

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Analisi di fondelli in schiuma poliuretanic
pantaloncini da ciclismo**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Jacopo Aldrigo Bonifacio

RELATORE

Dott.ssa Laura Mazzocchetti

CORRELATORE

Prof. Enrico Gianfranco Campari

Denis Bertoldo (Elastic Interface)

INDICE

1 - Introduzione	1
1.1 - Poliuretano	1
1.1.1 - Building blocks	2
1.1.2 - Chimica del poliuretano	9
1.1.3 - Struttura dei poliuretani	11
1.1.4 - Schiume poliuretatiche	12
1.1.5 - Elastomeri poliuretatici	15
1.1.6 - Caratterizzazione analitica dei poliuretani	16
1.2 - Analisi dinamico meccanica	17
1.2.1 - Reologia e fondamenti dell'analisi dinamico meccanico	18
1.2.2 - Strumentazione	22
1.3 - Calorimetria a scansione differenziale	26
1.3.1 - Calorimetro a scansione differenziale	27
1.3.2 - DSC a flusso di calore	28
1.3.3 - Applicazioni DSC	30
1.4 - Spettroscopia infrarossa	33
1.4.1 - Fondamenti	34
1.4.2 - Assorbimento nell'infrarosso	35
1.4.3 - FTIR	37
1.4.4 - IR-ATR	38
2 - Scopo della tesi	41
3 - risultati e discussione	43
3.1 - Analisi delle schiume poliuretatiche come ricevute	43
3.2 - Analisi di fondelli assemblati e dei loro componenti	58
3.3 - Valutazione preliminare delle proprietà meccaniche dei provini stampati	73

4 - Conclusioni	76
5 - procedura sperimentale	77
5.1 - Strumenti e metodi	77
5.2 - Preparazione dei campioni	79
6 - Bibliografia	80

1 - INTRODUZIONE

1.1 - Poliuretano

La scoperta della chimica dei poliuretani è attribuibile al chimico tedesco Otto Bayer che, lavorando per la IG Farben AG Chemical Company, depositò nel 1937 un brevetto riguardante la poliaddizione tra diisocianati e composti contenenti almeno due gruppi ossidrilici o amminici^[1]. Altri brevetti riguardanti la classe dei poliuretani vennero poi depositati in seguito, con grande interesse nei riguardi della produzione di schiume flessibili ottenute facendo reagire diisocianati con molecole d'acqua. La IG Farben venne smantellata alla fine della seconda guerra mondiale per complicità col regime nazista e ad oggi le maggiori società sopravvissute allo smantellamento, BASF e Bayer AG, rimangono importanti produttori di poliuretani. Il primato per la produzione mondiale è attribuibile alla Dow Chemicals company, mentre si deve alla DuPont il grande sviluppo nella chimica dei poliuretani a base polietero in contrasto al trend iniziale nella produzione dei poliuretani basata su diisocianati e dioli a catena corta e poliesteri polioli. Il poliuretano è classificato industrialmente come bene indifferenziato (commodity) e presenta la particolarità di non poter essere identificato in un'unica struttura chimica. I poliuretani rappresentano una vasta classe di composti chimici e, qualsiasi polimero con un'unità ripetitiva uretanica, viene classificato come poliuretano a prescindere da altre funzionalità o strutture polimeriche incorporate. La versatilità dei poliuretani si riflette nei molteplici campi di utilizzo di questi polimeri e origina dalla disponibilità, economicità e diversificazione dei building blocks di partenza, diisocianati, polialcoli o poliammine e coreagenti come acqua, alcoli, ammine e tensioattivi. La produzione del poliuretano è guidata dalle necessità applicative dettate ad esempio dalla richiesta di schiume leggere ad alta prestazione per l'industria automobilistica e del comfort in generale, o ancora dalla richiesta di miglioramenti nel settore dell'isolamento termico per l'industria edile. Parallelamente le restrizioni governative indirizzano la ricerca a fornire innovazioni per eliminare prodotti tossici o per risolvere problemi applicativi. L'ottenimento di materiali ignifughi, o la ricerca di agenti espandenti non inquinanti o ancora la sostituzione dei reagenti a base isocianato con materiali meno pericolosi per la salute guida quindi ad oggi l'innovazione nel mondo del poliuretano.

1.1.1 - Building blocks

La grande crescita nella produzione del poliuretano è resa possibile grazie all'ampia disponibilità ed economicità dei materiali di partenza, isocianati, polioli e coreagenti. Sebbene siano disponibili differenti diisocianati per la polimerizzazione, la maggior parte delle prestazioni è governata dall'accurata scelta e architettura dei polioli, poliammine e coreagenti disponibili^[2]. Questo è dovuto sia alla relativa semplicità nella produzione industriale di quest'ultimi rispetto alla produzione degli isocianati, sia alla composizione dei poliuretani che, nella loro struttura contengono spesso più del 50% in volume di componenti diversi dall'isocianato. Sono dunque i polioli e i coreagenti i principali oggetti di studio nella fase di selezione di questi materiali in funzione dei specifici settori di applicazione del polimero stesso.

Polioli

Il termine poliolo è riferito al polimero, o anche in alcuni casi al monomero, che contiene al suo interno due o più gruppi funzionali ossidrilici. La loro frazione in peso all'interno dei poliuretani spazia dal 90% per sigillanti flessibili, al 70% nelle schiume flessibili fino ad un 30% in schiume rigide utilizzate come isolanti. Nella formulazione del poliuretano i polioli conferiscono "morbidezza" e flessibilità al materiale, mentre gli isocianati e i coreagenti a basso peso molecolare forniscono durezza e tenacità. I polioli sono prodotti industrialmente con un'ampia gamma di catene principali e funzioni ossidriliche che possono essere modificate ad hoc per soddisfare le esigenze applicative specifiche. I principali polioli prodotti sono a base polietere o a base poliesteri, mentre una classe speciale prodotta in minor volume comprende polioli che includono nella catena principale gruppi acrilici, carbonati ed eteri derivati dal tetraidrofurano. I polioli a base polietere forniscono buone performance alle basse temperature, garantiscono costi di produzione ridotti, una buona resistenza nei confronti della degradazione per idrolisi e da processi fotoossidativi, ma vengono limitati nella loro applicazione dalla tendenza all'infiammabilità. I polioli aromatici a base estere sono economicamente meno vantaggiosi e tendenti alla degradazione per idrolisi ma offrono migliori prestazioni a temperature superiori a temperatura ambiente^[3], rispetto alle controparti a base etere.

Polioli polietere

Questa classe di composti chimici è formata dalla reazione esotermica di polimerizzazione dell'ossido di etilene (EO), 1,2-epossipropano (PO) o 1,2-epossibutano (BO) riportati in figura 1. Altri monomeri sono disponibili ma quelli elencati rappresentano il volume maggiore usato in industria. L'etere ciclico tetraidrofurano (THF, figura 1) rappresenta un'ulteriore monomero importante nella sintesi di polioli.

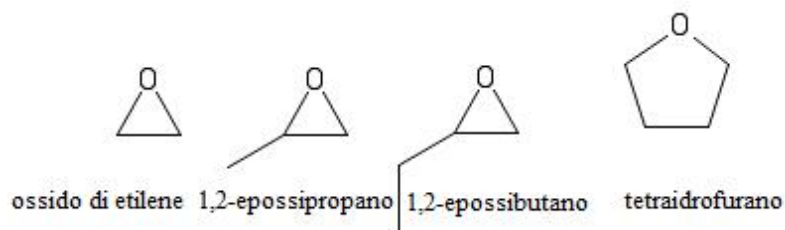


Figura 1. Building blocks per la sintesi di polieteri polioli.

Il prodotto della polimerizzazione dell'ossido di etilene, il polietilene glicole (PEG), è raramente usato da solo nella formazione della porzione 'soft' del poliuretano in quanto presenta alta affinità per l'acqua ed è caratterizzato da un alto grado di cristallinità. Spesso viene polimerizzato in combinazione con altri epossidi come 1,2-propilene ossido a dare copolimeri a blocchi o random. La strada maggiormente seguita per la polimerizzazione del PO e del BO prevede l'utilizzo di un iniziatore di polimerizzazione (alcol o ammina) in presenza di catalisi omogenea basica (figura 2). La funzionalità del polimero finale dipenderà dalla funzionalità dell'iniziatore usato per promuovere la reazione permettendo così l'ottenimento di catene lineari o ramificate. Il peso molecolare finale sarà influenzato dal rapporto iniziatore/monomero^[2]. La funzionalità finale del poliolo può essere valutata tramite analisi del numero di ossidrilico^[4].

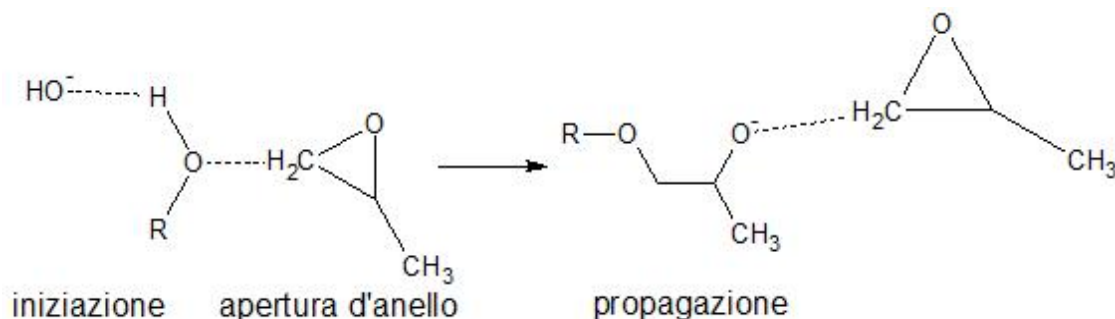


Figura 2. Produzione di poli propilene ossido tramite reazione di apertura di anello base catalizzata.

I polioli ottenuti dalla polimerizzazione del THF a dare il politetrametilene etere glicole (PTMEG) vengono prodotti in volumi minori e trovano applicazioni nella sintesi di elastomeri, sigillanti, adesivi e fibre a base poliuretanic. La polimerizzazione maggiormente seguita del THF prevede l'apertura acido catalizzata dell'anello tramite acido fluorosolfonico^[5] (figura 3), ma non permette un buon controllo del peso molecolare nel poliolo finale.

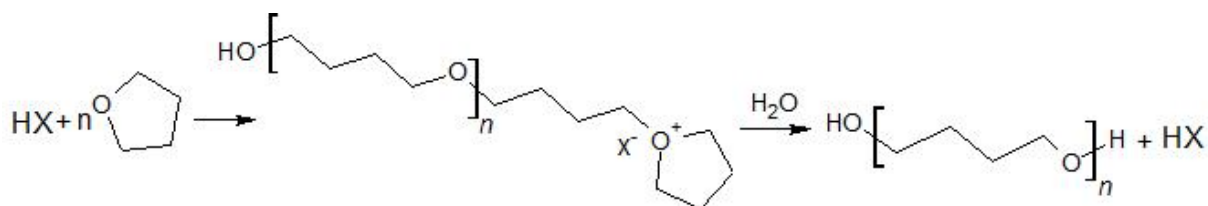


Figura 3. Reazione di polimerizzazione acido catalizzata del THF a dare PTMEG

Recentemente si è sviluppato un processo di polimerizzazione che utilizza sempre la catalisi acida e che prevede l'utilizzo di anidride acetica a dare l'intermedio estere diacetato, stabile, che viene successivamente trasformato in poliolo tramite alcolisi^[6]. La stabilità dell'intermedio permette un più accurato controllo del peso molecolare finale. Grazie alla similitudine nei processi di polimerizzazione è possibile progettare un'ampia gamma di copolimeri. A titolo esemplificativo, il più comune copolimero a blocchi è rappresentato da un poliolo a base polipropilenica che viene fatto reagire ad entrambe le estremità con etilene ossido, così da bilanciare la bassa T_g e la bassa tendenza a cristallizzare tipica del polipropilene ossido. Si ottiene anche un incremento della reattività del poliolo nei confronti dell'addizione al gruppo isocianato. L'etilene ossido permette infatti di terminare il precursore poliolo con un alcool primario, che è maggiormente reattivo dell'alcool terminale secondario proprio del polipropilene ossido.

