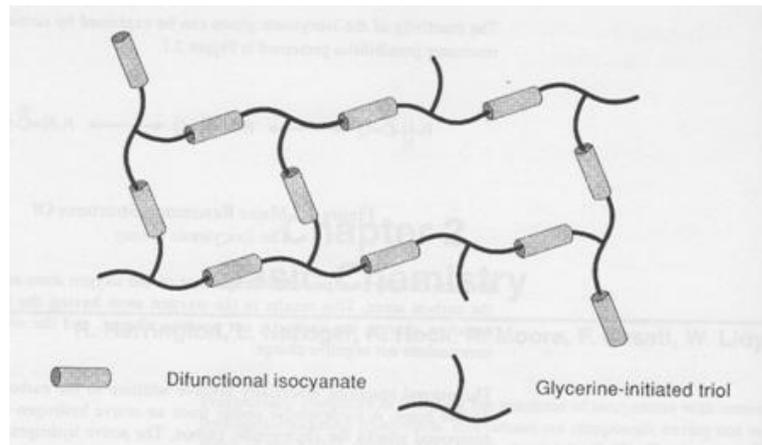
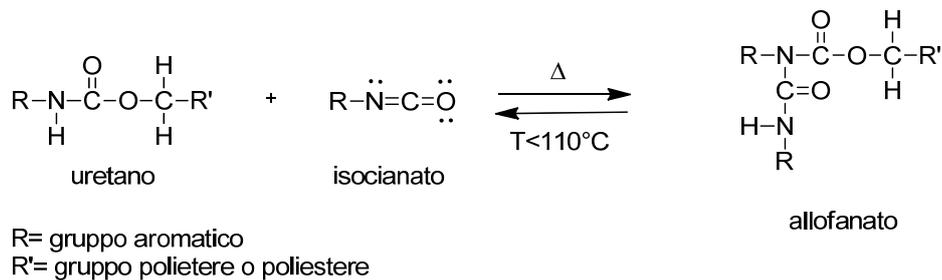


Figura 1.1 : rappresentazione di catene ramificate

In questo processo fortemente esotermico il calore di reazione rilasciato (Δ) è approssimativamente di 24 kcal/mol di legame uretanico formato¹. L'idrogeno ammidico del gruppo uretanico, in presenza di un eccesso di isocianato, è inoltre responsabile della formazione dell'allofanato (come mostrato nello Schema 1.3):

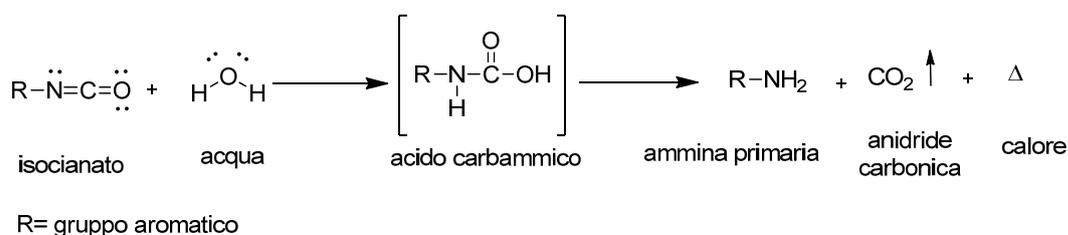


Schema 1.3 : reazione di formazione dell'allofanato

Il catalizzatore generalmente utilizzato nelle schiume flessibili non promuove la formazione dell'allofanato; temperature maggiori di 110 °C sono necessarie per avere una formazione significativa dell'allofanato^{2,3}.

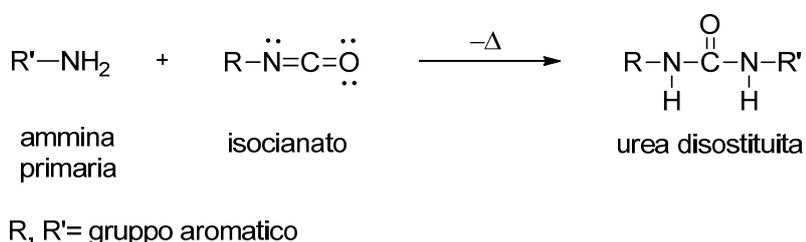
1.2.1 Sintesi di schiume poliuretaniche

Per formare una schiuma occorre espandere il poliuretano (PU) per mezzo di un gas direttamente nell'ambiente di polimerizzazione. Per raggiungere questo obiettivo è conveniente sfruttare la reazione fra l'isocianato e l'acqua presente in atmosfera o aggiunta nella formulazione (Schema 1.4).



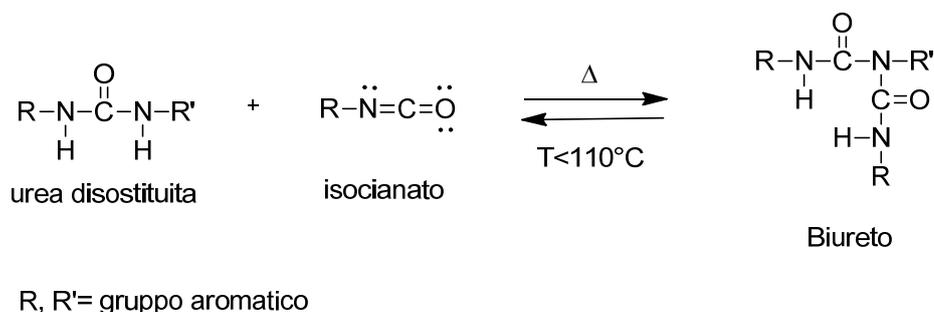
Schema 1.4 : reazione di formazione di CO₂

L'acido carbammico, intermedio in questa reazione, è termodinamicamente instabile e si decompone spontaneamente formando un'ammina primaria, anidride carbonica e generando calore. La presenza di isocianato e dell'ammina primaria nell'ambiente di reazione provoca la conseguente formazione di un'urea disostituita⁴ (Schema 1.5).



Schema 1.5 : reazione di formazione dell'urea disostituita

Il calore di reazione rilasciato è approssimativamente 47 kcal/mole di acqua. L'urea disostituita può a sua volta reagire con l'isocianato presente in eccesso formando il biuretto⁵ (Schema 1.6).



Schema 1.6 : reazione di formazione del biuretto

1.3 Formulazione generica per la produzione di schiume PU

In Tabella 1.1 sono riportati i componenti presenti in un generico poliolo formulato per la sintesi di una schiuma poliuretanic. Le caratteristiche finali della schiuma dipendono dal tipo di impiego che se ne vuole fare e sono influenzate dalla quantità di ciascun reagente o additivo. Il ruolo e l'effetto generale di ogni componente del formulato verranno discussi di seguito.

Tabella 1.1 : elenco dei componenti generalmente usati in un poliolo formulato

Componenti	Parti in peso
Poliolo	100
Riempitivi inorganici (fillers)	0 – 150
Acqua	1,5 – 7,5
Surfattanti siliconici	0,5 – 2,5
Catalizzatori amminici	0,1 – 1,0
Catalizzatori a base di stagno	0,0 – 0,5
Chain extender	0 - 10
Crosslinker	0 - 0,5
Additivi	Variabile
Agenti espandenti ausiliari	0 – 35
Isocianati	25 - 85

1.3.1 Poliolo

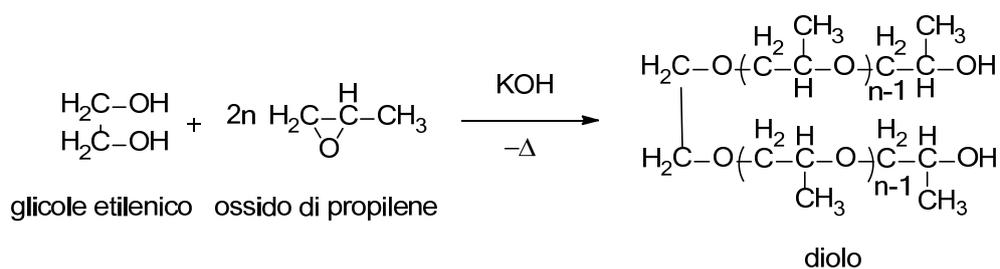
I polioli sono i principali modulatori delle caratteristiche finali del prodotto. Le due tipologie principalmente utilizzate sono i polioli polieteri e i polioli poliesteri.

Circa il novanta per cento della produzione di schiume PU flessibili utilizzano polioli a catena polieterea che si dividono in:

- Polioossipropilene (dioli, trioli, tetraoli e superiori)
- Polioli random EO (ossido di etilene) – PO (ossido di propilene)
- Polioli etilenossidi cappati (dioli, trioli, tetraoli e superiori)
- Polioli EO – PO a blocchi

Essi sono sintetizzati con una reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene e propilene) che reagiscono con iniziatori polifunzionali contenenti due o più atomi di idrogeno attivi in presenza di un catalizzatore basico, che ha la funzione di aprire l'anello epossidico (Schema 1.7).

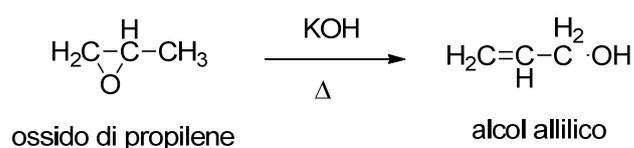
Se l'iniziatore ha due idrogeni attivi si ottiene un diolo, se invece ne possiede tre si ottiene un triolo e così via. Queste reazioni sono tutte esotermiche con uno sviluppo di calore che, per il caso riportato nello Schema 1.7, equivale approssimativamente a 22 kcal/mole.



Schema 1.7 :

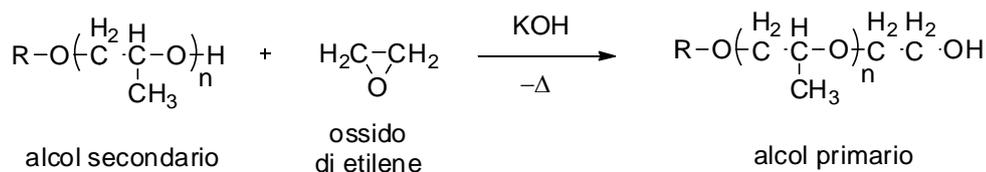
reazione generica di formazione di un poliole a catena polipropilenica

Le funzionalità ossidriliche calcolate a seguito della sintesi del poliolo potrebbero non coincidere con il valore atteso a causa della reazione di isomerizzazione dell'ossido di propilene in ambiente basico, con conseguente formazione di un alcol allilico^{6,7} (Schema 1.8).



Schema 1.8 : isomerizzazione dell'ossido di propilene in ambiente basico

Se la sintesi di polioli è condotta interamente con ossido di propilene si ottiene un poliolo con ossidrili secondari mentre se è condotta con solo ossido di etilene si ottiene un poliolo con ossidrili primari. Questo incide molto sulla reattività poliolo-isocianato: gli idrossidi primari sono circa tre volte più reattivi rispetto agli alcoli secondari. Per aumentare la reattività degli alcoli è possibile sintetizzare polioli etilenossidi cappati con un ossidril terminale primario (Schema 1.9).



R= catena polipropilene ossido

Schema 1.9 : poliolo propilenoossido cappato etilene

I polioli a blocchi EO - PO sono ottenuti da una prima poliaddizione di solo ossido di etilene o solo ossido di propilene e successivamente da una seconda poliaddizione di solo ossido di propilene o solo ossido di etilene.

Altri polioli di interesse sono i random, ottenuti da una miscela di ossido di etilene e ossido di propilene in cui la poliaddizione avviene generando una sequenza casuale EO - PO. Le varie casistiche sono idealmente rappresentate di seguito (Figura 1.2)

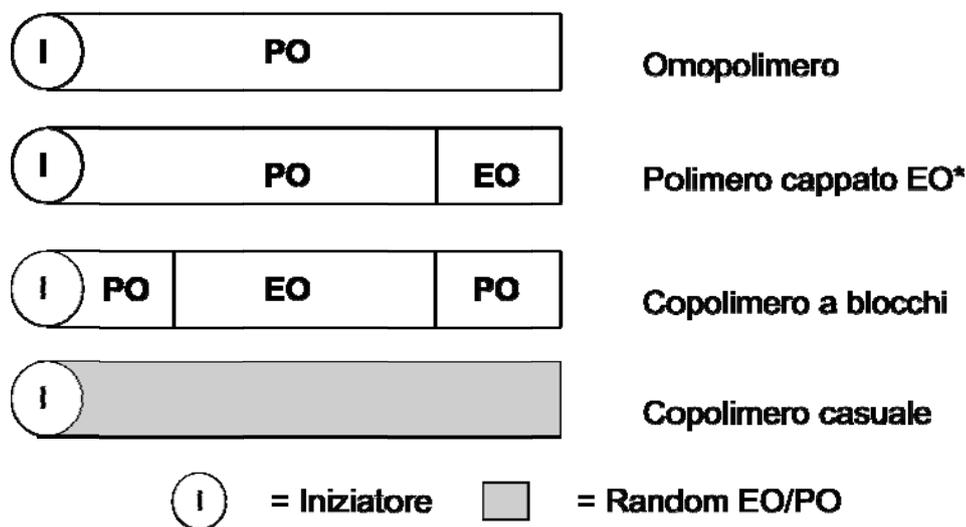


Figura 1.2 : raffigurazione della sequenza di EO-PO in catena poliolica

1.3.2 Isocianato

La reattività dell'isocianato può essere spiegata considerando le varie forme di risonanza del gruppo -NCO (Figura 1.3).

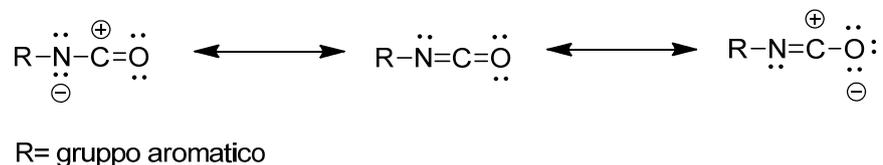


Figura 1.3 : forme di risonanza dell'isocianato

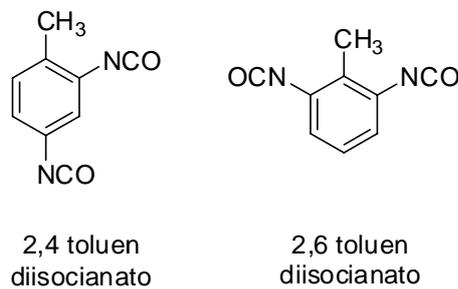
La densità elettronica tenderà ad essere maggiore sull'ossigeno ($\Delta X = 3,5$) e minore sull'atomo di carbonio ($\Delta X = 2,5$) provocando una distribuzione di probabilità delle forme di risonanza.

Generalmente le reazioni che coinvolgono questo reagente consistono in una addizione sul doppio legame carbonio-azoto. Un centro nucleofilo di una molecola dotata di un idrogeno attivo attacca il carbonio positivo del gruppo NCO e l'idrogeno attivo, quindi, si addiziona all'atomo di azoto. Nell'attacco all'isocianato, i gruppi elettron-attrattori aumentano la reattività dell'isocianato e gruppi elettron-donatori la riducono. In generale gli isocianati aromatici sono più reattivi degli alifatici.

Tra i numerosi isocianati disponibili, l'industria chimica del poliuretano si basa essenzialmente su due tipi di isocianati aromatici: toluene diisocianato (TDI), 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato)metil]benzene (MDI) e loro miscele isomeriche e polimeriche. Sia l'MDI sia il TDI vengono derivate da intermedi della petrolchimica: il primo dal benzene e il secondo dal toluene. Nonostante l'MDI abbia un processo di produzione più complesso del TDI e il suo utilizzo sia stato introdotto successivamente, è ormai più diffuso, essenzialmente per due motivi. Il primo è la possibilità di estendere il campo delle funzionalità e conseguentemente di diversificare ed estendere notevolmente la gamma dei prodotti finiti. La seconda motivazione risiede nella minore volatilità dell'MDI rispetto al TDI che ne riduce la pericolosità e le connesse problematiche di sicurezza nell'impiego in ambienti chiusi e poco ventilati.

1.3.2.1. Diisocianato di toluene (TDI)

Con il termine TDI generalmente si indicano il 2,4- toluen diisocianato, il 2,6- toluen diisocianato ma anche le miscele dei due isomeri. Nella fabbricazione dei poliuretani vengono impiegate essenzialmente miscele 80:20 degli isomeri 2,4 e 2,6 anche se, per alcune applicazioni, si fa uso di una miscela 65:35 e del 2,4 TDI puro. In Figura 1.4 vengono riportati gli isomeri principali del TDI mentre in Figura 1.5 e nello Schema 1.10 è rappresentato il procedimento generale per la produzione del TDI e delle miscele suddette⁸.



2,4 toluen diisocianato

2,6 toluen diisocianato

Figura 1.4 : Principali isomeri del TDI

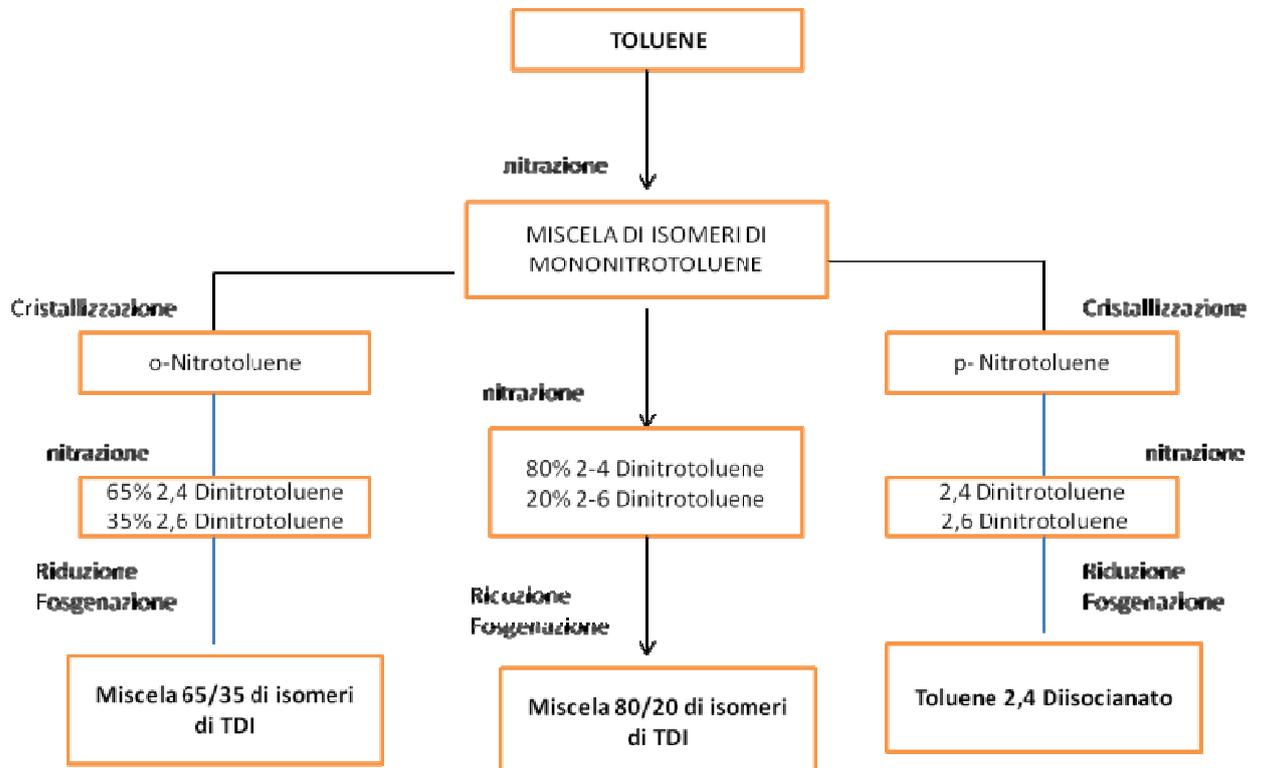
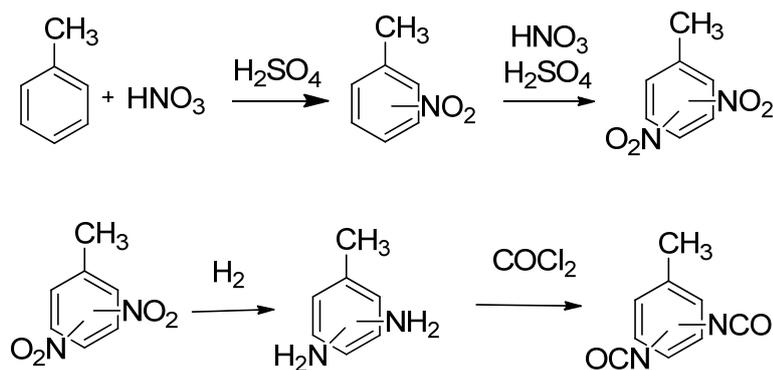
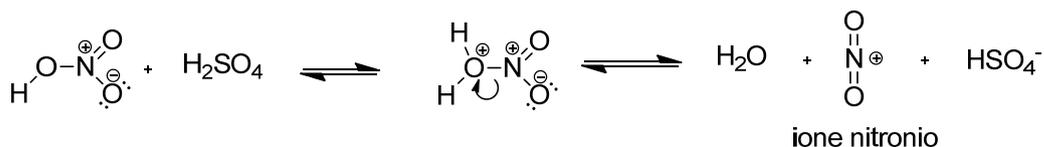


Figura 1.5 : procedura di produzione del TDI



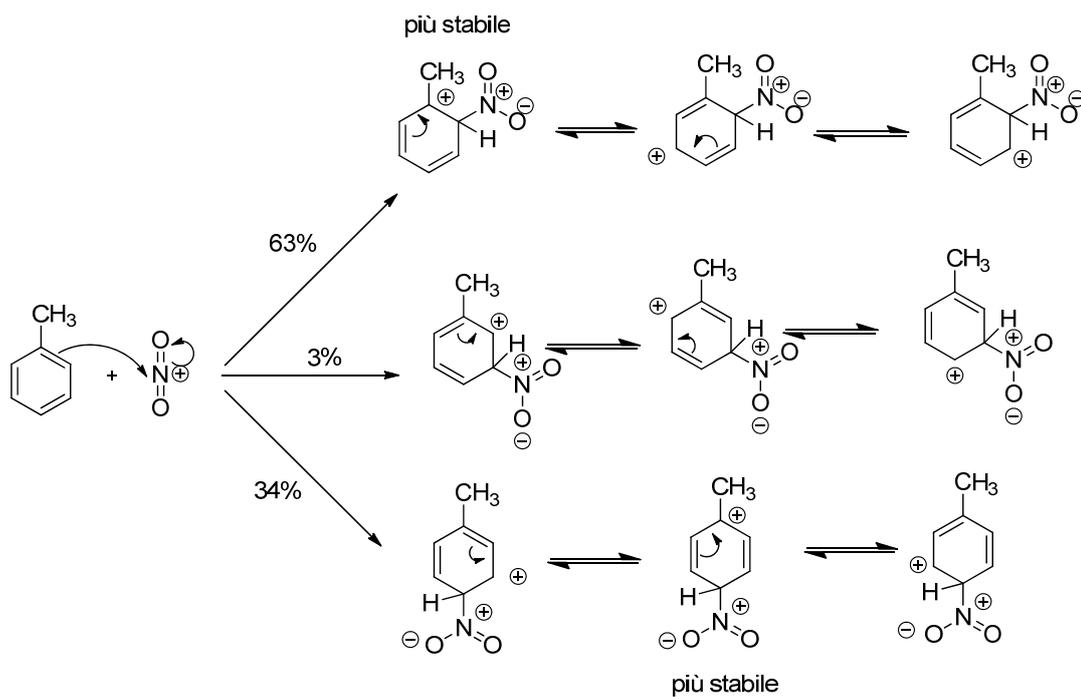
Schema 1.10 : reazione di nitrazione, riduzione e fosgenazione per produrre il TDI

Il gruppo metile del toluene, come tutti i gruppi alchilici, è un elettrone donatore per effetto induttivo e lo ione nitronio (NO₂⁺), formato dal catalizzatore acido, è un gruppo fortemente elettrofilo (Schema 1.11).

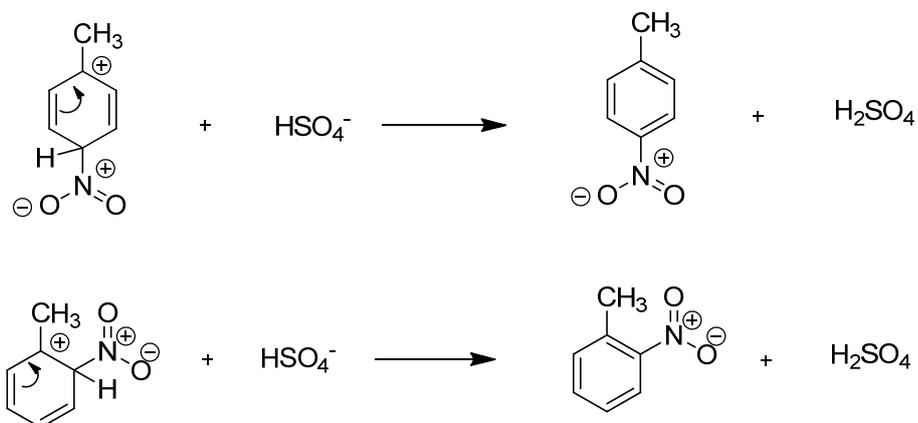


Schema 1.11 : formazione dello ione nitronio per la reazione di nitrazione

Il toluene è un attivante orto-para orientante nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Gli intermedi carbocationici orto e para sono più stabili del meta perché la carica positiva è dissipata maggiormente su un carbonio terziario piuttosto che secondario (Schema 1.12). Successivamente il protone in alfa all'azoto viene strappato dall'HSO₄⁻ per ripristinare il catalizzatore acido. Nello Schema 1.13 questo passaggio è mostrato soltanto per le forme più stabili.

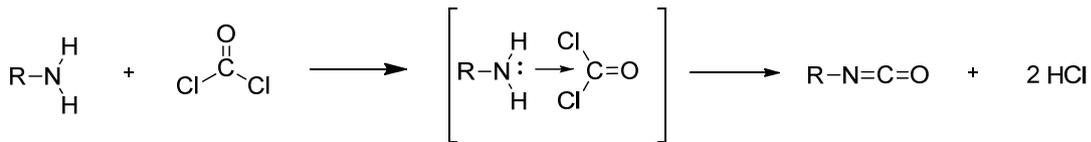


Schema 1.12 : intermedi carbocationici nella reazione di nitratura del toluene



Schema 1.13 : ripristino del catalizzatore di nitratura

La miscela 80:20 viene prodotta dalla doppia nitratura del toluene seguita da una riduzione ad ammina e quindi una fosgenazione (mostrata genericamente nello Schema 1.14) da cui si ottiene l'isocianato.



R= gruppo aromatico

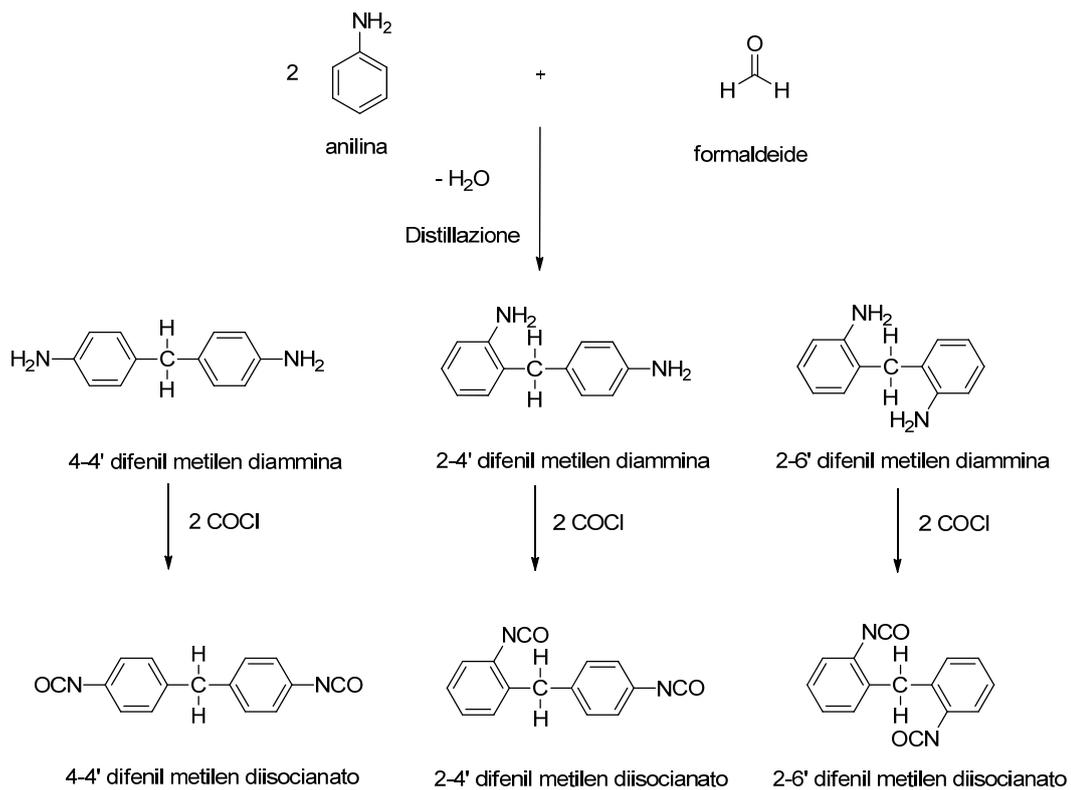
Schema 1.14 : reazione generica di fosgenazione

Se vogliamo ottenere solo l'isomero 2,4 o una miscela 65:35 di 2,4:2,6, la reazione deve essere stoppata alla mononitratazione. L'orto e il para nitrotoluene vengono separati per cristallizzazione e sottoposti a successiva nitratazione, riduzione e fosgenazione per ottenere rispettivamente la miscela 65:35 e l'isomero 2,4 puro.

L'isomero 2,4 è molto più reattivo del 2,6 a causa dell'ingombro sterico; la funzionalità NCO più reattiva è quella più libera in posizione 4.

1.3.2.2. Difenilmetano diisocianato (MDI)

Il termine MDI (1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato)metil]benzene) viene comunemente utilizzato per indicare sia il monomero (monomeric MDI, MMDI) sia la forma polimerica (polymeric MDI, PMDI) del metilene diisocianato. Le varie forme di MDI⁹ vengono generalmente utilizzate in schiume poliuretatiche flessibili che necessitano di una alta resilienza del prodotto finale. La sintesi di MDI è mostrata nello Schema 1.15 e come prodotti finali si ottengono tre isomeri: 4-4', 2,4', 2,6' difenil metilen di isocianato.



Schema 1.15 : sintesi dell'MDI e dei suoi isomeri

Il prodotto di reazione polimerico non distillato, riportato genericamente in Figura 1.6, contiene varie frazioni con funzionalità NCO superiori a due, derivanti da ammine polimeriche formatesi nella reazione di condensazione (Figura 1.7)

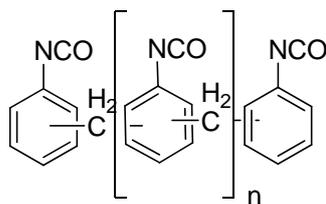


Figura 1.6 : prodotto di reazione polimerico, PMDI

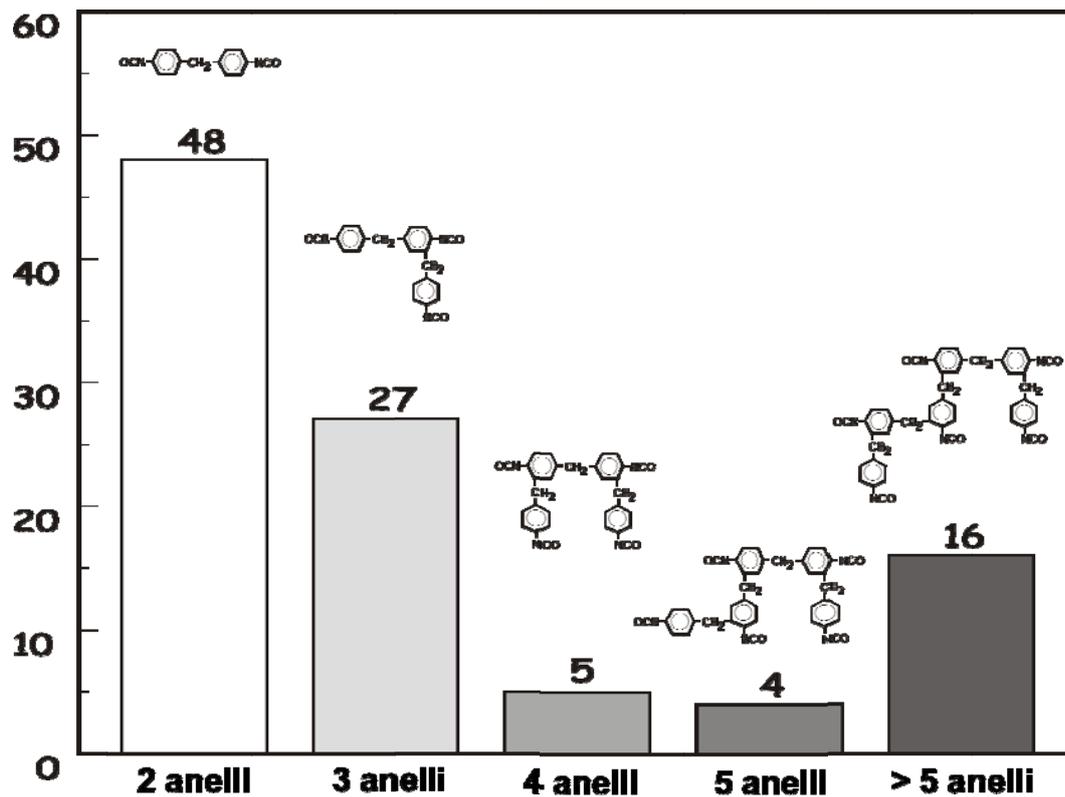
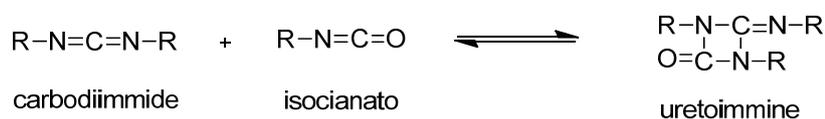


Figura 1.7 : frazioni polimeriche nella produzione di MDI

1.3.2.3 Polimerizzazione dei gruppi isocianici e sistemi bloccati.

Gli isocianati aromatici presentano la caratteristica di reagire esotermicamente formando dimeri e trimeri. Le varie reazioni che possono verificarsi sono riportate nello Schema 1.16.

condizioni di catalisi, nella preparazione di intermedi isocianici. In presenza di un eccesso di isocianato, infatti, la carbodiimide instabile, attraverso una reazione reversibile, può portare alla formazione di uretoimmine. La reazione (Schema 1.17) è esotermica e in mancanza di un sufficiente eccesso di isocianato si blocca. Questo processo viene sfruttato per la produzione di MDI modificato.

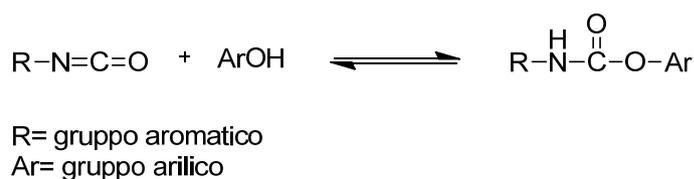


R= gruppo aromatico

Schema 1.17 : reazione di formazione delle uretoimmine

Le reazioni di trimerizzazione portano alla formazione di anelli isocianurati stabili attraverso processi esotermici, irreversibili, che avvengono in presenza di catalisi basica oppure, in assenza di catalizzatori, a seguito di un forte riscaldamento.

Poiché gli isocianati sono instabili all'umidità o in presenza di composti aventi idrogeni attivi, è possibile preparare isocianati bloccati in cui il gruppo NCO viene fatto reagire con un fenolo non volatile ad elevato peso molecolare e ripristinato al momento dell'uso per riscaldamento a 140 – 180°C (Schema 1.18).



Schema 1.18 : esempio di formazione di un generico isocianato bloccato

1.3.3 Indice

La quantità di isocianato richiesta per reagire con il poliolo o con altri additivi reattivi viene calcolata in termini di equivalenti. Il rapporto fra questi due reagenti può essere aumentato o diminuito a seconda delle proprietà finali richieste. La variazione apportata alla quantità stechiometrica viene indicata in termini di Isocyanate index come indicato nell'Equazione 1.1 (a, b, c).

$$\text{Isocyanate index} = \frac{\text{Quantità di isocianato utilizzato}}{\text{Quantità di isocianato stechiometrico}} = \frac{\text{peso eq. di isocianato utilizzato}}{\text{peso eq. di poliolo} + \text{peso eq. di acqua}} \quad (\text{a})$$

$$\text{Quantità di isocianato stechiometrico} = \text{peso eq. di poliolo} + \text{peso eq. di acqua} \quad (\text{b})$$

$$\text{Isocyanate index} = \frac{\frac{\text{g NCO}}{42}}{\frac{\text{g KOH}}{56,1} + \frac{\text{g H}_2\text{O}}{9}} \quad (\text{c})$$

Dove:

- Peso equivalente di isocianato = g NCO/42
- 42 = peso molecolare del gruppo NCO
- Equivalenti di H₂O = 18/2 = 9
- Peso equivalente dell'H₂O = g H₂O/9
- 18 g/mol = peso molecolare dell'acqua
- Peso equivalente del poliolo = g KOH/56,1
- 56,1 = peso molecolare del KOH (metodo analitico per determinare il numero di ossidrili)

Equazione 1.1(a, b, c) : formula generica per il calcolo dell'indice

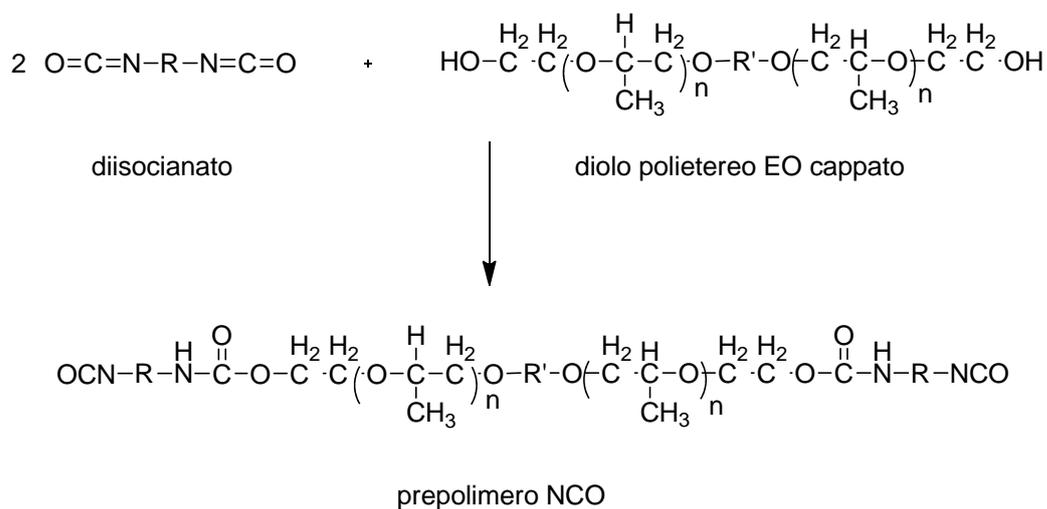
La variazione dell'indice in una schiuma poliuretana produce una variazione sulla durezza del prodotto finale. Un eccesso di isocianati, ad esempio, causa l'aumento di durezza poiché aumenta la formazione di crosslinking covalenti a catena corta, riduzione del tempo di crema e la presenza di gruppi NCO non reagiti. Generalmente, nella produzione di schiume poliuretatiche flessibili l'indice è compreso fra 75 e 110 a seconda dell'impiego del prodotto finale¹⁰.

1.3.4 Prepolimeri

I prepolimeri sono strutture intermedie tra i monomeri e il polimero finale. Essi sono prodotti in eccesso di poliolo o di isocianato e contengono i gruppi funzionali del reagente in eccesso. Generalmente, nell'industria del poliuretano, vengono utilizzati prepolimeri terminati NCO che presentano i seguenti vantaggi:

- Riduzione della volatilità favorita dall'aumento del peso molecolare
- Possibilità di reazione con chain extenders normalmente incompatibili con la formulazione della schiuma
- Migliore controllo della reazione

Un esempio di prepolimero NCO è raffigurato nello Schema 1.19.



R= gruppo aromatico
R'= catena polipropilen ossido

Schema 1.19 : esempio di sintesi di un prepolimero NCO

1.3.5 Catalizzatori

Oggi la quasi totalità delle schiume poliuretaniche flessibili viene prodotta utilizzando catalizzatori di natura amminica o organometallica. Varie combinazioni di essi vengono impiegate per bilanciare le proprietà di estensione di catena polimerica con l'espansione a seconda dell'utilizzo finale del materiale. I catalizzatori sono importanti per garantire la completezza della polimerizzazione nel prodotto finale in tempi brevi, inoltre permettono una cellulazione sufficientemente stabile da non collassare o causare shrinking. Di seguito viene riportato un breve elenco delle principali famiglie di catalizzatori e il relativo meccanismo di catalisi.

1.3.5.1 Ammine

Le ammine terziarie sono i catalizzatori più utilizzati nella produzione di schiume poliuretaniche flessibili. L'attività catalitica è legata alla presenza di un doppietto elettronico libero sull'azoto (Figura 1.8) e può essere modulata dall'ingombro sterico e dagli effetti elettronici dei vari sostituenti. Spesso, in sistemi complessi, vengono utilizzate miscele di ammine variamente sostituite in modo da avere il giusto bilanciamento fra la reazione di espansione e la polimerizzazione.



R = gruppo aromatico o alchilico

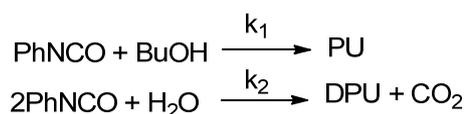
Figura 1.8 : doppietto elettronico di una generica ammina

L'alta volatilità delle ammine provoca alta pressione, basso flash point e problemi di sicurezza sull'impianto di schiumatura. Una possibile soluzione risiede nel fatto di poter legare covalentemente il catalizzatore alla catena polimerica in accrescimento con conseguente perdita di proprietà di catalisi rispetto ad una molecola libera. Queste ammine, in grado di reagire con l'isocianato, riducono le emissioni (NE, Non Emissive); alcune di esse, però, sono in grado di catalizzare la reazione di degradazione se il polimero viene sottoposto ad invecchiamento ad umido riducendone le proprietà fisico meccaniche durante la vita d'uso.

Le caratteristiche di un buon catalizzatore, in sostanza, devono essere le seguenti:

- 1- Forte nucleofilo per riuscire ad attaccare il carbonio dell'isocianato
- 2- Capace di formare un complesso con un idrogeno attivo
- 3- Solubile in acqua e in grado di formare legami idrogeno stabili con l'acqua

Le reazioni primarie che riguardano l'isocianato sono essenzialmente due: la prima è quella fra isocianato ed acqua che porta alla produzione di uree (reazione di crema o blowing reaction), mentre la seconda è la reazione fra isocianato e poliolo (reazione di gelo o gelation reaction). Non esistono ammine selettive soltanto sulla crema o soltanto sul gelo e generalmente i fornitori di catalizzatori amminici effettuano uno studio cinetico per dimostrare su quale reazione la molecola sviluppata ha effetti significativi. Questi studi cinetici¹¹ utilizzano sistemi semplificati rispetto ai formulati realmente utilizzati come mostrato nello Schema 1.20.



Dove: PU = butil feniluretano
 DPU = difenilurea
 PhNCO = fenilisocianato
 BuOH = butanolo

Schema 1.20 : sistema semplificato per lo studio della cinetica di formazione del legame uretanico

La velocità di scomparsa dell'isocianato è data dall'equazione seguente (Equazione 1.2). In realtà in questa equazione intervengono anche la reazione di formazione dell'allofanato, biureto e isocianurato che in prima approssimazione possiamo ritenere trascurabili.

$$d[\text{PhNCO}]/dt = -k_1[\text{PhNCO}][\text{BuOH}] - 2k_2[\text{PhNCO}][\text{H}_2\text{O}]^{0,5}$$

Equazione 1.2 : equazione cinetica per il calcolo della velocità di scomparsa dell' NCO

Con i risultati ottenuti dalle equazioni dello Schema 20 e riportati in Tabella 1.2, al variare del catalizzatore, è possibile costruire un diagramma logaritmico che riporta la

costante cinetica della reazione di crema rispetto alla costante cinetica della reazione di gelo per una serie di catalizzatori (Figura 1.9).

Tabella 1.2 : costanti cinetiche di reazioni di crema e di gelo per una serie di catalizzatori commerciali

	Reazione di gelo		Reazione di crema		Rapporto
	$k_{1c} \times 10^3$	$k_{1w} \times 10$	$K_{2c} \times 10^2$	K_{2w}	$K_{2c}/k_{1c} \times 10^{-1}$
TEA	1.1	1.1	0.8	0.8	0,73
DMCH	1.6	1.3	1.6	1.3	1.0
TE	1.3	1.1	1.5	1.3	1.2
MR	2.8	1.6	1.7	1.0	0.61
DT	2.4	1.4	10	5.9	4.2
TEDA	8.4	7.5	2.9	2.6	0.35
NP	2.1	1.3	2.5	1.5	1.2
DMEA	0.5	0.6	0.2	0.2	0.40
DMAEE	1.0	0.8	1.2	0.9	1.3
TMAEE	5.0	3.4	5.8	4.0	1.2
MHEP	0.6	0.4	0.5	0.3	0.75
ETS	1.0	0.6	7.0	4.4	7.0
F2	1.3	1.5	0.2	0.3	0.18
F22	58	66	5.4	6.2	0.09
DBTL	80	12	2.7	0.4	0.03

Dove: $k_{1c} = l^2/(eq \cdot mol \cdot h)$, $k_{1w} = l^2/(g \cdot mol \cdot h)$

$k_{2c} = l^{1.5}/(eq \cdot mol^{0.5} \cdot h)$, $k_{2w} = l^{1.5}/(g \cdot mol^{0.5} \cdot h)$

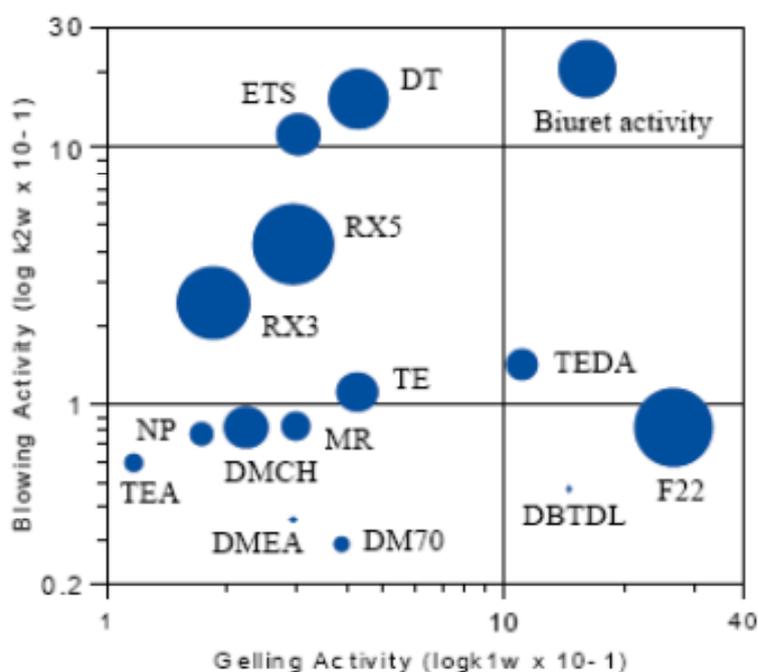


Figura 1.9 : grafico che riporta la costante cinetica del tempo di crema rispetto alla costante cinetica del tempo di gelo

In Figura 1.10 vengono riportati alcuni esempi di catalizzatori da crema e da gelo.

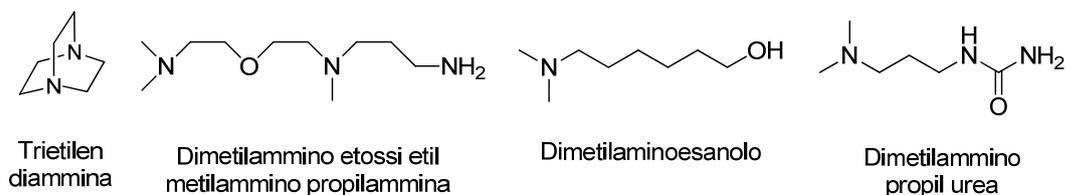


Figura 1.10 : alcuni esempi di catalizzatori da crema

Generalmente, i catalizzatori amminici da crema creano una situazione di prossimità fra acqua e isocianato velocizzando la loro reazione: due tipici esempi di interazione fra acqua e catalizzatore amminico sono mostrati in Figura 1.11.

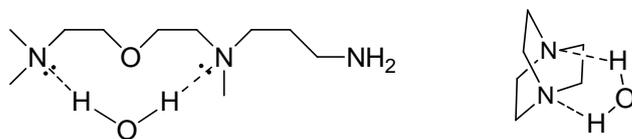


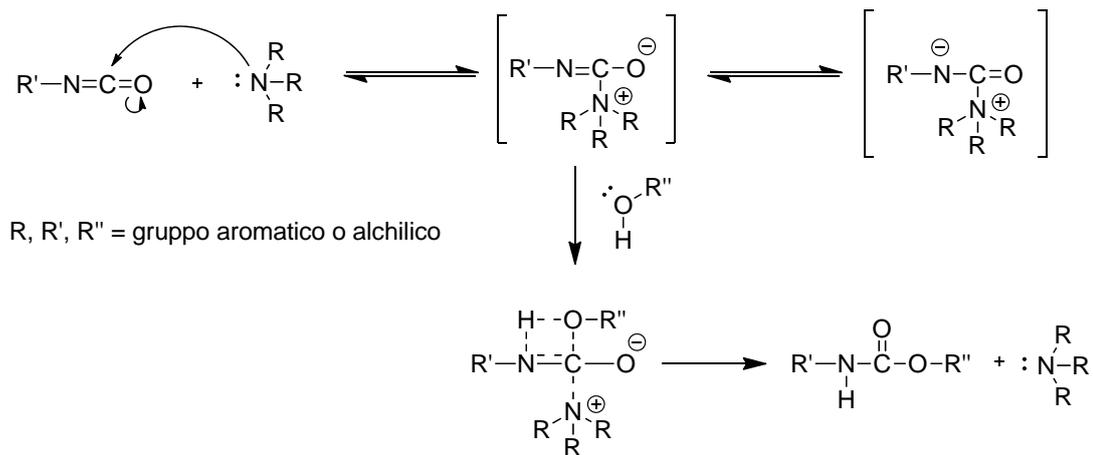
Figura 1.11 : esempi di interazioni acqua-ammina

I catalizzatori da gelo, invece, sono le ammine terziarie che non hanno questa caratteristica come il dimetil ammino esanolo. Come detto prima, la reazione di produzione di una schiuma poliuretanicamente espansa deve essere un giusto compromesso fra la reazione di crema e quella di gelo. Per soddisfare questa esigenza i fornitori di catalizzatori producono miscele di ammine che abbiano un effetto bilanciato sull'espansione e sulla formazione della catena polimerica. Esistono anche catalizzatori con effetto combinato sulla crema e sul gelo: questo è il caso della trietilendiammina (Figura 1.10 e 1.11) e della dimetilammino propil urea (Figura 1.10).

Dato che la reazione più esotermica è quella di crema, lo sviluppo di calore generato da essa influenza anche il gelo.

1.3.5.2 Complesso isocianato-ammina

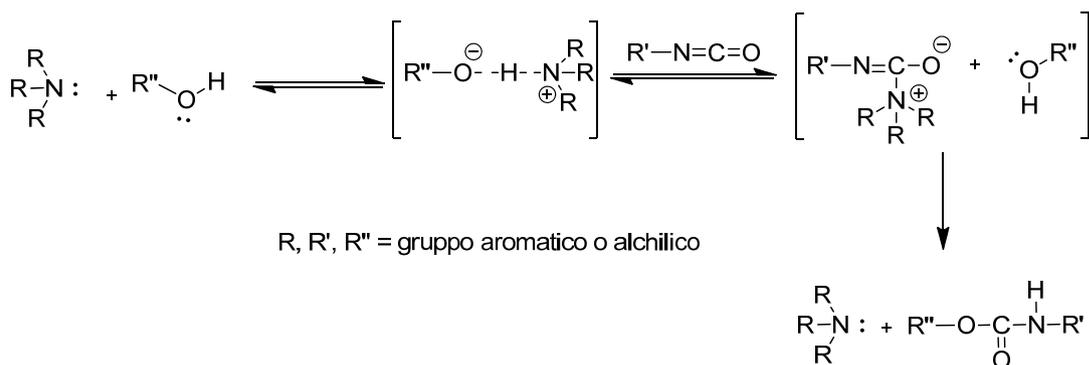
Il primo meccanismo di catalisi, più accreditato, per la sintesi di un generico poliuretano, proposto da Baker e Holdsworth nel 1947¹², consiste nell'attacco reversibile sul carbonio dell'isocianato da parte del doppietto elettronico libero sull'azoto amminico per formare un complesso attivato (Schema 1.21). Con la formazione del complesso attivo, l'azoto dell'isocianato è in grado di reagire con un atomo di idrogeno appartenente ad una molecola di poliolo o di acqua.



Schema 1.21 : meccanismo di catalisi isocianato-ammina

1.3.5.3 Complesso alco- ammina

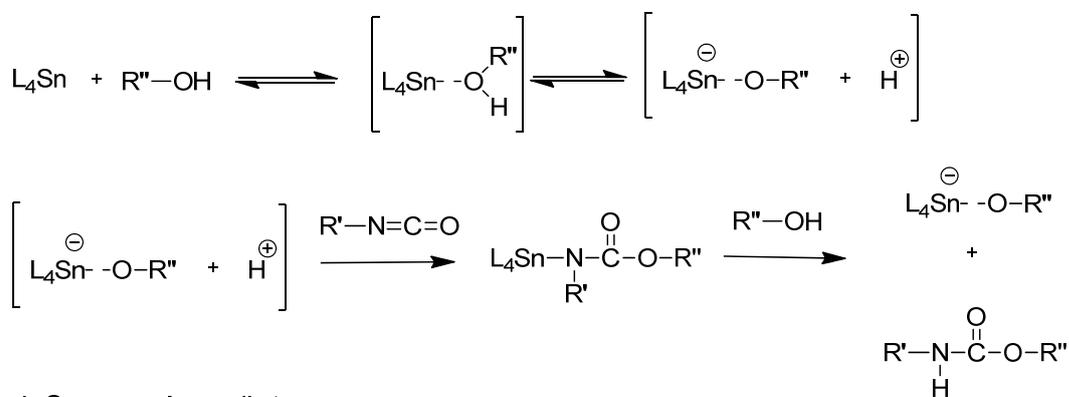
Nel 1965 Fanks e Stohm¹³ proposero un meccanismo alternativo di catalisi per la sintesi dei poliuretani basato sulla formazione di un complesso fra il doppietto elettronico libero dell'azoto amminico e l'idrogeno alcolico (Schema 1.22). Aumentando la basicità dell'ambiente di reazione si osservò un aumento dell'attività catalitica.



Schema 1.22 : meccanismo di catalisi alcol-ammina

1.3.6 Catalizzatori Organometallici

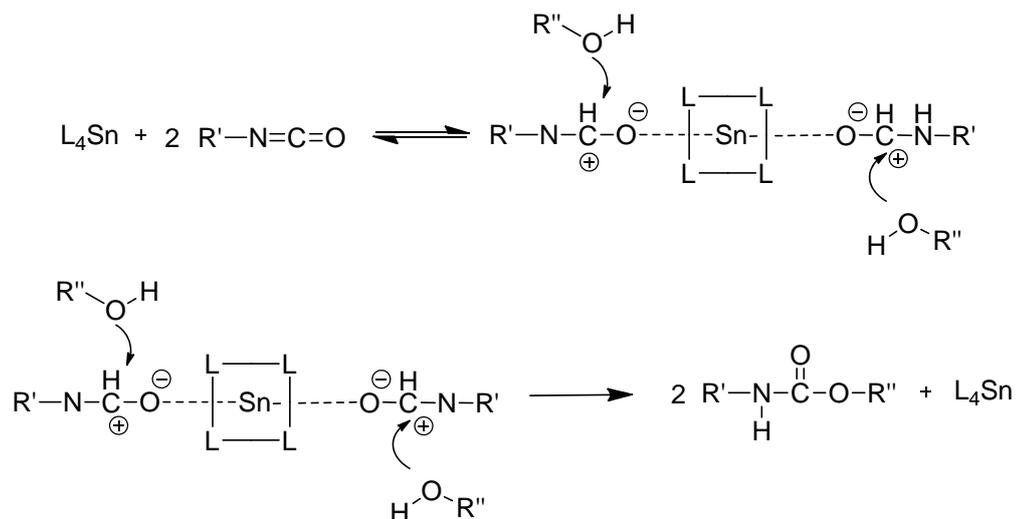
Fra tutti i catalizzatori metallorganici disponibili, i complessi a base di stagno sono i più utilizzati. Questi si comportano come acidi di Lewis ed interagiscono con i siti basici del poliolo (Schema 1.23) e dell'isocianato (Schema 1.24). Nel primo caso il poliolo viene attivato dal catalizzatore liberando un idrogeno e formando lo stagno alcossido che reagisce con l'isocianato formando un carbammato. Esso reagisce con una seconda funzionalità ossidrilica formando l'uretano e rigenerando l'alcossido di stagno.



L₄Sn = complesso di stagno
L = gruppo alchilico o derivato carbossilico
R''OH = poliolo
R', R'' = gruppo aromatico o alchilico

Schema 1.23 : meccanismo di catalisi metallo-alcol

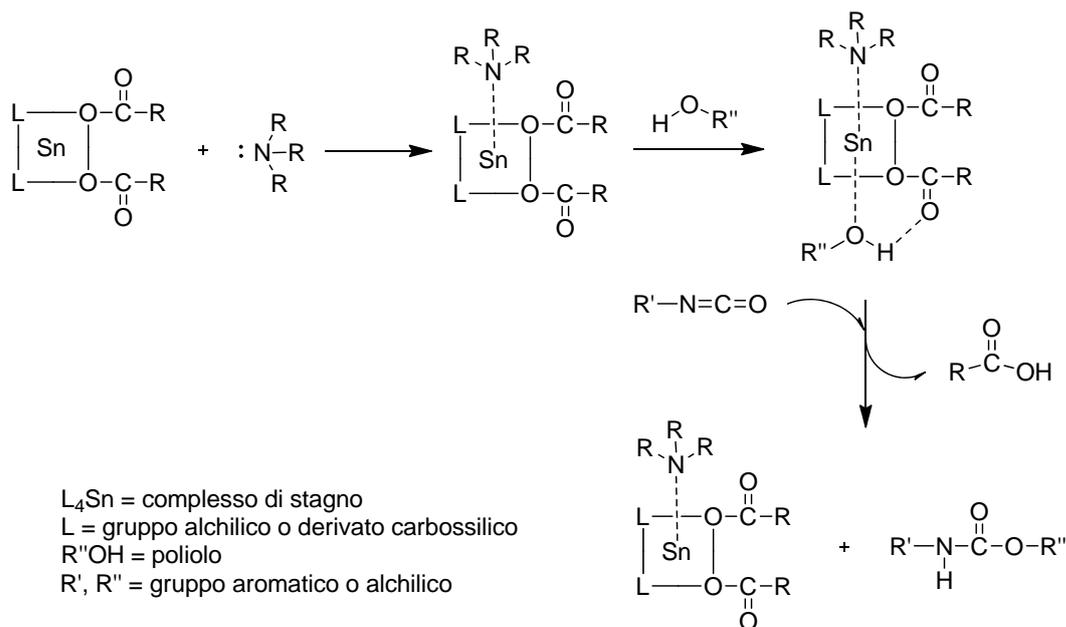
Nel secondo caso il catalizzatore attiva l'isocianato generando una separazione di carica che favorisce l'attacco dell'ossigeno alcolico sul carbonio del gruppo NCO.



L_4Sn = complesso di stagno
 L = gruppo alchilico o derivato carbossilico
 $\text{R}''\text{OH}$ = poliolo
 R', R'' = gruppo aromatico o alchilico

Schema 1.24 : meccanismo di catalisi metallo-isocianato

Per modulare le proprietà finali del prodotto vengono spesso utilizzate miscele di catalizzatori metallorganici e amminici. Le ammine sono basi di Lewis più forti rispetto all'isocianato e all'alcol e quindi si legano al catalizzatore metallico formando un complesso ammino-stagno in grado di coordinare una molecola di poliolo. Il protone alcolico viene strappato da un gruppo carbossilico uscente che lascia spazio all'isocianato per l'inserzione (Schema 1.25).



Schema 1.25 : meccanismo di catalisi metallo-ammina

La tipologia di catalisi utilizzata nella produzione di poliuretani espansi dipende dalle caratteristiche finali e dall'utilizzo del prodotto.

1.3.6.1 Catalizzatori ad azione ritardata

Questa tipologia di catalizzatori^{14,15,16,17,18,19}, sviluppatasi negli ultimi anni, non mostra una reattività elevata a temperatura ambiente ma diventa efficace quando si manifesta l'esotermicità derivante dalla polimerizzazione. La specie catalitica attiva viene quindi creata in situ nell'ambiente di reazione.

Le classi principali sono:

- Catalizzatori organometallici
- Catalizzatori bloccati
- Catalizzatori attivati ad alta energia
- Catalizzatori solidi attivati per fusione
- Catalizzatori incapsulati

Ultimamente, causa della loro elevata tossicità, sono state fortemente ridotte le applicazioni di complessi organometallici a base di stagno o mercurio. Ad essi vengono

preferiti catalizzatori bloccati e attivabili ad alta energia come, ad esempio, acidi salificati da ammine. I catalizzatori solidi, invece, possono essere fusi fornendo calore, solubilizzati nell'ambiente di reazione catalizzando la reazione del poliuretano. I catalizzatori incapsulati, invece, sono costituiti dalla specie attiva incapsulata in una cera o in un polimero a basso peso molecolare. Quando vengono posti nell'ambiente di reazione la specie attiva viene rilasciata per fusione della cera o del polimero incapsulante.

I più comuni sono sali di ammine terziarie disciolti in un opportuno solvente come acqua o glicoli a basso peso molecolare. L'utilizzo di questi catalizzatori può generare alcuni problemi come, ad esempio, separazione di fase, diminuzione dell'attività catalitica e corrosione metallica.

1.3.7 Tensioattivi o surfactanti

Molte schiume poliuretaniche flessibili contengono nel poliolo formulato una certa quantità di surfactanti siliconici^{20,21} non ionici. Essi svolgono diverse funzioni tra cui:

- Abbassare la tensione superficiale
- Emulsionare gli ingredienti incompatibili della formulazione
- Promuovere la formazione di bolle durante la fase di mescolamento
- Stabilizzare la crescita della schiuma riducendo le tensioni delle celle e limitando la coalescenza.
- Neutralizzare l'effetto di defoaming causato dai solidi introdotti o formatisi nella fase di schiumatura.

In Figura 1.11 vengono mostrate le conseguenze della variazione di questo additivo sulla schiuma.

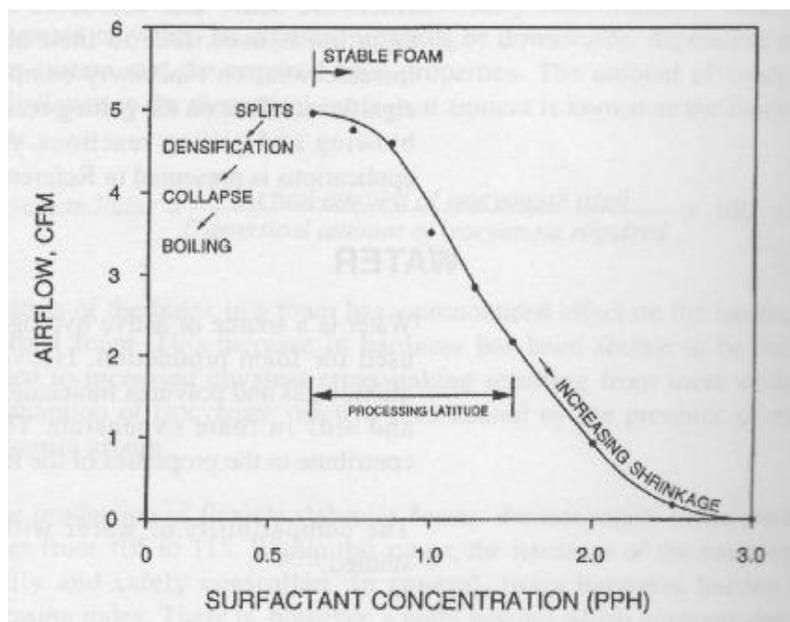


Figura 1.11 : effetti della concentrazione dei surfactanti sulla schiuma

In assenza di surfactanti avviene un violento e totale collasso delle celle chiamato “boiling”. All’aumentare dell’additivo la schiuma si stabilizza e viene limitata la coalescenza delle celle fino a giungere ad un valore ottimale di tensioattivo che, se superato, provoca una drammatica perdita di proprietà fisico-meccaniche. Le celle in questo caso diventano sempre più strette e chiuse fino a provocare il fenomeno chiamato “shrinking”.

Oggi i surfactanti più utilizzati in ambito industriale sono copolimeri polieteri-silossanici dove la parte silossanica abbassa la tensione superficiale e la parte polieterea permette la solubilizzazione nel poliolo formulato (Figura 1.13).

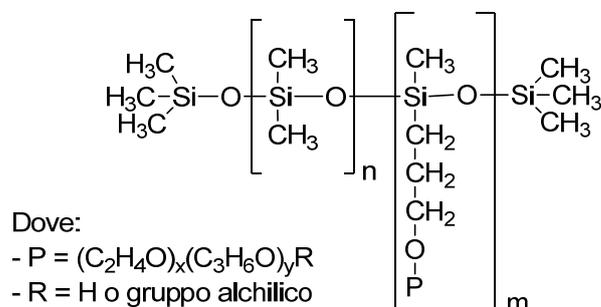


Figura 1.13 : struttura generica di un surfactante polietereo

1.3.8 RIEMPITIVI

I riempitivi inorganici inerti vengono generalmente introdotti nel poliolo formulato in quantità variabili, da 20 a 150 parti per 100 parti di poliolo, e finemente suddivisi. Essi hanno essenzialmente la funzione di aumentare la densità, aumentare le proprietà fonoassorbenti della schiuma finale e, se introdotti in grande quantità, abbassare i costi del prodotto finale. Dato il peso di questi additivi, nel caso di loro utilizzo, è necessario tenerli in sospensione agitando il poliolo formulato. I fillers più utilizzati in ambito industriale sono carbonato di calcio e solfato di bario.

1.3.9 Agenti espandenti

1.3.9.1 Acqua

L'acqua è una sorgente di idrogeni attivi e reagendo con l'isocianato produce CO₂ (vero agente espandente) e uree che aumentano il grado di durezza (vedi Schema 1.5).

1.3.9.2 Agenti espandenti ausiliari

Agenti espandenti ausiliari vengono utilizzati quando si vogliono raggiungere proprietà di morbidezza e densità non ottenibili con la sola acqua. I clorofluorocarburi erano fino a qualche anno fa i più utilizzati ma ora sono stati sostituiti da idrocarburi (e.g. pentano) in quanto è stata dimostrata la loro pericolosità per lo strato di ozono atmosferico.

Queste sostanze assorbono calore dalla reazione di polimerizzazione, vaporizzano ed espandono la schiuma senza interferire con la reazione di formazione del poliuretano.

1.3.10 Coloranti

I coloranti vengono addizionati al formulato principalmente per due motivi: nascondere l'ingiallimento della schiuma oppure perché un dato colore viene richiesto nell'applicazione finale del materiale. I più comuni coloranti inorganici utilizzati sono l'ossido di titanio (bianco), ossido di ferro III (rosso) e ossido di cromo III (verde). I pigmenti organici più utilizzati sono invece ftalocianine, carbon black, ossindoli e coloranti azo e diazoici. I maggiori problemi che si possono riscontrare nell'utilizzo di coloranti sono legati alla loro tendenza migratoria verso l'esterno del materiale, alla tendenza all'abrasione, alla alta viscosità e a problemi di destabilizzazione della schiuma.

1.3.11 Stabilizzanti UV

Tutti i poliuretani basati su isocianati aromatici tendono ad assumere colorazioni giallo scure se esposti alla luce: per molte applicazioni questo problema non è rilevante in quanto il materiale finale è rivestito ma esistono comunque additivi in grado di contrastare l'ingiallimento. Queste molecole a basso peso molecolare possono avere anche proprietà antiossidanti e quindi proteggere dalla degradazione fotossidativa. Alcuni esempi sono le HALS (Hindered Amine Light Stabilizers, ammine ingombrate stabilizzanti alla degradazione luminosa), fenoli sostituiti con gruppi ingombranti come il BHT (Butylated hydroxytoluene, diterbutil idrossitoluene), idrissibenzotriazoli e così via.

Di seguito (Figura 1.14) vengono riportati alcuni esempi di stabilizzanti fotossidativi sopra citati.

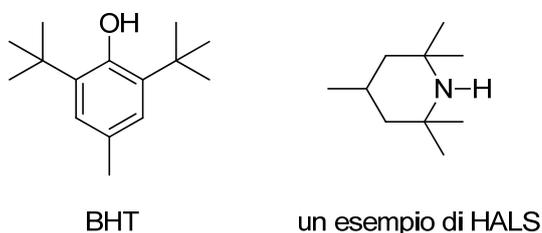


Figura 1.14 : alcuni esempi di stabilizzanti fotossidativi

1.3.12. Ritardanti di fiamma

Le schiume poliuretatiche flessibili a celle aperte e a bassa densità hanno un'alta area superficiale e quindi una elevata permeabilità all'ossigeno. In presenza di una quantità sufficiente di ossigeno ed un innesco si incendiano facilmente. I ritardanti di fiamma hanno la funzione di ritardare questo fenomeno e la loro scelta dipende dall'applicazione del prodotto finale. Le più utilizzate sono le polveri melamminiche e le paraffine clorurate.

1.3.13. Batteriostatici

Sotto certe condizioni di calore ed umidità, le schiume poliuretatiche sono suscettibili di attacco da parte di alcuni microorganismi. Quando l'impiego del prodotto finale non tollera che ciò si verifichi, vengono aggiunte sostanze batteriostatiche in grado di contrastare la proliferazione microbiologica.

1.3.14. Plasticificanti

Sono sostanze non reattive che vengono utilizzate per aumentare la morbidezza della schiuma e per rendere meno viscoso il formulato da processare. L'utilizzo di un poliolo a peso molecolare minore può contrastare l'aumento di morbidezza causato dal plastificante.

1.3.14 Apri celle

In molte schiume poliuretatiche è necessario introdurre un agente che faccia in modo di aprire le celle per evitare che avvenga lo shrinking durante il raffreddamento. I più utilizzati sono polioli polieterei ma ne esistono anche di tipo siliconico, paraffinico e derivati di acidi grassi.

1.3.15 Agenti antistatici

Le schiume poliuretatiche flessibili possono essere utilizzate negli imballaggi e in altre applicazioni in cui occorre minimizzare le cariche elettrostatiche accumulate. Per fare questo si possono aggiungere degli agenti antistatici a base di sali di metalli ionizzabili, sali di acidi carbossilici e miscele di questi. Questi agenti basano il loro funzionamento sulle proprietà conduttive o assorbendo l'umidità dall'atmosfera, riducendo le cariche elettriche sulla superficie.