Polioli poliesteri

Utilizzati per la produzione di adesivi, rivestimenti, elastomeri e schiume rigide, i polioli a base poliesteri possono essere di tipo aromatico o alifatico. I poliesteri aromatici vengono impiegati qualora sia desiderabile aumentare la T_g del polimero o per ridurre la permeabilità ai gas e sono spesso usati in formulazioni poliuretatiche usate per la produzione di isolanti termici. I poliesteri alifatici vengono utilizzati in formulazioni uretaniche per aumentare le proprietà tensili, per migliorare la resistenza all'abrasione e ai raggi UV e per migliorare le proprietà del formulato alle basse temperature (bassa T_g). Trovano impiego in vernici ed elastomeri principalmente. I poliesteri sono il prodotto della condensazione tra monomeri acidi (o loro derivati) e ossidrilici. Come nel caso dei polioli polieteri anche qui la distribuzione dei pesi molecolari nel prodotto finale sarà influenzata dal rapporto tra le moli di diacido e diolo^[7]. Anche in questo caso per valutare le funzionalità idrossiliche nel polimero finale si esegue una titolazione dei gruppi -OH finali seguendo metodiche validate. La reazione di polimerizzazione, opportunamente catalizzata, viene spesso eseguita senza aggiunta di solvente dal momento che la maggior parte dei monomeri fondono a temperature relativamente basse e permettono una

buona miscelazione prima dell'inizio della reazione. Essendo una reazione di condensazione il prodotto poliestere sarà in equilibrio con i reagenti e con i co-prodotti a basso peso molecolare della policondensazione. Sarà quindi necessario, per ottenere alti pesi molecolari, eliminare man mano i coprodotti di reazione come acqua o metanolo tramite distillazione. A volte viene aggiunto xilene per facilitare la separazione dell'acqua tramite distillazione azeotropica^[8]. I polioli poliesteri alifatici più utilizzati nella produzione di poliuretani sono il polibutilene adipato, seguito dal policaprolattone. Per poliesteri aromatici i monomeri più utilizzati sono una combinazione di etilene glicole, dietilene glicole o PEG a basso peso molecolare polimerizzati con acido tereftalico, dimetil tereftalato, anidride ftalica (figura 4) o con il monomero ottenuto dal riciclo del polietilentereftalato^[9].

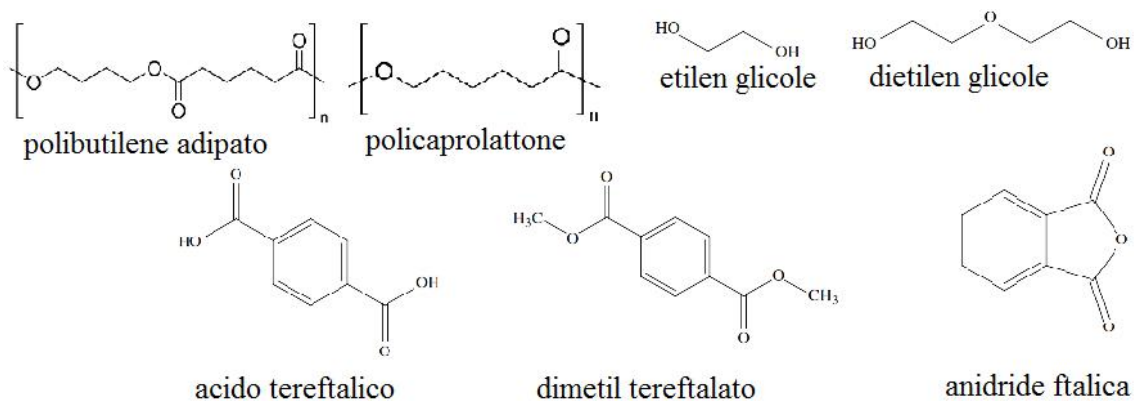


Figura 4. Monomeri comunemente utilizzati per la produzione di polioli poliesteri alifatici e aromatici

Altri polioli

I polioli a base policarbonato sono utilizzati per applicazioni particolari garantendo una resistenza superiore alla temperatura, ai raggi UV e alla degradazione per idrolisi. Sono tra i più costosi polioli sul mercato e le formulazioni poliuretaniche derivanti vengono utilizzate nella produzione di adesivi, elastomeri e vernici ad altissima prestazione. A titolo esemplificativo si riporta la reazione di preparazione di un generico poliolo policarbonato ottenuto reagendo un diolo con dimetil carbonato^[10] illustrata in figura 5.

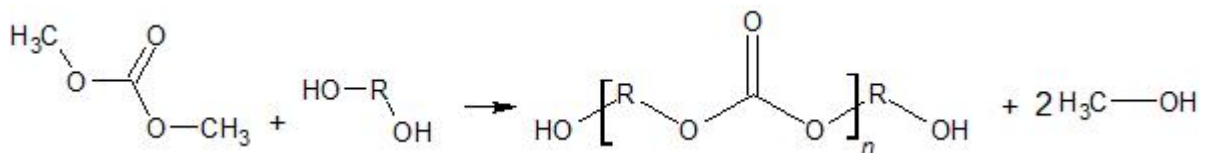


Figura 5. Reazione del dimetil carbonato con un generico diolo a dare un policarbonato

Sono possibili altre strade per la preparazione dei policarbonati, ma il design della struttura è principalmente relativo alla scelta di quale diolo o miscela di polioli utilizzare per la reazione.

Un'altra classe di polioli ad uso speciale sono quelli a base acrilica. I poliuretani formulati con polioli acrilici sono utilizzati spesso, ma non esclusivamente, come vernici nel settore automobilistico^[11]. Garantiscono infatti altissima resistenza ai raggi UV, presentano una buona durezza e sono resistenti all'acqua, a solventi e ad agenti acidi. I polioli a base acrilica vengono preparati per polimerizzazione radicalica (figura 6). Ogni monomero acrilico può essere scelto per la reazione, ma per poter essere utilizzati successivamente per la produzione di poliuretani è necessario che siano presenti delle funzioni idrossiliche nella catena principale del polimero risultante. Monomeri contenenti funzione ossidrilica comunemente utilizzati sono l'idrossietilmetacrilato, idrossibutilacrilato o idrossietilacrilato.

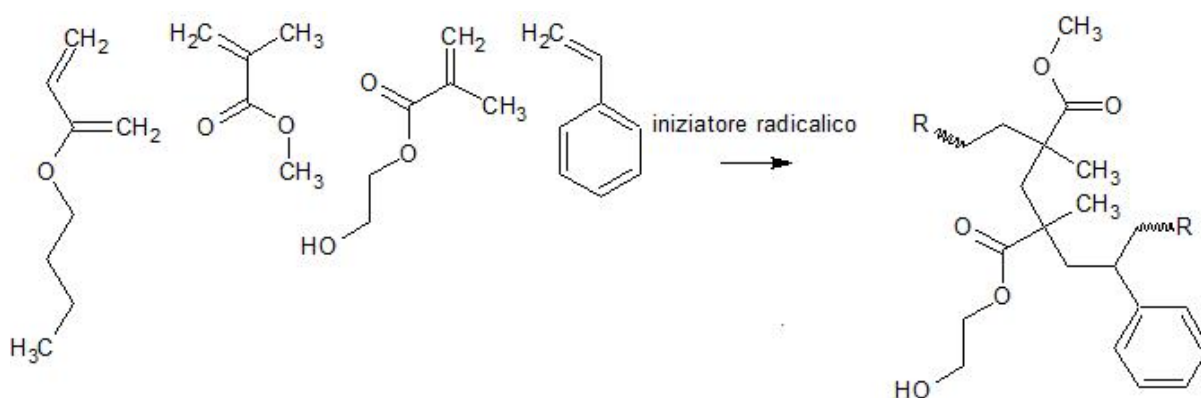


Figura 6. Preparazione esemplificativa di un poliolo acrilico a partire da una miscela di butilacrilato, metilacrilato e etilidrossi acrilato più stirene.

Spesso, industrialmente, una volta preparato il poliolo desiderato, si procede alla formazione di un prepolimero reagendo tutte le funzionalità idrossiliche del poliolo con gruppi isocianato: questi precursori presentano una maggior stabilità relativamente allo stoccaggio ed essendo liquidi facilitano le operazioni di trasferimento. Si ritiene che l'utilizzo di prepolimeri permetta di ottenere una struttura finale del poliuretano maggiormente omogenea e regolare^[12]. Forniscono inoltre una fonte di isocianato con minor tensione di vapore rispetto agli isocianati liberi, facilitando le operazioni connesse al loro trattamento.

Isocianati

La caratteristica degli isocianati che maggiormente viene apprezzata nella chimica del poliuretano è la capacità di quest'ultimi di reagire efficientemente con molecole contenenti un idrogeno attivo. Per ottenere una propagazione di catena nella reazione di addizione i monomeri utilizzati presentano minimo due gruppi isocianati. I monomeri utilizzati maggiormente sono il toluene diisocianato (2,4-TDI e 2,6-TDI) e il metilendifenilisocianato (MDI) rappresentati in figura 7. A differenza del mercato dei polioli, in cui è presente una continua innovazione nelle

strutture ricercate ed è presente una vasta gamma di monomeri tra cui scegliere, il mercato degli isocianati è definito principalmente da questi due (tre) monomeri.

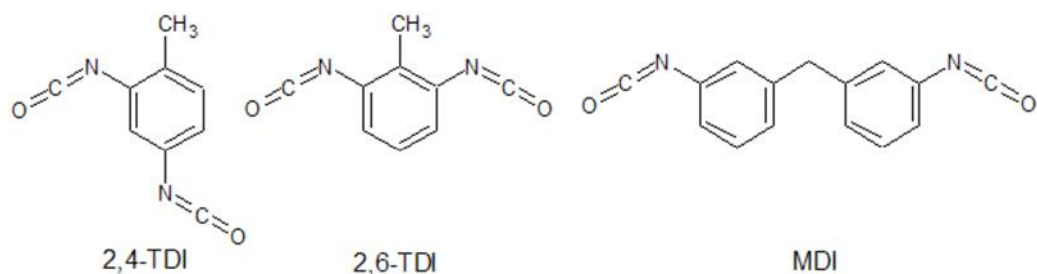


Figura 7. Diisocianati utilizzati comunemente nella produzione di poliuretani

Il TDI è prodotto a partire dal toluene e il processo classico prevede una reazione in tre stadi. La nitratura del toluene avviene in due stadi per produrre un dinitrotoluene, successivamente si ha l'idrogenazione, in catalisi eterogenea, a poliammina e infine la reazione con fosgene a dare il diisocianato. Data l'elevata pericolosità del fosgene sono state sviluppate vie sintetiche alternative^[13]. Sebbene nessuno dei processi alternativi sia economicamente vantaggioso, il rischio di incidenti in impianti operanti il fosgene giustifica lo sforzo nella ricerca. L'MDI viene prodotto in maniera simile al TDI essendo i passaggi di nitratura, idrogenazione o fosgenazione identici, ma è previsto un passaggio aggiuntivo dovuto alla fusione degli anelli benzenici tramite condensazione con formaldeide. La condensazione degli anelli benzenici produce in realtà una miscela di oligomeri isocianati (pMDI, figura 8) e quest'ultimi sono spesso più utilizzati del monomero MDI.