1.3.16 Compatibilizzanti

I compatibilizzanti sono molecole in grado di permettere a due o più fasi non miscibili tra loro di incontrarsi in una fase liquida. La compatibilizzazione può avvenire per via fisica o per via chimica: la prima utilizza copolimeri a blocchi con segmenti di catena chimicamente simili a quelli dei rispettivi componenti nella miscela in modo da diminuire la tensione interfacciale e aumentare la stabilità del sistema. Nella compatibilizzazione chimica, invece, il copolimero a blocchi introdotto è capace di reagire chimicamente con le due fasi. Non esiste un compatibilizzante universale ma occorre valutare caso per caso quale sia meglio utilizzare.

CAPITOLO 2

LE SCHIUME POLIURETANICHE

2.1 FORMAZIONE E STRUTTURA DELLA SCHIUMA

La formazione di bolle in un liquido è chiamata nucleazione e può essere generata in vari modi:

- 1- Gas disciolto in fase liquida
- 2- Liquidi a bassa temperatura di ebollizione introdotti nel formulato come agenti espandenti
- 3- Gas prodotto nell'ambiente di reazione (ad esempio la formazione di CO₂)

Concettualmente, questo meccanismo fisico può essere descritto con due modelli: dispersione e condensazione. Nel modello dispersivo (Figura 2.1) la fase gas e liquida sono inizialmente separati ma fornendo una certa quantità di lavoro, generalmente agitazione meccanica, il gas viene disperso uniformemente nella fase liquida. Nella condensazione, invece, il gas solubile nella fase liquida si aggrega producendo bolle (Figura 2.2).

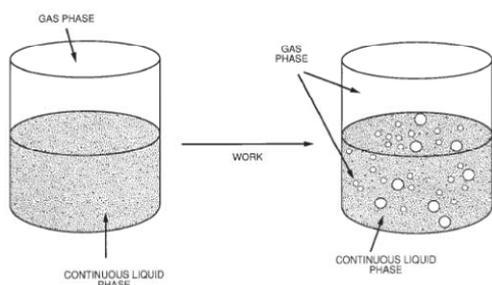


Figura 2.1 : modello dispersivo

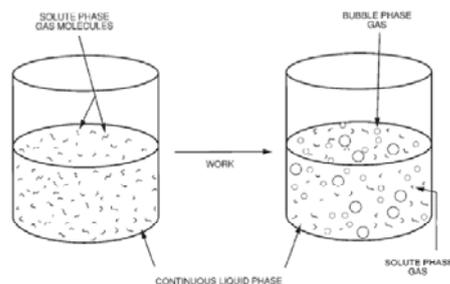


Figura 2.2 : modello a condensazione

Il fenomeno dell' accrescimento delle bolle, come tutti i fenomeni fisici, richiede energia fornita dalle reazioni esotermiche e dalla formazione di anidride carbonica. Questo fenomeno genera una differenza di pressione fra l'interno e l'esterno della bolla dipendente dal raggio come mostrato dall'Equazione 2.1.

Equazione 2.1 : differenza di pressione fra l'interno e l'esterno della bolla

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r_c} \quad \left[\frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2} \right]$$

Dove : γ = tensione di vapore, P = pressione, r_c = raggio critico

Quando due bolle di raggio diverso vengono a contatto il gas a pressione maggiore (bolla minore) migra verso zone di pressione minori (bolla maggiore) formando quindi una bolla di dimensione maggiore a quelle di partenza (Equazione 2.2).

Equazione 2.2 : differenza di pressione fra due bolle di dimensioni differenti

$$\Delta P = P_b - P_a = 2\gamma \left[\frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_a} \right] \quad \left[\frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2} \right]$$

Dove

P_a = pressione della bolla maggiore

P_b = pressione della bolla minore

r_a = raggio della bolla maggiore

r_b = raggio della bolla minore

γ = tensione di vapore

In conclusione, per l'accrescimento delle bolle occorre che:

Equazione 2.3 : condizione necessaria per l'accrescimento di due bolle di dimensioni differenti

$$\Delta P > 2\gamma / [(1/r_b) - (1/r_a)]$$

Al termine del processo di accrescimento delle bolle, durante la polimerizzazione, la frazione di volume occupata dal gas è circa del 74% e, in queste condizioni, comprimendosi una sull'altra, esse perdono la loro classica forma sferica e acquisiscono una struttura poliedrica. Questo poliedro è stato approssimato ad un dodecaedro

pentagonale come si osserva in Figura 2.3 (singolo poliedro) e 2.4 (poliedro aggregato)^{22,23,24}.

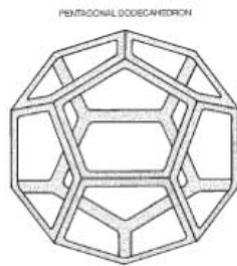


Figura 2.3 : singolo poliedro

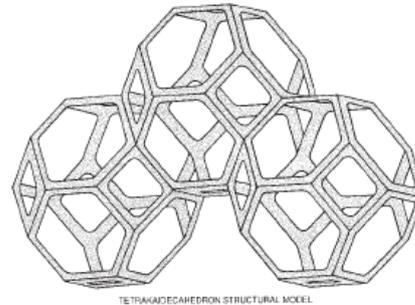


Figura 2.4 : poliedro aggregato

La stabilità delle bolle durante l'accrescimento è influenzata da diversi fattori fra cui il surfattante, la velocità di formazione del gas, la viscosità e la pressione. Durante l'accrescimento la fase liquida si pone fra gli interstizi delle celle, le pareti delle celle si assottigliano sempre di più in corrispondenza delle zone a più alta pressione (chiamate lamelle) e si formano dei plateau nelle zone a pressione minore (Figura 2.5 e Figura 2.6). Le zone sottili delle pareti delle celle, ovviamente, sono più soggette a rottura rispetto al plateau e alle zone più spesse (Figura 2.7).

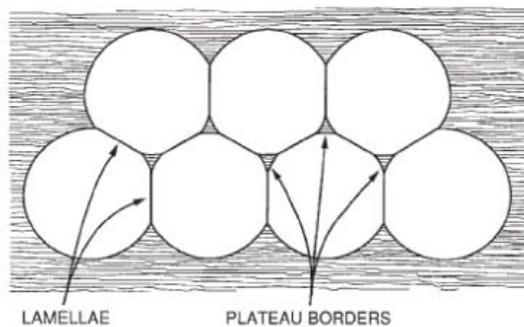


Figura 2.5 : lamelle e plateau

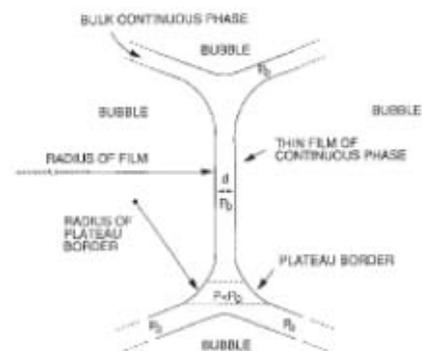


Figura 2.6 : ingrandimento delle lamelle

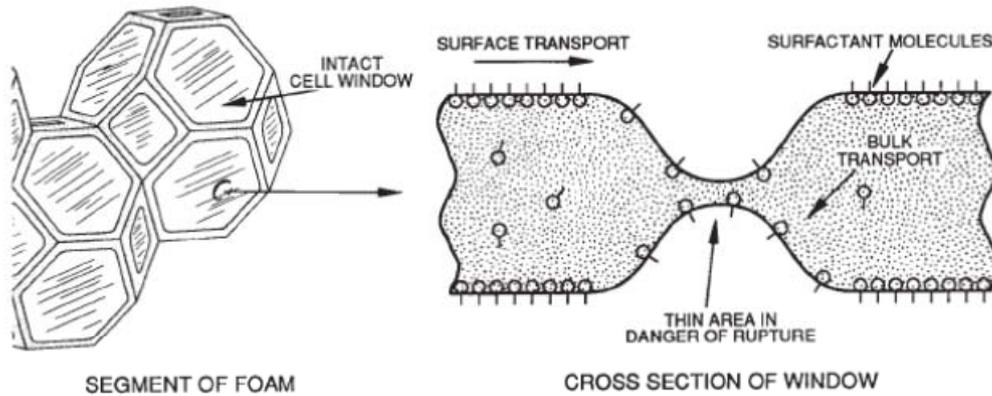


Figura 2.7 : particolare delle zone a diverso spessore sulla parete cellulare

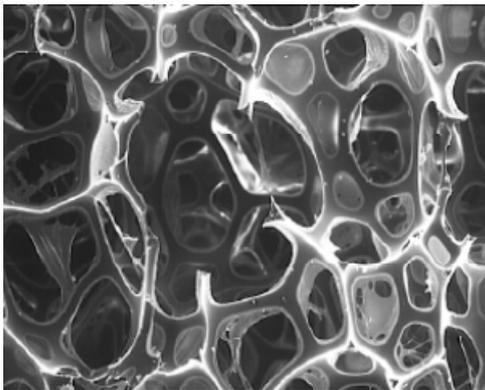
2.2. MECCANISMO DI APERTURA CELLULARE

Nella produzione di schiume poliuretatiche espanse, generalmente, si desidera avere un'alta popolazione di celle aperte per bilanciare le forze chimiche e fisiche. Se questo avviene si ottiene una schiuma stabile nel tempo in grado di non ritirarsi (shrinking), maggiormente resistente alla fatica meccanica e ad elevato comfort. L'apertura delle finestre sulle celle dipende da molti fattori fra cui la formazione di vapore e di zone a differente pressione, formazione di urea, bilanciamento della catalisi e presenza di surfactanti. Concettualmente la massima apertura delle celle viene raggiunta quando la schiuma raggiunge la sua massima crescita; in questo istante il polimero raggiunge il massimo livello di viscosità in corrispondenza del minimo valore di elasticità del materiale. Se l'elasticità delle pareti delle celle è eccessivamente bassa viene proibito il rilassamento della struttura che, nel caso limite, può determinare l'esplosione della cella stessa e il collasso della schiuma^{25,26,27,28,29}.

Il ritiro della schiuma (shrinking), invece, è causato dalla presenza nella schiuma finale di una elevata popolazione di celle a finestre chiuse. In questo caso, al raffreddamento della schiuma, accadono due eventi: la pressione interna del gas cala e l'anidride carbonica diffonde verso l'esterno del materiale circa cinquanta volte più velocemente rispetto all'ingresso dell'aria. Il risultato finale è la produzione all'interno della schiuma di bassa pressione e il restringimento del materiale.

Il bilanciamento fra viscosità e pressione intercellulare è quindi un punto critico nella produzione di schiume poliuretaniche flessibili.

Le schiume poliuretaniche ad alta resilienza sono più soggette al restringimento e hanno più difficoltà nell'apertura delle celle. Il metodo più comune ed economico di apertura meccanica delle celle a fine polimerizzazione consiste nel passare la schiuma sotto una serie di rulli. Questo passaggio, però, può causare il danneggiamento strutturale della cella come mostrato in Figura 2.8B (particolare della Figura 2.8A).



*Figura 2.8 A :cellulazione di una schiuma
(immagine SEM)*

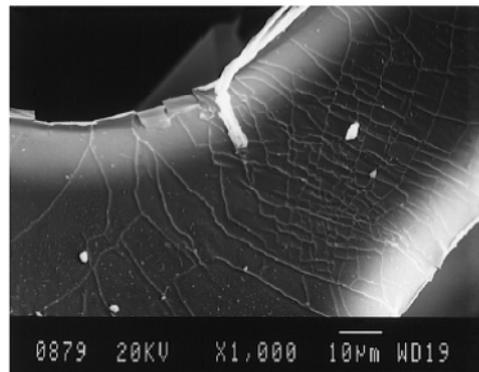


Figura 2.8B : Particolare dell'immagine 2.8A

Struttura cellulare

La struttura cellulare di una schiuma poliuretaniche flessibile può essere studiata utilizzando il SEM (Scanning Electron Microscope)³⁰. Una tipica cellulazione è mostrata in Figura 2.9.

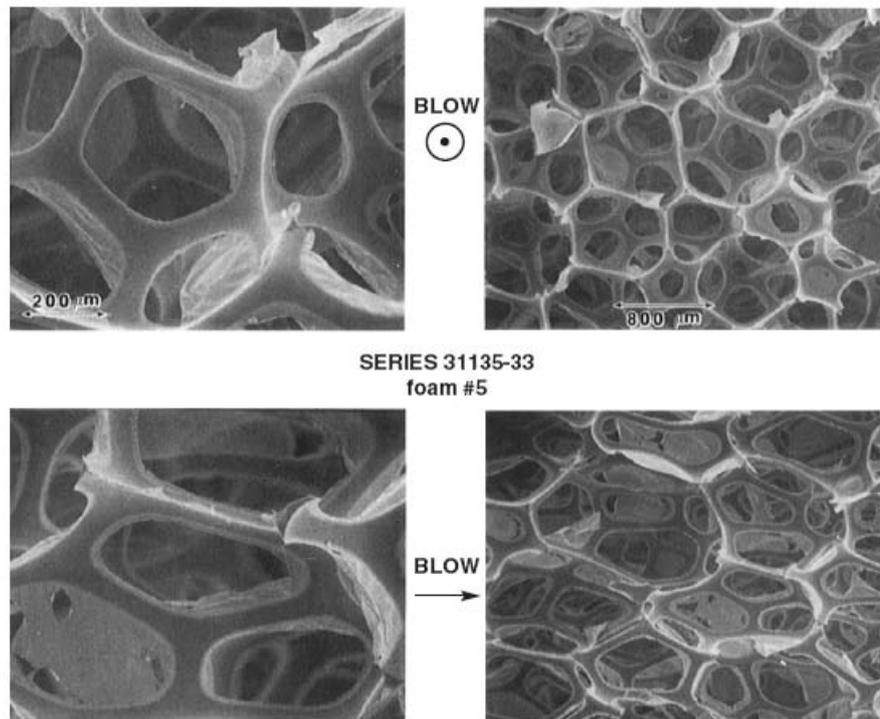


Figura 2.9 : cellulazione di una schiuma dipendente dalla direzione di crescita del materiale

Attraverso l'immagine SEM si possono stimare il grado di apertura, l'omogeneità delle celle ed è possibile valutare se il metodo di apertura meccanica delle celle al momento del destampaggio non danneggia la struttura del materiale finale. In Figura 2.9 viene mostrata la cellulazione di una generica schiuma poliuretanicata osservata da due diversi punti di vista: uno, in alto, lungo la direzione di espansione e l'altro, in basso, perpendicolare all'espansione. Questa differenza di anisotropia influenza le proprietà del materiale finale. In Figura 2.10, invece, viene mostrata la struttura danneggiata dovuta alla rottura meccanica delle celle.

Il SEM permette, inoltre di osservare l'eventuale presenza di CPP (copolymer polyol particles, particelle di copolimero poliolo) nei punti di congiunzione delle celle (Figura 2.11).

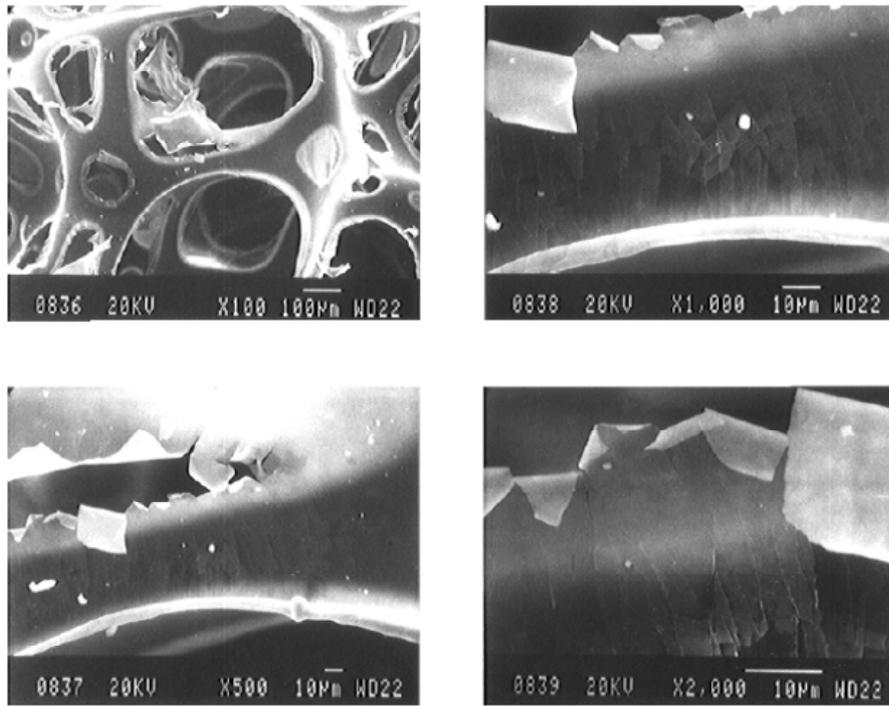


Figura 2.10 : struttura danneggiata delle celle

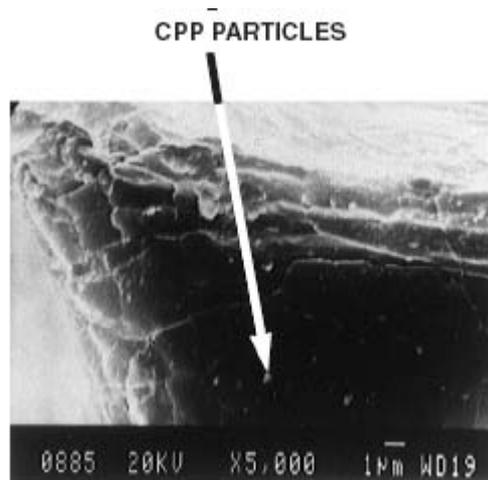


Figura 2.11 : Particolare di CPP in una schiuma PU

2.3 Morfologia

Le proprietà meccaniche finali di una schiuma poliuretanică flessibile dipendono sia dalla geometria macroscopica delle celle sia dalla morfologia del polimero che le costituisce^{31,32}. In Figura 2.12 vengono mostrate le principali reazioni che contribuiscono alla formazione della catena poliuretanică e la separazione, all'interno del polimero, della frazione rigida e della frazione morbida.

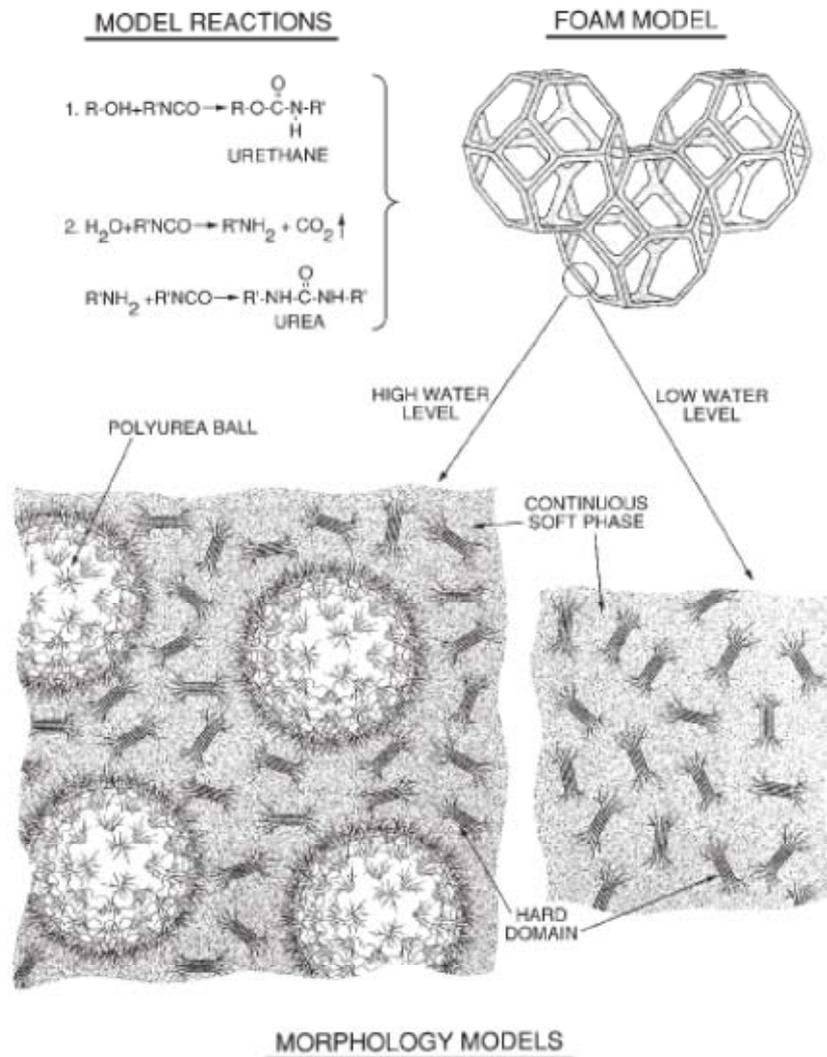


Figura 2.12 : separazione della frazione rigida e della frazione morbida

Studiando la cinetica di queste reazioni è stato osservato che la velocità di reazione fra isocianato e acqua procede decisamente più velocemente della reazione fra isocianato e poliolo: questa differenza nelle cinetiche è permessa anche dall'utilizzo di polioli terminati con gruppi idrossilici secondari meno reattivi rispetto ai primari. Nello stadio

iniziale della polimerizzazione, quindi, si forma poliurea oligomerica che continua a crescere grazie alla simmetria e alla capacità di formare molti legami idrogeno. In presenza di basse quantità di acqua (Figura 2.12 in basso a destra) il peso molecolare delle uree è basso e segregano in piccole frazioni rigide, viceversa, nel caso di alta concentrazione di acqua, il peso molecolare delle uree aumenta e si formano agglomerati di frazioni rigide (polyurea-balls).

La frazione morbida si genera quando avviene la reazione fra poliolo e isocianato e i legami fra questa fase e la frazione rigida poliureica sono di natura uretanica.

In Figura 2.13 sono riportati i maggiori eventi che avvengono durante la formazione di una schiuma poliuretaniche flessibile.

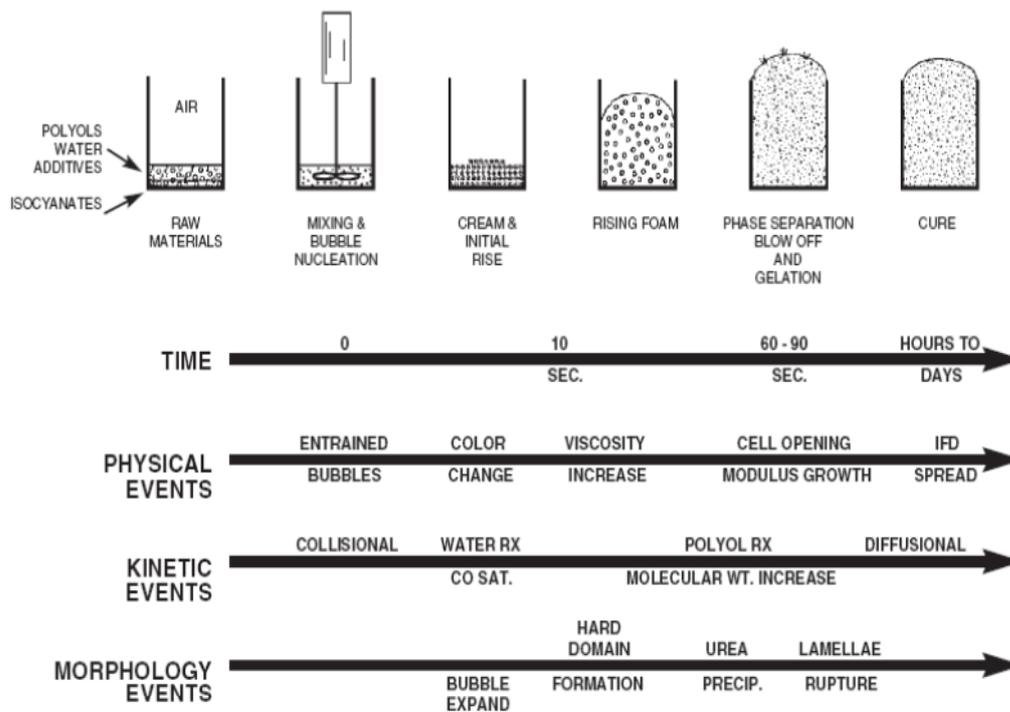


Figura 2.13 : maggiori eventi che avvengono durante la polimerizzazione

2.4 PRDUZIONE DI SCHIUME PU FLESSIBILI

La produzione di schiume PU flessibili può avvenire con miscelazione manuale o a macchina. La produzione di schiume in scala di laboratorio con miscelazione manuale è utile per avere rapidamente una valutazione approssimativa della qualità del materiale finale. Per le procedure di schiumatura manuale si veda la sezione Parte Sperimentale (Pag 105-110).

2.4.1 Produzione di schiume tramite miscelazione a macchina

Attualmente sono disponibili diverse tecnologie per la produzione a macchina delle schiume poliuretatiche. Gli elementi comuni di questi strumenti, alcuni dei quali mostrati in Figura 2.14, sono:

- 1- Testa di miscelazione
- 2- Contenitori del poliolo formulato e dell'isocianato
- 3- Controllo di temperatura dei contenitori
- 4- Pompe di movimentazione dell'isocianato e del poliolo
- 5- Sistema di controllo e di programmazione del rapporto isocianato/poliolo
- 6- Sistema di controllo e programmazione della pressione nella testa di iniezione

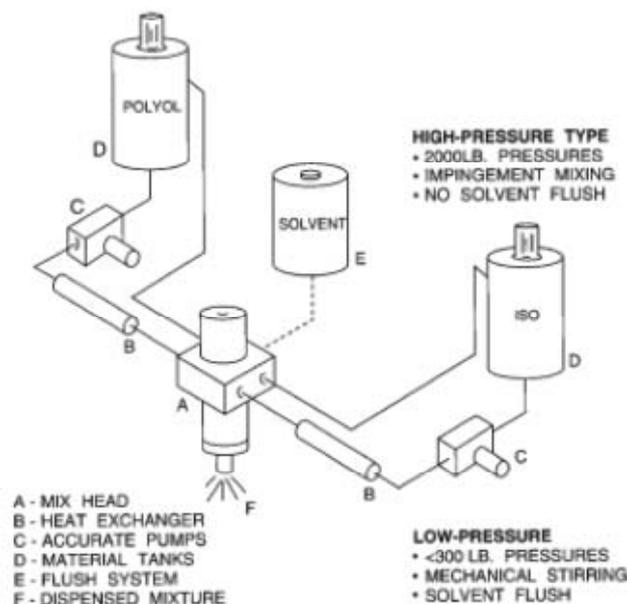


Figura 2.14 : componenti di una testa di miscelazione

La testa della macchina è senza dubbio la parte più importante per la produzione del materiale finale perché da essa dipende una corretta miscelazione.

Queste macchine schiumatrici vengono generalmente suddivise in “alta pressione” (da 1500 a 3000 psig) o “bassa pressione” (minore di 300 psig) dove la regolazione avviene attraverso l’uso di pompe elettriche o idrauliche. A bassa pressione la miscelazione viene effettuata con un miscelatore meccanico; uno degli svantaggi del loro utilizzo risiede nel dover utilizzare un solvente per effettuare il lavaggio ed evitare incrostazioni di poliuretano. Nelle macchine ad alta pressione, invece, la miscelazione avviene per effetto dell’aggiunta dei due componenti ad alta pressione nella testa di miscelazione. Questa tecnologia non necessita di solventi per il lavaggio.

Per valutare la corretta miscelazione viene solitamente utilizzato un test rapido che consiste nel tagliare la schiuma e disperdere una soluzione di acqua ossigenata: il perossido di idrogeno reagirà nell’arco di pochi minuti con l’isocianato colorandosi³³. In alternativa è possibile osservare semplicemente la struttura interna della schiuma: se sono presenti delle striature rigide si tratta di isocianato mentre se nel materiale sono presenti delle fenditure sporche di liquido denso si tratta di poliolo non reagito.

2.4.2 Schiume stampate

Le schiume poliuretatiche prodotte per stampaggio trovano larga applicazione nel comfort, specialmente nel campo delle sedute di ogni tipologia di trasporto, materassi e imballaggi. A seconda dell’applicazione del materiale finale possono essere incorporati alla schiuma inserti di vario tipo, metallici o plastici, che ne aumentano le proprietà fisico-meccaniche. La produzione di queste schiume è considerevolmente più complessa rispetto alla fabbricazione delle lastre utilizzate principalmente come isolanti termo-acustici. Quando si utilizza uno stampo, infatti, entrano in gioco diversi fattori fra cui la reattività della formulazione, il tempo di destampaggio, la temperatura dello stampo e la scelta dell’agente distaccante. Generalmente vengono utilizzati pacchetti catalitici e polioli che rendono la formulazione molto reattiva, in grado di riempire lo stampo omogeneamente e senza difetti.

Attualmente le due principali tecniche di schiumatura in stampo nell’industria del poliuretano sono essenzialmente due: polimerizzazione a caldo (“hot-cure”) e polimerizzazione a freddo (“HR” o cold-cure^{34,35,36}). Nel processo hot-cure lo stampo

viene riscaldato ad alta temperatura (tipicamente 120-130 °C) durante la polimerizzazione e la reattività del sistema è minore rispetto al processo HR dove la temperatura della stampo è inferiore (30-60 °C). Una seconda differenza risiede nella diversa chimica a seconda della tipologia di processo anche se la polimerizzazione a caldo non viene quasi più utilizzata.

Lo stampo, prima dell'operazione di schiumatura, viene generalmente riscaldato e viene applicato su di esso un distaccante, solitamente costituito da cere sintetiche o naturali a base acquosa oppure da paraffine liquide in un solvente volatile.. Se lo stampo non fosse riscaldato il calore derivante dalla reazione di polimerizzazione esotermica verrebbe dissipato creando dei problemi alla maturazione, alle proprietà estetiche e fisico-meccaniche del materiale. Il preriscaldamento dello stampo riduce il tempo di maturazione della schiuma e velocizza l'evaporazione del distaccante che, se applicato in eccesso, peggiora la qualità della pelle. Il distaccante, utilizzato in quantità minime, non deve inquinare la superficie esterna della schiuma e deve permettere la produzione in serie evitando di sporcare lo stampo. Il materiale che costituisce lo stampo è generalmente alluminio oppure per alcune applicazioni si utilizzano resine epossidiche rinforzate. Le dimensioni dello stampo sono calcolate tenendo conto che tipicamente il restringimento del materiale è dell'ordine dell'1-2%.

2.5 ESPANSO FLESSIBILE PER SEDUTE AUTO

Il materiale ottimale per la produzione di sedute sono le schiume poliuretatiche flessibili. Questa scelta è stata effettuata non solo in base all'economicità del processo su larga scala ma anche relativamente alla capacità dei cuscini di assorbire le vibrazioni e all'enorme versatilità che li rende adattabili ad ogni differente standard di comfort. Un esempio di applicazione delle schiume poliuretatiche flessibili nelle sedute automobilistiche è mostrato in Figura 2.15.

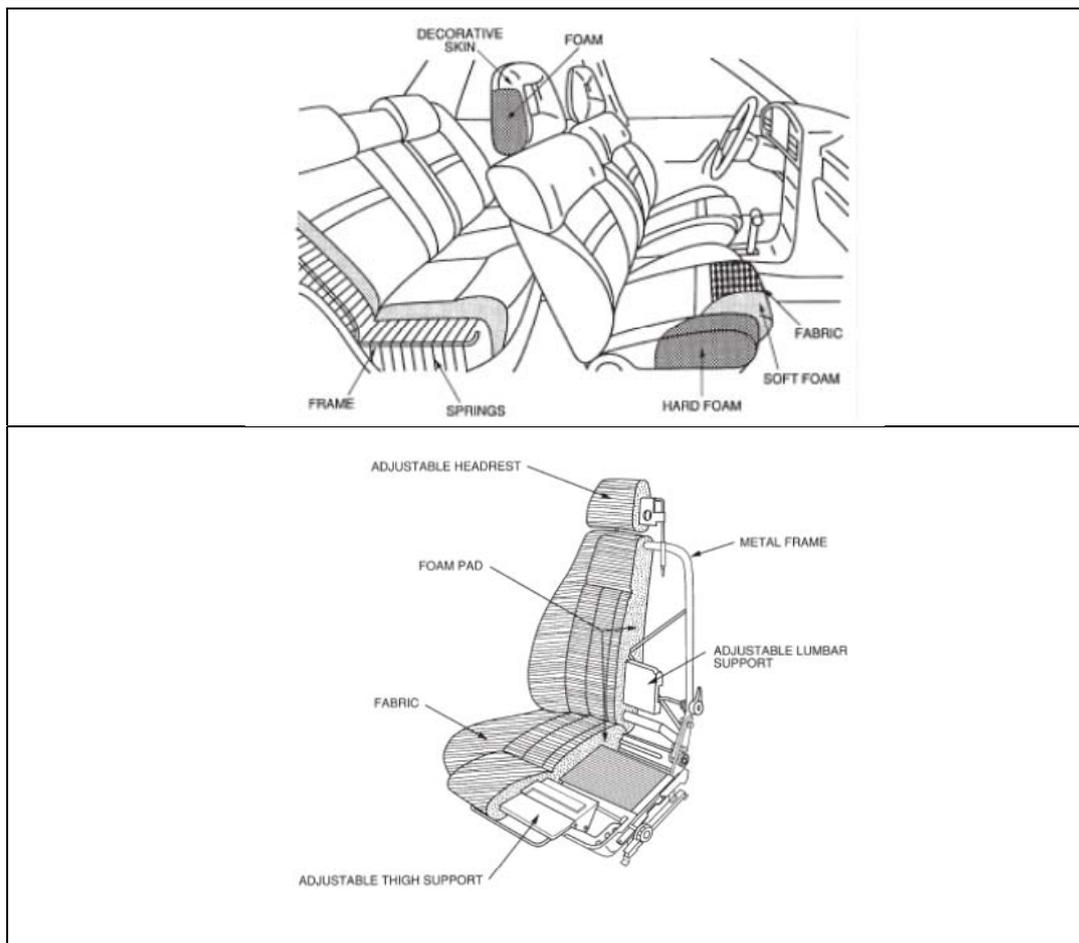


Figura 2.15 : alcune applicazioni di poliuretano per sedili auto

Attualmente la tecnologia maggiormente applicata è HR e la ragione principale risiede nel fatto che c'è un risparmio energetico dovuto al minore riscaldamento da fornire allo stampo. La temperatura ottimale dello stampo per questa applicazione è compresa fra 30 e 60 °C: una temperatura inferiore produce una schiuma soffice e poco matura mentre una temperatura eccessiva tende a sfaldare e a slegare la schiuma con pessime qualità estetiche. Con una temperatura dello stampo corretta, invece, è possibile effettuare il destampaggio dopo 5-10 minuti.

2.5.1 SCHIUME HR

Il termine “HR” è l’abbreviazione di “High Resiliency” e si riferisce a quelle schiume che posseggono un valore di resilienza elevato, ovvero hanno proprietà elastiche. Esistono schiume in grado di avere un valore di resilienza superiore al 70% che vengono chiamate Extra-High-Resiliency (XHR). Oggi questo tipo di materiale è utilizzato per indicare più generalmente le schiume derivanti da tecnologia “cold-cure”. I vantaggi derivanti dall’utilizzo di questi processo sono:

- 1- Valori di durezza superiori rispetto alle schiume polimerizzate a caldo (“hot-cure”, polimerizzazione a caldo)
- 2- Minore quantità di energia necessaria per accelerare la polimerizzazione e sviluppare le proprietà finali

Il poliolo formulato si basa generalmente su un triolo polietere con un peso molecolare compreso fra 4000 e 6000, cappato con ossido di etilene in modo tale da avere una percentuale di ossidrili primari che oscilla dal 65 al 90%. Come mostrato in Figura 2.16, all’aumentare del contenuto di ossidrili primari (più reattivi dei secondari e dei terziari) aumenta la viscosità rispetto al tempo di polimerizzazione: questo è un indice del grado di avanzamento della reazione con l’isocianato e una conferma della diversa reattività degli ossidrili del poliolo formulato.

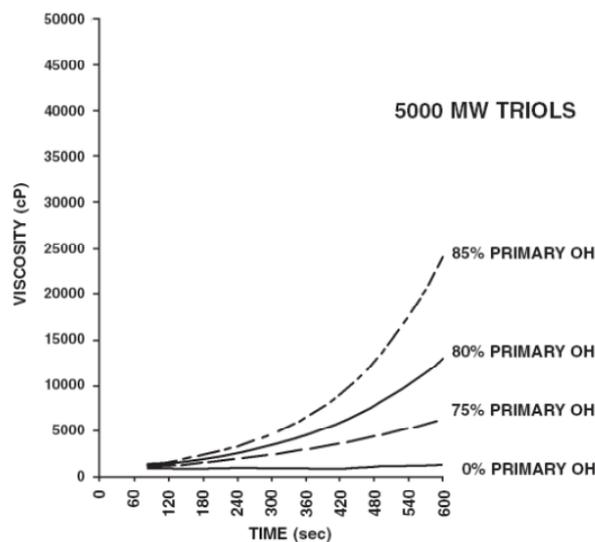


Figura 2.16 : diagramma viscosità/tempo di polioli a varie % di ossidrili primari

Con un poliolo più reattivo il tempo di gelo si riduce e quindi occorre limitare la quantità di catalizzatore da gelo nella formulazione; conseguentemente è anche necessario l'utilizzo di una maggiore quantità di catalizzatore che acceleri la reazione di espansione. L'effetto finale sulle schiume ad alta resilienza è la presenza di una elevata popolazione di celle intatte (chiuse) dovuta alla velocità di polimerizzazione maggiore rispetto alla velocità di espansione. Per questo motivo, al momento del destampaggio occorre rompere (aprire) meccanicamente le celle per evitare il restringimento (shrinking).

La quasi totalità dei formulati poliolicci per schiume poliuretatiche ad alta resilienza utilizza siliconi poco reattivi per stabilizzare e regolare la cellulazione del materiale finale.

2.5.2 SCHIUME HR-MDI

La scelta dell'isocianato impiegato nella produzione di schiume HR è essenzialmente basata su TDI o MDI. L'utilizzo dell'MDI porta ad alcuni vantaggi fra cui^{37,38}:

- 1- Tempi di maturazione della schiuma inferiori
- 2- Minori temperature dello stampo
- 3- Maggiore velocità di polimerizzazione

L'MDI è composto da una parte monomerica (MMDI) e da una frazione oligomerica o prepolimerica (PMDI). Le variabili più importanti relativamente all'isocianato, comunque, rimangono sempre il numero di NCO liberi, la quantità e il rapporto fra gli isomeri 2-4' e 4-4'.

Generalmente con l'MDI si utilizzano dioli e trioli cappati con ossido di etilene: i trioli con peso molecolare compreso fra 4000 e 7000 e i dioli, invece, con peso molecolare compreso fra 2000 e 4000.

2.5.1.1 SCHIUME A DOPPIA DUREZZA

Le schiume a doppia o multipla durezza sono particolari schiume HR utilizzate essenzialmente nella produzione di sedili delle automobili per aumentare il comfort, statico e dinamico, del passeggero durante il viaggio limitandone lo stress e supportandolo in modo ottimale. La progettazione di queste sedute viene effettuata individuando diverse zone a differente grado di durezza. In Figura 2.17 vengono mostrate alcune tipologie di schiume a doppia durezza^{39,40}. Questa tecnologia è stata introdotta per sostituire i tradizionali sedili rinforzati più complessi e più costosi in fase di produzione (Figura 2.18).

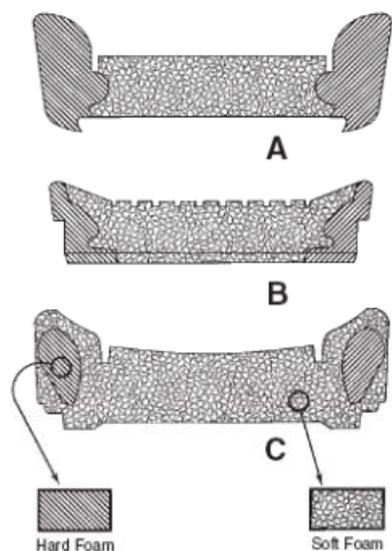


Figura 2.17 : alcune tipologie di schiume a doppia durezza

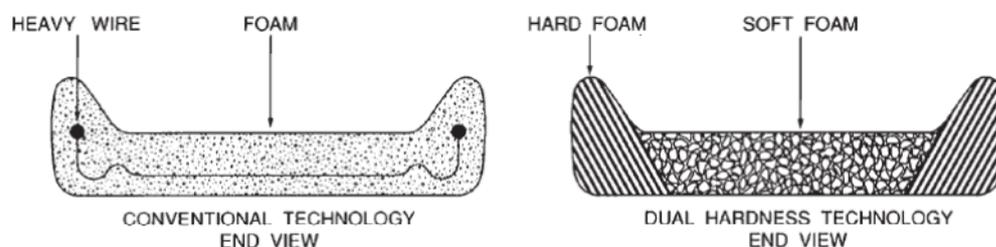


Figura 2.18 : sedile rinforzato e sedile a durezza variabile

Generalmente per ottimizzare il comfort si pone la parte più morbida centralmente circondata dalla parte più rigida ma esistono molte varianti dipendenti dal concetto di comfort (Figura 2.19).

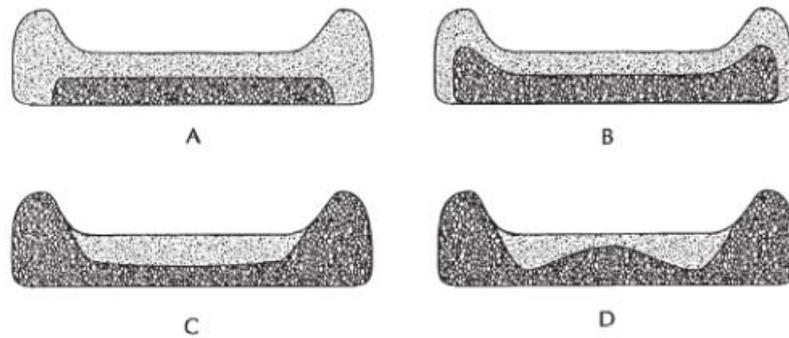


Figura 2.19 : differenti divisioni di durezza della schiuma

In queste applicazioni la frazione dura e soffice sono introdotte contemporaneamente nello stampo in modo tale che la parte soft si leghi alla parte superficiale della zona a durezza più elevata.

2.6. CARATTERIZZAZIONE DELLE SCHIUME

Una volta ottenuta la schiuma, prima di effettuare la caratterizzazione, occorre attendere almeno 72 ore di maturazione e conservare i campioni ad umidità e temperatura controllata ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50\% \pm 5\%$ di umidità relativa) per almeno 12 ore. Le principali proprietà monitorate su una schiuma poliuretanicamente flessibile applicabile al comfort seating sono: densità, indentazione e compressione (CLD), deformazione residua dopo compressione prolungata (compression set), tensile strength, tear strength, hysteresis loss. Compressione e isteresi possono essere ripetuti a seguito di un invecchiamento ad umido.

In Figura 2.20 viene raffigurata una delle strumentazioni impiegata per il testing (INSTRON modello 5566)



Figura 2.20 : INSTRON modello 5566

2.6.1 DENSITÀ (m/V)

Un campione rappresentativo della schiuma viene pesato e diviso per il proprio volume. Questa proprietà è indice dei costi della schiuma: più la schiuma ha densità elevata più i costi saranno alti a causa delle maggiori quantità di materie prime utilizzate. Per questo motivo uno degli obiettivi della produzione di schiume flessibili è lavorare a bassa densità.

2.6.2. INDENTAZIONE, COMPRESSIONE (CLD) E ISTERESI (HYSTERESIS LOSS)

L'indentazione e la compressione (CLD, Compression Load Deflection) sono due misurazioni della durezza della schiuma che avvengono con modalità e strumentazioni simili. Nel caso dell'indentazione si misura la forza richiesta per comprimere il campione con un piatto circolare con un carico prestabilito e costante (Figura 2.21) per pochi minuti. Il piatto è di dimensioni inferiori rispetto al campione e questa misura viene effettuata solitamente sul pezzo finale. Generalmente il carico applicato è tale da causare la compressione della schiuma del 25%, 40% o 65% del volume iniziale. Quando la schiuma viene scaricata viene misurata la forza che il materiale rilascia mentre torna alla posizione iniziale. Questi due valori di forza differiscono e il divario che c'è fra essi viene chiamato "hysteresis loss" o isteresi (Figura 2.22) ovvero la misura della forza

assorbita dal materiale quando è soggetto ad una deformazione (in questo caso una compressione). Schiume con alta isteresi sono poco resilienti e ritornano alla loro forma iniziale molto lentamente. Un'applicazione di queste schiume sono i cuscini “memory foam” mentre l'alta resilienza, e bassa isteresi, vengono richieste nella produzione, ad esempio, di sedili auto.

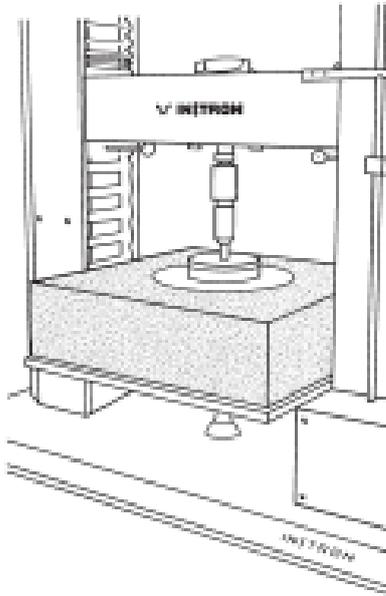


Figura 2.21 : misura di indentazione

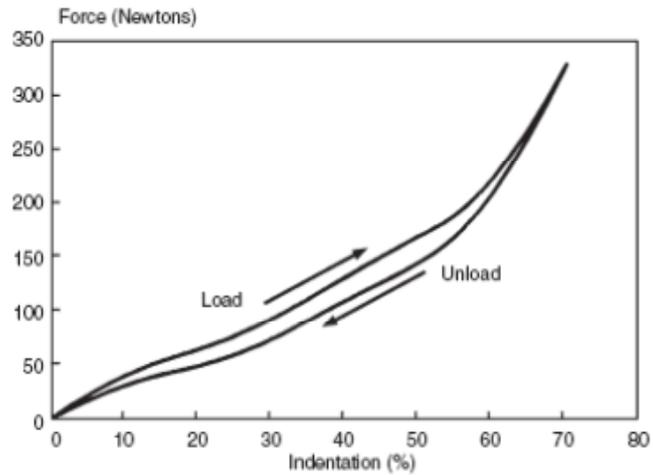


Figura 2.22 : grafico dell'isteresi (forza Vs indentazione)

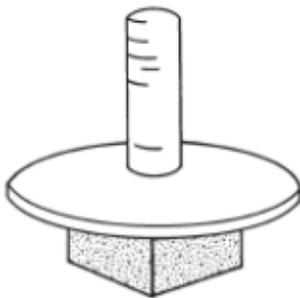


Figura 2.23 : prova di compressione sul provino

Nella compressione (CLD), invece, il provino ha dimensioni pari a 50x50x20 mm e anch'esso viene compresso da un piatto (Figura 2.23) di dimensioni superiori al campione. Anche in questo caso è possibile applicare differenti carichi di peso e misurare l'isteresi della schiuma.

2.6.3. DEFORMAZIONE RESIDUA DOPO COMPRESSIONE PROLUNGATA (COMPRESSION SET)

Nel compression set tre campioni di schiuma vengono compressi tra due piatti al 50%, 75% e 90% dello spessore iniziale (Figura 2.24) e la misura di compressione può variare a seconda del metodo utilizzato. Successivamente i campioni compressi vengono scaldati a 70°C per 22 ore, una volta tolti dalle piastre di compressione vengono lasciati raffreddare per 30 minuti e viene ripetuta la misurazione di spessore. Il risultato finale per le schiume flessibili viene fornito nel modo seguente (Equazione 2.4):

Equazione 2.4 : calcolo della deformazione residua dopo compressione prolungata

$$Cd = (to - tf) / (to - ts) \times 100$$

Dove:

Cd = compression set del carico iniziale

to = spessore del campione originale non compresso

ts = spessore della spacer bar

tf = spessore del campione sottoposto al riscaldamento

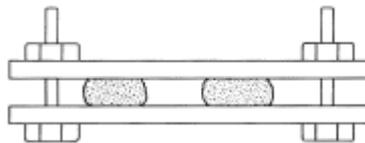


Figura 2.24 : principio su cui si basa l'analisi di compression set

Il valore di compression set è dipendente dallo spessore del campione ma anche dall'orientazione delle celle: se la misurazione viene effettuata parallelamente alla direzione di espansione si ottiene un valore minore. I risultati sono profondamente influenzati anche dalla durezza e conseguentemente dalla formulazione.

2.6.4. RESISTENZA A TRAZIONE (TENSILE STRENGTH)

La misura della tensile strength effettuata su schiume poliuretaniche flessibili utilizza le classiche strumentazioni di una tradizionale prova di trazione. Questo test rappresenta il più importante test convenzionale e fornisce una grandezza utilizzata in fase di progettazione, nella valutazione dell'applicabilità di processi tecnologici di materiali e in campo di indagine di carattere scientifico o di failure analysis. Al provino ad "osso di cane" (Figura 2.25) viene applicato un carico monoassiale crescente e i risultati vengono diagrammati in un grafico carico/allungamento. Vengono misurati diversi parametri fra cui l'allungamento a rottura e il carico massimo (misurato in kilopascal). La geometria del provino dipende dal materiale da testare, il processo tecnologico con cui è stato prodotto il materiale e la tipologia di componente da cui il provino è stato ricavato.

L'area sottesa dalla curva carico/deformazione rappresenta l'energia assorbita dal provino prima della rottura ed è indice della tenacità del materiale. Un provino con un basso valore di allungamento è fragile.



Figura 2.25 : esempio di provino di trazione

Nelle schiume flessibili poliuretaniche uno dei dati più importanti sicuramente è il carico a rottura. L'irreversibilità dell'allungamento in questi tipi di materiali è dovuta alla rottura delle celle e allo scorrimento delle catene macromolecolari. Il risultato di questa analisi dipende dalla velocità del test, dalla forza applicata e dall'omogeneità del campione.

2.6.5. LACERAZIONE (TEAR STRENGTH)

In questo test i provini rettangolari presentano un taglio a metà del lato corto fino al centro e le “linguette” vengono tirate in direzione opposta (Figura 2.26). Anche in questo caso il risultato dell’analisi dipende dalla velocità del test, dalla forza applicata e dall’omogeneità del campione. Non sempre nelle schiume poliuretaniche flessibili esiste una correlazione fra i valori di tear e di tensile strength.

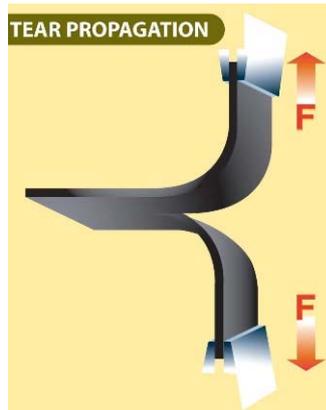


Figura 2.26 : principio su cui si basa l'analisi di lacerazione

2.6.6 MISURA DI RESILIENZA (BALL REBOUND)

Questo test, molto semplice, è utile per determinare la resilienza del materiale. L’analisi consiste nel far cadere una biglia di acciaio su un campione rappresentativo della schiuma. La misura dell’altezza del rimbalzo si può effettuare visivamente utilizzando una scala graduata oppure, in modo più preciso ed accurato, con un sistema elettronico che rileva il tempo che intercorre fra il primo ed il secondo rimbalzo. In Figura 2.27 viene raffigurata la strumentazione.

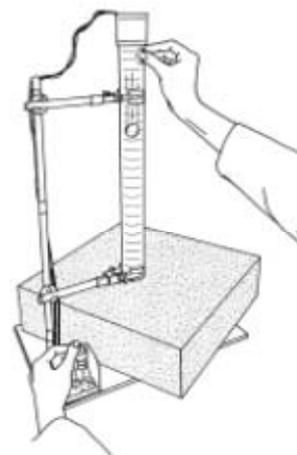


Figura 2.27 : rappresentazione dell'analisi di ball rebound

2.6.7 INVECCHIAMENTO AD UMIDO (HUMID AGING)

Le prove di invecchiamento accelerato vengono effettuate per simulare in tempi ristretti la degradazione provocata dall'effetto combinato di calore e umidità cui il materiale può essere esposto durante la sua vita d'uso. Questi test, nel caso dei sedili per auto, sono variabili a seconda della casa costruttrice del veicolo e le prove fisico-meccaniche vengono eseguite nuovamente a seguito dell'invecchiamento. In Figura 2.28 vengono riportate le tipiche temperature medie a cui è sottoposto un interno auto durante i periodi più caldi dell'anno.

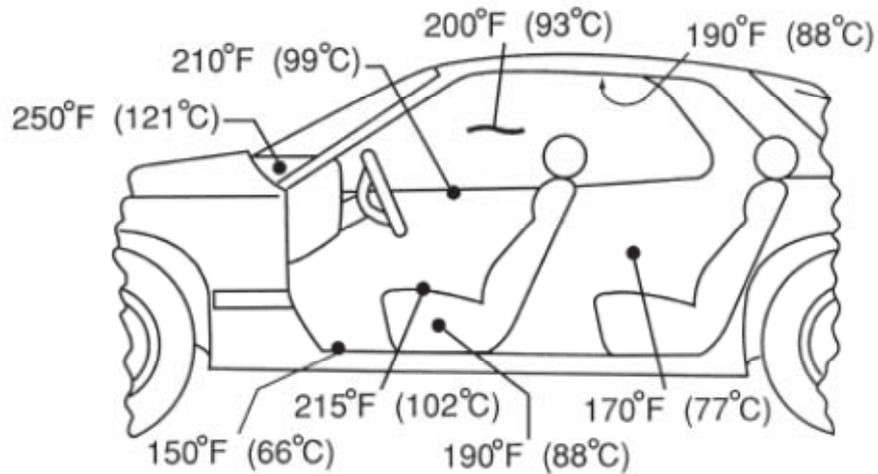


Figura 2.28 : diverse temperature registrate in auto nel periodo estivo

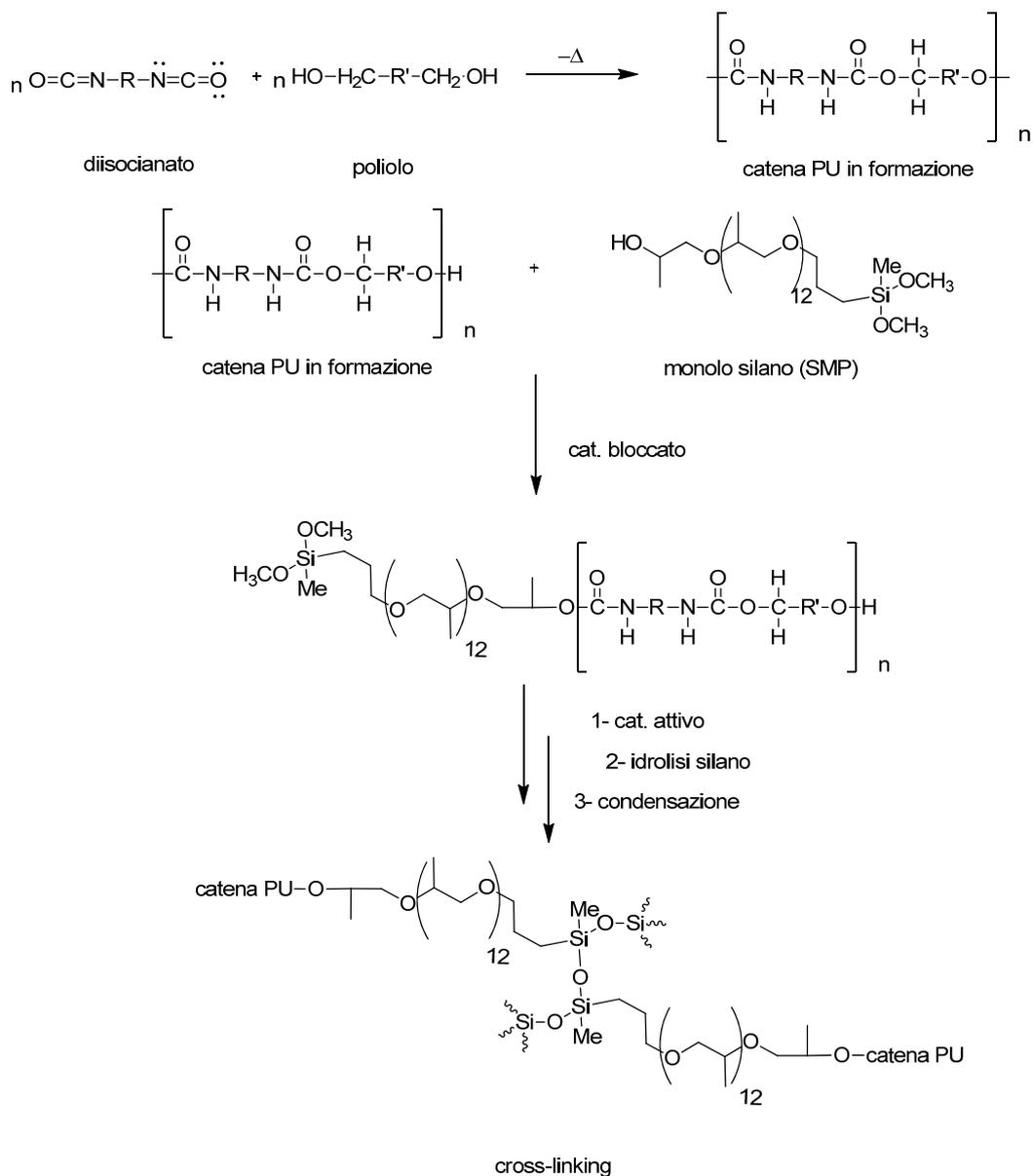
CAPITOLO 3

SCOPO

La produzione di sedili auto rappresenta una delle principali applicazioni delle schiume poliuretatiche flessibili a bassa densità. La forte necessità di riduzione del peso totale del veicolo si traduce in una richiesta di significative riduzioni di densità dei materiali utilizzati per l'interno vettura. Tale riduzione deve tuttavia essere associata a migliorate proprietà, nel senso del mantenimento delle performance nel tempo, della sicurezza e del comfort. Ricerche di mercato hanno evidenziato la necessità di sviluppare schiume poliuretatiche con elevate performance in termini di comfort, associate a significative riduzioni di densità e significative riduzioni di spessori applicati, nell'ottica di produrre sedili sempre più sottili consentendo la massima flessibilità di design dell'interno veicolo.

Scopo del presente progetto è lo sviluppo di una nuova chimica associata a quella del poliuretano che permetta di ottenere un elevato comfort. Il corpo umano è maggiormente sensibile a vibrazioni con frequenza tra i 4 e gli 8 Hz⁴¹. È stato dimostrato che in questo intervallo di frequenze le vibrazioni trasmesse sono correlate con l'isteresi del materiale stesso⁴². Solitamente basse isteresi sono associate a bassa trasmissività delle vibrazioni⁴³. I produttori di auto hanno quindi cominciato a valutare il comfort di un sedile in termini di isteresi del materiale stesso. Nel caso specifico è considerato un sedile confortevole se possiede una isteresi inferiore al 18%. Le performance in termini di comfort devono essere associate anche ad una bassa emissione di composti organici volatili, con particolare attenzione ad ammine e aldeidi, ad un 15% di riduzione di densità (l'obiettivo è raggiungere una densità di 60 g/L a fronte di una densità attuale del segmento che si colloca nel range 75-80 g/L), con proprietà fisico meccaniche e resistenza all'invecchiamento in grado di soddisfare i capitolati delle case automobilistiche (Tabella 3.1). Negli ultimi anni la produzione di SMPs (silane-modified polymers) ha ricoperto un ruolo fondamentale nel mercato dei sigillanti e degli adesivi. L'idea di utilizzare in questa famiglia di silani nella produzione di schiume poliuretatiche flessibilirisiede nel fatto che, esattamente come in sigillanti e adesivi, ci possa essere una

reazione successiva a quella di formazione del PU che possa dare ulteriore reticolazione della frazione morbida. Per studiare quest'ultima applicazione abbiamo introdotto nel poliolo formulato un monolo silano (SMP) in grado di fungere da crosslinker fra le catene in presenza di un catalizzatore acido/ammina. Lo Schema 3.1 riporta la reazione reticolazione fra due catene di poliuretano contenenti un silano. La presenza dell'ammina rende l'ambiente complessivamente basico disattivando e salificando l'acido che deve divenire attivo nell'ultima fase della polimerizzazione a più alta temperatura. L'azione ritardata e termo-attivata dell'acido, infatti, catalizza la reazione di post-curing del silano così da influenzare le proprietà fisico-meccaniche finali del materiale. Questo sistema catalitico bloccato, ad azione ritardata, deve essere quindi costituito da un sale dissociabile ad alta temperatura. È fondamentale che in fase di stoccaggio del formulato l'acido sia salificato (o comunque disattivato) in modo che la reazione di idrolisi e condensazione avvenga solo in fase di polimerizzazione. In questo modo si dovrebbe ottenere il cross-linking aggiuntivo che consente di aumentare la resistenza a lacerazione, senza compromettere l'isteresi.



R= gruppo aromatico
R'= catena polieterea

Schema 3.1 : reazione di formazione del reticolante

Inizialmente si è studiata la reattività dell'SMP sia singolarmente che nel poliolo formulato. Successivamente si è passati ad uno studio di reattività e ad una attività di stampaggio a banco attraverso prove di miscelazione manuale a seguito della variazione della miscela acido/ammina del pacchetto catalitico di partenza. Il materiale finale è stato poi caratterizzato tramite prove fisico-meccaniche (lacerazione, isteresi, durezza, e

perdita di durezza dopo invecchiamento ad umido) secondo le normative richieste dalle principali case automobilistiche. Nell'ultima fase le formulazioni che hanno dato i risultati migliori sono state testate con macchina schiumatrice ad alta pressione e caratterizzate con tutte le analisi fisico-meccaniche (lacerazione, perdita di isteresi, durezza prima e dopo invecchiamento ad umido, compression set e trazione).

A causa dei tempi di produzione e analisi, questi ultimi risultati non verranno inclusi in questo elaborato.

In Tabella 3.1 vengono riportati i test principali con i relativi obiettivi e le normative di riferimento.

Tabella 3.1 : parametri, test, normative e obiettivi da raggiungere

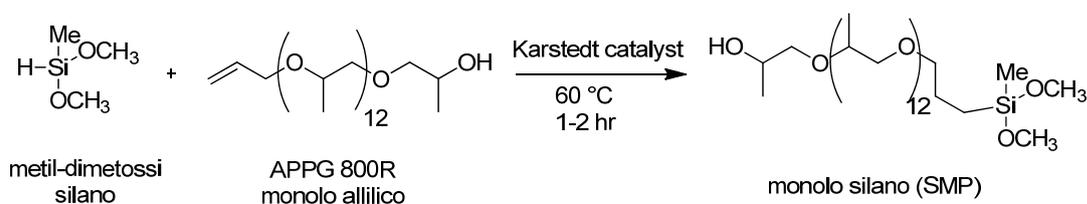
PARAMETRO	TEST	NORMATIVA	OBIETTIVO
Comfort	isteresi	ISO 3386-1	< 18%
Durezza	CLD (Compression Load Deflection) 40%	ISO 3386-1	6,5 ± 0,5% KPa
Proprietà a seguito di invecchiamento ad umido (DIN EN ISO 2440)	Variazione di CLD (Compression Load Deflection) 40%	ISO 3386-1	< 50% (Variazione di CLD)
Lacerazione	Tear strength	DIN 53 356	≥ 0,2N/mm
Densità			60 g/l

CAPITOLO 4

SILANE MODIFIED POLYMER (SMP)

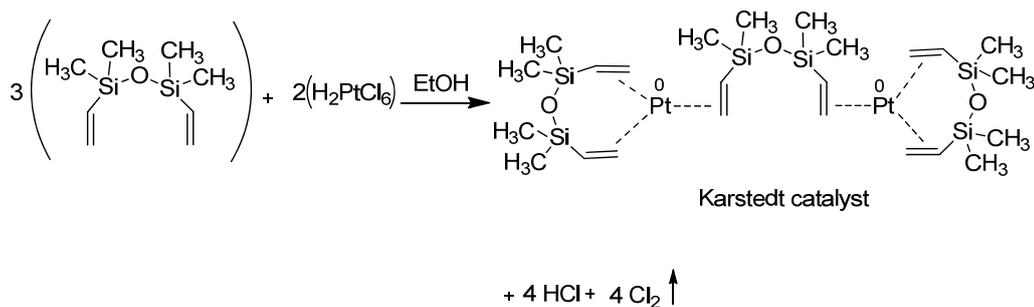
4.1 SINTESI DEL MONOLO SILANO (SMP)

La sintesi dell'SMP avviene tramite idrosililazione (Schema 4.1), cioè l'aggiunta del monolo allilico all'idruro di silicio in presenza di un catalizzatore di platino (catalizzatore di Karstedt)⁴⁴.

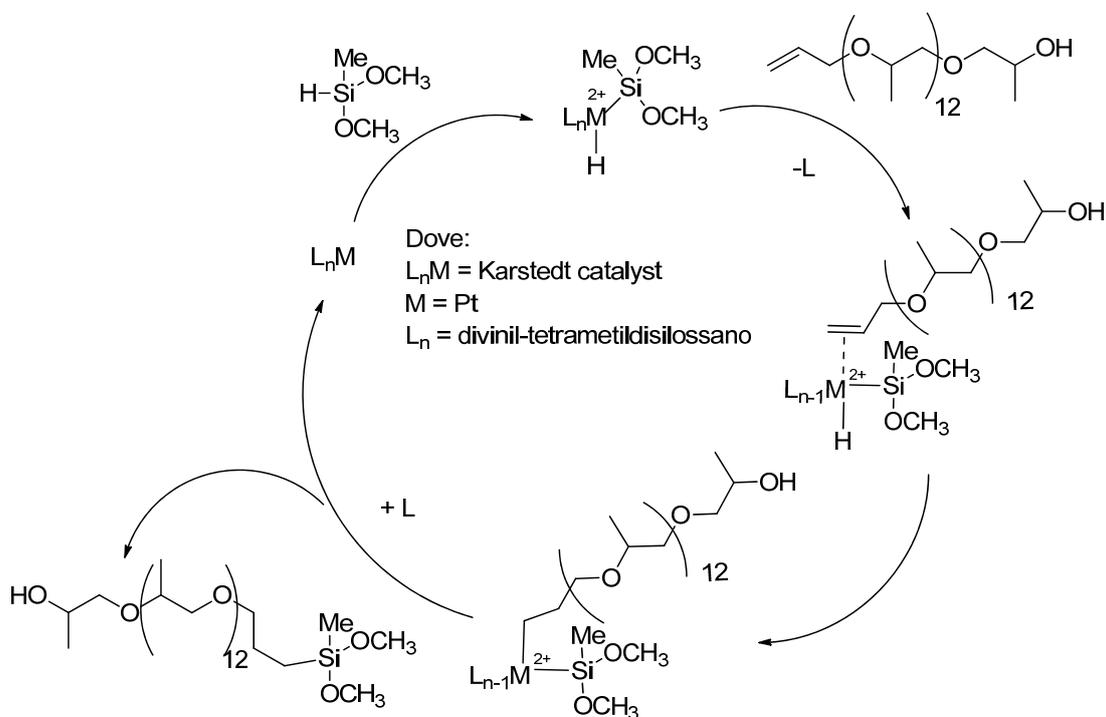


Schema 4.1 : sintesi del SMP

Il catalizzatore di Karstedt è un complesso di platino metallico contenente leganti vinilsilossanici ed è ottenuto tramite reazione fra l'acido cloroplatinico e il divinil-tetrametildisilossano. Questo complesso contiene due tipologie di leganti: due chelanti e uno a ponte fra i due atomi di platino. La sintesi di questo catalizzatore, mostrata nello Schema 4.2, viene condotta in presenza di etanolo e bicarbonato. L'etanolo favorisce la dissoluzione dell'acido cloroplatinico mentre il bicarbonato, reagendo con l'acido cloridrico, sposta ulteriormente l'equilibrio verso la formazione del prodotto facilitando la riduzione del platino. Il meccanismo di azione del catalizzatore di Karstedt, invece, viene riportato nello Schema 4.3.



Schema 4.2 : sintesi del catalizzatore di Karstedt



Schema 4.3 : sintesi del SMP

Nella sintesi del silano, oltre al prodotto desiderato, troviamo un numero elevato di sottoprodotti generati dal catalizzatore fra cui l'isomero propenilico (Figura 4.1-a) e il derivato saturo (Figura 4.1-b) dell'APPG 800R, il monolo silano ottenuto dalla reazione con il gruppo propenilico (Figura 4.1-c) e il vinilsilano (Figura 4.1-d).