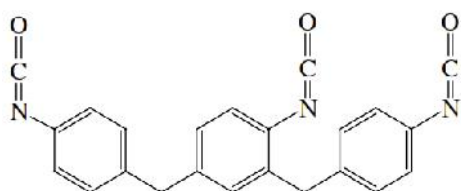


Figura 8. uno dei possibili isomeri strutturali dell'oligomero pMDI

L'aromaticità di questi monomeri comporta purtroppo una relativa instabilità ai processi fotossidativi (ad esempio ingiallimento o colorazione diversa da quella originale). Nei settori nei quali questa tipologia di degradazione ossidativa è rilevante vengono usati isocianati alifatici i quali però sono sostanzialmente più costosi. I principali isocianati alifatici usati in industria sono l'esametilene diisocianato (HDI), l'isoforone diisocianato (IPDI) riportati in figura 9 e la versione idrogenata dell'MDI (H₁₂MDI).

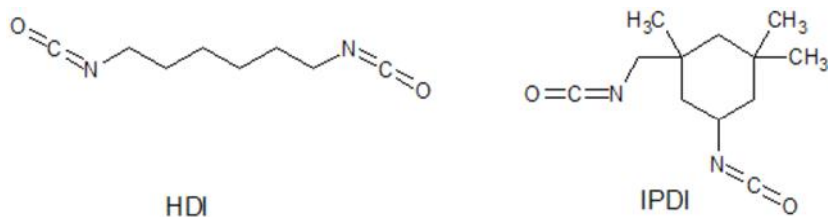


Figura 9. Esametilene diisocianato (HDI) e isoforone diisocianato (IPDI).

L'utilizzo principale degli isocianati alifatici risiede nella produzione di poliuretani utilizzati per rivestimenti esterni o comunque per applicazioni in cui il polimero possa essere esposto ad agenti atmosferici. In particolare nel campo dei rivestimenti è desiderata la capacità di impedire a vari agenti chimici di penetrare la patina protettiva. Questa proprietà è ottenuta grazie alla abilità degli isocianati di dare cross-linking tra le catene, in particolare con la formazione di trimeri tramite la formazione di isocianurati alifatici^[14].

Allungatori di catena-chain extenders

Per ogni tipologia di poliuretano i polioli (segmento soft) e gli isocianati (segmento hard) comprendono generalmente il 95% in peso del polimero. Molto spesso un composto a basso peso molecolare come 1,2-etandiolo o 1,2-etandiammina viene aggiunto con la funzione di separare i monomeri di isocianati adiacenti (figura 10).

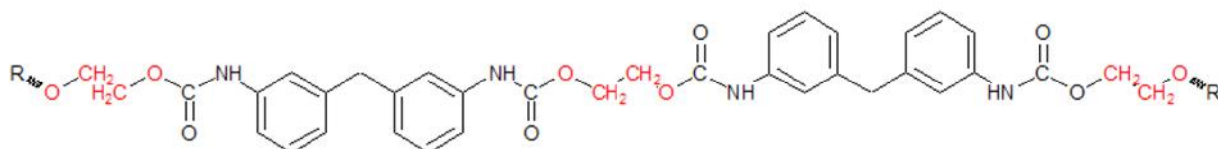


Figura 10. Chain extender (in rosso) inglobati nella sezione hard della struttura poliuretanic.

Questi 'chain extenders' hanno un significativo ruolo nell'aumentare la robustezza del segmento hard della struttura poliuretanic agevolando la formazione di legami a ponte di idrogeno internamente al segmento 'hard' della struttura. Inoltre, durante il processo di addizione tra i poliisocianati e i polioli, questi piccoli segmenti hanno un rilevante effetto sulla cinetica e sull'estensione della separazione di fase (hard-soft) all'interno della struttura poliuretanic in formazione^[15]. Industrialmente, per la formulazione di schiume, l'acqua è l'estensore di catena più utilizzato in quanto porta alla formazione di segmenti hard con legami ureici i quali possono dare più legami idrogeno intermolecolari rispetto ai legami uretanici, aumentando la robustezza del segmento hard, come esemplificato in figura 11. Un altro utilizzo classico degli estensori di catena è quello di portare alla formazione di cross-linking.

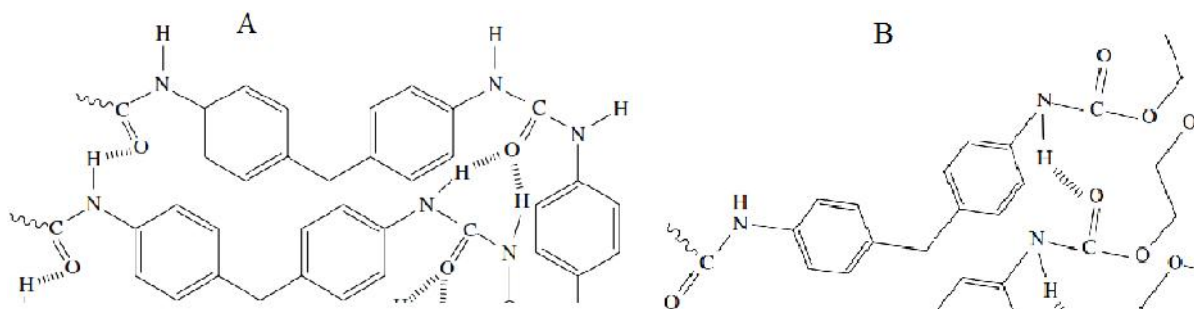


Figura 11^[2]. Rappresentazione della porzione ‘hard’ nella struttura poliuretanic. (A) si noti come il legame ureico permetta la formazione di due legami idrogeno a ponte. (B) il legame uretanico permette un solo legame a ponte di idrogeno.

1.1.2 - Chimica del poliuretano

Gli isocianati sono specie chimiche molto reattive, ma in assenza di catalisi e a temperatura ambiente reagiscono con gli alcoli molto lentamente. La bassa velocità di reazione è imputabile in parte all’incompatibilità di fase tra la soluzione di isocianati, generalmente apolare e densa, e la soluzione di polioli, maggiormente polare e meno densa. Anche in presenza di un tensioattivo per migliorare la miscelazione la reazione procede lentamente. In generale se si lasciano le due soluzioni a contatto, si avrà la formazione di un uretano e di urea e, all’interfaccia tra le due soluzioni si crea una barriera che rallenta ulteriormente la reazione. Normalmente in industria la reazione di poliaddizione fra isocianato e alcool viene catalizzata e sono impiegati metodi per migliorare la compatibilità tra le due fasi. La reazione generale tra un isocianato ed un alcool a formare un legame uretanico è la seguente (Figura 12).

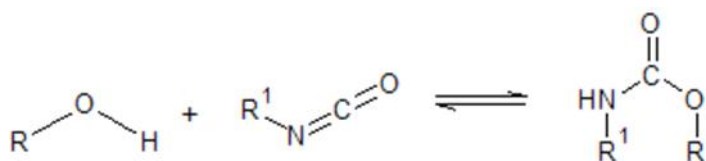


Figura 12. Reazione tra un alcool e un isocianato a dare un composto uretanico.

Essendo una reazione di addizione non ci sono prodotti di scarto eliminabili e i prodotti si trovano in un equilibrio, dipendente fortemente dalla temperatura, con i reagenti^[16]. Il legame uretanico è quindi in grado di andare incontro alla reazione inversa ricreando i prodotti di partenza a temperature elevate.

La temperatura alla quale avverrà il processo inverso dipende dalla stabilità della struttura uretanica a partire dalla quale avviene la reazione inversa.

Le due classi di catalizzatori usati in industria per promuovere la reazione sono complessi di metalli di transizione che agiscono come acidi di Lewis^[17] e ammine terziarie. I metalli devono

essere in grado di espandere il loro numero di coordinazione ed aumentare la reattività dei ligandi.

Il meccanismo di catalisi tramite ammina terziaria non è universalmente accettato ed è ulteriormente complicato dalla tendenza dell'ammina a promuovere reazioni diverse oltre a quella di formazione del legame uretanico^[18]. In ogni caso si presume che l'attività catalitica delle ammine, così come per gli acidi di Lewis, proceda tramite la polarizzazione del legame interessato. Una reazione di particolare interesse industriale, che non contempla l'utilizzo dei catalizzatori elencati è la formazione degli isocianurati (trimeri dell'isocianato) presentati in figura 13, utilizzati nella fabbricazione di schiume rigide ad uso edile, per via della loro capacità nel formare cross linking conferendo rigidità alla struttura.

Un'ulteriore reazione che può interessare la produzione dei poliuretani e di schiume poliuretatiche è la reazione di formazione di urea a partire da isocianati e acqua (figura 14). La

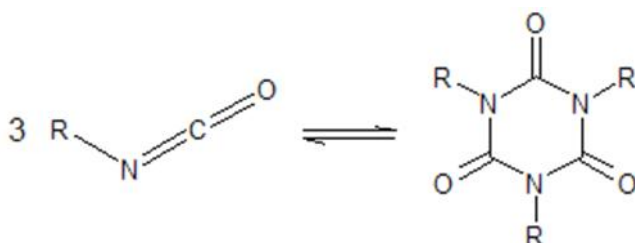


Figura 13. Reazione di trimerizzazione a formare un isocianurato

formazione delle schiume è resa possibile dalla stabilità della struttura che si viene a creare e dal calore di reazione che si sviluppa, oltre che dalla generazione in parallelo di anidride carbonica che comportandosi da agente schiumante espande il prodotto creando vuoti all'interno della massa^[19].

La reazione procede tramite la formazione di un intermedio instabile, l'acido carbammico, il quale decompone immediatamente ad ammina e CO₂. La successiva reazione tra l'ammina generata ed un ulteriore isocianato porta alla formazione di urea, accompagnata dal rilascio di

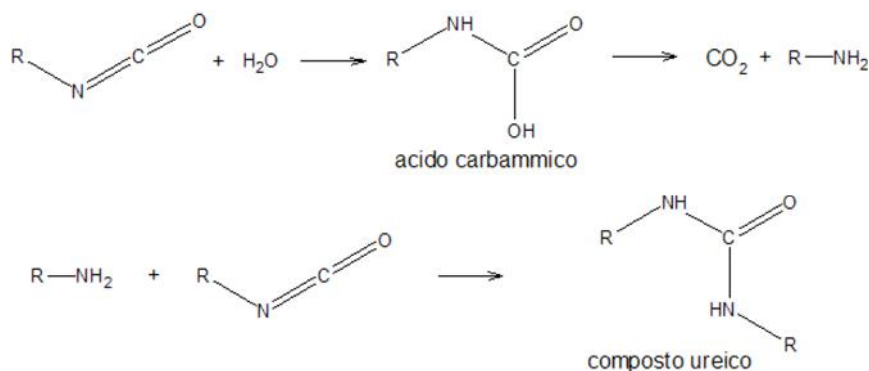


Figura 14. Reazione di formazione di urea da isocianato e acqua.

una significativa quantità di calore che spinge la reazione nella direzione dei prodotti favorendo la formazione delle schiume. Le reazioni fin d'ora elencate sono quelle desiderate. A causa dell'alta reattività del gruppo isocianato, del grande calore di reazione sviluppato all'interno della miscela reagente e dell'inomogeneità nelle concentrazioni locali di alcuni reagenti, altre reazioni possono avvenire durante lo svolgimento del processo. La formazione di allofanati per reazione tra isocianato ed un uretano, o la formazione di biuretici per reazione di isocianati con urea o ancora la dimerizzazione dell'isocianato a dare un uretidone sono solo alcuni esempi di reazioni indesiderate che è bene conoscere.

1.1.3 - Struttura dei poliuretani

La conoscenza approfondita dei processi chimici che portano alla formazione del poliuretano, così come la conoscenza della struttura e delle proprietà derivanti da essa permette, in seguito all'analisi del materiale, di giustificare e comprendere le proprietà esibite da quest'ultimo. Un controllo puntuale a priori di tutti i parametri interagenti fra loro durante il processo di polimerizzazione è però assai difficile. A livello pratico ciò significa che ad oggi è possibile, una volta prodotto un certo poliuretano, valutarne le proprietà e ricondurle a determinate particolarità nella struttura o al metodo di produzione mentre non è ancora possibile prevedere accuratamente in fase di progettazione quali esatte proprietà esibirà un nuovo materiale^[2]. La struttura di un generico poliuretano lineare è assimilata ad un copolimero a blocchi^[20], composto di segmenti hard e soft alternati in maniera non regolare (figura 15). Il residuo dell'isocianato, insieme agli estensori di catena formano le porzioni hard del polimero mentre le porzioni soft sono attribuibili ai polioli incorporati nella struttura.