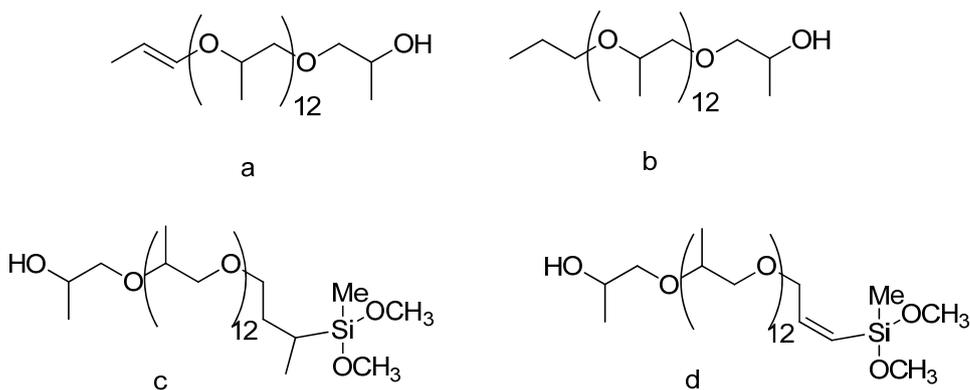
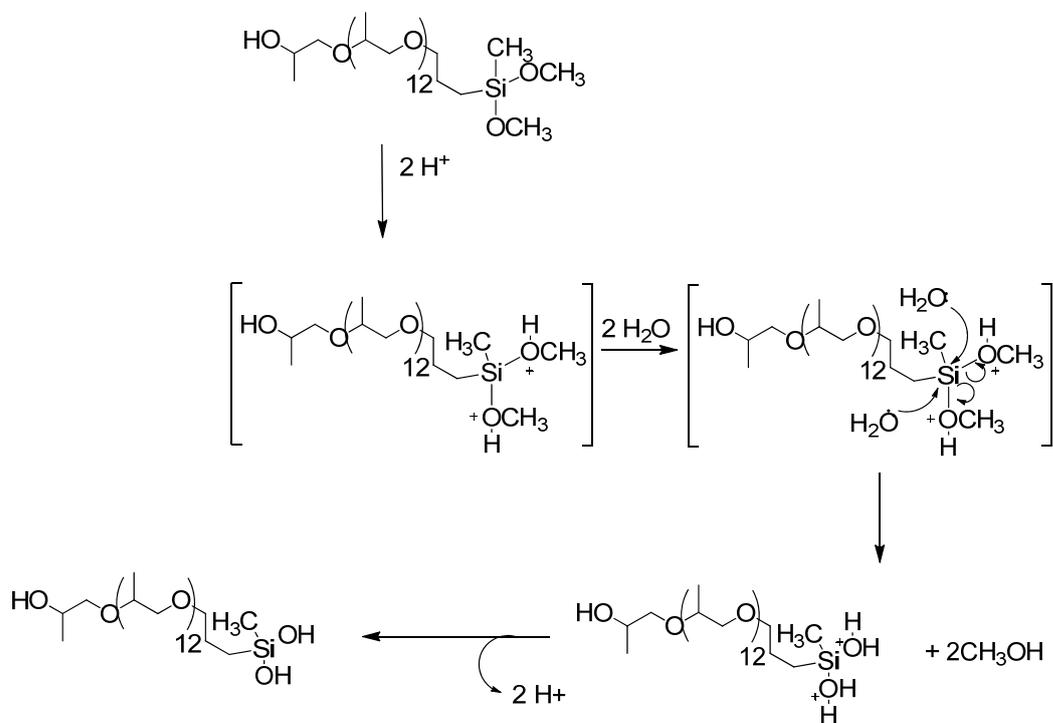


Figura 3.1 : sottoprodotti della reazione di sintesi dell'SMP

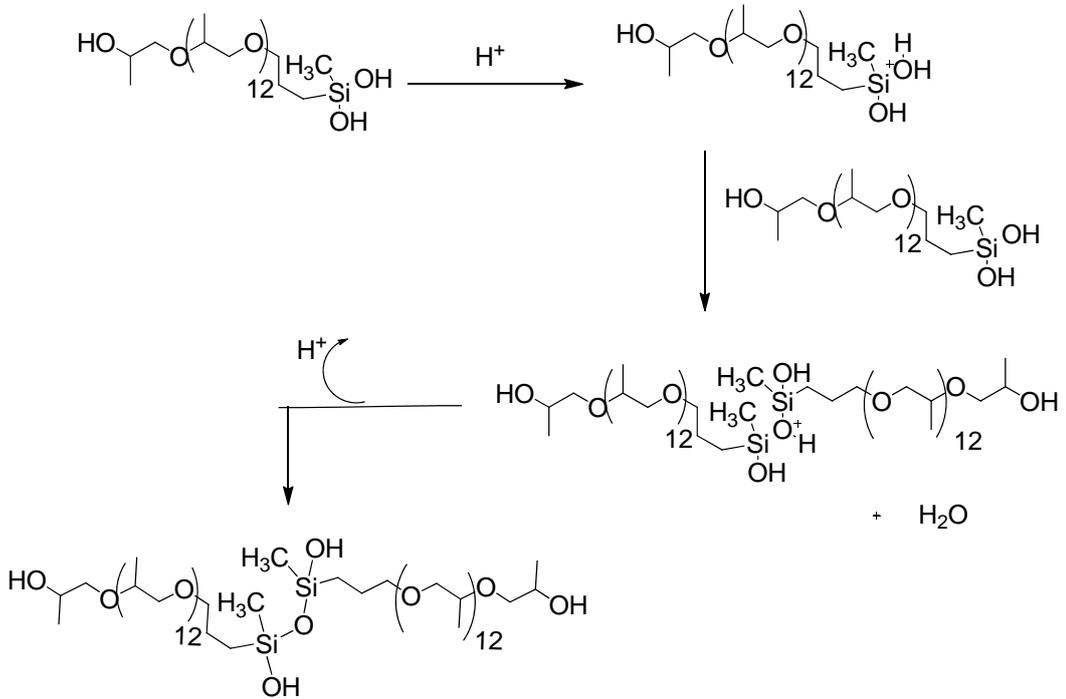
4.2 REATTIVITÀ DEL MONOLO SILANO (SMP)

In presenza di un catalizzatore acido e acqua avviene la reazione di idrolisi (Schema 4.3) a formare l'idrossisilano, e successivamente la condensazione (Schema 4.4) dell'idrossisilano a formare un oligomero ramificato a più alto peso molecolare. I siti reattivi del silano sono i due gruppi metossi legati al silicio e quindi, inizialmente, l'acido protona questo ossigeno. Successivamente l'ingresso dell'acqua espelle metanolo, un buon gruppo uscente, e viene ripristinato il catalizzatore.



Schema 4.3 : idrolisi del SMP

A questo punto, i siti attivi della molecola idrolizzata sono i due gruppi ossidrilici e quindi l'acido reagisce nuovamente con uno di questi per dare condensazione e la formazione di un legame silossanico.



Schema 4.4 : condensazione dell'SMP

CAPITOLO 5

RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 Caratterizzazione SMP

La reazione di oligomerizzazione di SMP è stata inizialmente monitorata tramite ^1H -NMR partendo dal reagente iniziale, a temperatura ambiente, in presenza di acido dodecilbenzen solfonico (DBSA). Di seguito viene riportato lo spettro del silano (Figura 5.1) e dell'oligomero (Figura 5.2). Per la caratterizzazione del monolo di partenza si veda la Parte Sperimentale (pag 99-100).

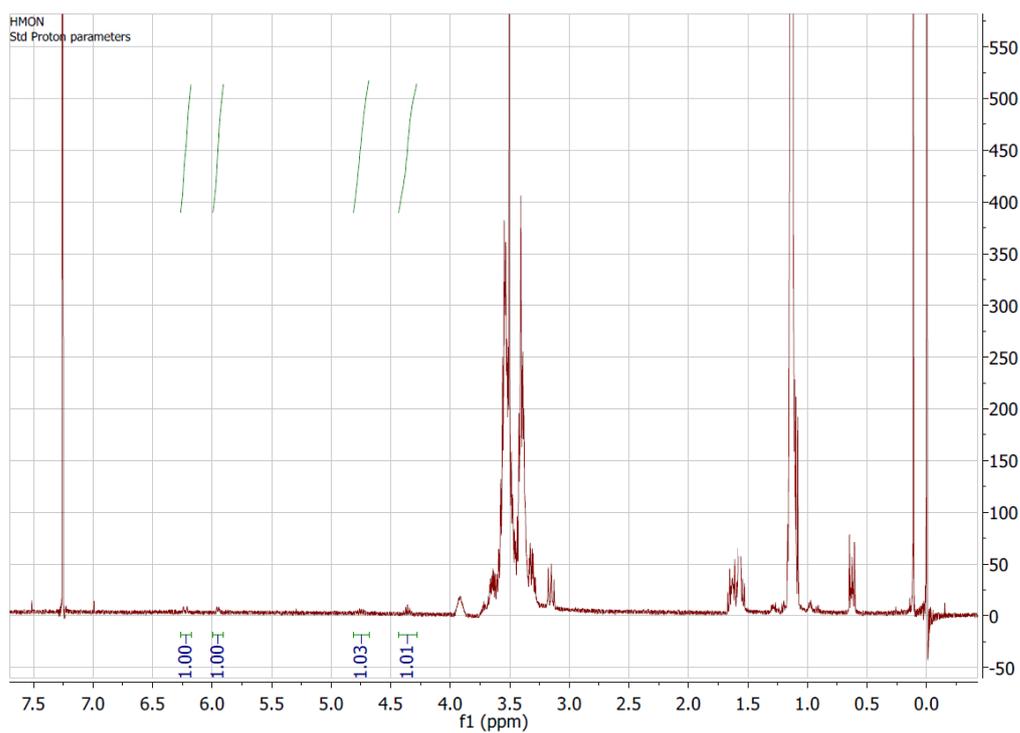


Figura 5.1 : spettro ^1H -NMR del SMP

Si possono facilmente assegnare tutti i segnali, ed è anche possibile identificare uno dei sottoprodotti (“a” in Figura 4.1) e quantificarne la presenza in circa il 20% (per le attribuzioni delle risonanze v. Parte sperimentale pag 100).

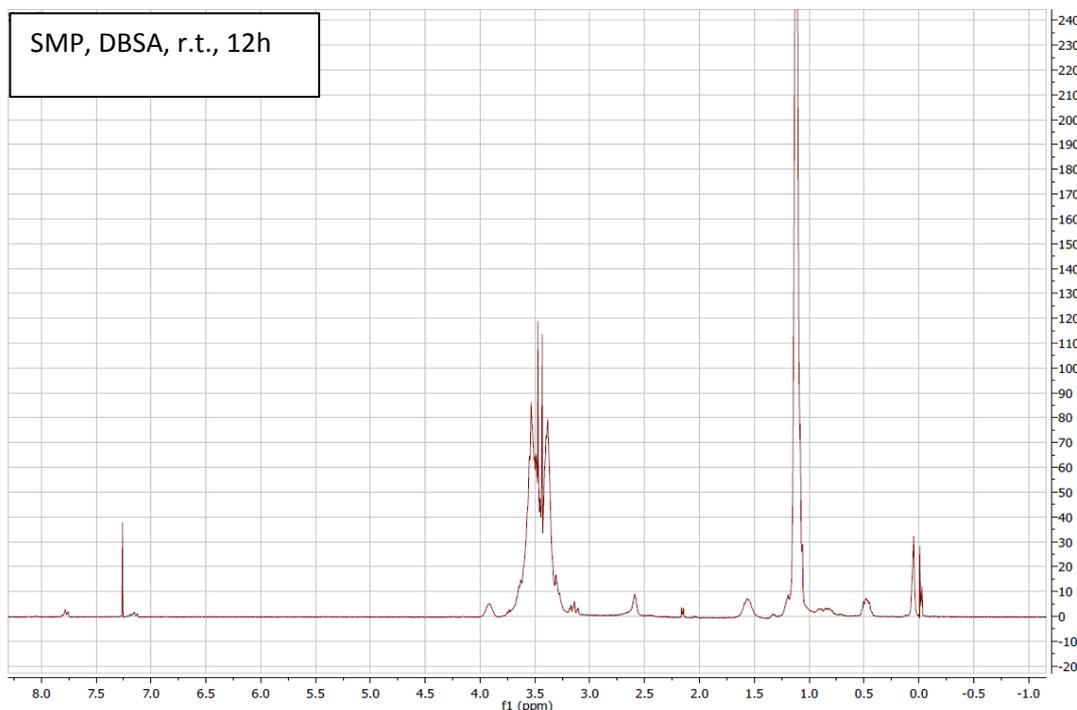


Figura 5.2 : spettro $^1\text{H-NMR}$ del SMP oligomero

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'oligomero (Figura 5.2) il chemical shift dei protoni è sostanzialmente identico al silano di partenza ad eccezione del segnale di singoletto relativo ai gruppi metossi che scompare in seguito alla reazione di idrolisi. Anche i segnali vicini a 6 ppm attribuiti al doppio legame del monolo allilico sono assenti: questo potrebbe significare che il DBSA catalizza anche la reazione di oligomerizzazione sul doppio legame.

5.2 SMP nella schiuma

L'aumento della quantità di acqua presente nel poliolo formulato utilizzato per la produzione di una schiuma flessibile comporta un aumento di espansione, per effetto della maggiore quantità di CO_2 , unito ad un aumento di durezza per effetto della più elevata concentrazione di uree, con il relativo peggioramento delle proprietà fisiche del polimero. Data l'elevata esotermicità della reazione isocianato/ H_2O , l'aumento del contenuto di quest'ultima comporta anche un aumento della temperatura interna al sistema in fase di reazione. Per studiare l'oligomerizzazione di SMP in condizioni di

schiumatura occorre conoscere quale è la temperatura all'interno della schiuma e se ci sono variazioni al variare della quantità di acqua. I grafici seguenti mostrano l'andamento della temperatura rispetto al tempo durante la reazione polimerizzazione in un formulato standard (senza SMP) e al variare della quantità di acqua (Formulati 1 e 2 in Tabella 5.1, pag 74).

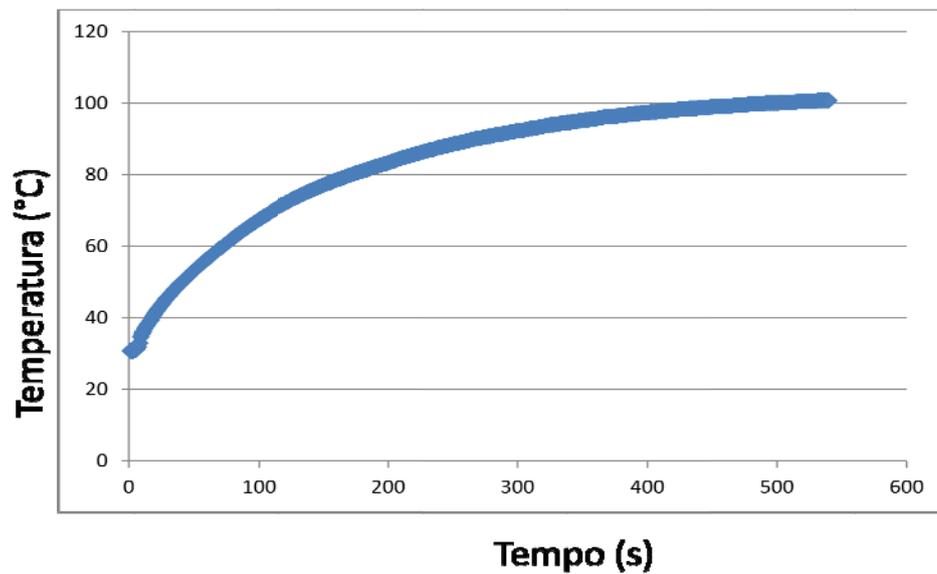


Figura 5.3: grafico della temperatura (asse y) in funzione del tempo (asse x) con un contenuto di acqua nel formulato pari al 2,8% (T massima = 100°C)

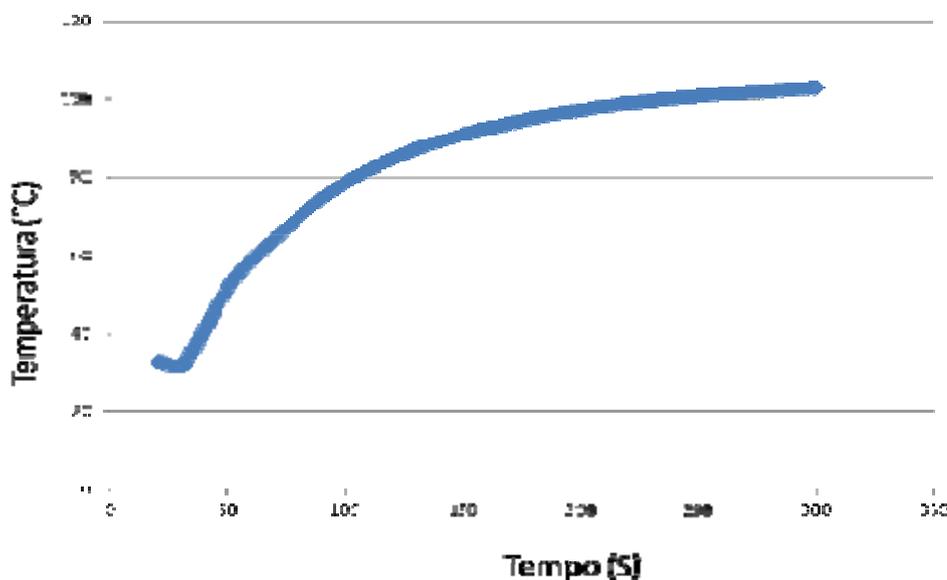


Figura 5.4: grafico della temperatura (asse y) in funzione del tempo (asse x) con un contenuto di acqua nel formulato pari al 3,1% (T massima = 104°C)

Osservando le temperatura ottenute si è deciso di studiare l'oligomerizzazione dell'SMP a temperatura ambiente e a 90 °C tramite cromatografia a permeazione di gel (GPC).

Nella prima fase la reazione è stata seguita in assenza di poliolo e ammine per poter osservare meglio la variazione di intensità dei picchi del cromatogramma. Successivamente si è seguita la reazione in presenza del pacchetto catalitico contenuto nel poliolo formulato (Figura 5.6).

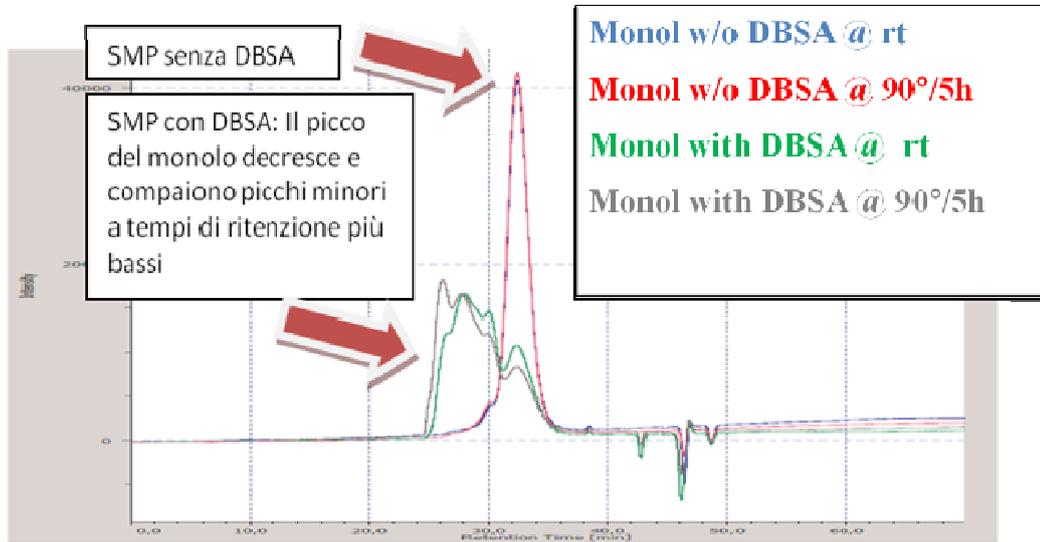


Figura 5.5 :GPC dell'oligomerizzazione del SMP al variare di acido e temperatura

in ascissa viene riportato il tempo di ritenzione, in ordinata l'intensità del segnale

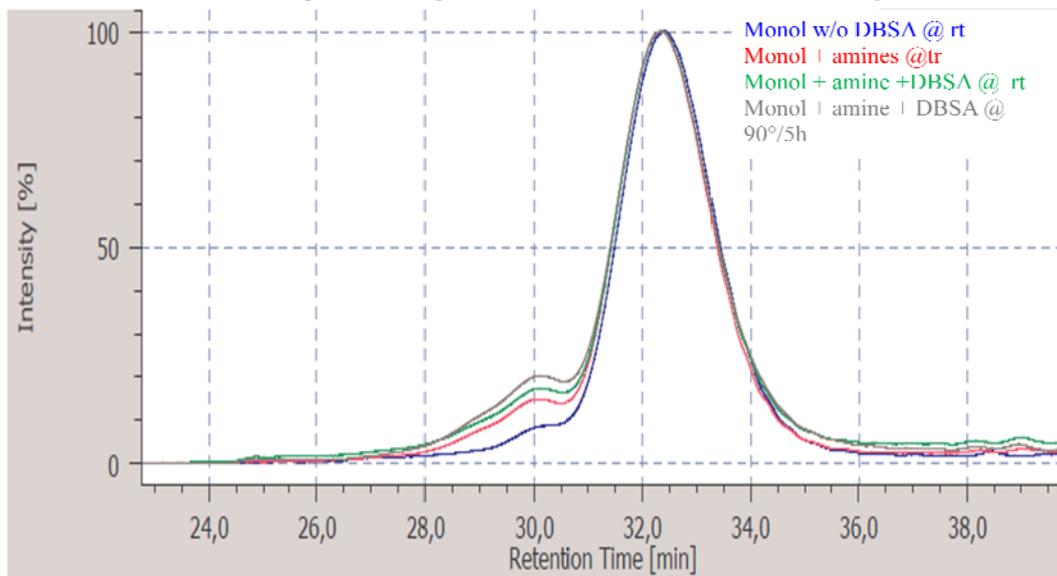


Figura 5.6 : GPC dell'oligomerizzazione del SMP in presenza di ammina e acido

in ascissa viene riportato il tempo di ritenzione, in ordinata l'intensità del segnale

I componenti del poliolo formulato impiegato nella produzione di sedili automobilistici è riportata in Tabella 7.1 (Parte Sperimentale, pag 98-100) con le relative formule di struttura dei principali componenti. L'isocianato (MDI 3 Blend) è un MDI costituito dal 66% di monomero ad elevato contenuto dell'isomero 2,4', mentre la restante frazione è

oligomerica. Il Poliolo 1 è un polietere trifunzionale, iniziato da glicerina, con unità ripetenti costituite da ossido di propilene e cappato con ossido di etilene (Peso molecolare ~ 5700 g/mol). Il Poliolo 2 ha peso molecolare di 5500 g/mol, è trifunzionale (iniziato glicerina) ha la funzione di “apri celle”, ha un contenuto di OH primari pari al 55% e le catene polieteree sono costituite dal 75% di ossido di etilene. La parte catalitica deve essere selezionata in modo da rimanere legata nella catena PU per evitare di essere rilasciata durante la vita d’uso della schiuma. Per fare questo si possono utilizzare ammine contenenti OH, come ad esempio il dimetilammino etossi etanolo (DMEE) e la dietanol ammina (DEOA). Altri catalizzatori, invece, sono in grado di sfruttare interazioni polari con la catena poliuretanicca (CAT 1).

Come detto in precedenza il DBSA viene utilizzato per catalizzare la reazione di idrolisi e oligomerizzazione del silano. La reazione di oligomerizzazione è stata seguita anche in presenza del Poliolo 1 e dell’intero sistema catalitico amminico (conservando i rapporti di formulazione) tramite GPC (Figura 5.7). Il Poliolo 1, di peso molecolare 5700 g/mol, ha un tempo di ritenzione pari a 28-30 minuti mentre il monolo silano (SMP), di peso molecolare pari a 906 g/mol, ha un tempo di ritenzione di 32-34 minuti. Dalle prove effettuate si nota come, in assenza del sistema catalitico (Figura 5.5), si ha la reazione di oligomerizzazione mentre ciò non si verifica quando si introducono le ammine (Figura 5.6 e 5.7).

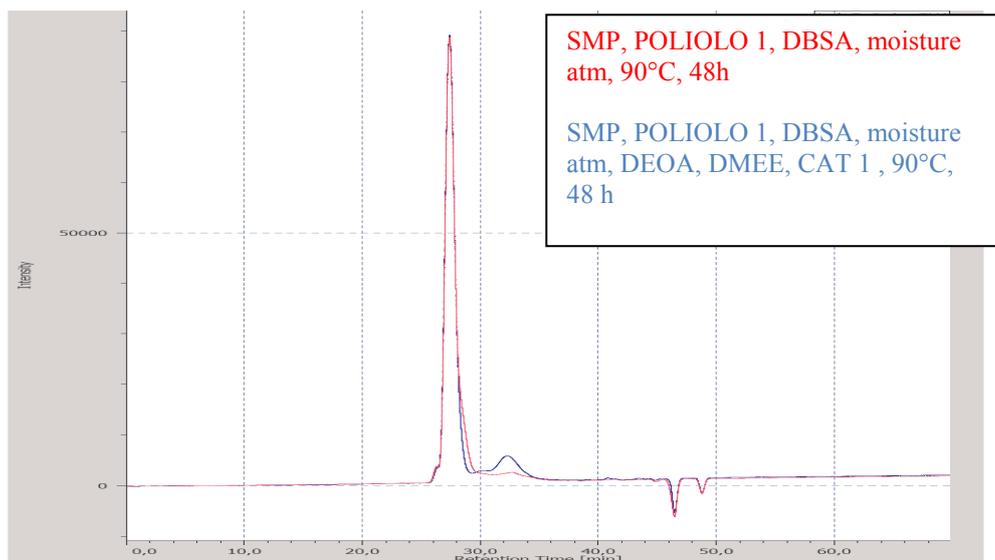


Figura 5.7 : GPC dell’oligomerizzazione di SMP nel formulato poliolicco in ascissa viene riportato il tempo di ritenzione, in ordinata l’intensità del segnale

Le limitazioni nella reazione di SMP sono probabilmente attribuibili alla presenza di una o più ammine del pacchetto catalitico che stabilizzano eccessivamente il sale formato con l'acido. Nei polioli formulati ogni ammina conferisce particolari proprietà al materiale finale: nel nostro caso, ad esempio, la DEOA ha proprietà di crosslinking. Non è possibile quindi eliminare questi catalizzatori senza sostituirli e senza compromettere le proprietà fisico-meccaniche del materiale. La scelta sull'ammina da eliminare può essere basata sulla basicità o sulle proprietà che essa conferisce alla schiuma. Se ci basiamo sulla basicità le alchilammine terziarie sono più basiche rispetto alle alchilammine secondarie e primarie. L'eventuale presenza di ossigeni sulla molecola riduce l'effetto induttivo, che le catene alchiliche hanno verso l'azoto e che rende il doppietto elettronico più disponibile all'acido. La massima basicità, nel nostro caso, è presentata dal CAT 1 ($pK_a \sim 10,5$) e dalla DMEE ($pK_a \sim 10,3$). La DEOA, invece, essendo terminata con due funzionalità ossidriliche ed essendo una alchilammina secondaria, ha un valore di pK_a di circa 8,90. L'eventuale eliminazione del CAT 1 e della DMEE causerebbe però una drammatica perdita delle proprietà fisico meccaniche, difficili da compensare con l'utilizzo di altre ammine. Per quanto riguarda il sale formatosi fra acido e ammina, sono stati studiati tramite DSC (Differential Scanning Calorimetry) gli eventi termici che avvengono in fase di polimerizzazione fino ad una temperatura massima di $200^\circ C$. I picchi relativi alle transizioni termiche osservate non possono essere attribuiti con certezza alla dissociazione del sale ma piuttosto alla sua fusione (endotermica) e successiva cristallizzazione (esotermica). I termogrammi, comunque, rispecchiano l'andamento della forza basica teorica e presentano un picco endotermico che per il sale DBSA/DEOA e DBSA/DMEE è a circa $102^\circ C$ e per il sale DBSA/CAT1 corrisponde a circa $150^\circ C$.

La decisione di sostituire la DEOA non è avvenuta in base alla forza basica, che ci porterebbe ad eliminare una ammina terziaria, ma in base alla capacità di poter sostituire le sue caratteristiche di reticolante con altre ammine terziarie che svolgano questo compito e non si disattivino reagendo con l'isocianato.

Nella produzione di schiume a banco, su piccola scala di laboratorio, occorre fare una considerazione molto importante: la densità, e di conseguenza la durezza (misurata mediante CLD, Compression Load Deflection), non sono controllabili con precisione.



Figura 5.8 : presenza di bolle d'aria nella schiuma in miscele manuali

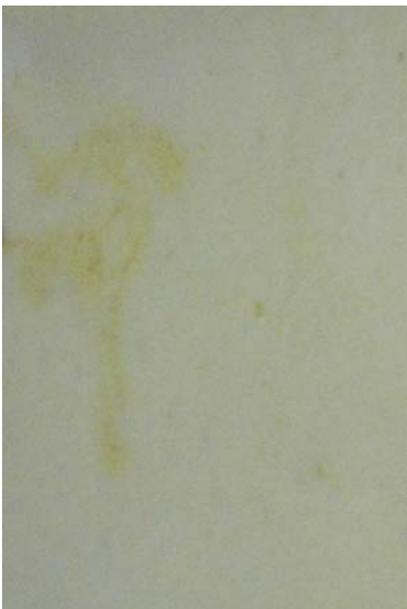


Figura 5.9 : imperfezione della schiuma causata da una agitazione non ottimale

Questo è imputabile a due diverse cause: eventuali errori nella pesata e scarsa efficienza di miscelazione manuale. Una cattiva miscelazione dei componenti influenza negativamente la struttura cellulare e quindi le proprietà del materiale. Per effettuare il test del CLD, isteresi e invecchiamento ad umido vengono preparati due campioni che seguono la stessa procedura di analisi: vengono effettuate le misure di CLD e isteresi prima e dopo l'invecchiamento (secondo le normative riportate nella parte sperimentale pag. 110-112). L'elevata dispersione dei dati di resistenza a lacerazione è

dovuta essenzialmente alla presenza di bolle d'aria inglobate nella fase di agitazione manuale e che, rimanendo intrappolate all'interno della schiuma provocano una struttura cellulare non omogenea (Figura 5.8) e possibili segregazioni di poliolo e isocianato (visibili anche sulla parte esterna, Figura 5.9). Se nel materiale la concentrazione di bolle d'aria presenti è elevata, il valore di resistenza alla lacerazione tende a calare o ad assumere valori significativamente diversi fra loro perchè, durante la trazione, la parte con le bolle si rompe più facilmente.

Con la miscelazione ad alta pressione questo problema viene sensibilmente diminuito e quindi viene limitata anche la dispersione dei dati. L'analisi è stata fatta considerando tutti i dati, in quanto parte dell'errore sperimentale. Per questo motivo si preferisce confrontare i valori derivanti dalle prove fisico-meccaniche con una schiuma prodotta nelle stesse condizioni le cui proprietà sono note (un campione di controllo), e mai utilizzati come valore assoluto. La temperatura di laboratorio influenza la reattività del sistema anche se la variazione è nell'ordine di pochi gradi: all'aumentare di essa calano i tempi di crema, di gelo e di fine crescita.

I trend delle principali proprietà fisico-meccaniche studiate che dovremmo aspettarci con la presenza del reticolante silanico sono:

- Aumento del CLD
- Aumento della resistenza a lacerazione (Tear strenght)
- Miglioramento della resistenza all'invecchiamento ad umido (CLD 40% reduction)
- Valori di isteresi stabili o inferiori rispetto alla situazione iniziale (Hysteresis loss)

Un grado di reticolazione maggiore aumenta la resistenza a lacerazione, la durezza della schiuma. La resistenza del materiale all' invecchiamento a umido viene misurato attraverso la variazione di durezza (tipicamente misurata come CLD) dopo un processo di invecchiamento in condizioni caldo umide. La variazione di durezza per effetto dell'invecchiamento di un polimero contenente il silano dovrebbe essere contenuta, a causa della reazione di reticolazione ha luogo durante il test. Più la variazione di durezza a seguito di invecchiamento ad umido è basso, minore è la degradazione della catena polimerica e la perdita delle proprietà fisico-meccaniche si riduce. A causa di possibili imperfezioni superficiali del materiale, i valori di CLD e Indentazione non sempre sono in accordo. L'Indentazione fornisce un valore indicativo della durezza.

Di seguito vengono riportati i formulati di riferimento senza SMP con il pacchetto catalitico iniziale e a quantità di acqua variabile (Formulazioni 1 e 2 Tabella 6). Per semplicità, per studiare gli effetti della variazione del formulato complessivo, vengono accoppiati valori di acqua e di acido costanti: LWLC, low water-low catalyst (2,8% di

acqua – 0,1% di acido) e HWHC, high water, high catalyst (3,1% di acqua – 0,3% di acido). Le percentuali di acqua impiegate ci permettono di ottenere schiume con una densità variabile da 55 a 65 g/l. Il valore minimo di acido per avere un effetto sulle proprietà finali della schiuma è 0,1% mentre il valore massimo corrispondente allo 0,3% è stato scelto in modo tale da non neutralizzare eccessivamente il pacchetto catalitico amminico e non ridurre troppo l'attività.

Tabella 5.1 : formulati iniziali

	FORMULATO	1	2	3	4
	POLIOLO 1	97	97	87	87
	POLIOLO 2	3	3	3	3
Regolatore di cellulazione	SILICONE 1	0,45	0,45	0,45	0,45
	SILICONE 2	0,2	0,2	0,2	0,2
Catalisi PU	CAT 1	0,75	0,75	0,75	0,75
	DMEE	0,1	0,1	0,1	0,1
	DEOA	0,5	0,5	0,5	0,5
	ACQUA	2,8	3,1	2,8	3,1
	SMP	/	/	10	10
Catalisi SMP	DBSA	/	/	0,1	0,3
	Totale	104,8	105,1	104,9	105,4
	Isocianato MDI NCO 32%^a	45,3	49,3	47,1	51
	ISO/POL	0,45	0,49	0,47	0,51

Formulazioni a indice J=90, pesi in grammi,

a = determinazione del % di NCO in isocianati (normativa ASTM D 5155)

Osservando i valori di reattività si nota che all'aumentare della quantità di acqua aumenta leggermente il tempo di fine crescita. I formulati contenenti SMP e acido hanno tempi di crema, gelo e fine crescita maggiori rispetto ai formulati di riferimento (1 e 2). Questo è imputabile alla neutralizzazione di una frazione di ammine da parte dell'acido.