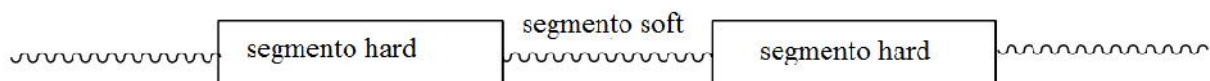


Figura 15. Organizzazione a blocchi nella struttura poliuretanic

La separazione di fase inizia già durante la polimerizzazione, quando avviene la formazione dei legami uretanici. Essendo i segmenti hard e soft forzati alla vicinanza dai legami covalenti^[21], si otterrà una separazione di fase fine in microdomini hard dispersi in una matrice soft (Figura 16). Nella valutazione delle proprietà derivanti dal modello a blocchi si assume una perfetta separazione di fase e si considera che la struttura si trovi in uno stato a minima energia. Ciò non avviene data l'impossibilità, durante il raffreddamento del polimero a partire dal fuso, di mantenere una velocità di raffreddamento infinitamente bassa. Inoltre il modello teorico assume

un indice di polidispersità ideale ($M_w/M_n=1$) mentre nel caso di polimeri di addizione l'indice di polidispersità avrà valori maggiori.

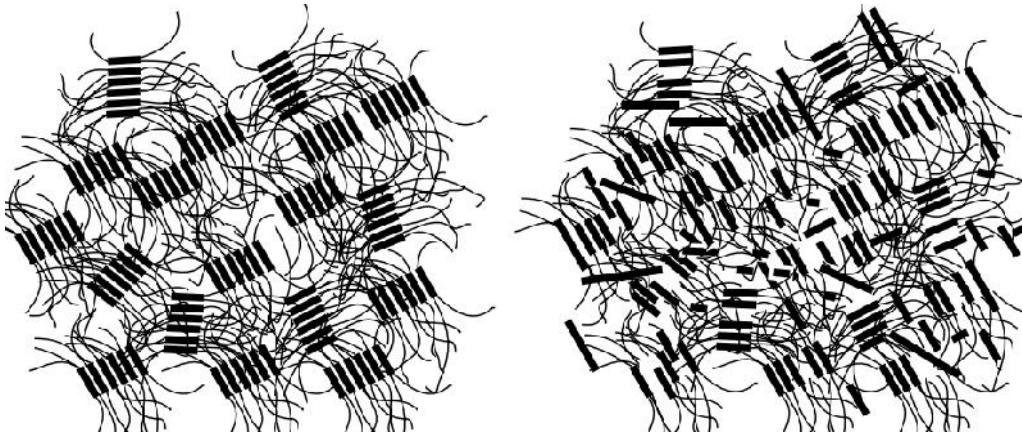


Figura 16^[2]. A sinistra è rappresentata la struttura a blocchi ideali, con perfetta separazione di fase. I segmenti hard sono dispersi isotropicamente in una matrice soft e sono essi stessi monodispersi. Nella struttura reale presentata a destra si vede come la separazione di fase non sia perfetta, la polidispersione dei segmenti hard si riflette in una differente dimensione dei segmenti stessi e si nota la presenza di segmenti non associati dispersi nella porzione soft del polimero.

1.1.4 - Schiume poliuretaniche

Le schiume flessibili rappresentano una fra le principali applicazioni dei materiali poliuretanic^[2]. La produzione di schiume (*foam* in inglese) a partire dalle materie prime è un accurato esercizio di miscelazione delle parti. Se eseguito correttamente il processo fisico di produzione della schiuma sarà omogeneo e riproducibile. Le schiume flessibili vengono prodotte secondo due metodiche, *'slabstock foam'* o *'molded foam'*. La prima prevede la miscelazione dei tipici reagenti isocianato, poliolo, acqua e dei coreagenti come tensioattivi, catalizzatori, agenti espandenti, ritardanti di fiamma, antiossidanti e coloranti. Tutti i componenti, ad esclusione dell'isocianato, vengono miscelati assieme e successivamente aggiunti all'isocianato. La miscela reagente contenuta entro una camera di miscelazione viene quindi depositata su di un nastro mobile ove la schiuma ha tempo di espandersi (processo esemplificato in Figura 17). Viene quindi tagliata in dimensioni maneggevoli e lasciata riposare in locali ventilati per permettere il completamento del processo di cura e garantire un adeguato raffreddamento del materiale a fine processo.

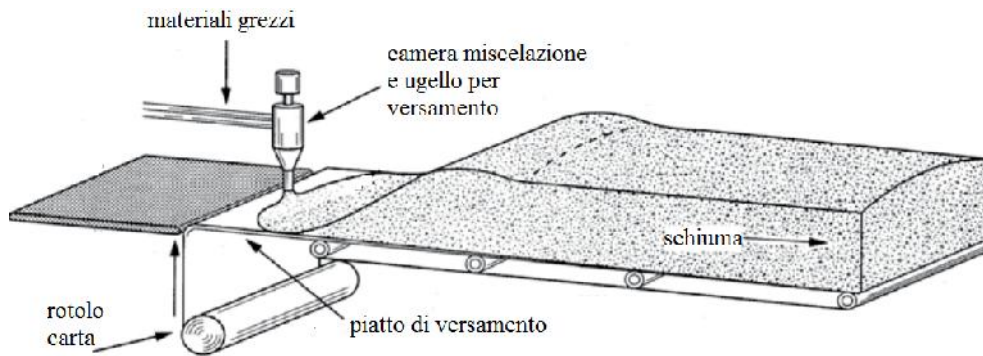


Figura 17^[2]. Schema apparato per la produzione di schiuma flessibile. I materiali grezzi vengono miscelati e versati su di un rullo mobile ricoperto da uno strato di carta utilizzato come supporto per agevolare la rimozione della schiuma dal rullo.

Tipicamente nelle formulazioni della miscela finale si lavora con un eccesso in isocianato così da garantire completa incorporazione di tutti i componenti contenenti un idrogeno attivo nella struttura finale. La reazione è altamente esotermica e lo sviluppo di gas connesso alla reazione tra acqua e isocianato, parallelamente all'espansione degli agenti espandenti ausiliari, permette la formazione di bolle nella struttura abbassando la densità del materiale ottenuto. Variando le concentrazioni dei componenti la miscela si possono modificare le proprietà della schiuma. Ad esempio, aumentando il contenuto di acqua in concomitanza al contenuto di isocianato si ottengono schiume meno dense (maggior produzione di CO₂) ma più resistenti grazie alla maggior presenza di urea nella struttura. Una tipologia speciale di schiume dette ad alta resilienza (*HR foams*) vengono ottenute col medesimo procedimento ma variando la struttura dei polioli (maggior funzionalità idrossiliche e maggior peso equivalente) e inserendo reticolazione nella struttura. Queste schiume presentano un elevato ritorno elastico in seguito a compressione e vengono utilizzate come imbottiture. Una differente tipologia di schiume flessibili, dette a bassa resilienza o a memoria di forma, hanno spiccato comportamento viscoso e rispondono allo sforzo di compressione con un certo ritardo. Da questo comportamento origina la proprietà intrinseca di mantenere la forma dell'oggetto che ha causato la compressione. Queste schiume sono usate nella produzione di materassi e cuscini a memoria di forma.

Le '*molded foam*' vengono prodotte in maniera più semplice delle '*slabstock foam*', ma rappresentano un minor volume di produzione, per utilizzi più specifici. I componenti vengono miscelati ed iniettati in uno stampo. Questa metodica è impiegata quando si ricerca una forma complessa della schiuma come nella produzione di imbottiture per componenti automobilistiche. In generale i parametri che in fase di design vengono valutati per ottenere schiume dalle performance desiderate sono: la densità della schiuma, la struttura delle celle

(aperte o chiuse), il tipo di isocianato, la funzionalità del poliolo e il suo peso equivalente, un eventuale copolimero poliolo e la presenza di eventuali additivi (tensioattivi, catalizzatori, agenti reticolanti).

La funzione dei tensioattivi durante il processo di formazione delle bolle riveste grande importanza nel successo o fallimento della crescita in volume della schiuma. In assenza di tensioattivi le bolle in formazione, una volta giunte ad una certa espansione, potrebbero dare coalescenza facendo collassare l'intera struttura della schiuma^[22]. Una buona formulazione tra tutti i componenti della miscela permetterà invece una crescita delle bolle parallelamente allo sviluppo di una sufficiente forza ed elasticità nelle pareti attorno alla bolla, tale da garantire la crescita stabile delle bolle, le quali successivamente potranno aprirsi e unirsi o rimanere chiuse ed isolate.

Diversamente dalle schiume flessibili, usate principalmente nell'industria del comfort, le schiume rigide sono prodotte esclusivamente a scopo isolante per utilizzo in edilizia e in ambiti in cui è richiesto un buon isolamento termico. Vengono prodotte principalmente in forma di lastre solide a scopo isolante o soluzioni miscelabili per deposizione locale a spruzzo

(Figura 18). Le caratteristiche ricercate in quest'ultime sono una rapida gelazione, così che la schiuma sia applicabile su pareti verticali senza colature, ed una buona resistenza alla fiamma^[2]. Per la produzione di pannelli è richiesta una gelazione rapida ma non eccessivamente, così da lasciare il tempo alla soluzione di riempire la cavità dello stampo.



Figura 18. A sinistra è riportata la sezione di un pannello rigido mentre a destra viene mostrato l'insieme di bombole e pistola utilizzate nella deposizione a spruzzo della schiuma.

La chimica delle schiume rigide in forma di pannelli prestampati è dominata dall'utilizzo degli isocianurati i quali permettono un'alta reticolazione intercatena garantendo rigidità alla struttura finale. Nel caso delle schiume per applicazione con pistola a spruzzo la formulazione dipenderà dal tipo di applicazione. Spesso si fa uso di un particolare poliolo aromatico (polioli di Mannich^[2]) ad alta funzionalità e capace di autocatalizzare la formazione del legame

uretanico permettendo una rapida gelazione della struttura grazie alla rapida gelazione, garantendo così la rigidità richiesta al materiale.

1.1.5 - Elastomeri poliuretanic

Gli elastomeri a base poliuretanica possiedono ottime caratteristiche di resistenza all'abrasione, resistenza alla trazione, ottime proprietà meccaniche e possono essere utilizzati anche alle basse temperature. Il loro impiego spazia dalla produzione di calzature ai film e fibre polimeriche (*spandex* ed *elastan*), componentistica rigida e semi rigida, ecc... Industrialmente vengono prodotti come elastomeri termoindurenti altamente reticolati, formati tramite stampaggio, o come materiali termoplastici (TPU - thermoplastic polyurethanes) formati per estrusione o ancora come fibre elastomeriche create tramite filatura da soluzioni concentrate^[2].

I poliuretani termoindurenti usati ad esempio nell'industria calzaturiera prevedono l'impiego di un prepolimero contenente un eccesso di isocianato da reagire con i polioli e i coreagenti specifici per la formulazione^[23]. I poliesteri alifatici vengono preferiti per via del basso costo, dell'alta resistenza strutturale offerta e anche per via della morbidezza ottenuta, parametro ricercato nella produzione di calzature. I TPU combinano le proprietà tipiche dei poliuretani, con la desiderabile processabilità dei termoplastici. I TPU possono essere formati tramite estrusione, stampaggio ad iniezione, spalmatura e spalmatura da soluzione. Il comportamento elastomerico viene ottenuto tramite la formazione di punti di vincolo di natura fisica fra le macromolecole, anziché utilizzare veri e propri legami covalenti. Quasi tutti i TPU sono prodotti con MDI e butandiolo come segmenti hard, mentre la scelta dei segmenti soft dipende dalle prestazioni ricercate e dal prezzo desiderato per il prodotto finito. Generalmente si preferisce l'utilizzo di PTMEG piuttosto che PPO. Il secondo infatti porta un gruppo metile nella catena laterale, il quale porta ad una macroseparazione di fase dei segmenti hard, dovuta all'impedimento sterico del metile. Questa peculiarità porta ad ottenere performance meccaniche minori di quelle ottenute con PTMEG^[24]. Le fibre *spandex* sono tecnicamente dei polimeri di poliurea formati da MDI, diammine come estensori di catena e, a seconda della necessità, segmenti soft polieteri o poliesteri. L'altissima presenza di urea nella porzione hard risulta dalla necessità di ottenere una più alta stabilità termica in tale segmento rispetto ad un classico poliuretano, poiché è proprio questa frazione la responsabile della formazione del reticolo che garantisce il comportamento elastomerico. Anche in questo caso si fa uso di un prepolimero il quale viene disciolto in solvente apolare come dimetilformammide e successivamente addizionato di etilendiammina. La fibra viene poi filata dalla soluzione tramite dry spinning.

1.1.6 – Caratterizzazione analitica dei poliuretani

In industria per prevenire l'ottenimento di materiali con scarse prestazioni si eseguono svariati test di controllo per valutare la qualità dei prodotti utilizzati. Spesso l'ottenimento di materiali dalle proprietà scadenti è imputabile ad una cattiva miscelazione dei reagenti, o ad una discrepanza nella stechiometria relativa ai gruppi isocianati e non isocianati. Di grande importanza quindi è la valutazione precisa della funzionalità di ogni differente componente la miscela tramite metodi analitici validati. Si eseguono quindi test seguendo metodi ASTM per valutare ad esempio il numero di ossidrile ed il contenuto in isocianato per unità di massa, così da eseguire in seguito calcoli stechiometrici corretti. Una volta formato il poliuretano esistono svariate tecniche di indagine per valutare la struttura o le proprietà meccaniche del prodotto finito. Le tecniche maggiormente usate spaziano dall'analisi al microscopio elettronico (separazione fase, forma e dimensione delle celle nelle schiume...), analisi tramite AFM (valuta la rigidità superficiale e la disposizione delle varie fasi hard e soft nel materiale ottenendo valori di modulo per ogni punto), analisi infrarossa (ATR vantaggiosa con campioni opachi) ed analisi ai raggi X per determinare la struttura chimica e la microstruttura del materiale. Infine per valutare il comportamento del materiale durante il suo utilizzo si eseguono un'ampia serie di test meccanici in combinazione con la valutazione delle proprietà termiche del materiale grazie all'analisi calorimetrica. A seconda dell'utilizzo finale si eseguiranno test meccanici in compressione, trazione, flessione per stabilire il modulo, il carico e la deformazione a rottura e così via. Anche in questo caso numerosi metodi ASTM sono disponibili, ma spesso le singole industrie produttrici, soprattutto se di dimensioni ridotte, eseguono test propri, messi a punto tramite anni di esperienza per determinare le caratteristiche più utili a definire il comportamento del materiale nelle specifiche condizioni di uso^[2]. Spesso viene valutato il valore di stress richiesto dal provino a varie deformazioni, generalmente 20%, 40% o 65%. Un'altra valutazione importante, soprattutto per i materiali che hanno comportamento elastico, è il grado di isteresi di un formulato, eseguita conducendo una serie di cicli di carico e scarico e valutando quanti cicli si richiedono prima che il comportamento del materiale diventi costante.

1.2 - ANALISI DINAMICO MECCANICA

L'analisi dinamico meccanica (DMA) può essere descritta brevemente come una metodica di indagine non distruttiva nella quale una forza oscillatoria viene applicata ad un materiale valutandone la risposta meccanica^[25]. Le principali grandezze ottenute da questa tipologia di analisi sono il modulo elastico dinamico e il modulo dissipativo, mentre altre proprietà sono direttamente derivabili da esse. Il modulo elastico è spesso descritto come la capacità di un materiale di recuperare la forma originale in seguito ad una deformazione mentre la controparte dissipativa rappresenta la quantità di energia persa sotto forma di calore in seguito ad una deformazione, limitando un ritorno completo del materiale alla forma e posizione originale. Solitamente il campione viene sottoposto ad oscillazioni periodiche di piccola ampiezza e la risposta viene misurata al variare della temperatura o della frequenza oscillatoria. Vengono così individuate le transizioni, o rilassamenti, caratteristici del materiale, ovvero quegli intervalli di temperatura o frequenza in cui avvengono moti molecolari specifici dello specifico prodotto analizzato. Relativamente allo studio dei polimeri si può quindi affermare che la tecnica DMA indaga i processi di rilassamento delle catene polimeriche o equivalentemente, i cambiamenti che occorrono nel volume libero disponibile alle catene polimeriche^[26]. Nello studio applicativo di un generico materiale conoscere il suo comportamento elastico, ad esempio nella valutazione della resistenza e allungamento di una corda dinamica per arrampicata, o la capacità dissipativa, come richiesto dall'industria automobilistica per le imbottiture nei sedili, è imprescindibile, e la tecnica DMA permette una rapida scansione di tali proprietà su di un ampio range di temperatura e frequenza di sollecitazione. La sensibilità della DMA permette di individuare piccoli moti associativi nelle catene polimeriche che avvengono a temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa, e non individuabili tramite altre tecniche come ad esempio la DSC. Tali transizioni permettono una caratterizzazione fine del comportamento di un materiale durante il suo utilizzo. Inoltre è possibile eseguire test in ambienti aggressivi o comunque tali da rappresentare le reali condizioni di utilizzo del materiale, come test di allungamento per fibre in soluzione. Gli strumenti commerciali offrono la possibilità di eseguire differenti tipologie di test avendo in dotazione diversi set di "aggraffaggi" o morsetti, con differenti geometrie, studiati per bloccare il campione e sottoporlo a differenti tipologie di sollecitazione. Si possono eseguire prove in compressione o in trazione, prove in condizioni di sforzo di taglio o prove di torsione così come prove di flessione a tre punti.

1.2.1 - Reologia e fondamenti dell'analisi dinamico meccanica

La reologia è definita come lo studio della deformazione e dello scorrimento di un materiale sottoposto ad una sollecitazione esterna. Se si applica una forza ad un campione, si ottiene una deformazione. Tuttavia la forza è una misurazione non esaustiva, in quanto non considera l'area sulla quale viene applicata tale forza. Il prodotto di una forza per un'area è definito stress, spesso indicato con la lettera greca σ , ed espresso in pascal (Pa), mentre la deformazione risultante viene indicata col simbolo ϵ ed espressa come valore percentuale rispetto alla dimensione iniziale del campione non sollecitato. Le relazioni utilizzate per ricavare valori di sforzo e deformazione (*stress* e *strain*) sono espresse secondo le equazioni [1] e [2] rispettivamente:

$$\sigma = F/A \quad [1]$$

$$\epsilon = L/L_0 \quad [2]$$

dove F rappresenta la forza applicata sull'area A , mentre L_0 è la lunghezza del provino originale e L la lunghezza del provino deformato. Guardando ora al comportamento del materiale esaminato, si possono identificare due comportamenti agli estremi: la risposta puramente elastica regolata dalla legge di Hooke e la risposta puramente viscosa, regolata dal modello Newtoniano^[27]. Nei polimeri si osservano entrambe queste risposte contemporaneamente e, per questo motivo, il loro comportamento relativamente ad una sollecitazione è definito viscoelastico. Il modello Hookeano relaziona lo stress imposto ad una molla con la deformazione reversibile osservata tramite una costante di forza elastica k , che nel caso esaminato è sostituita dal modulo elastico E (modulo di Young) del materiale secondo l'equazione [3]

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad [3]$$

Riportando in grafico il valore di stress rispetto allo strain è possibile ricavare il valore di modulo elastico dalla pendenza della retta nel tratto iniziale (Figura 19). Si ricorda che per definire il Modulo di Young occorre considerare l'andamento della curva nel tratto iniziale di maggior pendenza, rimanendo entro i limiti del comportamento elastico del materiale, così che la relazione lineare tra sforzo e deformazione rimanga valida e costante.

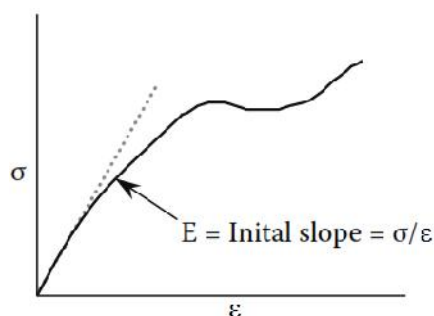


Figura 19. Pendenza presa nel tratto iniziale di una curva stress su strain

Il modello Newtoniano rappresenta invece la risposta di un liquido che in seguito all'applicazione di uno sforzo fluisce irreversibilmente secondo la relazione [4]

$$\sigma = \eta \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad [4]$$

dove η rappresenta la viscosità ovvero la resistenza opposta dal liquido alla sollecitazione. Un liquido quindi non immagazzina lo sforzo ma lo dissipa totalmente sotto forma di calore.

Ricapitolando i concetti appena esposti si conclude che un materiale puramente elastico converte tutto il lavoro subito in energia potenziale immagazzinata, e la restituisce totalmente e immediatamente una volta cessato lo sforzo. Lo stress imposto e la deformazione subita saranno in fase. Per i liquidi invece lo stress imposto e la deformazione subita saranno sfalsati nel tempo e la modifica subita non sarà reversibile. Essendo i polimeri materiali a comportamento viscoelastico, la deformazione seguirà lo sforzo applicato con un certo ritardo (Figura 20) e la deformazione subita sarà solo parzialmente reversibile.

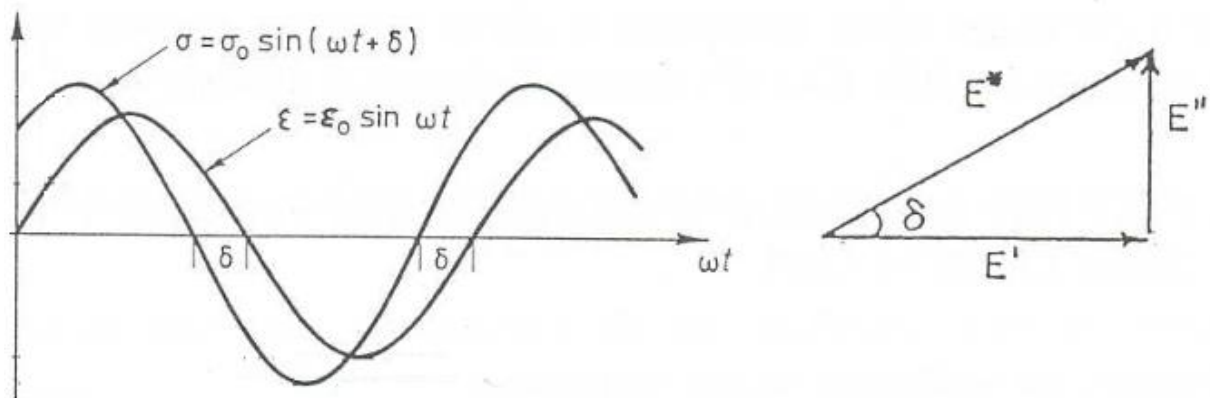


Figura 20^[25]. Rappresentazione grafica dello sfalsamento tra stress imposto e deformazione rilevata e relazione vettoriale tra modulo complesso, modulo elastico e dissipativo.