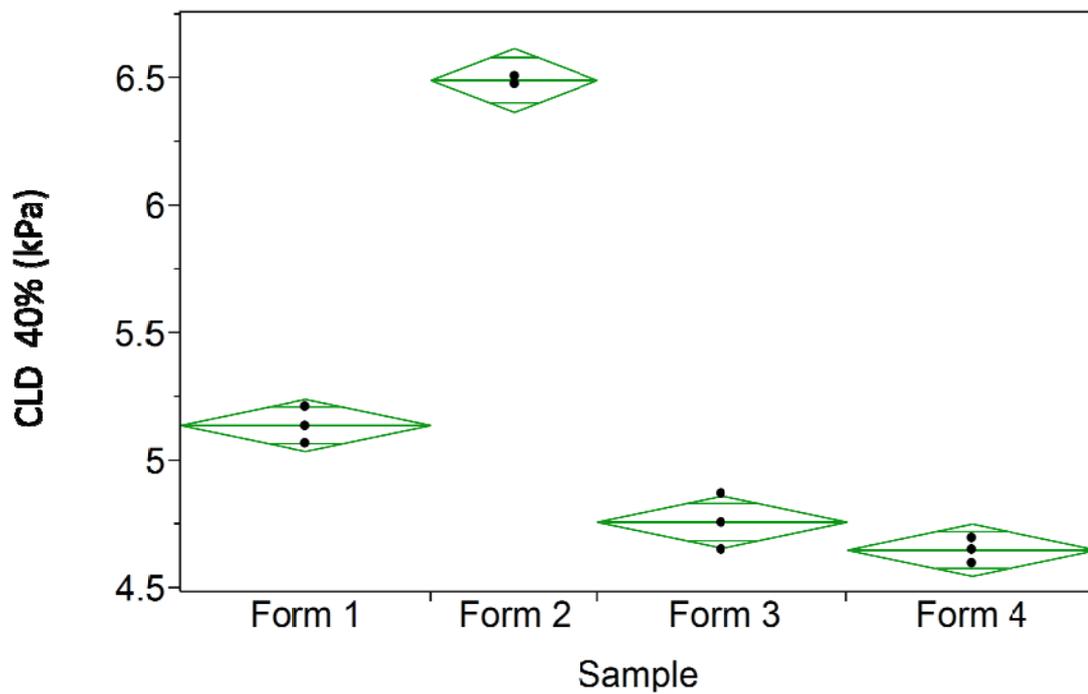


Grafico 5.1 : CLD 40% dei formulati in tabella 5.1

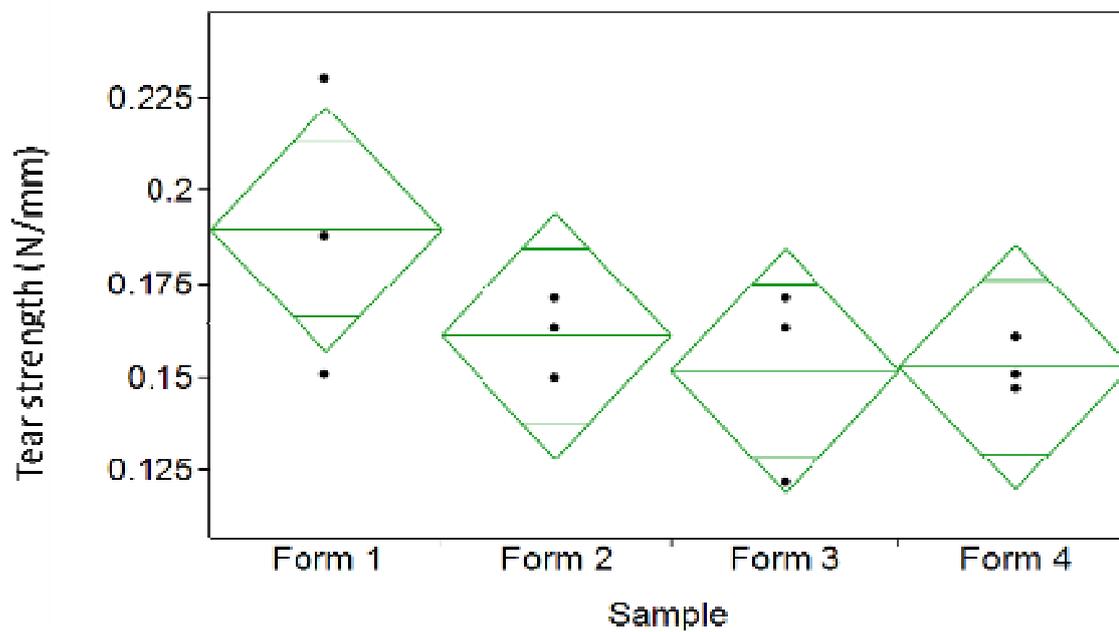


Grafico 5.2 : Lacerazione dei formulati in Tabella 5.1

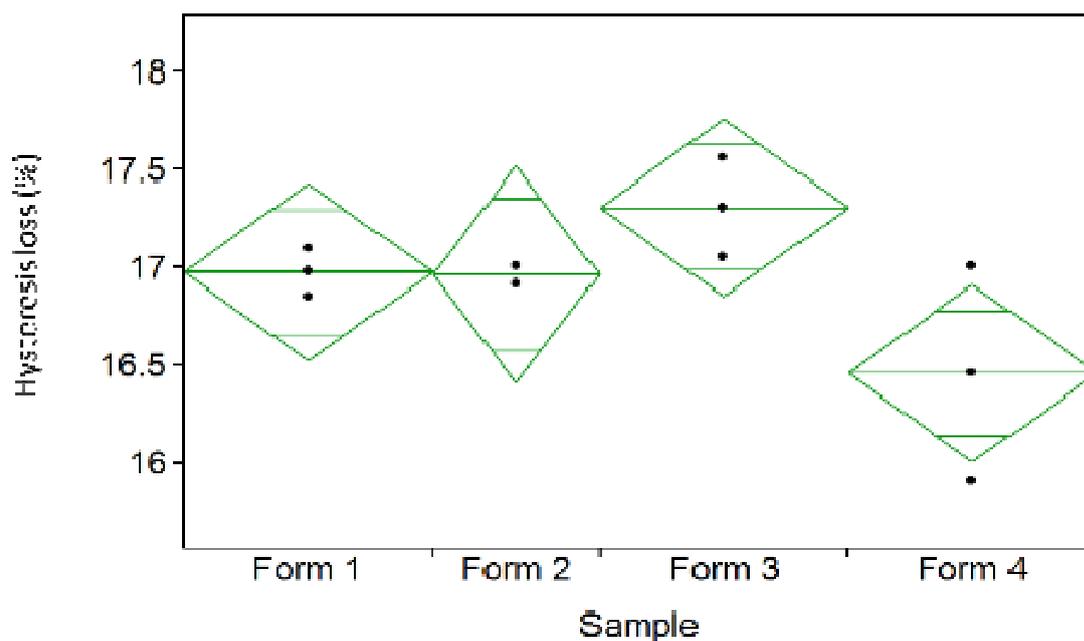


Grafico 5.3 : isteresi dei formulati in Tabella 5.1

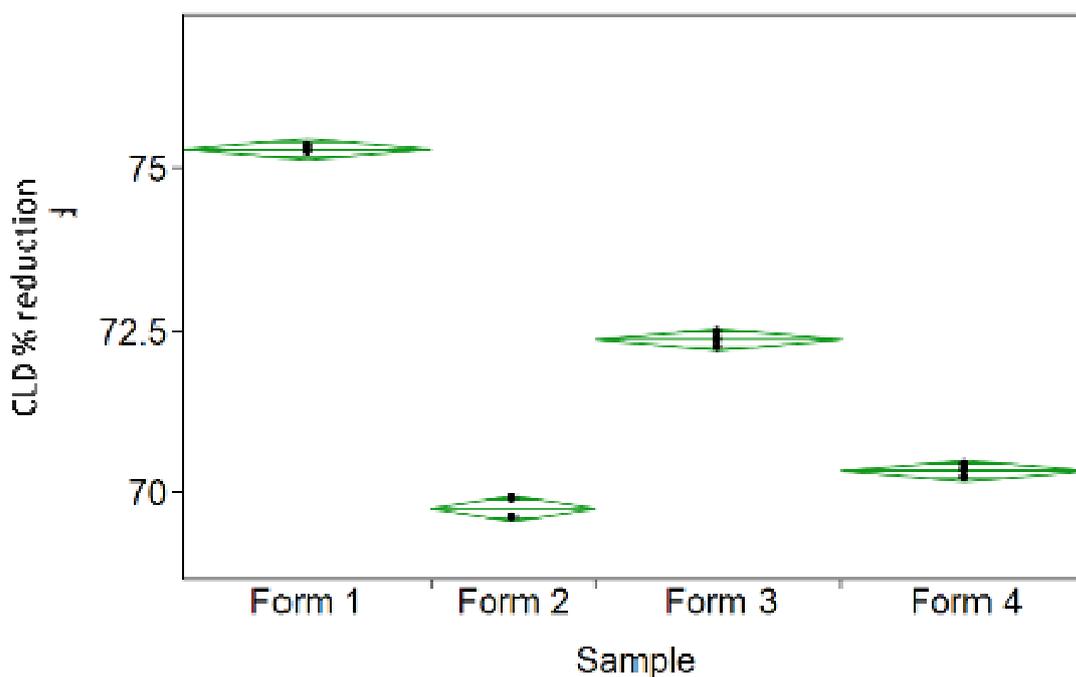


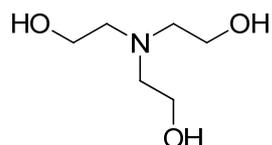
Grafico 5.4 : variazione CLD 40% dei formulati in Tabella 5.1

Dai formulati 1 e 2 (Tabella 5.1) si nota l'aumento di durezza all'aumentare della quantità di acqua a densità e indice costanti. L'isteresi rimane costante e la lacerazione ha un leggero peggioramento nel formulato 2. La reattività fra questi due formulati può

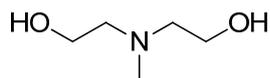
ritenersi costante nei limiti del metodo di misurazione dei tempi. Anche l'invecchiamento ad umido non registra variazioni rilevanti rispetto al formulato di riferimento poiché, non essendo presente SMP, non avviene la reazione di reticolazione. Le formulazioni 3 e 4 (Tabella 5.1) contengono SMP al 10% con il pacchetto catalitico iniziale. A parità di contenuto di acqua si nota un calo di durezza rispetto al valore dei riferimenti 1 e 2. Questi trend sono spiegabili ipotizzando che il silano non abbia reagito nell'ambiente di reazione, come dimostrato dalle GPC (Figura 5.6 e 5.7). Non oligomerizzando, l'SMP funge da terminatore di catena riducendo il peso molecolare medio delle catene poliuretatiche. La resistenza a lacerazione, l'invecchiamento ad umido e la durezza non subiscono variazioni significative. L'aumento di acido nel formulato, teoricamente, dovrebbe aumentare la reazione di reticolazione ma non deve essere utilizzato in quantità elevate per evitare l'eccessiva disattivazione del pacchetto catalitico amminico. Le formulazioni con SMP presentano un aumento di isteresi, indice del fatto che non è avvenuta la reazione di crosslinking in fase di polimerizzazione.

5.3. VARIAZIONE DELLA CATALISI AMMINICA

La DEOA è un catalizzatore sacrificale nell'ambiente di reazione poiché reagisce con l'isocianato competendo con l'acqua. La sostituzione di questo catalizzatore con una alchilammina terziaria aumenterebbe teoricamente la reattività del sistema catalitico ma ne aumenterebbe anche la basicità rendendo probabilmente il sale con l'acido eccessivamente stabile. La sostituzione della DEOA (catalizzatore con caratteristiche di crosslinker) risiede nel voler aumentare il valore del tear strength e contenere l'aumento di isteresi. La scelta della trietanol ammina (TEOA, Figura 5.10), risiede quindi nelle sue caratteristiche di crosslinker dato che è dotata di tre gruppi ossidrilici. L'azoto della TEOA non reagisce covalentemente con l'isocianato essendo un'ammina terziaria che però è meno basica della DEOA. La sostituzione della DEOA ($pK_a \sim 8,8$) con la TEOA ($pK_a \sim 7,8$) avrebbe quindi l'effetto di diminuire leggermente la basicità globale del poliolo formulato. È stata testata anche la Metil-DEOA (ammina terziaria) per le sue caratteristiche non di crosslinker ma di chain-extender. La quantità di acqua ottimale per ottenere un valore di CLD vicino all'intervallo di nostro interesse (6-7 kPa) è pari al 3,1%.



TEOA:
Trietanol ammina



Metil-DEOA:
Metil dietanol ammina

Figura 5.10 : ammine sostitute della DEOA.

Tabella 5.2 : confronto dei formulati contenenti le nuove ammine

FORMULATO		2	4	5	6	7	8	9	10
POLIOLO 1		97	87	97	87	97	87	97	87
POLIOLO 2		3	3	3	3	3	3	3	3
regolatore di cellulazione	SILICONE 1	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
	SILICONE 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
catalisi PU	CAT 1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	DMEE	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	DEOA	0,5	0,5	/	/	/	/	/	/
	TEOA	/	/	/	/	0,3	0,3	/	/
	Metil-DEOA	/	/	/	/	/	/	0,5	0,5
ACQUA		3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
SMP		/	10	/	10	/	10	/	10
Catalisi SMP	DBSA	/	0,3	/	0,3	/	0,3	/	0,3
Totale		105,1	105,4	104,6	104,9	105,2	105,2	105,1	105,4
Isocianato MDI NCO 32% ^a		49,3	51	49,3	51	49,3	51	49,3	51
ISO/POL		0,49	0,51	0,49	0,51	0,49	0,51	0,49	0,51

Formulazioni a indice J=90, pesi in grammi,

a = determinazione del % di NCO in isocianati (normativa ASTM D 5155)

Tabella 5.3 : reattività dei formulati contenenti le nuove ammine

FORMULATO	Tempo di crema (s)	Tempo di gelo (s)	Tempo di fine crescita (s)	Densità (g/l)	Ind (daN)
2	18	91,5	175	61,2	40,2
4	20	118	220	60,5	32,6
5	17,5	106	180	59,2	36,2
6	21	143	234	61,6	34,3
7	19	98	182,5	61,5	36,4
8	22,5	125,5	239,5	61,6	32,9
9	17	89	164,5	60,4	37,7
10	18	110,5	201	61,4	33,9

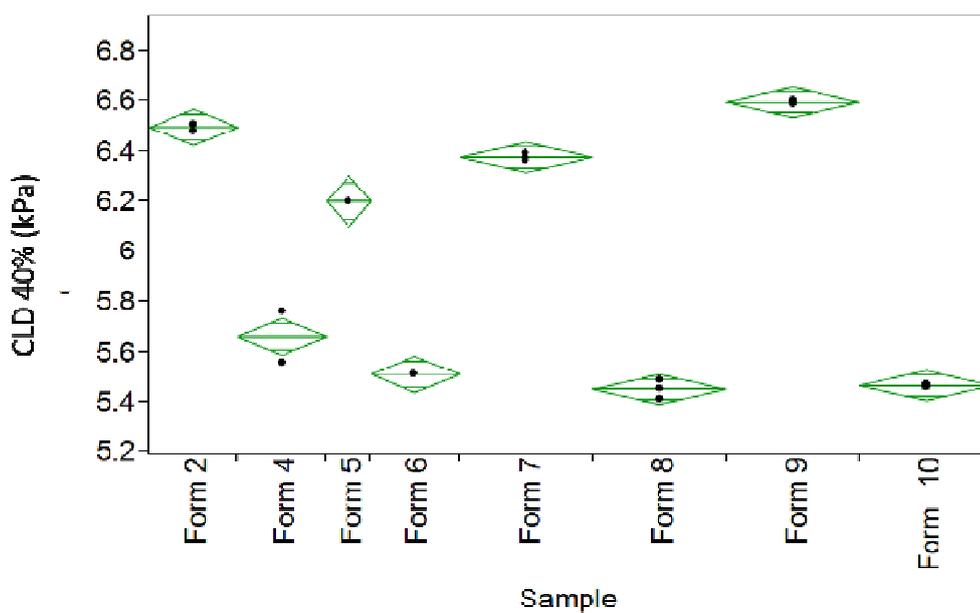


Grafico 5.5 : CLD 40% dei formulati in Tabella 5.2

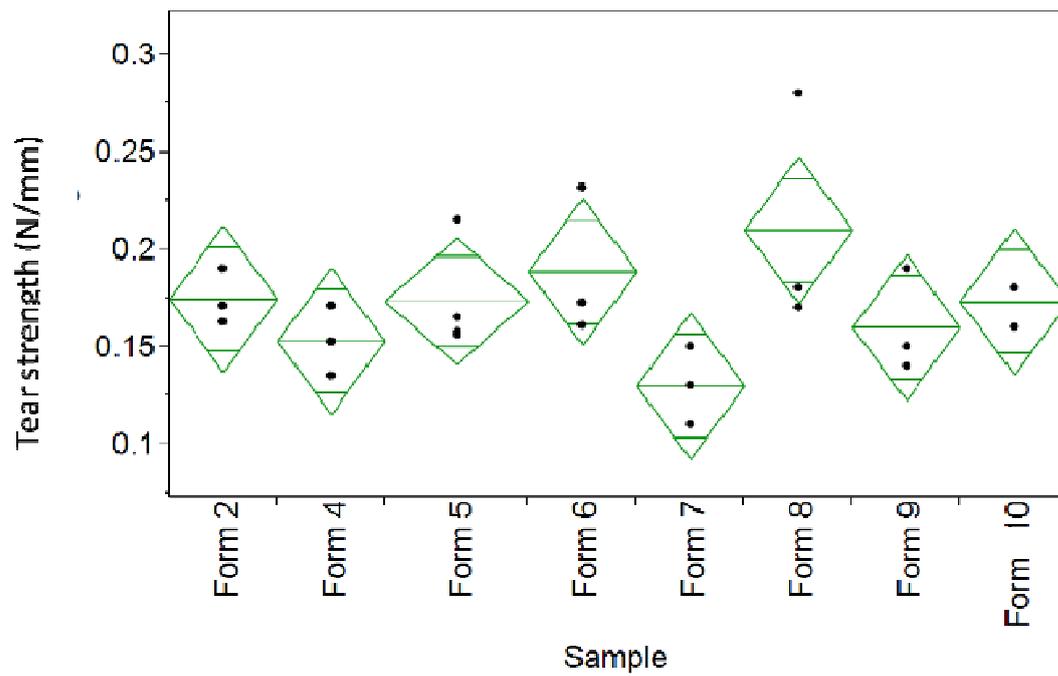


Grafico 5.6 : lacerazione dei formulati in Tabella 5.2

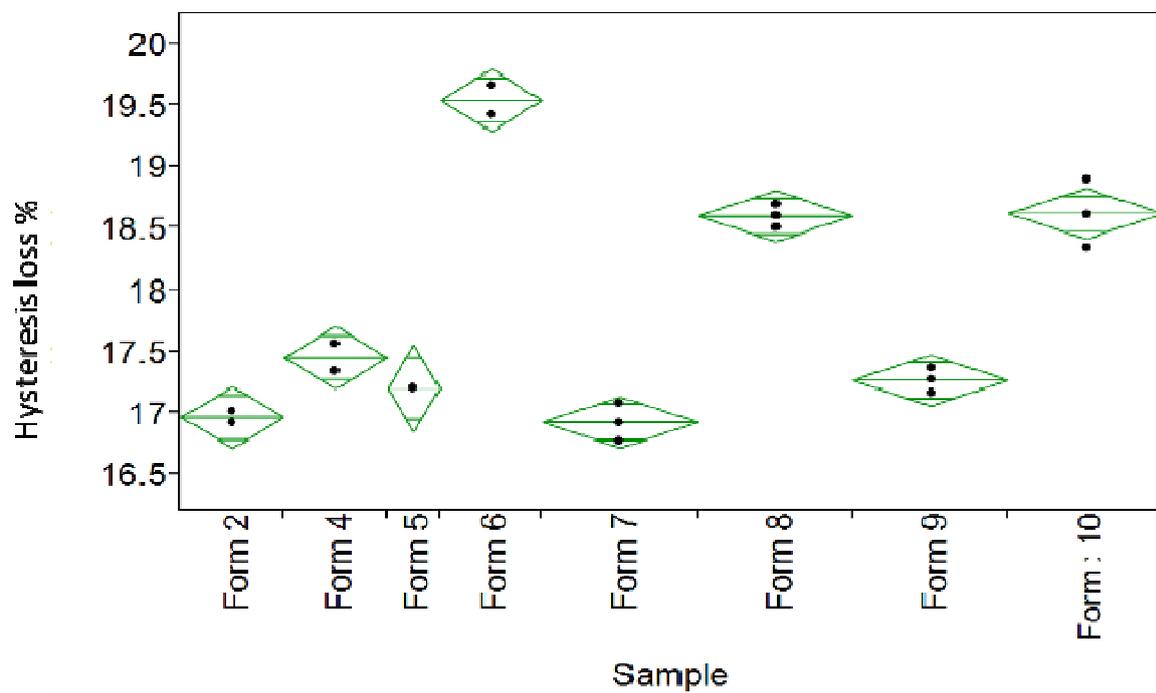


Grafico 5.7 : isteresi dei formulati in Tabella 5.2

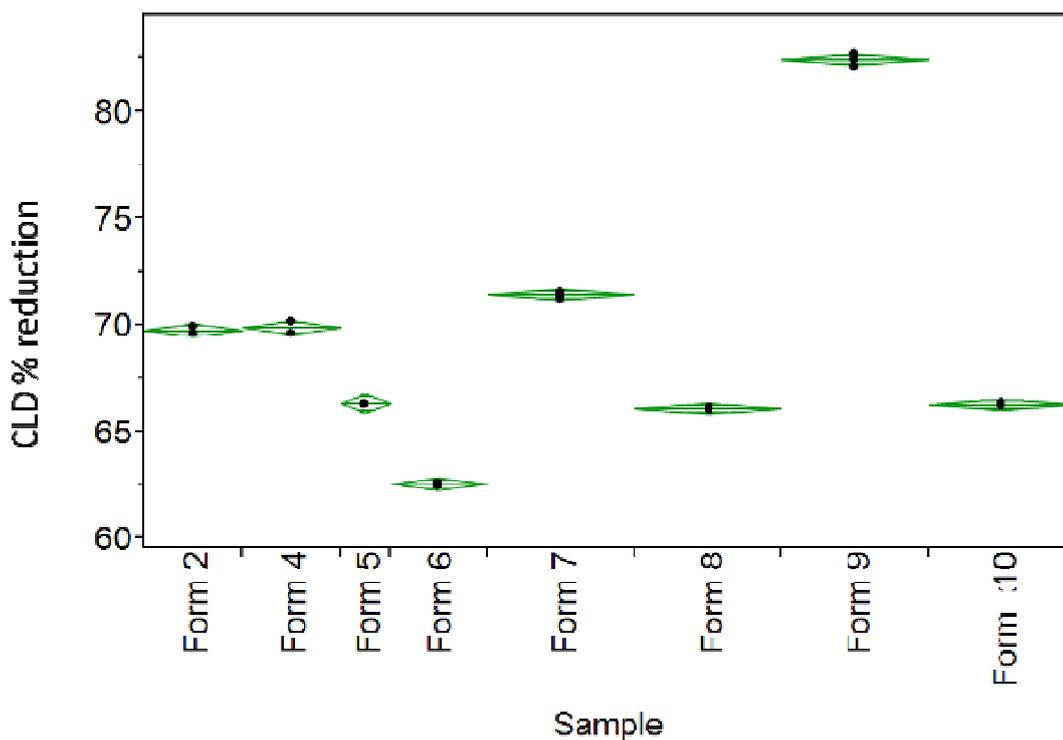


Grafico 5.8 : variazione di CLD dei formulati in Tabella 5.2

5.3.1 Influenza della DEOA

L'eliminazione della DEOA dal poliolo formulato ha come effetto l'aumento del tempo di gelo e di fine crescita (formulazioni 5 e 6, Tabella 5.3).

Nel formulato 6 la resistenza a lacerazione risulta invariata rispetto al formulato 5. Questo potrebbe essere dovuto alla maggiore reazione del SMP, e quindi maggiore reticolazione, imputabile probabilmente alla riduzione di basicità del formulato dovuta all'eliminazione dell'ammina. All'aumentare della quantità di SMP nel formulato aumenta l'isteresi raggiungendo valori vicino al 20%. Confrontando il formulato 2 con DEOA e il formulato 5 senza DEOA si nota che l'isteresi non cambia nonostante l'ammina abbia proprietà di crosslinking. Il dato più importante nell'eliminazione della DEOA dal formulato lo si osserva dopo l'invecchiamento ad umido. Il formulato 5 senza SMP e a parità di acqua presenta già un valore inferiore rispetto al dato del formulato 2. Questo miglioramento può essere attribuito alla capacità di alcuni catalizzatori, come probabilmente la DEOA, di catalizzare le reazioni di degradazione della catena poliuretanicica durante l'invecchiamento ad umido. Il risultato del formulato 5 a seguito di

invecchiamento ad umido viene migliorato aggiungendo il silano (formulato 6 Tabella 5.2).

5.3.2 Influenza della TEOA e della Me-DEOA

Osservando i valori di reattività, la TEOA aumenta i tempi di cura e di fine crescita rispetto al formulato 2. Questo fatto può essere giustificato in base alla minore basicità della TEOA rispetto alla DEOA e quindi una minore attività catalitica sul PU. Con l'introduzione nel formulato del SMP e quindi dell'acido, i tempi si allungano considerevolmente. Confrontando i tempi di reattività del formulato 5 con il 7 si nota che con TEOA e Me-DEOA la reattività è più alta a causa dell'aumento di ammine nell'ambiente di reazione. Il formulato 9 che ha come sostituto della DEOA la Me-DEOA, mostra tempi inferiori rispetto al riferimento (formulato 2). La spiegazione potrebbe risiedere nel fatto che l'attività catalitica verso la formazione del PU della Me-DEOA è superiore rispetto alla DEOA data la sua maggiore basicità.

Con l'aggiunta della TEOA o della Me-DEOA nel formulato si nota un calo sensibile del CLD e un aumento dell'isteresi. In questo caso, però, la perdita di isteresi è più contenuta rispetto al formulato 6 e presenta un valore pari a circa il 18,5% in entrambi i casi (formulati 8,10 Tabella 5.2). La resistenza ad invecchiamento, invece, non presenta miglioramenti consistenti, anzi, peggiora sensibilmente nel caso nella Me-DEOA e si stabilizza su valori intorno al 65%. Una spiegazione di questo peggioramento potrebbe risiedere nella scarsa reattività del DBSA nella reazione di post-curing quando viene salificato dalla Me-DEOA a causa della sua maggiore basicità. L'unico miglioramento relativo alla sostituzione dell'ammina lo si osserva, nel caso della TEOA, con un aumento nella resistenza a lacerazione passando dal formulato 7 all'8: questo probabilmente è dovuto alle caratteristiche di crosslinker non del SMP ma della TEOA stessa.

5.4. VARIAZIONE DELLA CATALISI ACIDA

La reazione di formazione del legame silossanico può essere catalizzata da acidi di Brønsted o acidi di Lewis. In alternativa a questi due tipologie di catalisi si possono utilizzare complessi metallorganici a base di stagno⁴⁵ che a causa della loro tossicità si è deciso di non trattare. Un esempio di questa tipologia di catalizzatori è mostrata in Figura 5.11.

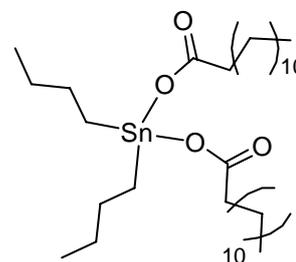


Figura 5.11: esempio di complesso metallorganico a base di stagno

5.4.1 Acidi di Brønsted

Per quanto riguarda la catalisi tramite acidi di Brønsted, oltre al DBSA già trattato in precedenza, sono stati testati anche il CAT ACIDO 1 (miscela di acidi solfonici bloccata da ammine terziarie) e il CAT ACIDO 2, un derivato dell'acido ftalico (Figura 5.12).

La scelta di impiegare acidi alchilsolfonici è giustificata dalla loro minore acidità rispetto al DBSA. Questa caratteristica dovrebbe rendere più termicamente più labile il sale e permettere un incremento della reazione di post-curing. L'acido bloccato, invece, non disattiva le ammine presenti nel poliolo formulato e quindi non interferisce con la catalisi poliuretanica nella prima fase di polimerizzazione.

Mentre il CAT ACIDO 1 ha una temperatura di attivazione dell'acido vicino ai 90 °C, il CAT ACIDO 2, bloccato con le ammine presenti nella formulazione poliolica, ha una temperatura di attivazione decisamente inferiore (stimata intorno a 45° C). Questa temperatura, teoricamente, permette l'avvio della reazione del SMP già in testa di miscelazione oppure a contatto con lo stampo riscaldato (~50 °C). Ciò che ci aspettiamo è una minore attività catalitica verso l'SMP (più lenta rispetto ai rispettivi acidi solfonici) e il tempo di reazione è più lungo; aumentando il tempo di destampaggio si dovrebbe teoricamente alzare la resa di reazione del silossano. Data la terminazione ossidrilica dell'acido, inoltre, esso rimane covalentemente legato alla schiuma evitando problemi a livello di emissioni. Quest'ultimo acido è stato testato con la TEOA, il miglior sostituto della DEOA, per cercare ottenere il miglior risultato possibile nelle proprietà di invecchiamento ad umido e isteresi.

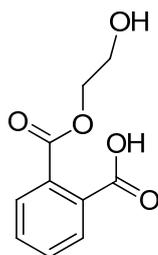
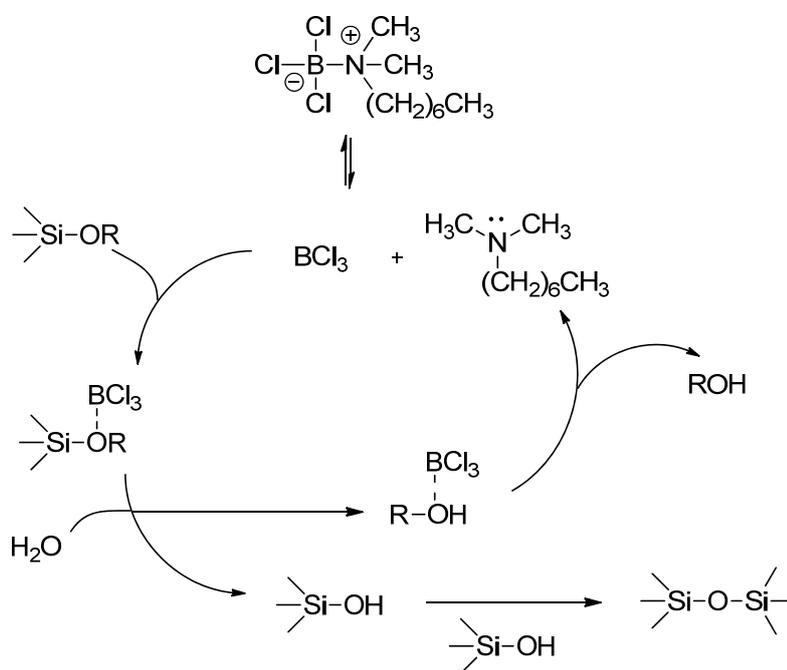


Figura 5.12 : CAT. ACIDO 2

5.4.2 Acidi di Lewis

Un meccanismo di catalisi alternativo a quella vista finora si basa sull'impiego di BCl_3 bloccato con una ammina terziaria (Schema 5.1). Il boro, acido di Lewis, interagisce con l'ossigeno del gruppo metossi del SMP. L'acqua entra nel meccanismo di reazione e si produce l'idrossisilano e il complesso alcol/boro. Successivamente avviene la reazione di condensazione e formazione del legame silossanico mentre si libera l'alcol, nel nostro caso metanolo, e si ripristina il catalizzatore BCl_3 libero. Il boro è stato scelto perché non essendo un metallo non interferisce con la reazione di formazione del poliuretano



Dove:
R = gruppo alchilico

Schema 5.1: formazione del legame silossanico catalizzata da BCl_3 /Ammine

Di seguito vengono riportate le formulazioni con il pacchetto catalitico iniziale e la variazione di acido. I formulati sono variati per quantità di acqua e di catalisi acida (LWLC, HWHC).

Tabella 5.4 confronto formulazioni con DEOA, Ammine e acido

	FORMULATO	1	2	3	4	11	12	13	14
	POLIOLO 1	97	97	87	87	87	87	87	87
	POLIOLO 2	3	3	3	3	3	3	3	3
Regolatore di cellulosazione	SILICONE 1	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
	SILICONE 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Catalisi PU	CAT 1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	DMEE	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	DEOA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	ACQUA	2,8	3,1	2,8	3,1	2,8	3,1	2,8	3,1
	SMP	/	/	10	10	10	10	10	10
Catalisi SMP	DBSA	/	/	0,1	0,3	/	/	/	/
	CAT ACIDO 1	/	/	/	/	0,1	0,3	/	/
	BCl₃/Amine	/	/	/	/	/	/	0,1	0,3
	Totale	104,8	105,1	104,9	105,4	104,9	105,4	104,9	105,4
	Isocianato MDI NCO 32%^a	45,3	49,3	47,1	51	47,1	51	47,1	51
	ISO/POL	0,45	0,49	0,47	0,51	0,47	0,51	0,47	0,51

Formulazioni a indice J=90, pesi in grammi,

a = determinazione del % di NCO in isocianati (normativa ASTM D 5155)

I valori di reattività non dimostrano anomalie: l'acido ritarda i tempi di crema, gelo e fine crescita come visto nei risultati precedenti. La catalisi è ritardata maggiormente dal DBSA rispetto ai catalizzatori bloccati da ammine (CAT. ACIDO 1 e BCl₃/ammina)