Nel caso in esame, in cui lo strumento applica una deformazione oscillatoria con modulazione sinusoidale ($\varepsilon(t)$), lo sforzo e la deformazione sono espressi dalle seguenti equazioni [5] e [6]:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad [5]$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad [6]$$

Sforzo e deformazione risultano quindi sfalsati di un angolo δ compreso tra 0° e 90° . Da queste relazioni si ottiene quindi un'equazione che correla il modulo complesso E^* misurato dallo strumento con la componente in fase, o reale, E' e con la componente fuori fase, o immaginaria, E'' . La relazione è espressa dall'equazione [7]

$$E^* = E' + iE'' \quad [7]$$

dove la componente reale E' è definita modulo elastico dinamico e la componente E'' è definita modulo dissipativo. Inoltre viene utilizzato anche il valore della tangente all'angolo di

sfasamento $\tan \delta$, definita come $\tan \delta = E''/E'$. Questa quantità è nota come fattore di dissipazione essendo proporzionale al rapporto tra energia dissipata ed energia immagazzinata ed indica quanto efficacemente un materiale dissipa l'energia a causa di riarrangiamenti molecolari e frizioni interne. Fino ad ora si è volutamente ommesso il contributo della geometria del campione al valore rilevato di modulo. Comprendere come la geometria del campione influenzi il valore misurato di modulo richiede la comprensione di quali siano i parametri misurati dallo strumento. Un generico DMA misura il carico imposto al campione e la deformazione risultante, rapportando queste due grandezze tramite un fattore proporzionale definito come rigidità (stiffness) del materiale^[26]. Si può presentare la situazione particolare in cui campioni di materiale diverso con diverso spessore o diversa geometria, presentino il medesimo valore di tenacità. Questo è possibile poiché la rigidità è un modo di esprimere il rapporto tra stress e strain, considerando anche la geometria del campione esaminato. Dal momento che per ogni diversa tipologia di aggraffaggio utilizzata nel test, saranno presenti delle restrizioni sulla geometria del campione da utilizzare, prima di iniziare la misura bisognerà definire la geometria del campione. Si può osservare come, essendo la $\tan \delta$ un rapporto tra moduli, il fattore geometrico viene eliminato nel rapporto delle due equazioni e quindi il valore di $\tan \delta$ è esente dall'errore sul fattore geometrico ma non dall'errore connesso alla misurazione strumentale della deformazione subita dal campione. Si potrebbe concludere quindi che la misurazione accurata delle dimensioni del campione sia sufficiente per l'ottenimento di risultati attendibili. Dal momento che esiste anche l'errore connesso alla misurazione strumentale della deformazione, viene aggiunto un parametro chiamato rapporto di aspetto che considera le proporzioni relative nella dimensione di un campione (altezza su diametro per cilindri o lunghezza su area della sezione trasversale per rettangoli) utili a minimizzare l'errore connesso alla misura. Ogni tipologia di clamp avrà quindi delle limitazioni alla forma e dimensioni del provino che, se disattese, porteranno a inevitabili errori sui valori misurati dei moduli.

La DMA è in grado di fornire interessanti informazioni riguardo le transizioni tipiche di un polimero, determinate in funzione della variazione della temperatura e/o della frequenza di oscillazione. Ad un campione viene imposto uno sforzo o una deformazione oscillatoria e contemporaneamente viene variata la temperatura, solitamente con rampe di 5-10° C/min. Otterremo quindi un grafico del modulo elastico rispetto alla temperatura. In figura 21 viene riportato un esempio reale e un esempio idealizzato di questa tipologia di scansione.

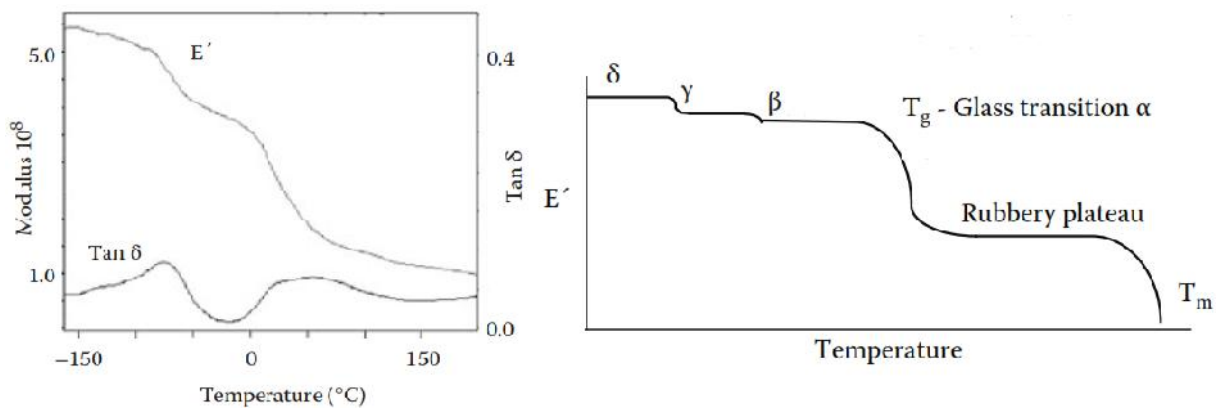


Figura 21^{[25],[2]}. Il grafico di sinistra è riferito ad una scansione reale del modulo elastico e di $\tan \delta$ in funzione della temperatura. A destra invece viene presentato un esempio idealizzato delle transizioni rilevabili scansionando il modulo in funzione della temperatura.

La Figura 21, a sinistra, rappresenta la scansione di un polimero nello stato amorfo. A basse temperature il polimero si trova in uno stato vetroso ed il modulo elastico è elevato. All'aumentare della temperatura E' diminuisce leggermente in corrispondenza dei rilassamenti secondari (δ , γ), rilassamenti evidenziati dai picchi nel valore di $\tan \delta$. Una volta giunti in prossimità della transizione vetrosa (rilassamento α) il valore di modulo crolla bruscamente. La transizione vetrosa è tipica di polimeri amorfi e se è presente un certo grado di cristallinità nel polimero, lo spettro viscoelastico del materiale verrà a modificarsi leggermente diminuendo l'intensità del gradino rilevato in prossimità della transizione vetrosa. Nei polimeri semicristallini dunque si rileverà un ulteriore brusco calo del modulo elastico anche in prossimità della temperatura di fusione. Lo spettro di destra in Figura 21 viene invece riportato per agevolare la comprensione dei rilassamenti secondari individuabili con la tecnica DMA. Questi rilassamenti data l'esigua energia coinvolta non sono rilevabili tramite tecniche calorimetriche quali la DSC, ma rivestono fondamentale importanza nelle proprietà del polimero definendo il suo comportamento nello stato solido. Sono transizioni che avvengono nello stato vetroso del polimero, vale a dire quando il polimero non ha mobilità macroscopica, e coinvolgono moti localizzati nella catena principale e nei gruppi laterali, se presenti. Il rilassamento δ è imputabile a moti interni alla catena laterale e moti localizzati di stretching o bending, i quali avvengono a temperature o frequenze caratteristiche dei diversi gruppi funzionali.

Il rilassamento δ è relativo alla rotazione del gruppo laterale sul legame che lo collega alla catena principale, e al movimento localizzato di diversi atomi sulla catena principale (4-8 atomi). Avviene anch'esso a temperature e frequenze caratteristiche ed è correlato alla capacità del polimero di disperdere l'energia dovuta ad esempio ad un impatto, garantendo una certa

tenacità o resistenza al materiale. Note le temperature di transizione secondaria e le frequenze di sollecitazione che attivano questi moti, è possibile progettare accuratamente le proprietà del polimero in condizioni di utilizzo reale. Nel grafico di destra in figura 22, superata la regione della transizione vetrosa è presente una zona definita 'rubbery plateau'. A tale temperatura appaiono moti di scivolamento dei cristalliti gli uni sugli altri (in polimeri semicristallini), mentre per polimeri amorfi è imputabile ad un aumento della mobilità nelle catene polimeriche che precede il completo scorrimento delle catene le une sulle altre tipico del fluido polimerico. Fino a questo momento non si è parlato di come la frequenza di sollecitazione influenzi la risposta del materiale. Il comportamento viscoelastico di un materiale segue il principio di equivalenza tempo-temperatura^[28], ovvero gli effetti osservati all'aumentare della temperatura equivalgono a quelli osservati al diminuire della frequenza e viceversa. Avremo quindi valori di modulo più alti se la sollecitazione imposta sarà ad alta frequenza, e minori se la frequenza di sollecitazione diminuirà. Data questa variabilità dei valori di modulo con la frequenza di scansione, il metodo migliore per la valutazione delle proprietà di un materiale, sarà di analizzare il materiale in funzione della temperatura, utilizzando un range di frequenze analogo a quello che il materiale potrà subire durante il suo utilizzo^[26].

1.2.2 - Strumentazione

Le apparecchiature commerciali offrono la possibilità di operare su ampi intervalli di temperatura, grazie all'utilizzo di fornaci per alte temperature e di opportuni moduli di raffreddamento. Solitamente la temperatura della fornace viene controllata tramite controllo proporzionale, integrale e derivato (PID), permettendo un fine 'tuning' dinamico della temperatura. Il range scansionabile ricade tipicamente nell'intervallo -150°C/600°C.

Le frequenze disponibili ricadono solitamente nell'intervallo 0.01-100 o 200 Hz. Per esplorare un intervallo superiore di frequenze bisogna utilizzare diversa strumentazione o sfruttare il principio di sovrapposizione di Boltzmann^[29] costruendo una 'master curve' per seguire l'andamento dei moduli alle frequenze non accessibili. La velocità di riscaldamento permessa dallo strumento ricade tra i 0.1°C-20°C/min ma sperimentalmente la rampa utilizzata dipenderà dalle dimensioni del campione e dal numero di frequenze scansionate. Maggiori le dimensioni e la massa del campione e maggiore sarà il ritardo termico tra la temperatura della fornace e quella del campione. Inoltre se si scansionano frequenze multiple, soprattutto per frequenze

inferiori a 1 Hz lo strumento richiede un determinato tempo di acquisizione e quindi sperimentalmente è opportuno lavorare con basse rampe di temperatura, solitamente 0.5-5°C/min. La risoluzione strumentale dichiarata (TA instrument modello Q800) relativamente alla deformazione è dell'ordine del nanometro grazie all'utilizzo di un trasduttore ottico per misurare gli spostamenti. Le forze imponibili sul campione dipendono dal design specifico dello strumento e dalla modalità operativa; statica o dinamica.

Le apparecchiature utilizzate in tirocinio (Figura 22) sono del tipo a vibrazione forzata non in risonanza^[25]. Al campione viene imposta un'oscillazione di ampiezza e frequenza determinata e le performance del materiale vengono così scansionate su di un ampio range di temperatura. Lo strumento controllerà quindi la forza applicata, la deformazione e la temperatura del campione e della fornace.