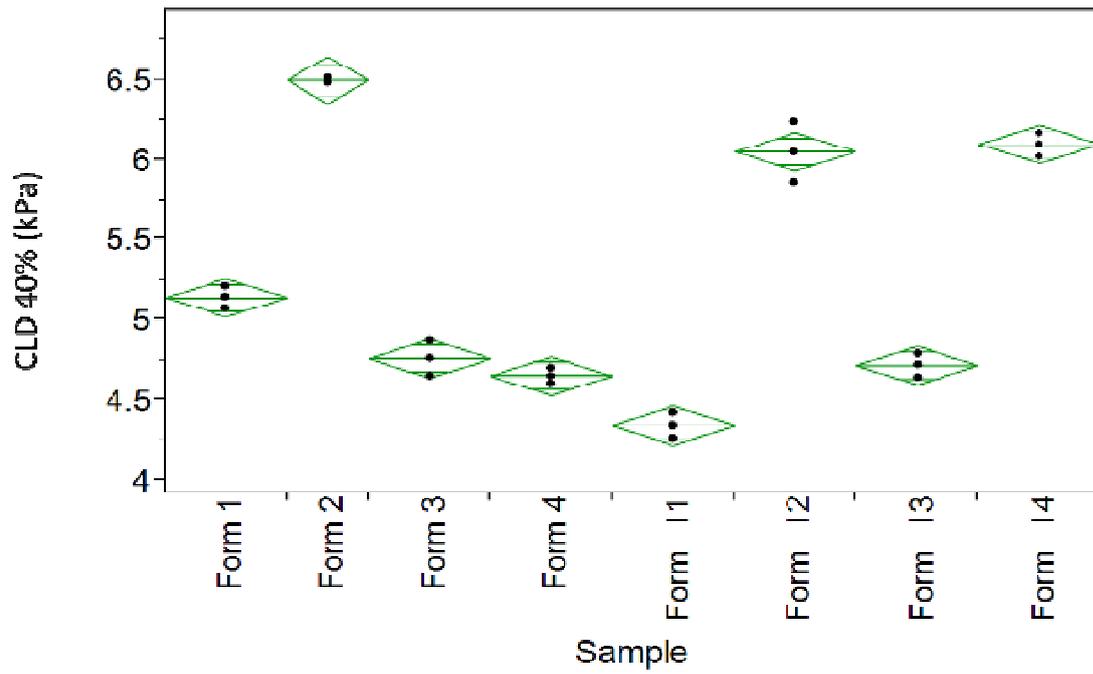


Grafico 5.8 : CLD 40% dei formulati in tabella 5.4

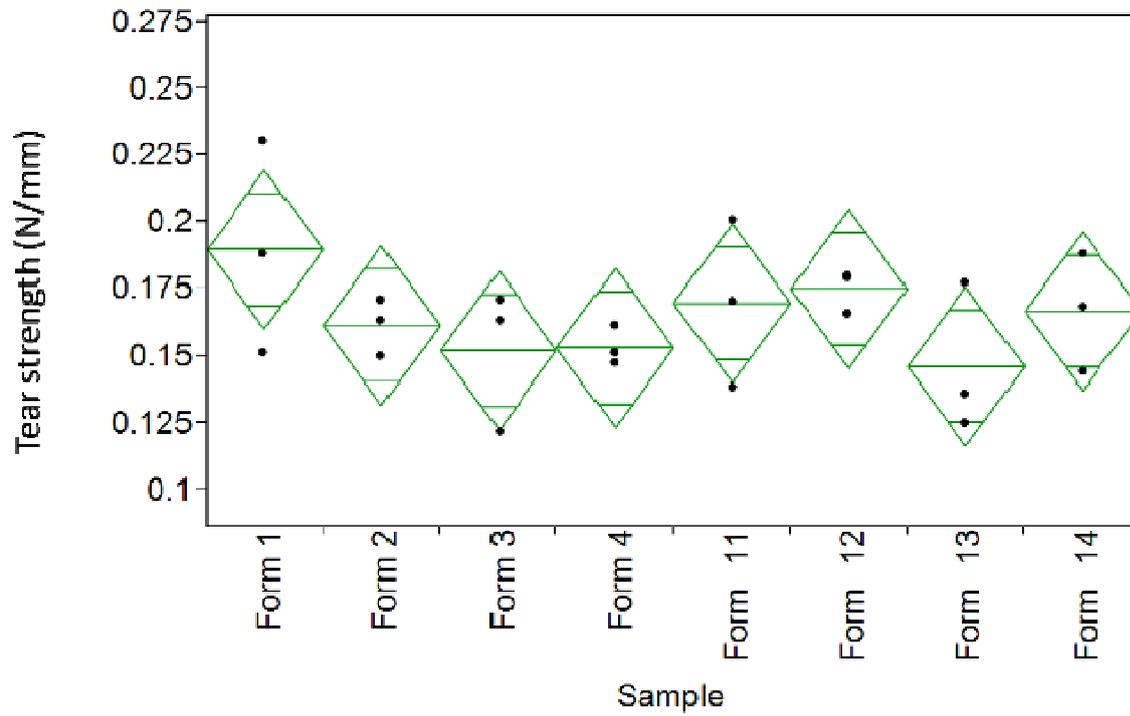


Grafico 5.9 : lacerazione dei formulati in tabella 5.4

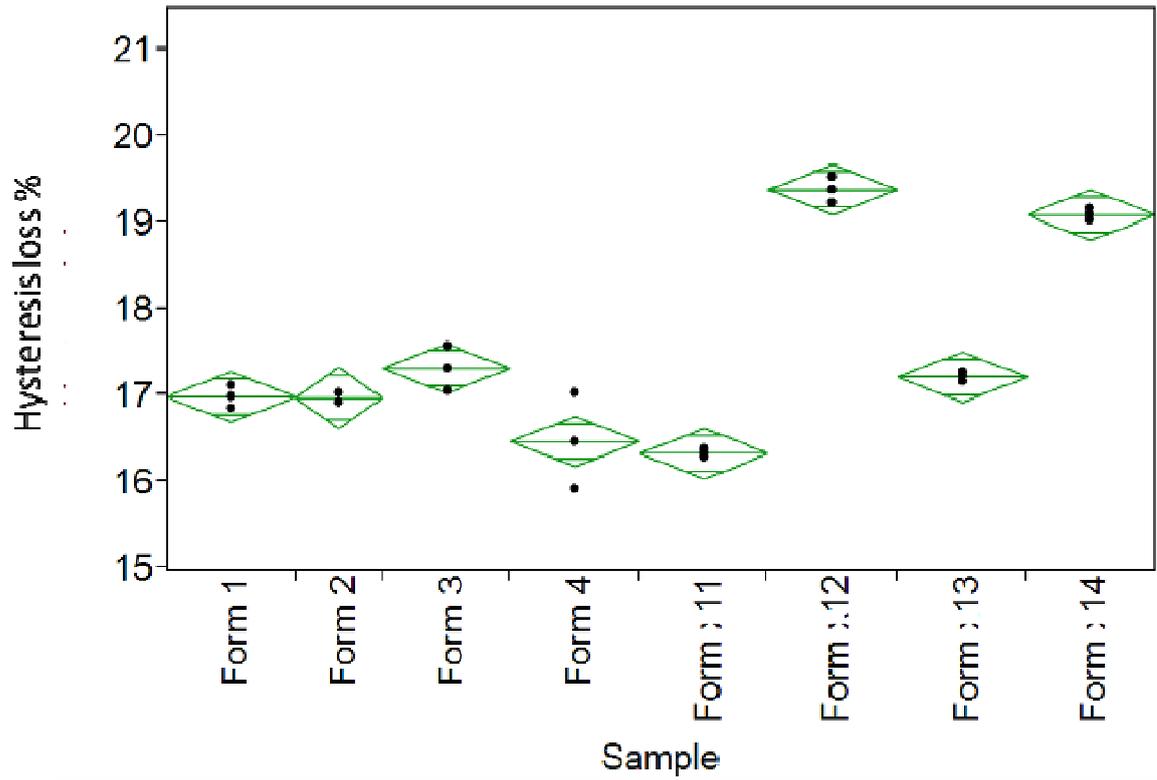


Grafico 5.10 : isteresi dei formulati in tabella 5.4

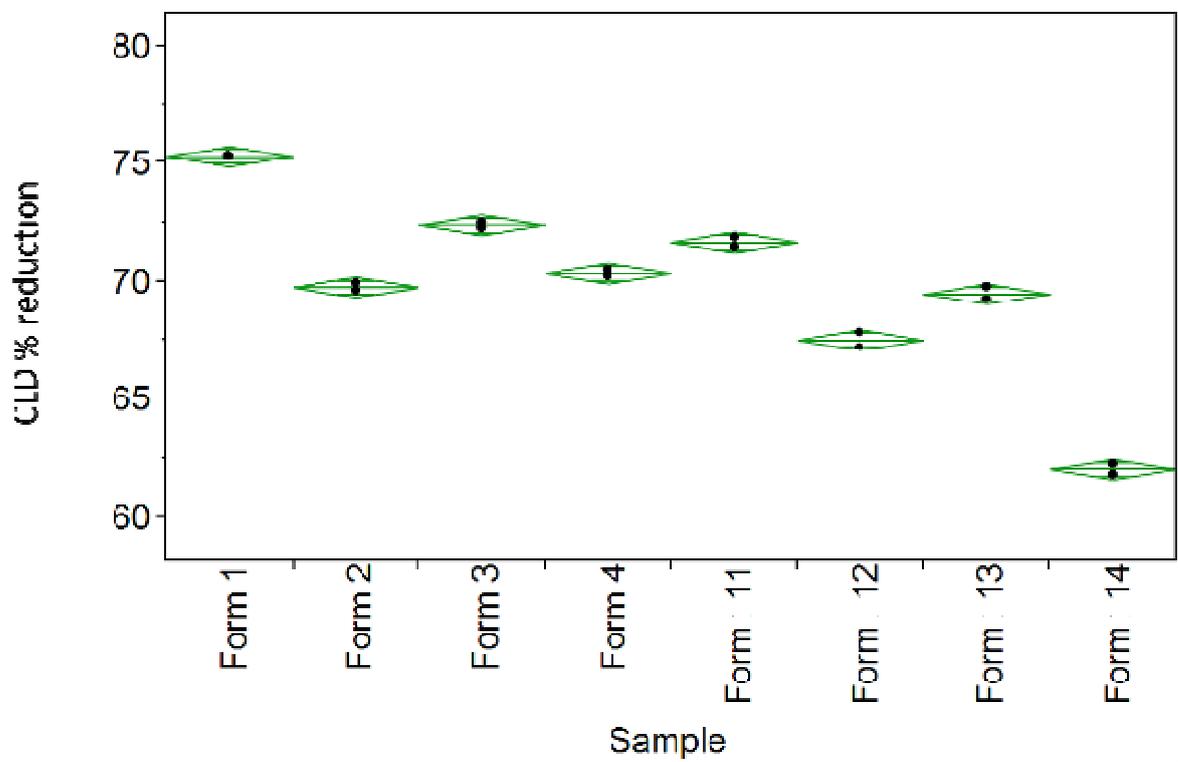


Grafico 5.11: variazione CLD 40% dei formulati in tabella 5.4

Confrontando i formulati con variazione di catalizzatore acido e pacchetto amminico di partenza si nota una variazione più spiccata in tutte le proprietà fisico-meccaniche misurate rispetto alla variazione della sola ammina. I formulati contenenti il CAT. ACIDO 1 e il BCl_3 /ammina aumentano la durezza passando da LWLC a HWHC. In entrambi i casi la resistenza a lacerazione dimostra un leggero aumento, più significativo nei formulati contenenti il derivato del boro. Questi valori in aumento potrebbero essere indice della maggiore formazione della reticolazione in fase di schiumatura. Un trend relativo all'isteresi visto finora viene confermato: passando da LWLC a HWHC avviene un sensibile aumento di isteresi, paragonabile al formulato 6. Il dato sicuramente più interessante è dato dai valori di invecchiamento ad umido: mentre nei formulati con DBSA la variazione di CLD è pari a circa 70 % in condizioni HWHC, il valore cala notevolmente con l'utilizzo del CAT ACIDO 1. Il valore migliore, comunque, lo si osserva nel caso del formulato 14: la differenza fra LWLC e HWHC è decisamente maggiore rispetto al caso dell'impiego degli acidi solfonici.

5.5 VARIAZIONE COMBINATA DI CATALISI ACIDA E PACCHETTO CATALITICO AMMINICO

- 5.5.1 Variazione di acido ed eliminazione della DEOA

I seguenti formulati presentano una variazione di catalisi acida e un pacchetto catalitico amminico privo della DEOA. Non si sono registrate variazioni significative della reattività.

Tabella 5.5 : variazione di acido ed eliminazione della DEOA

	FORMULATO	5	6	15	16
	POLIOLO 1	97	87	87	87
	POLIOLO 2	3	3	3	3
regolatore di cellulazione	SILICONE 1	0,45	0,45	0,45	0,45
	SILICONE 2	0,2	0,2	0,2	0,2
catalisi PU	CAT 1	0,75	0,75	0,75	0,75
	DMEE	0,1	0,1	0,1	0,1
	DEOA	/	/	/	/
	ACQUA	3,1	3,1	3,1	3,1
	SMP	/	10	10	10
Catalisi SMP	DBSA	/	0,3	/	/
	CAT. ACIDO 1	/	/	/	0,3
	BCl₃/Ammina	/	/	0,3	/
	Totale	104,6	104,9	104,9	104,9
	Isocianato MDI NCO 32%^a	49,3	51	51	51
	ISO/POL	0,49	0,51	0,51	0,51

Formulazioni a indice J=90, peso in grammi,

a = determinazione del % di NCO in isocianati (normativa ASTM D 5155)

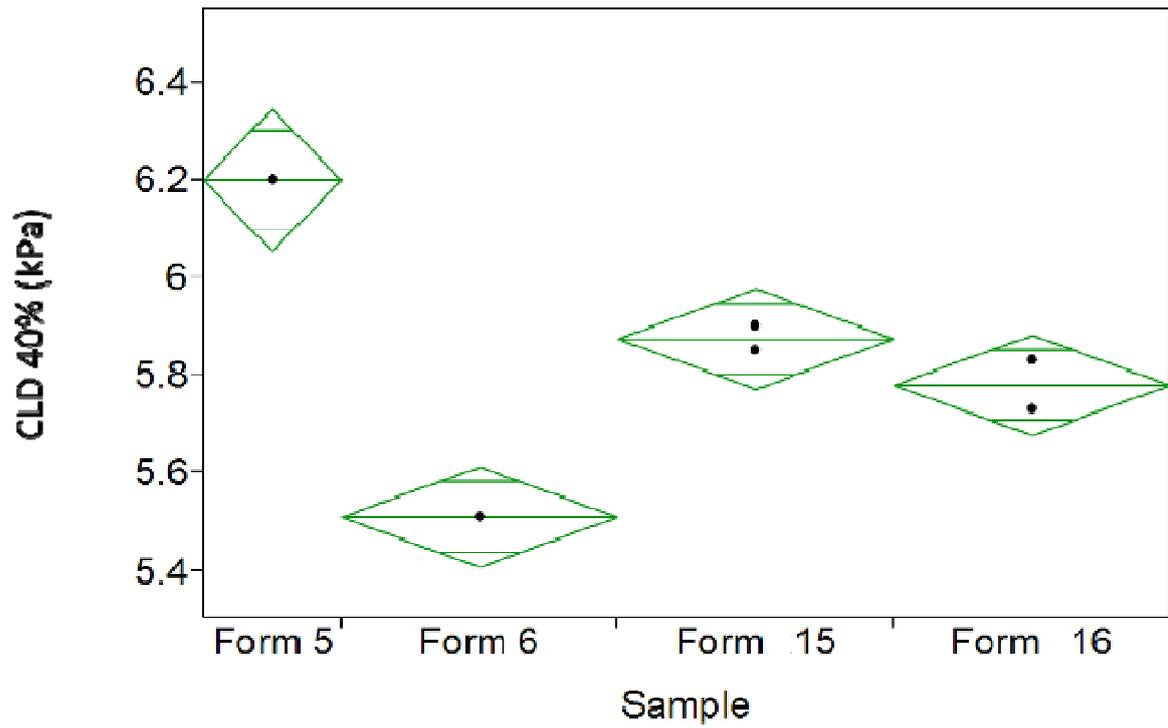


Grafico 5.12 : CLD 40% dei formulati in tabella 5.5

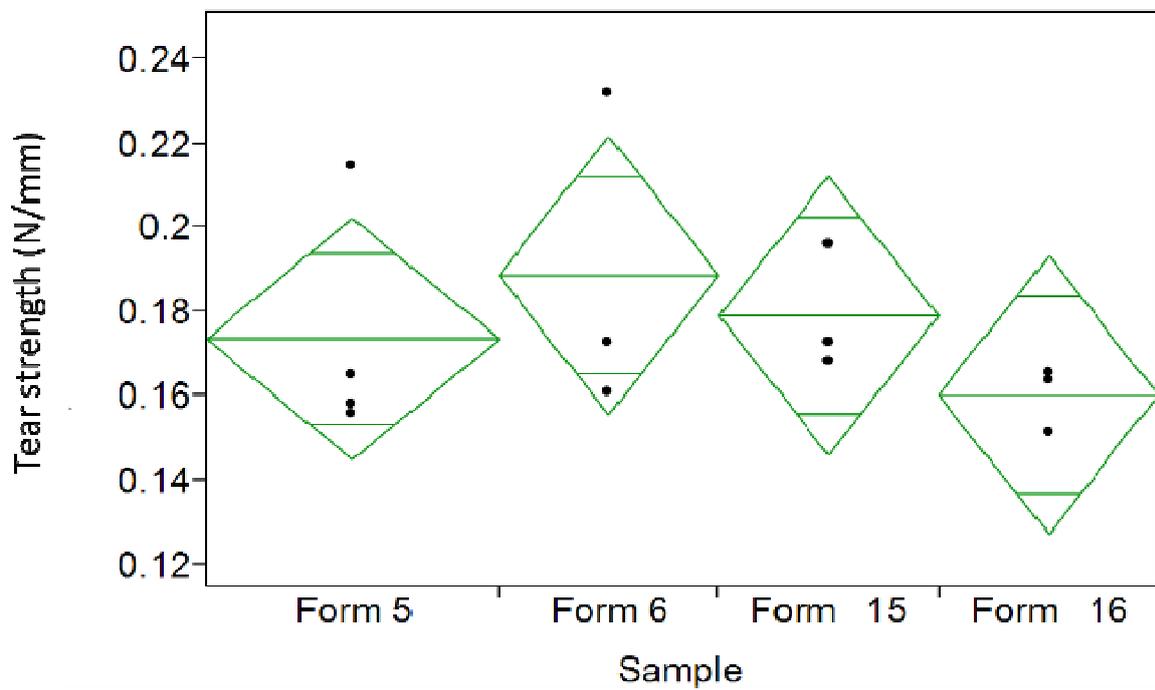


Grafico 5.13 : Lacerazione dei formulati in tabella 5.5

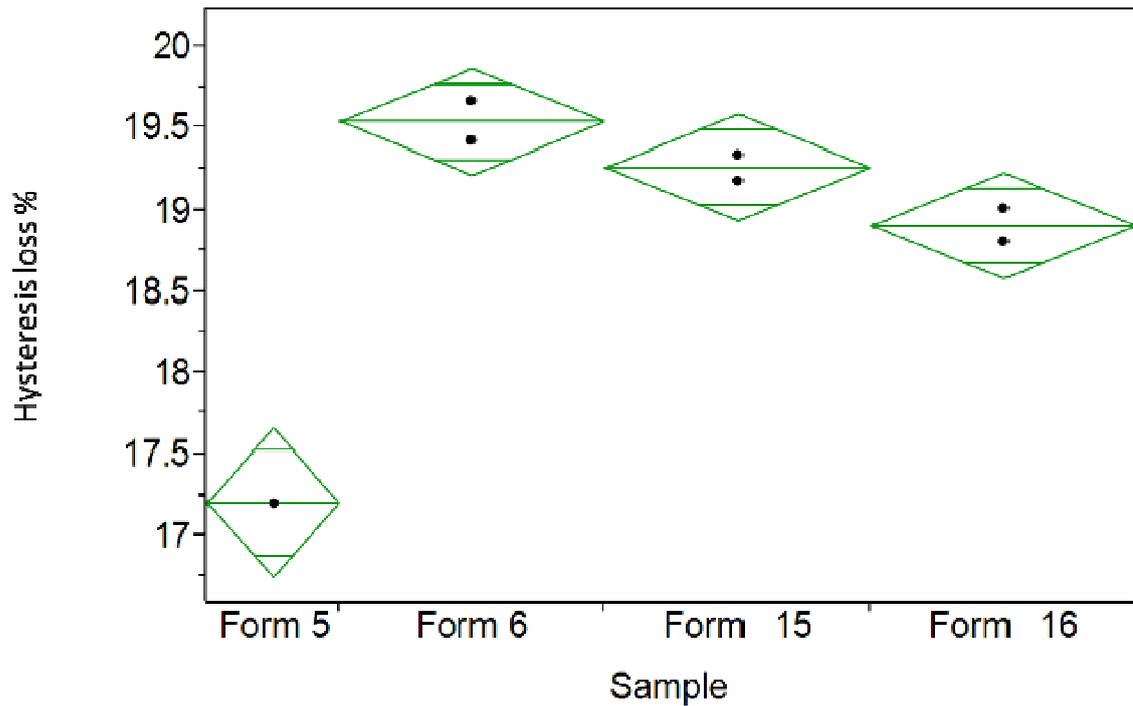


Grafico 5.13 : isteresi dei formulati in tabella 5.5

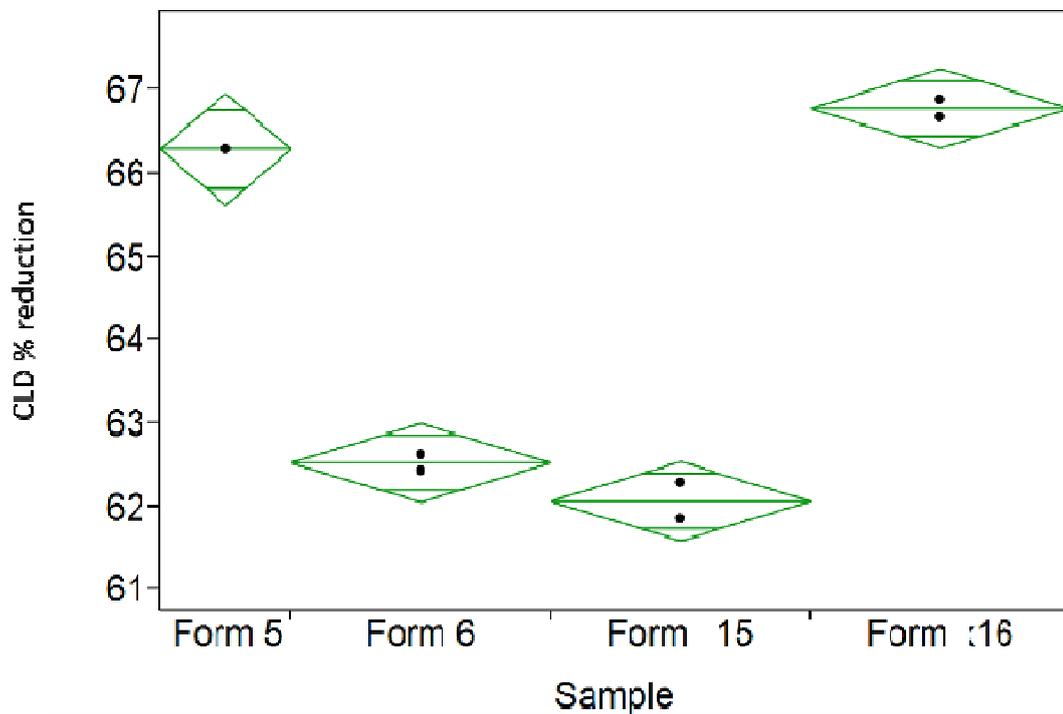


Grafico 5.14 : variazione CLD 40% dei formulati in tabella 5.5

In questa serie di prove, a parità di catalisi amminica, il CLD diminuisce meno con il boro derivato e con il CAT. ACIDO 1 . Il miglioramento della durezza,

seppur in modo minore, è stato riscontrato anche con l'utilizzo del CAT. ACIDO 1 (formulato 16). Se confrontiamo i CLD dopo invecchiamento del formulato 6 e 16 notiamo che il valore è ancora leggermente minore con l'impiego del derivato del boro. I valori di lacerazione si dimostrano essere mediamente stabili senza alcuna variazione significativa dal riferimento (5).

5.5.2 Variazione acido con TEOA

Tabella 5.6 : formulazioni con TEOA e variazione acido

	FORMULATO	7	8	17	18	19	20	21
	POLIOLO 1	97	87	87	97	92	87	87
	POLIOLO 2	3	3	3	3	3	3	3
regolatore di cellulazione	SILICONE 1	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
	SILICONE 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
catalisi PU	CAT 1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	DMEE	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	DEOA	/	/	/	/	/	/	/
	TEOA	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	ACQUA	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
	SMP	/	10	10	/	5	10	10
Catalisi SMP	DBSA	/	0,3	/	/	/	/	/
	CAT ACIDO 1	/	/	0,3	/	/	/	/
	CAT ACIDO 2	/	/	/	/	0,5	0,5	0,8
	Totale	104,9	105,2	105,2	104,9	105,4	105,4	105,7
	Isocianato MDI NCO 32%^a	49,3	51	51	49,3	50	51	51
	ISO/POL	0,49	0,51	0,51	0,49	0,50	0,51	0,51

Formulazioni a indice J=90, peso in grammi,

a = determinazione del % di NCO in isocianati (normativa ASTM D 5155)

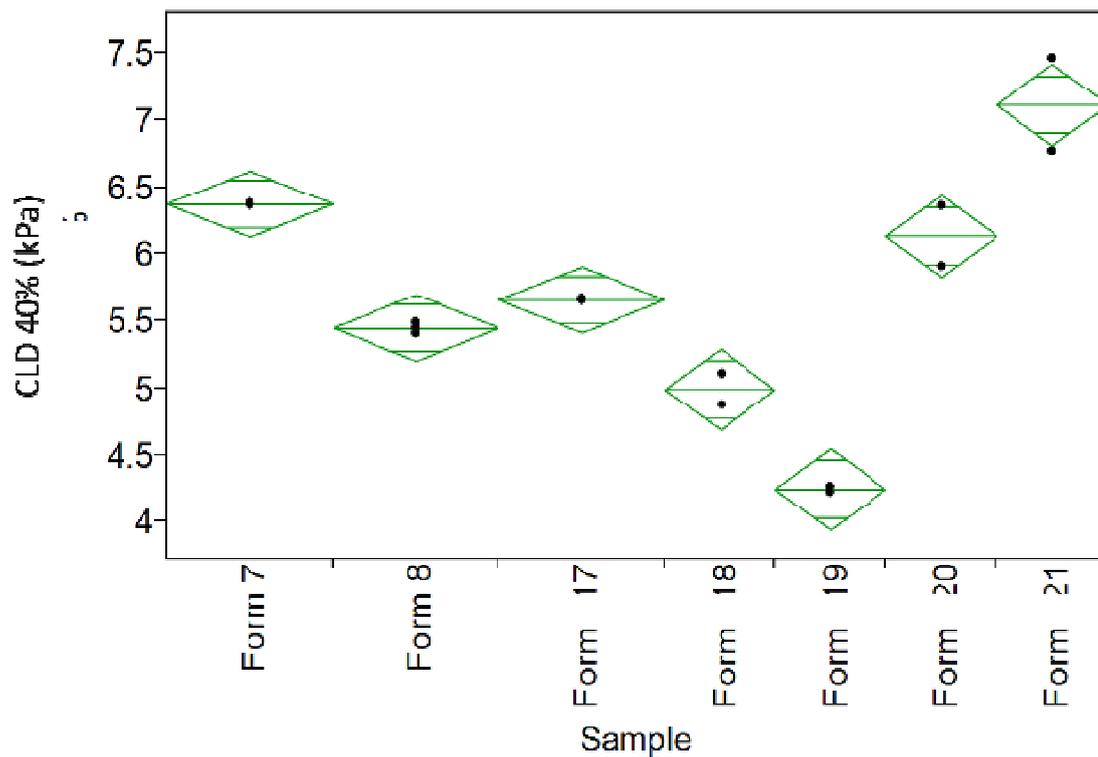


Grafico 5.15 : CLD 40% dei formulati in tabella 5.6

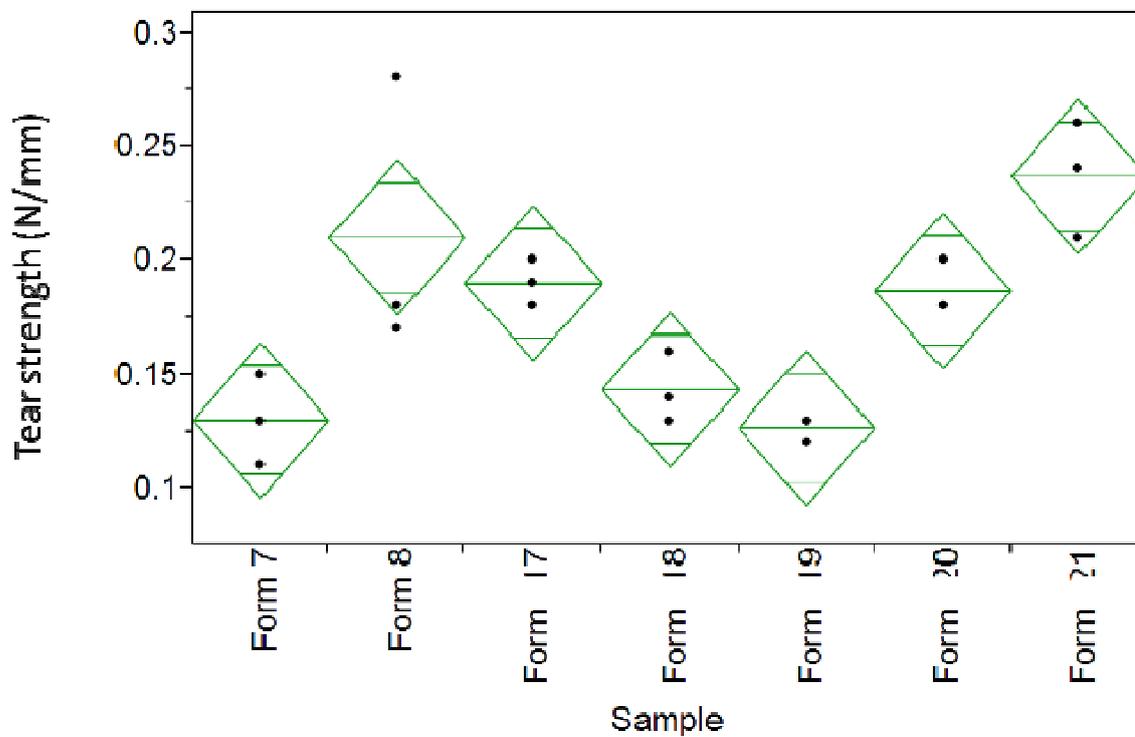


Grafico 5.16 : lacerazione dei formulati in tabella 5.6

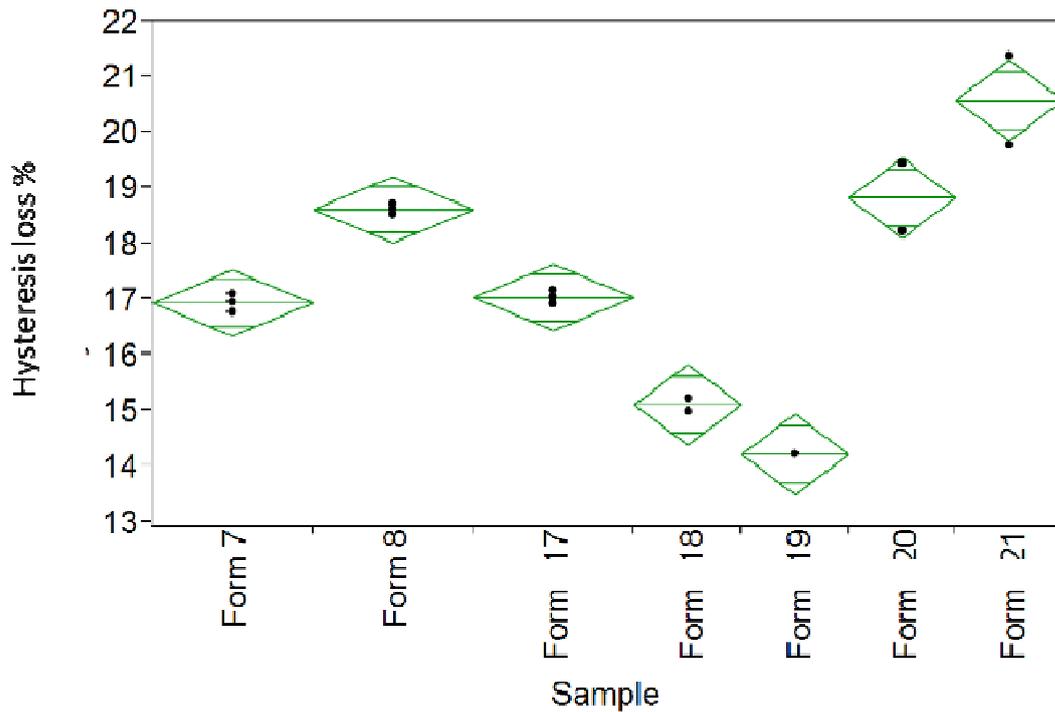


Grafico 5.17 : isteresi dei formulati in tabella 5.6

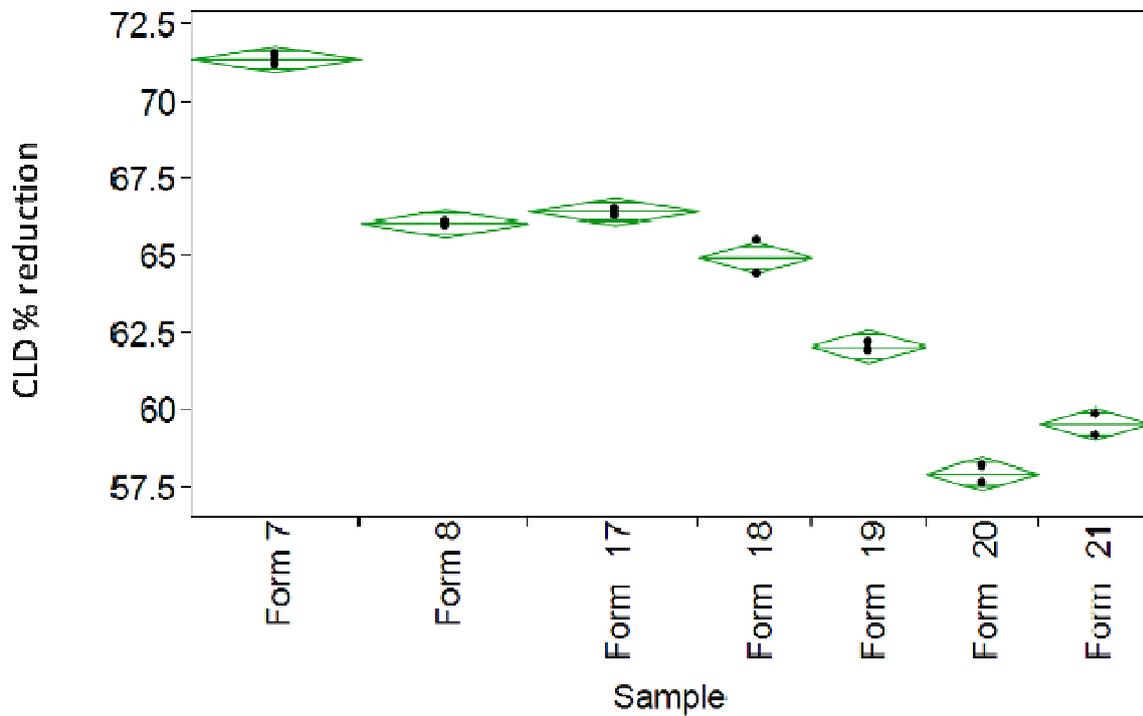


Grafico 5.18 : variazione CLD 40% dei formulati in tabella 5.6

I formulati con CAT.ACIDO 2 e TEOA presentano un aumento importante di CLD e resistenza a lacerazione. La TEOA stabilizza l'isteresi su valori intorno a 18%. A causa

della sostituzione dell'acido solfonico con uno derivante dall'acido ftalico, l'acidità è minore e la catalisi può procedere sin dai primi istanti della reazione di polimerizzazione e con tempi più lenti. Proprio con questo catalizzatore si è ottenuto il miglior valore di variazione di CLD (58% circa contro una specifica di 50% ma partendoda valori di più del 70%). L'aumento della quantità di catalisi acida ha comunque gli stessi effetti dei derivati solfonici compreso l'aumento di perdita di isteresi.

CAPITOLO 6

CONCLUSIONI

La reazione di post-curing in presenza di silano ha incontrato diverse problematiche relative alla scarsa reattività del silano stesso. Per attivare la reazione di idrolisi e oligomerizzazione del silano si è utilizzato un acido di Brønsted (DBSA) ma l'interazione con le ammine presenti nel polilo formulato, necessarie alla reazione di formazione del legame uretanico, ne hanno inibito l'attività. Per aumentare la resa di reazione del crosslinker silanico si è operato su due fronti, il cambio di ammine e la scelta di un differente catalizzatore acido per la reazione del silano, in modo da rendere attivo l'acido soltanto in fase di polimerizzazione. Le variazioni sul pacchetto catalitico amminico hanno portato a risultati al di sotto delle aspettative con un miglioramento delle proprietà della schiuma. La TEOA, come sostituto della DEOA, ha dimostrato una certa attività nell'aumentare la resistenza a lacerazione e nel contenere l'aumento di isteresi. La Me-DEOA, invece, è molto più reattiva della TEOA nella catalisi, data la sua maggiore basicità. La maggiore basicità, però, stabilizza eccessivamente l'acido che, sulla base della influenza sulle proprietà fisico-meccaniche della schiuma, non si dimostra reattivo in fase di polimerizzazione. La TEOA, invece, è meno basica della DEOA e quindi diminuisce la basicità globale del sistema catalitico formando teoricamente sali più labili.

Variazioni decisamente più importanti sulle proprietà fisico-meccaniche sono state ottenute con la variazione del catalizzatore acido. Con il DBSA non sono visibili effetti considerevoli sulla schiuma: soltanto nell'invecchiamento ad umido si registra solo una lieve perdita di durezza rispetto al sistema senza SMP. La miscela di acidi solfonici (CAT. ACIDO 1), di minore forza acida, aumenta i trend visti con il DBSA aumentando le quantità sia di acqua che di acido. Questo è attribuibile ad una maggiore attività dell'acido nella reazione del silano in fase di formazione del PU. Utilizzando un derivato carbossilico (CAT. ACIDO 2) e combinandolo con la TEOA nella formulazione, si osserva un aumento considerevole di resistenza a lacerazione e una durezza superiore ai valori generati con acidi più forti.

Il miglior risultato per quanto riguarda la variazione della durezza a seguito di invecchiamento ad umido lo si è ottenuto utilizzando il derivato del boro e il derivato dell'acido ftalico combinato con la TEOA. Quest'ultimo ha fornito valori di resistenza a lacerazione vicino a 0,2 N/mm e una durezza che raggiunge i valori richiesti (6 kPa). L'isteresi, invece, è prossima al 19% e, pur non essendo tra le più alte misurate, è troppo elevata per rientrare negli obiettivi.

Un trend comune, indipendente dalla variazione di acido o di ammina, è l'aumento dell'isteresi all'aumentare della quantità di acqua e di acido. Questo genera una serie di perplessità sul fatto che questo SMP, anche se correttamente reagito, possa ridurre o lasciare invariata questa proprietà dopo lo stampaggio.

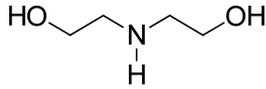
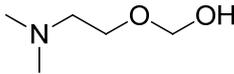
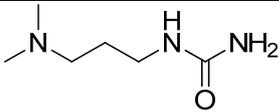
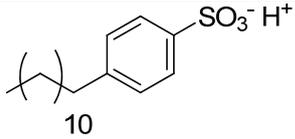
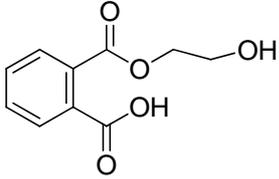
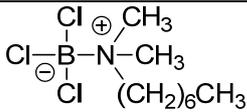
Tutte le prove descritte sono state ripetute effettuando la miscelazione dei reagenti a macchina ma per motivi di disponibilità dei risultati non sono menzionate in questo elaborato. Dato che con una macchina ad alta pressione si ottiene una migliore miscelazione, ci si aspetta un miglioramento nella cellulazione e quindi anche nelle proprietà fisico-meccaniche dei campioni prodotti.