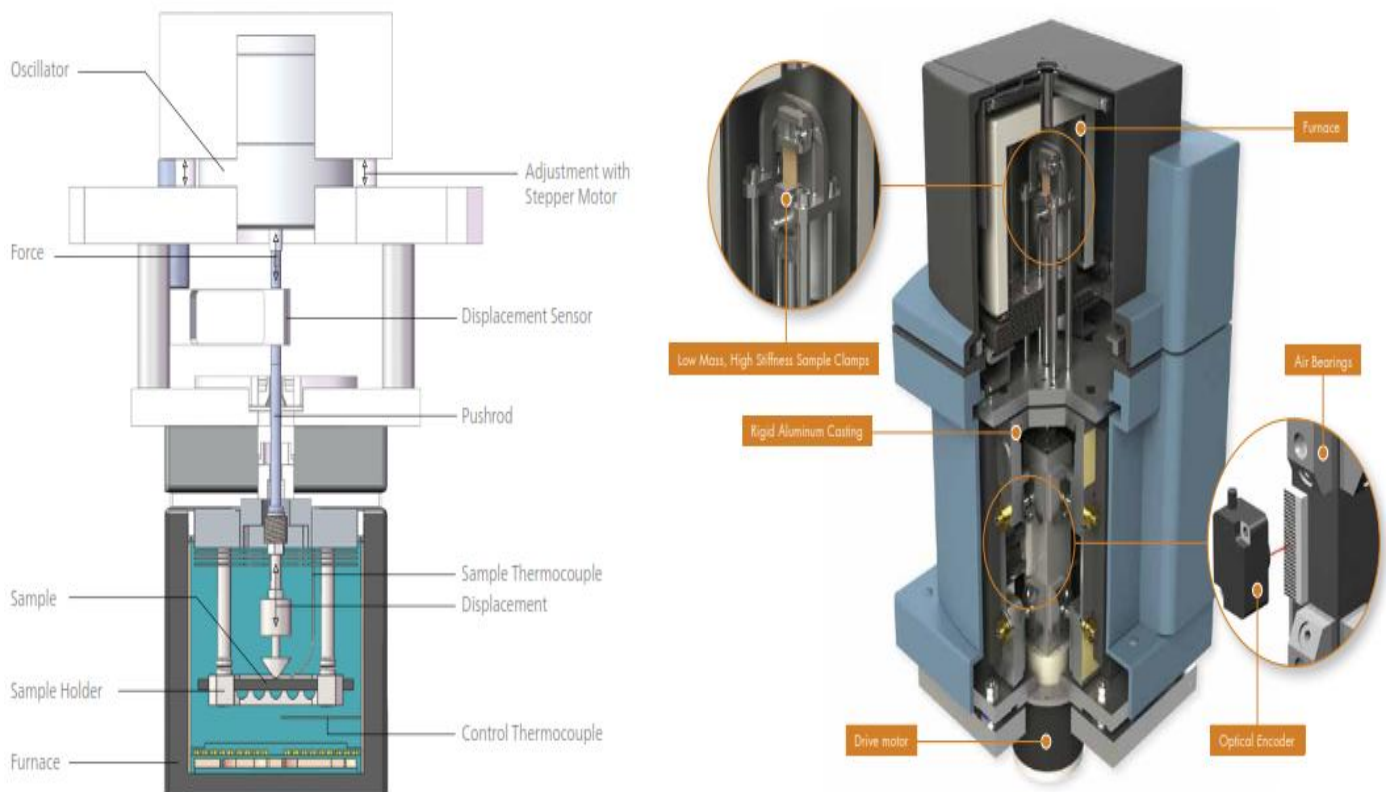


Figura 22. A sinistra è riportato lo schema strumentale del modello 242 E Artemis della NETZSCH mentre a destra è riportata l'immagine con alcuni dettagli della Q800 della TA instrument.

Entrambi i macchinari di figura 22 offrono la possibilità di eseguire misure in trazione o compressione, così come misure di flessione o di taglio (shear), grazie alle diverse geometrie dei piatti forniti. A seconda della tipologia del campione (fibra o film, foglio sottile o spesso e ancora materiali rigidi o soffici) bisognerà scegliere la geometria più appropriata per la misurazione.

Le geometrie disponibili sono elencate in Figura 23 (relative al modello Q800 TA instrument, ma analoghe alle geometrie disponibili per l'apparecchiatura della NETZSCH).

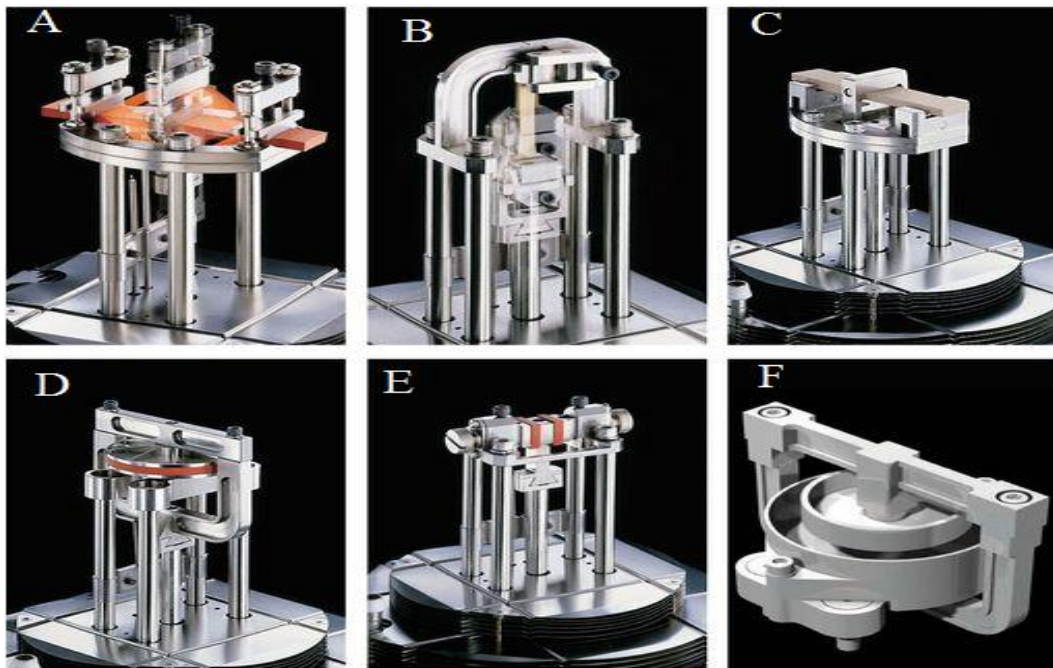


Figura 23. Diverse tipologie di clamp utilizzabili nell'analisi dinamico meccanica (TA instrument).

(A) dual-single cantilever, (B) tension clamp, (C) 3-point bending, (D) compression, (E) shear sandwich, (F) submersion clamp.

La dual-single cantilever clamp è la geometria utilizzata più comunemente. La tension clamp viene utilizzata per film sottili o fibre. Nella 3-point bending invece il campione non viene bloccato in sede e quindi questa tipologia di analisi è considerata una pura valutazione della deformazione nel campione. La clamp in compressione viene invece utilizzata per valutare le proprietà di materiali soffici difficilmente valutabili con altre geometrie. La shear sandwich invece è ideale per gel, resine viscosi o generalmente campioni che hanno alto effetto di smorzamento; due porzioni identiche di campione vengono posizionate tra i piatti, due fissi e uno mobile della clamp. Infine la submersion clamp, anche se nell'immagine è presentata solamente per la geometria in compressione, è disponibile per ogni differente geometria e permette di eseguire la misura immergendo il campione in un liquido opportunamente selezionato. Ad ogni differente geometria corrisponde un'equazione che permette di calcolare lo stress e lo strain a partire dalla forza imposta dallo strumento e dalla deformazione misurata. I moduli ottenuti scansionando il medesimo materiale, ma con geometrie differenti, risultano leggermente diversi a causa della diversa risposta del campione dovuta ai differenti ancoraggi. Il software dello strumento permette di correggere questa discrepanza tramite opportune

calibrazioni e tramite l'utilizzo del coefficiente di Poisson (rapporto tra deformazione trasversale e longitudinale in un campione sotto sforzo).

I valori di modulo ottenuti saranno soggetti all'inevitabile errore connesso alla misurazione del campione e, grazie al fattore geometrico, queste equazioni vengono usate per stimare l'errore connesso al valore di stress misurato (e quindi anche del modulo), partendo dall'errore stimato sulla misura delle dimensioni del campione. Un'ulteriore limitazione strumentale nasce dall'effetto inerziale che subiscono le componenti mobili dei piatti e lo stesso 'drive' dello strumento, il componente che trasferisce la forza generata dall'apparecchio al piatto mobile del clamp. Ad alte frequenze questo effetto diventa maggiormente problematico e limita nella pratica le alte frequenze accessibili alla misurazione. Le masse di tutti i componenti mobili vengono quindi ridotte al minimo. Ogni strumento dispone quindi di questi piatti intercambiabili, con masse e geometrie differenti e, prima di ogni misurazione è necessario standardizzare le performance di ogni parte tramite opportune calibrazioni. Le principali operazioni coinvolgono la calibrazione della forza esercitata, della posizione relativa del drive e della posizione del segmento mobile del clamp, nonché della temperatura. Per la temperatura si utilizzano materiali certificati di riferimento, riferibili a standard primari come indio o stagno certificati dal NIST (National Institute of Standards and Technology). La calibrazione della forza dinamica viene eseguita solitamente con dual cantilever clamp utilizzando campioni certificati, solitamente barrette di acciaio e di policarbonato a differente spessore, valutando la forza necessaria a deformare il campione e correggendo il dato sperimentale con il valore noto relativo al materiale. La forza statica viene calibrata utilizzando una massa nota e certificata. La posizione del drive viene calibrata internamente tramite controllo elettronico del software che stabilisce la posizione di inizio e fine corsa dello stesso. Ad ogni cambio di geometria viene eseguita una calibrazione della posizione del piatto mobile, così da impostare il valore di posizione iniziale e finale relativo alla corsa del piatto in modo da ottenere valori corretti di deformazione. Inoltre ogni parte mobile dello strumento è soggetta ad una certa deformazione in quanto nessun materiale è perfettamente rigido. Un'ulteriore calibrazione viene effettuata per valutare proprio la deformazione relativa, *compliance* in inglese, dell'apparato strumentale in seguito all'applicazione di una certa forza, valutando l'effetto sia per campioni rigidi che per campioni soffici.

1.3 - CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE

La calorimetria è una analisi che si avvale della misurazione di una quantità estensiva, il calore. L'unità di misura definita dal SI per il calore (Q), lavoro (w) ed energia (U) è il Joule (J), in contrapposizione ad una prima unità di misura empirica derivata dal calore specifico dell'acqua, detta caloria (1 Cal=4.184 J). Il calore e il lavoro rappresentano l'energia scambiata da un sistema termodinamico secondo la relazione espressa in [8] e [9]

$$dU = w + Q \quad [8]$$

$$dU = -pdV + dQ \quad [9]$$

Se il volume e la composizione vengono mantenute costanti, il termine w è nullo e l'energia interna dipende esclusivamente dal calore. Operativamente è difficile mantenere un solido o un liquido a volume costante durante una trasformazione e si preferisce quindi lavorare in condizioni di pressione e composizione costanti. La relazione matematica tra energia, calore e lavoro che deriva da queste condizioni viene riformulata in una semplice equazione [10], definendo una nuova variabile in sostituzione al calore: l'entalpia del sistema.

$$H = U + pV - fl \quad [10]$$

Se in una trasformazione il volume cambia avremo che $U \neq H$, ma dal momento che nei solidi e liquidi le variazioni volumetriche sono di piccola entità la differenza tra U e H può essere approssimata. Nei liquidi composti da macromolecole lineari con comportamento gommoso bisogna considerare un ulteriore contributo^[30], cioè il lavoro esercitato per allungare di una distanza l le catene contro una forza costante f . Si definisce quindi il calore specifico di una sostanza a pressione e composizione costante con la relazione [11]

$$c_p = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} \quad [11]$$

Il calore specifico ($J K^{-1}g^{-1}$ o $J K^{-1}mol^{-1}$) rappresenta dunque il calore necessario per innalzare di un grado Kelvin un grammo o una mole di sostanza. La capacità termica, a pressione e composizione costanti, C_p ($J K^{-1}$) è indipendente dalla massa m della sostanza ed è relazionata al calore specifico secondo la relazione [12]

$$C_p = c_p m . \quad [12]$$

I calorimetri non permettono di trovare la quantità di calore assoluta in un sistema (H) con una singola misura, ma piuttosto verranno determinati degli step di H e sommati partendo da una temperatura di riferimento in modo da ottenere il calore totale scambiato^[30]. Nei calorimetri moderni il cambiamento di temperatura viene registrato, corretto e correlato a un flusso di calore nel sistema (dQ/dt), permettendo di seguire un cambiamento di stato e determinarne

l'entalpia di transizione integrando l'area del relativo picco. Ogni calorimetro è inteso come l'insieme del sistema di misura, fornace, termostato e campione. Possono essere raggruppati in due grandi classi: isotermi ed isoperibolici o adiabatici^[30]. Negli isotermi sia l'ambiente circostante che il calorimetro sono mantenuti a temperatura costante, negli isoperibolici solo l'ambiente è mantenuto isoterma, mentre negli adiabatici si tiene prossimo a zero lo scambio di calore tra calorimetro e ambiente. Per migliorare la valutazione delle inevitabili perdite di calore si svilupparono i calorimetri accoppiati, permettendo misure differenziali della temperatura. La valutazione delle perdite di calore sfrutta la legge di Newton secondo l'equazione [13]

$$\frac{dT}{dt} = K(T_0 - T) \quad [13]$$

per ottenere un valore corretto di T , grazie alla valutazione di una costante strumentale K . Solitamente la scansione avviene con una variazione continua e lineare della temperatura. Una tipologia di calorimetro accoppiato a scansione, del tipo isoperibolico, è il calorimetro a scansione differenziale (DSC).