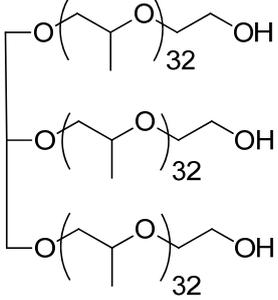
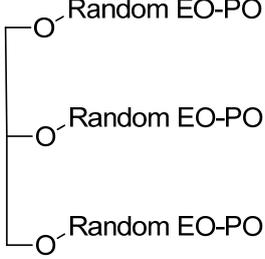
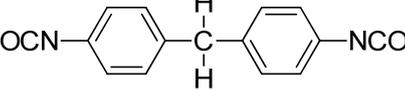
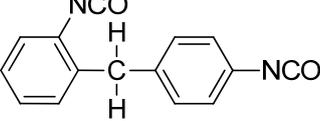
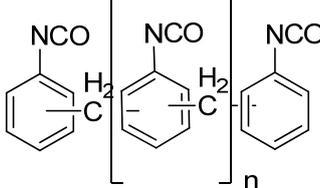
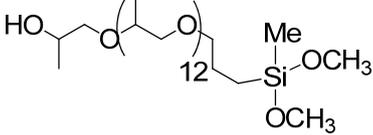
CAPITOLO 7

PARTE SPERIMENTALE

Di seguito viene riportata la tabella dei componenti dei formulati relativi alla sezione di Risultati e Discussione

Tabella 7.1 : elenco dei componenti del formulato poliolico

NOME	CARATTERISTICHE	STRUTTURA CHIMICA
Dietanol ammina (DEOA)	Catalizzatore amminico principalmente da gelo con proprietà di crosslinking	
Dimetilammino etossietanolo (DMEE)	Catalizzatore amminico da gelo	
Dimetil amminopropil urea (CAT 1)	Catalizzatore amminico bilanciato	
Acido dodecil benzen solfonico (DBSA)	Catalizzatore acido per la reazione di post-curing del silano	
CAT. ACIDO 1		Miscela di acidi solfonici non aromatici
CAT. ACIDO 2		
BCl₃/Ammina		

<p>Poliolo 1</p>	<p>Poliolo polietere con PM medio di 5700 g/mol, trifunzionale, con unità ripetenti costituite da PO cappato EO</p>	
<p>Poliolo 2</p>	<p>Poliolo polietere con PM medio di 5500 g/mol, trifunzionale, costituito dal 75% di EO e con il 55% di OH primari</p>	
<p>MDI 3 Blend</p>	<p>Blend costituito da circa il 66 % di MDI monomero ad alto contenuto di isomero 2-4'. La frazione oligomerica è circa il 34%.</p>	 <p>4-4' difenil metilen diisocianato</p>  <p>2-4' difenil metilen diisocianato</p>  <p>MDI oligomerico</p>
<p>SMP</p>	<p>Silane Modified Polymer, reagente di post-curing</p>	

SILICONE 1	Regolatore di cellulazione medio-forte, tipicamente usato per schiume flessibili a base MDI	
SILICONE 2		
Acqua	Nella reazione con l'MDI sviluppa CO ₂ , vero agente espandente	H ₂ O

EO = ossido di etilene, PO = ossido di propilene

Per ragioni di riservatezza non è possibile esplicitare il nome commerciale di alcuni componenti

7.1 CARATTERIZZAZIONE SMP

Gli spettri ¹H, NMR sono stati effettuati mediante spettrometro Varian AS operante a 300 MHz. I chemical shifts (δ) sono riportati in ppm relativi ai solventi residui per ¹H NMR (7.26 ppm per CDCl₃).

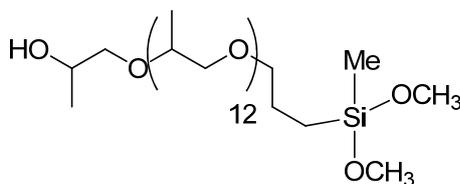


Figura 7.1 : SMP (monolo silano)

Tabella 7.2 : Assegnazione dello spettro¹ H-NMR del SMP

Chemical shift (δ in ppm)	Assegnazione
0,16	Si-CH ₃
0,60	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-
1,05	CH ₃ del PO ripetente
1,50-1,60	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-
3,50	Si-O-CH ₃
3,20-3,40	CH e CH ₂ del PO ripetente
3,40-3,60	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-
3,40-3,60	CH ₂ del propile terminale
3,50-3,70	CH ₃ del propile terminale
3,20-3,40	CH del propile terminale
3,70	OH terminale

Le analisi GPC ad esclusione sterica sono state effettuate con THF (1 ml/min) come eluente. Lo strumento è dotato di 4 colonne (Polymer Laboratories): due da 100 Å una da 50 Å e una da 500 Å tutte con dimensione dei granuli interni di 5 µm. Un rivelatore è ad indice di rifrazione (Jasco RI 2031 PLUS) e il secondo UV-VIS (Jasco MD 910 multiwave detector) a diode array operante da 200 nm a 650 nm. Il modello della pompa è Jasco PU 1580, l'autocampionatore è il Jasco AS 2055 PLUS. Lo strumento è dotato di degasatore per eliminare la presenza di bolle d'aria nelle linee e stabilizzare la linea di base (Jasco DG 2080-53). L'analisi viene effettuata a 35°C con un forno modello TL 105 Column Heater.

7.2 PROCEDURA DI PRODUZIONE DEL POLIOLO FORMULATO

L'aggiunta dei componenti del formulato, effettuata utilizzando una bilancia di precisione 0,1g, parte in sequenza dalla frazione poliolica, SMP, silicani e catalisi. L'acqua viene aggiunta per ultima e si miscela per 5 minuti su formulazione a banco mentre, su formulazioni a macchina, si miscela per 15 minuti. Se il formulato viene stoccato per tempi superiori a 3-4 ore deve essere rimiscelato per evitare separazioni dovute a differenti densità dei componenti.

7.3 ANALISI CHIMICHE PER IL CALCOLO DELL'INDICE

Nella produzione di formulati poliolicici per schiume poliuretatiche flessibili, i principali parametri da considerare sono il contenuto di acqua e il numero di ossidrili. Questi valori sono necessari, insieme al numero di NCO, per effettuare i calcoli esatti dell'indice (J). Il prelievo dal formulato di una aliquota per le analisi deve essere rappresentativo del campione e occorre miscelare bene per evitare eventuali separazioni dei componenti.

- 7.3.1 Contenuto di acqua con metodo Karl-Fischer

L'analisi del contenuto di acqua viene effettuata tramite il metodo Karl-Fischer (ASTM E 203): questa tecnica di analisi è applicabile a tutti i formulati poliolicici. Viene utilizzato un titolatore Metrohm 784KFP Titrino con elettrodo al platino. Il reattivo impiegato è il Riedel "Hydranal Composite 5" e viene utilizzato un poliolo a contenuto di acqua noto per il controllo strumentale.

Tramite la siringa viene prelevata l'aliquota di campione e iniettata nella cella di titolazione. Per dosare la quantità ideale di campione si segue l'equazione seguente:

Equazione 7.1 : grammi del campione pesati

$$g = \frac{2}{\% \text{ H}_2\text{O teorica}}$$

La pesata del campione non deve essere superiore ai 3 grammi e viene effettuata con bilancia analitica con precisione 0,1 mg.

- 7.3.2 Determinazione del numero di ossidrile

L'analisi del numero di ossidrili (ASTM D 4274) può essere utilizzata su tutti i formulati poliolicici per la produzione di schiume poliuretatiche espanse.

Inizialmente occorre preparare una soluzione di anidride ftalica in piridina al 18% (bianco). Si aggiungono 180 g di anidride ftalica (purezza min. 98%) ad un litro di piridina (purezza minima 99,7% e acqua < 0,10%), si solubilizza e si aggiungono 30 ml di 1-metil-imidazolo (purezza minima 99%). Dopo miscelazione, generalmente non

inferiore a due ore, si lascia riposare la soluzione in una bottiglia di vetro scuro: ora è possibile procedere con la determinazione della prova in bianco. 20 ml della soluzione di anidride ftalica 18% vengono inseriti in una beuta insieme a 90 ml di acqua distillata e miscelati per almeno due minuti. Successivamente si effettuano almeno due titolazioni con KOH.

Per la preparazione del campione si pesano in una beuta da 200 ml una quantità di campione seguendo l'equazione seguente con la quantità massima di campione non deve superare i 2,5g.

Equazione 7.2 : grammi di campione pesati

$$\text{Campione (g)} = \frac{374}{\text{Nr. OH teorico} + (62 \times \%H_2O)}$$

Si aggiungono 20 ml di soluzione di anidride ftalica 18%, si chiude la beuta e si omogeneizza il campione sotto lieve agitazione. Il campione viene introdotto in un forno microonde dove viene scaldato per sei minuti e poi viene lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Successivamente si aggiungono 20 ml di acqua, si lascia sotto agitazione per almeno due minuti e si procede con la titolazione con KOH 1N utilizzando un titolatore automatico 798 MPT Titrino con elettrodo a vetro KCl 3M. Il calcolo del numero di OH risultante dall'analisi è dato dall'equazione seguente:

Equazione 7.3 : calcolo del numero di OH

$$\text{N. OH (mg KOH/g)} = \frac{(\text{ml bianco} - \text{ml campione}) \times 56,1 \times N}{g}$$

Dove:

- ml bianco = ml di KOH utilizzati per titolare il bianco
- ml campione = ml di KOH utilizzati per titolare il campione
- 56,1 = peso molecolare KOH
- N = normalità KOH
- g = grammi campione

Per calcolare la percentuale di OH invece si utilizza l'equazione seguente:

Equazione 7.4 : calcolo della % di OH

$$\% \text{ OH} = \text{N}^\circ \text{ OH} / 33$$

Per le pesate si utilizza una bilancia analitica con precisione di 0,1 mg

- 7.3.3 Determinazione della percentuale di NCO in isocianati

La determinazione della percentuale di NCO (ASTM 5155) viene effettuata su materie prime, prepolimeri e isocianati modificati.

Viene preparata la soluzione di Di-N-butilammina (purezza minima 99%) in toluene (purezza minima 99,5%) aggiungendo 315 ml di Di-N-Butilammina nel pallone da 1000 ml e portando a volume con toluene. Si aggiungono almeno 6 grammi di setacci molecolari, si miscela e si lascia a riposo per almeno otto ore.

Successivamente viene preparato il bianco inserendo nel Beaker un'ancoretta magnetica, 20 ml di THF (purezza minima 99,8%), 8 ml di soluzione Dibutilammina/Toluene e 50 ml di alcol metilico (purezza minima 99,9%). Si effettuano almeno due titolazioni con acido cloridrico 1 N che non differiscano per più di 0,05 ml.

Il campione, invece, viene pesato in un becker da 150 ml seguendo l'equazione seguente:

Equazione 7.5 : grammi del campione pesati

$$\text{g campione} = \frac{34}{\% \text{ NCO teorica}}$$

Successivamente viene aggiunta un'ancoretta magnetica e 20 ml di THF. Il dosatore Metrohm 765 dosimat, in automatico, dosa 8 ml di soluzione di Di-N-butilammina in toluene, lascia reagire per 5 minuti prima di dosare 50 ml di metanolo e, infine, titola l'eccesso di Di-N-butilammina non reagita con HCl 1N (Titolatore automatico 798 MPT Titrino con elettrodo Ag/AgCl con elettrolita LiCl 1M). La percentuale di NCO viene calcolata con la formula seguente:

Equazione 7.6 : calcolo della % di NCO

$$\% \text{ NCO} = \frac{(\text{ml bianco} - \text{ml campione}) \times 42 \times \text{N} \times 100}{\text{g} \times 100}$$

Dove:

ml bianco = ml di HCl utilizzati per la titolazione del bianco

ml campione = ml di HCl utilizzati per la titolazione del campione

42 = peso equivalente dell'NCO

N = Normalità dell HCl

g = grammi campione

Gli equivalenti di isocianato sono quindi:

Equazione 7.7 : calcolo degli equivalenti di NCO

$$\text{Equivalenti di isocianato} = \frac{4200}{\% \text{ NCO}}$$

Per le pesate si utilizza una bilancia analitica con precisione di 0,0001 mg

Ora sono disponibili i dati necessari per calcolare l'indice. Ovviamente la percentuale di ossidrilici varia a seconda del contenuto di SMP e di poliolo (Tabella 7.3).

Tabella 7.3 : N°OH e % NCO al variare di SMP

Formulazione	N° OH (mg KOH/ g)	N°NCO MDI 3 Blend (%)
Standard (no SMP)	41,00	32
5% SMP	44,36	32
10% SMP	49,50	32

Per sapere quanto poliolo formulato occorre miscelare all'isocianato occorre tenere in considerazione che, nella produzione di schiume a banco, vengono sempre conteggiati 60 g di materiale rimanenti all'interno della miscela. Inoltre, dato che lo stampo è di volume pari a 5 litri e la densità alla quale lavoriamo è pari a 60 g/L, il quantitativo di isocianato e poliolo formulato deve essere pari a 300 grammi. Per produrre una singola lastra, quindi, sono necessari 360 grammi totali.

Di seguito viene riportato un esempio di un formulato standard ($N^{\circ}OH = 41 \text{ mgKOH/g}$) con MDI 3 Blend ($N^{\circ}NCO = 32\%$), 2,8% di acqua e J90 (Equazioni 6.7):

Equazioni 7.7 a,b,c,d,e : procedimento per il calcolo dell'indice

$$a) \quad \frac{42 \times 100}{32} \times \left(\frac{41}{561} + \frac{2,8}{9} \right) = J100 = 50,4$$

$$b) \quad J90 = 50,4 \times 0,90 = 45,3$$

Con 100 g di poliolo, quindi, per un indice J90, servirebbero 45,3 g di isocianato e il totale sarebbe: $100\text{g} + 45,3\text{g} = 145,3 \text{ g}$. Rapportando tutto a 360 g le quantità da pesare risultano:

$$c) \quad 360 : 145,3 = X : 45,3$$

$$d) \quad X = 112,2 \text{ g di isocianato}$$

$$e) \quad 360 - X = 247,8 \text{ g di poliolo formulato}$$

7.4 PRODUZIONE DI SCHIUME TRAMITE MISCELAZIONE MANUALE

La reazione chimica esotermica fra isocianato, poliolo e acqua parte nel momento in cui i due ingredienti vengono miscelati in presenza di un opportuno catalizzatore.

Le variabili principali da valutare nella produzione di una schiuma sono:

- 1- Temperatura esterna (ambiente)
- 2- Quantità relativa dei componenti
- 3- Assenza di contaminanti
- 4- Miscelazione
- 5- Dimensioni e forma dello stampo

Viscosità, densità e reattività di poliolo e isocianato variano al variare della temperatura di laboratorio. Per una serie di prove a banco è consigliabile stoccare i reagenti in condizioni di temperatura controllata, per almeno un giorno, in modo tale da permettere l'equilibrio termico di esse con l'ambiente esterno. Gli effetti della temperatura sulle

materie prime sono di difficile interpretazione ma sicuramente alterano la processabilità e spesso le proprietà fisico-meccaniche della schiuma stessa. Le reazioni chimiche in gioco risentono in modo diverso della variazione della temperatura dei componenti della miscela.

La produzione di polioli formulati e la miscelazione con l'isocianato per ottenere schiume con determinate caratteristiche, richiede l'uso di bilance accurate. Se ciò non avviene il poliolo formulato può contenere una quantità di reagenti diversa da quella teorica, alterando la reattività del sistema e l'indice prefissato.

La miscelazione dei due componenti riveste un'importanza essenziale nella produzione di un materiale finale con buone caratteristiche estetiche e fisico-meccaniche. Una cattiva miscelazione genera segregazione di isocianato e poliolo diminuendo le proprietà fisico-meccaniche della schiuma. Lo stesso poliolo formulato richiede una buona miscelazione prima di essere utilizzato, in modo da omogeneizzare tutte le componenti. Le proprietà della schiuma vengono misurate dopo un periodo di maturazione (più o meno lungo a seconda del tipo di formulazione) ma che non è mai inferiore alle 72 ore. Le caratteristiche della schiuma vengono misurate anche dopo invecchiamento, in modo da simulare la vita d'uso dell'oggetto.

La presenza di contaminanti nelle materie prime o nello stampo giocano un ruolo importante nella produzione della schiuma: è necessario assicurarsi che nel formulato non siano presenti residui di acidi, basi o metalli derivanti dalla produzione del poliolo o dell'isocianato. Occorre evitare, inoltre, la contaminazione dovuta a solventi utilizzati per pulire lo stampo, reagenti o catalizzatori di prove precedenti che possono creare problemi alla schiuma finale. Anche i catalizzatori, se stoccati nel tempo ad una temperatura non ottimale, potrebbero deteriorarsi generando inquinanti. In generale le quantità necessarie di inquinante per alterare le proprietà fisico-meccaniche della schiuma sono veramente basse e la loro provenienza è molteplice.

La produzione di schiume in scala di laboratorio è utile per avere un modo veloce una valutazione approssimativa della qualità del materiale finale. Generalmente, con questa tipologia di prove, le caratteristiche che si cerca di monitorare in una nuova formulazione sono:

- 1- Reattività del sistema (tempo di crema, gelo e fine crescita)
- 2- Quantità di catalisi, additivi, agenti espandenti, siliconi, surfattanti e additivi per avere determinate proprietà finali del materiale
- 3- Efficienza e stabilità della catalisi
- 4- Presenza di eventuali contaminanti nelle materie prime

La procedura che si segue in scala di laboratorio, con miscelazione manuale, deve rispecchiare il più possibile la procedura che viene seguita in produzione e comunque si notano differenze fra le prove a banco e la schiume stampate a macchina. Queste differenze derivano essenzialmente dalla miscelazione manuale meno efficace rispetto a quella della macchina, che viene invece effettuata ad alta pressione. L'errore sulla pesata effettuato dall'operatore su piccola scala (prove a banco) ha un'incidenza maggiore rispetto ad aggiunte effettuate su volumi maggiori (prove a macchina).

Lo studio della reattività del sistema viene effettuato tramite delle “prove in libera” dove viene monitorata la crescita della schiuma in una mescola aperta in relazione al tempo. Dall'inizio dell'agitazione viene conteggiato il tempo in cui la miscela inizia ad espandere (tempo di crema). Successivamente la schiuma viene forata con un filo di ferro finché non si forma un filo continuo (tempo di gelo): la miscela di partenza passa dallo stato liquido allo stato semisolido e il foro generato non si rimargina. Questo è indice del fatto che la reazione fra isocianato e poliolo diventa preponderante rispetto alla reazione isocianato-acqua e la schiuma è più strutturata. Infine viene valutato il tempo di fine crescita ovvero quando la schiuma termina la crescita verticale e la cellulazione inizia ad acquisire la struttura finale. Ovviamente l'effetto maggiore su questi tempi è dato dalla catalisi: le ammine, inoltre, a seconda delle caratteristiche che posseggono, sono in grado di agire selettivamente sulla crema, sul gelo, sulla crescita oppure su più tempi modificando la reattività del sistema a seconda delle esigenze. In Figura 7.2 viene mostrato il procedimento generale per lo studio della reattività tramite “prove in libera”.

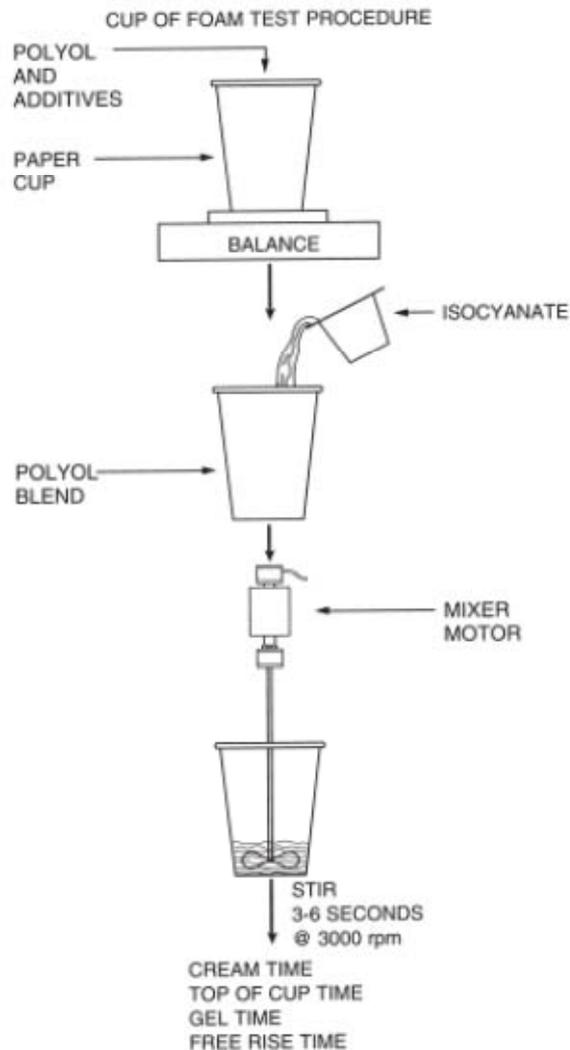


Figura 7.2 : procedura per lo studio della reattività di un formulato poliolic

Il tempo e la velocità dell'agitazione varia principalmente a seconda della reattività e della viscosità del sistema. Un'agitazione non adeguata può generare segregazione di poliolo o isocianato che variano i tempi della polimerizzazione libera.

Per rendere possibile la caratterizzazione del materiale vengono generate schiume di dimensioni 25x25x8 cm. Lo stampo in questo caso ha volume pari a 5 litri ed è dotato di sfiati in grado di espellere l'aria presente all'interno dello stesso durante l'espansione del materiale. A seconda della reattività e della maturazione della schiuma è possibile regolare il tempo di destampaggio e l'apertura della valvola di massima pressione posta sotto allo stampo che, generalmente, viene aperta un minuto prima. In Figura 7.3 viene mostrata una tipica postazione di produzione di lastre poliuretaniche.

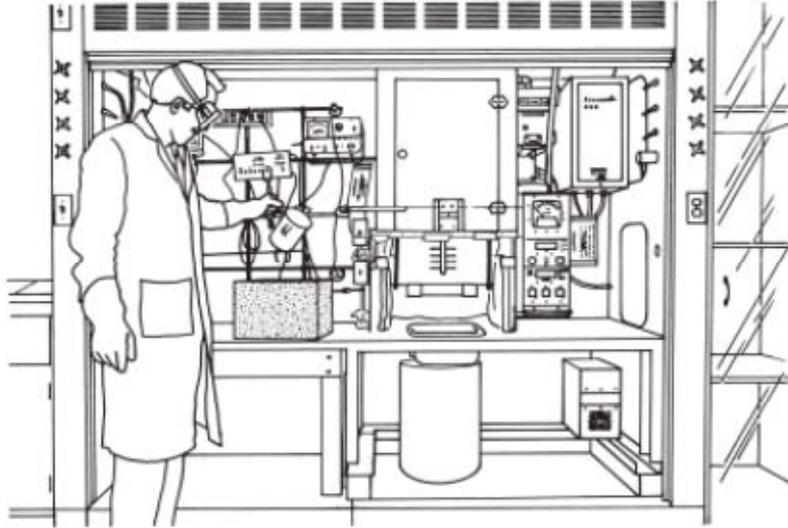


Figura 7.3 : postazione di produzione di lastre poliuretatiche

Una volta ottenuta la lastra di poliuretano, è necessario procedere all'apertura delle celle attraverso un processo di schiacciamento meccanico manuale o tramite una macchina.

Si pesa quindi in una mescola la quantità calcolata di poliolo formulato e successivamente si aggiunge l'isocianato. Si agita meccanicamente per 10 secondi e si versa il contenuto nello stampo dove precedentemente è stato applicato l'agente distaccante. Una volta chiuso lo stampo inizia il conteggio del tempo di destampaggio. L'espansione del materiale espelle l'aria dagli ugelli e all'ultimo minuto, si apre la valvola di alta pressione posta al di sotto dello stampo. Lo stampo si apre in automatico e viene estratta la lastra. Per aprire le celle, il materiale viene passato sotto la macchina schiaccia-cuscini e viene misurata la densità dividendo per 5 L (volume dello stampo) la massa della lastra. Dopo almeno 72 ore di maturazione in armadi aspirati, la schiuma è pronta per essere tagliata per ottenere i provini per le prove fisico-meccaniche. Nell'immagine seguente viene raffigurata una generica lastra dopo il tempo di maturazione (Figura 7.4).



Figura 7.4 : schiuma pronta per il taglio

7.5 PROVE FISICO-MECCANICHE

Il provino dei test fisico-meccanici deve essere rappresentativo del materiale e quindi viene eliminata la parte esterna della schiuma (pelle). Lo strumento utilizzato è l'INSTRON modello 5566.

- 7.5.1 Lacerazione

La normativa di riferimento utilizzata (DIN 53 356) prevede l'impiego di 5 provini ma per convenzione ne sono stati testati 3. La forma del provino è un rettangolo di dimensioni che corrispondono ad una lunghezza di 100 mm, larghezza di 30mm e uno spessore di 10 mm. Sul uno dei due lati minore viene effettuato un intaglio che parte dalla metà del lato e si estende verso il centro del provino per una lunghezza di 40 mm. Si misura lo spessore del provino (in mm) e si fissano alle pinze le due "linguette" in modo tale che vengano tirate in direzione opposta. Le pinze si allontanano con velocità di 100 mm/min e viene registrata dallo strumento la forza massima applicata (in N). La lacerazione massima viene calcolata dal software facendo il rapporto fra la massima forza applicata e lo spessore del provino. Di seguito viene riportata l'immagine di un provino la lacerazione relativo a questa normativa (Figura 7.5).



Figura 7.5 : provino per lacerazione

- 7.5.2 CLD (Compression Load Deflection) e hysteresis loss

La normativa di riferimento utilizzata (ISO 3386-1) prevede il test di tre provini ma per convenzione ne sono stati analizzati due per schiuma. L'area superficiale del provino deve essere almeno di 2500 mm^2 e nel nostro caso sono a base quadrata di lato 100 mm e di spessore 50 mm (Figura 7.6). Il campione è posto sopra al piatto forato inferiore e viene sottoposto a tre precicli di compressione continui fino al 70% del volume iniziale alla velocità di 100 mm/min. Al quarto ciclo viene effettuata la misurazione dello sforzo in compressione al 25%, 40% (dato di nostro interesse) e 65%. Questi valori sono indice della durezza della schiuma. Lo strumento riporta anche il dato di perdita di isteresi misurato al quarto ciclo di compressione.

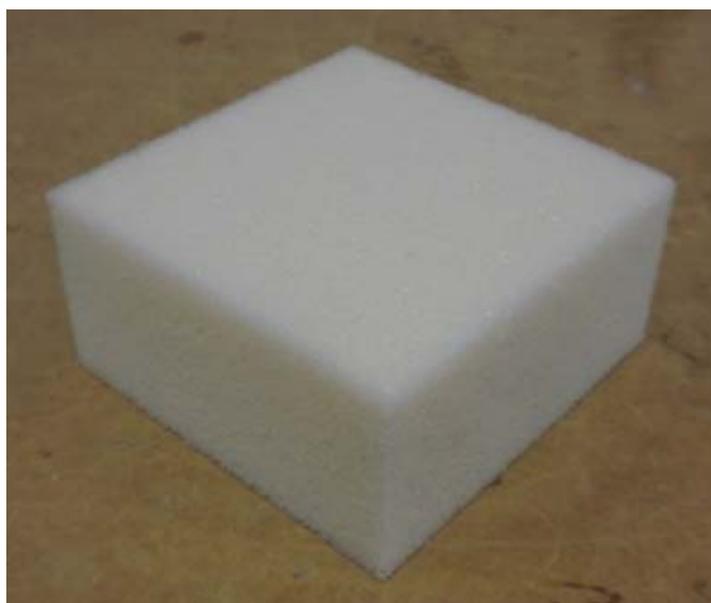


Figura 7.6 : provino per CLD

- 7.5.3 Invecchiamento ad umido CLD

La normativa di riferimento utilizzata (DIN EN ISO 2440) simula l'invecchiamento ad umido del materiale durante la vita d'uso. I provini vengono posti in stufa a 120 ± 2 °C per 5 ore con umidità relativa (RH) pari al 100%. Vengono effettuati 3 cicli di invecchiamento e viene nuovamente misurato il CLD secondo la normativa ISO 3386-1.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Lovering, E. G.; Laidler, K.J. "Thermochemical Studies of Some Alcohol-Isocyanate Reactions"; *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 26-30.
- 2- Smith, H. A. "Catalysis of the Formation of Urethanes"; *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, 7, 85-95.
- 3- Dusek, K.; Spirkova, M. "Crosslinking and Network Formation in Polyurethane Systems with Excess Isocyanate"; *Cell. Polym.* **1990**, 9/2, 69- 83.
- 4- Kurzer F. "Biuret and Related Compounds"; *Chem. Rev.* **1955**, 56, 95-197.
- 5- Saunders, J. H.; Hansen, R. H. "The Mechanism of Foam Formation"; In *Plastic Foams, Part I*; Marcel Dekker: New York, 1972, 23-108.
- 6- Simons, D. M.; Verbanc, J. J. "The Polymerization of Propylene Oxide"; *J. Polym. Sci.* **1960**, 44, 303-311.
- 7- Steiner, E. C.; Pelletier, R. R.; Trucks, R. O. "A Study of the Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Anhydrous Potassium Hydroxide"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4678-4686.
- 8- Chadwick, D. H.; Cleveland, T. H. "Isocyanates, Organic"; In *Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, Third Edition*; John Wiley and Sons: New York, 1982; Vol. 13, 789-818.
- 9- Twitchett, H.J. "Chemistry of the Production of Organic Isocyanates"; *Chem. Soc. Revs.* **1974**, 3, 209-230.
- 10- Woods, G. W. *Flexible Polyurethane Foams, Chemistry and Technology*; Applied Science: New Jersey, 1982, 118-120.

- 11-Okuzono, S.; Kisaka, H.; Tamano Y.; Lowe, D. W. "Key Aspect of Novel Catalyst Systems in All-Water-Blown Integral Skin Foams – Related Catalytic Activities in the Isocyanate Reaction"; Polyurethanes World Congress 1993 – October 10-13, 1993.
- 12-Baker, J. W.; Holdsworth, J. B. "The Mechanism of Aromatic Side-chain Reactions with Special Reference to the Polar Effects of Substituents. Part XIII. Kinetic Examination of the Reaction of Aryl Isocyanates with Methyl Alcohol"; *J. Chem. Soc.* **1947**, 713-726. 2.183
- 13-Farkas, A.; Strohm, P. F. "Mechanism Of The Amine - Catalyzed Reaction Of Isocyanates With Hydroxyl Compounds"; *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1965**, 4/1, 32-38.
- 14-Letts, J.B.; Gerkin, R.M.; Martineau, P. "Non-Corrosive, High Performance, Delayed Action Catalyst"; *Proceedings of the SPI/ISOPA Polyurethanes World Congress 1991*; Technomic: Lancaster, Pa., 1991, 174-181.
- 15-2.188 Diblitz, K.; Diblitz, C. "Influence of Acids on the Delayed-Action Characteristics of Amine Catalysts"; *Proceedings of the Polyurethane World Congress 1993*; Technomic: Lancaster, Pa., 1993, 619-624.
- 16-2.189 Derderian, E.J.; El Ghobary, H.; Esposito, G.; Muller, L.J-M. "Cell-Opening, Low Fugitivity, Delayed-Action Catalysts for HR Molded Foam"; *Proceedings of the 1994 SPI Polyurethanes Conference*; Technomic: Lancaster, Pa., 1994, 274-279.
- 17-2.190 Casati, F.M.H.; Arbir, F.W.; Raden, D.S. "Delayed Action Amine Catalysts For New Polyurethane Techniques"; *Proceedings of the SPI-27th Annual Technical/Marketing Conference*; Technomic: Lancaster, Pa., 1982, 35-48.
- 18-Blank, W.J.; Dietliker, K.; Jung, T.; Lordelot C.; Carroy A.; "Delayed (Latent) Catalysis in Coatings".
- 19-Kurt C. Frisch, C. K.; Engen T. P.; "Novel Delayed-Action Ccatalyst/Co-Catalyst System For C.A.S.E. Application".
- 20-Bryant, R. M.; Stewart, H. F. "The Chemistry of Silicone Surfactants for Urethane Foams"; *J. Cell Plast.* **1973**, 9/2, 99-102.
- 21-Plumb, J.B.; Atherton, J.H. "Copolymers Containing Polysiloxane Blocks"; In *Block Copolymers*; Allport, D.C., Janes, W.H., Eds., John Wiley & Sons, New York, 1973, 305-353

- 22- LaMer, V. K. "Nucleation in Phase Transitions"; *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1270-1277.
- 23- Baumhake, R. "Influence of Stirring Velocity and Air Loading on the Formation of Flexible Urethane Foams"; *J. Cell. Plast.* **1972**, 8/6, 304-310.
- 24- Jones, R. E.; Fesman, G. "Air Flow Measurement and Its Relations to Cell Structure, Physical Properties, and Processability for Flexible Urethane Foam"; *J. Cell. Plast.* **1965**, 1/1, 200-216.
- 25- Rossmly, G. R.; Kollmeier, H. J.; Lidy, W.; Schator, H.; Wiemann, M. "Cell-Opening in One-Shot Flexible Polyether Based Polyurethane Foams. The Role of Silicone Surfactant and its Foundation in the Chemistry of Foam Formation"; *J. Cell. Plast.* **1977**, 13/1, 26-35.
- 26- Kollmeier, H. J.; Burkhart, G.; Klietsch, J.; Lammerting, H. "Reaction Sequences in High-Resilience Foam"; *Plast. Compd.* **1985**, July/August, 64-74.
- 27- Patten, W.; Seefried, C. G., Jr.; Whitman, R. D. "Polymer-Polyols in the Development of High Resiliency Foams"; *J. Cell. Plast.* **1974**, 10/6, 276-282.
- 28- Boudreau, R. J. "How Silicone Surfactants Affect Polyurethane Foams"; *Mod. Plast.* **1967**, January, 133-138, 143-147, 234-240.
- 29- Dahm, M. "The Role of Surfactants during Polyurethane Foam Formation"; In *Cellular Plastics, National Academy of Sciences-National Research Council Publication 1462*; 52-63 (1967).
- 30- Brumfield, H. L.; Estill, W. B. "Characterization of Foam Structure by Use of the Scanning Electron Microscope"; *J. Cell. Plast.* **1969**, 5/4, 212-220.
- 31- Gibson, P. E.; Vallance, M. A.; Cooper, S. L. "Morphology and Properties of Polyurethane Block Copolymers"; In *Developments In Block Copolymers-I*; Goodman, I., Ed., Applied Science Publishers: London, 1982, 217-259.
- 32- Armistead, J. P.; Wilkes, G.L.; Turner, R. B. "Morphology of Water Blown Flexible Polyurethane Foams"; *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 601-629.
- 33- Layton, R.F.; Knecht, L.A. "Further Investigation of the Colorimetric Reaction between Aromatic Isocyanates and Peroxy Compounds"; *Anal. Chem.* **1971**, 43/6, 794-797.
- 34- Woods, G.W. *Flexible Polyurethane Foams Chemistry and Technology*; Applied Science: New Jersey, 1982; 152-158.
- 35- Knibbe, D.E. "A Chemical and Physical Comparison of Polyurethane Hot Cure and Cold Cure Molding"; *J. Cell. Plast.* **1985**, 21/4, 264-268.

- 36-Freitag, H. A.; Volland, A. "Flexible Polyurethane Molded Foam"; In *Polyurethane Handbook*, Oertel, G., Ed.; Hanser: New York, 1985, 201-222.
- 37-Buethe, I.; Reichel, C. J.; Taylor, J. D. "Flexible Polyurethane Molded Foams Based On MDI"; *J. Cell. Plast.* **1984**, 20/4, 285-290.
- 38- Volland, R.; Lindsey, J.; Schoberth, W. "A Technical Update On MDI Based Molded Flexible Foams"; *J. Cell. Plast.* **1984**, 20/6, 416-422.
- 39-Haggerty, T. I.; Katz, J. J.; Watts, A.; Brooks, M. F. "All-MDI Flexible Foam - Advantages In Single And Dual Hardness Automotive Seat Molding"; *J. Cell.Plast.* **1985**, 21/4, 269-276.
- 40- 11.58 Reichel, C. J.; Berkowski, L. A.; Taylor, J. D. "Lower Density MDI Based Flexible Molded Foams"; *J. Cell. Plast.* **1986**, 22/4, 287-294.
- 41- R. Broos, J. M. Sonney, H. Phan Thanh, and F. M. Casati, "Polyurethane foam molding technologies for improving total passenger compartment comfort," UTECH Europe 341-353 (**2000**)]
- 42- M. Isobe, T. Hiraide, H. Utsumi, K. Ohkubo, and S. Sakai, "An approach to evaluation of riding and seating comfort," UTECH Europe 491-505 (**1998**).
- 43- Chris Skinner and Christopher Ponce, "Advanced Comfort™ Seating: A revolution in seating performance for the automotive industry," UTECH Europe (**2006**)].
- 44- Lewis, L.N.; Stein, J.; Gao, J.; Colburn, E.R.; Hutchins, G. "Platinum Catalyst Used in the Silicones Industry, Their Synthesis and Activity in Hydrosilylation"; *Platinum Metals Rev.* **1997**, 41, (2), 66-75.
- 45- Jorge Cervantes, J.; Zárraga R.; Salazar-Hernández, C.; "Organotin catalysts in organosilicon chemistry", *Appl.Organometal.Chem.***2012**, 26, 157-163.