1.3.1 - Calorimetro a scansione differenziale

Con il progresso nelle tecniche di monitoraggio della temperatura in continuo utilizzando termocoppie, e l'utilizzo di calcolatori per registrare in tempo reale i valori strumentali, si venne a sviluppare la tecnica di analisi termica differenziale (DTA). Con la continua misura della differenza di temperatura tra un riferimento inerte ed un campione si riesce ad ottenere il flusso di calore relativo al campione, valutando allo stesso tempo eventuali guadagni o perdite incidentali di calore tra campione e riferimento. Gli elementi costituenti un apparecchio DTA sono una fornace contenente campione e riferimento, delle termocoppie per la misura in continuo delle temperature e uno strumento per registrare le temperature misurate. I moderni strumenti di analisi termica, chiamati generalmente DSC, permettono un'accurata misura del T con perdite minime di calore, grazie a migliorie nell'apparecchiatura, diminuzione della massa dei campioni e rampe di temperatura maggiori. Più recentemente è stata introdotta la tecnica a modulazione di temperatura MTDSC. Questa tecnica consiste nel sovrapporre alla rampa lineare di variazione della temperatura una determinata modulazione oscillatoria. Tale modulazione può essere regolata in ampiezza e frequenza. Il segnale differenziale ottenuto dovrà essere deconvolto nelle sue componenti lineare e oscillatoria. La tecnica permette di ricavare informazioni non accessibili alle comuni DSC, come l'indagine delle proprietà dipendenti dalla temperatura e quelle dipendenti dalla velocità di variazione della temperatura

ovvero dipendenti dalla frequenza^[31]. Bisogna ricordare che la MTDSC non rappresenta una nuova strumentazione, ma è una variazione nel metodo operativo dello strumento. Le DSC presenti sul mercato derivano da due differenti set-up strumentali, identificati rispettivamente nella DSC a flusso di calore e DSC a compensazione di potenza. Lo strumento presente in laboratorio, modello Q2000 prodotto da TA instrument è del tipo a flusso di calore e verrà approfondito maggiormente nel suo metodo operativo.

1.3.2 - DSC a flusso di calore

Generalmente la precisione nella misura del calore con questa tecnica varia dal 10% allo 0.1%. La risoluzione della temperatura è di ± 0.1 K e la rampa di temperatura imponibile spazia da 0.1 K min^{-1} fino a 200 K min^{-1} . Le temperature scansionabili ricadono nell'intervallo compreso tra 150 K (-123.2°C) e 1000 K (727°C). La massa del campione può variare da un minimo di 0,05 mg fino ai 100 mg, dove la scelta della massa dipenderà dal tipo di effetto termico indagato, sia esso debole o intenso, con una sensibilità strumentale dell'ordine di pochi μJ . La cella di misura dello strumento è formata da un unico corpo di costantana (lega binaria al 60% in rame e 40% in nichel) connesso saldamente al corpo della camera di misura realizzata in argento, attraverso la quale può scorrere un flusso di gas di spurgo inerte, solitamente azoto. La fornace applica la temperatura desiderata sul fondo della cella di misura, ed è connessa a barre di raffreddamento, come mostrato in Figura 24.

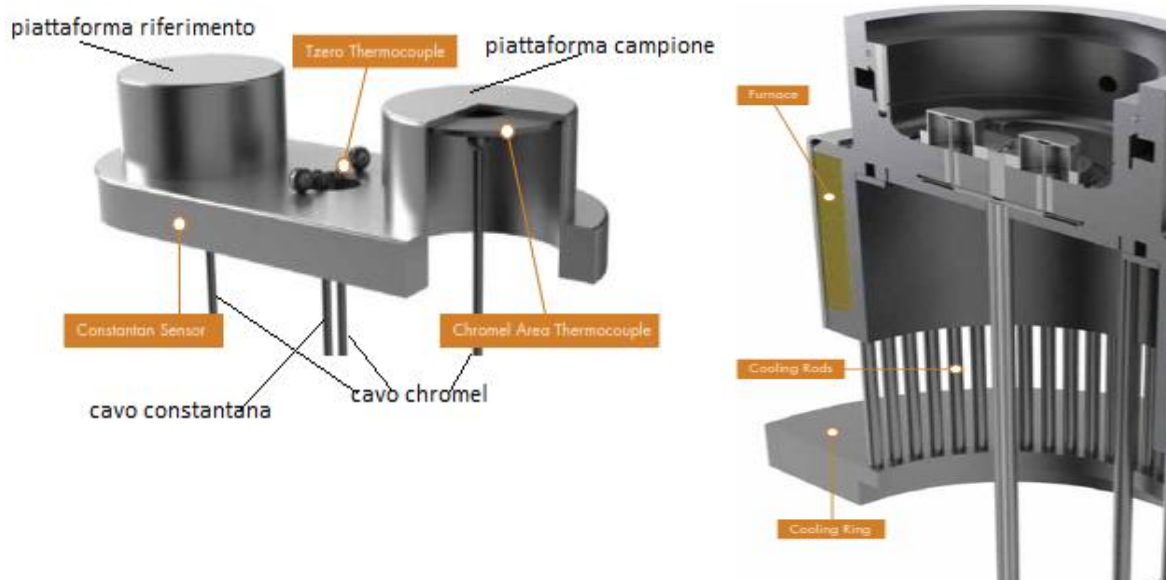


Figura 24. Modello Q2000 TA instrument a flusso di calore. La cella di misura viene rappresentata isolata (sinistra) e integrata all'interno della fornace (destra).

La termocoppia posizionata sul corpo di constantana (termocoppia Tzero) misura l'effettiva temperatura del corpo in constantana in relazione alla temperatura programmata, mentre le termocoppie in chromel (lega binaria al 90% nichel e 10% cromo) misurano separatamente la temperatura del campione T_c e del riferimento T_r . Il flusso di calore nel campione è proporzionale al $T_{r-c}(T_r - T_c)$ e viene corretto dal software tenendo conto dell'asimmetria nella resistenza termica e capacità termica delle due piattaforme e della asimmetria nella velocità di riscaldamento delle stesse^[32]. Il campione viene inserito all'interno di un pan in alluminio e posizionato sulla piattaforma, mentre il riferimento solitamente è costituito da un pan analogo, ma vuoto. L'utilizzo di un autocampionatore migliora la riproducibilità di ogni misura, posizionando ogni volta il campione esattamente nello stesso punto della piattaforma, evitando così variazioni nella risposta strumentale dovute al diverso percorso imposto al calore nel passaggio dal corpo di constantana al pan. Il flusso di calore al campione e al riferimento è regolato dalla velocità di variazione della temperatura q ($K \text{ min}^{-1}$) e dalla capacità termica C_p ($J \text{ K}^{-1}$). La capacità termica a pressione e composizione costante C_p e la capacità termica complessiva del campione C_c sono espresse dalle relazioni [14] e [15]

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} \quad [14]$$

$$C_c = mc_p + C_{pan} \quad [15]$$

con m massa del campione, c_p calore specifico del campione e C_{pan} capacità termica del pan.

Si assume che la capacità termica del pan del riferimento e del campione siano identiche, di modo che in una misura differenziale sia possibile ottenere il termine mc_p in seguito alla calibrazione della costante K nell'equazione di newton riportata nel paragrafo sui calorimetri e di seguito riarrangiata per il caso della DSC a flusso di calore [16]:

$$mc_p = \frac{\Delta T}{q} K + C_c \frac{d\Delta T}{dT_c} \quad [16]$$

Questa equazione è valida per lo stato stazionario (assenza di trasformazione). Il primo termine indica lo scostamento tra la temperatura imposta e quella effettiva, mentre il secondo termine rappresenta una correzione dovuta alla variazione nella capacità termica del campione e riferimento con la temperatura. Un'ulteriore correzione per le asimmetrie nella risposta strumentale è eseguita facendo una scansione con entrambi i pan del riferimento e campione vuoti, ottenendo così la linea base dello spettro. Durante una trasformazione lo stato stazionario è perso e bisogna considerare dei parametri aggiuntivi e implementarli in una trattazione matematica appropriata^[32]. Sebbene queste operazioni siano svolte autonomamente dai software di gestione è bene avere un'idea di quali siano i parametri interessati e come grazie alla calibrazione si possano conoscere e correggere tali parametri. Le calibrazioni sono

necessarie per: temperatura, ampiezza del segnale intesa come ΔT o flusso calore ($J s^{-1}$ o W), area del picco (H) e tempo. Le calibrazioni della temperatura, dell'ampiezza e dell'area del picco sono ottenute dalla curva relativa alla fusione di un materiale puro certificato. Le temperature caratteristiche (riportate in Figura 25) sono la temperatura di inizio fusione T_b , poco riproducibile perchè dipende dalla sensibilità dello strumento, dalla velocità di riscaldamento, dal grado di cristallizzazione del materiale e dalla sua purezza. La temperatura di onset estrapolata T_m è maggiormente riproducibile nel caso di materiale puro e senza gradienti di temperatura interni e viene presa come riferimento per la calibrazione. La temperatura di picco T_p rappresenta la temperatura al tasso di fusione maggiore e viene utilizzata nel caso di picchi molto allargati. Infine recuperata la linea di base viene individuata la temperatura di fine fusione T_e .

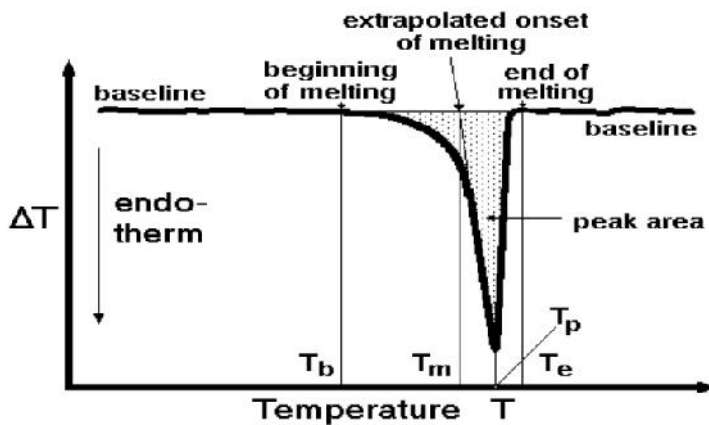


Figura 25^[30]. Curva relativa all'analisi di una tipica transizione del prim'ordine, una fusione.

L'area del picco di fusione o l'ampiezza del picco dalla line di base fino al punto T_p viene calibrata in relazione a quella di un materiale di riferimento certificato. Tipici materiali standard sono l'indio, acido benzoico, urea o antracene. Infine la calibrazione del tempo è necessaria dal momento che le velocità di riscaldamento possono non essere costanti su di un ampio range di temperatura, ad esempio a causa dell'asimmetria nella risposta delle termocoppie a differenti temperature. Questa calibrazione viene eseguita a differenti rampe di temperatura così da valutare i lag strumentali in condizioni di esercizio analoghe a quelle sperimentali.

1.3.3 - Applicazioni DSC

Il segnale ottenuto in DSC, flusso di calore su temperatura, ed ogni informazione ricavata da esso come il calore di reazione o la capacità termica del campione, possono essere utilizzati per indagare molteplici aspetti ottenendo risultati affidabili a patto di aver eseguito correttamente le calibrazioni dello strumento.

Misura della capacità termica: Nessun altro metodo fornisce informazione sulla dipendenza dalla temperatura della capacità termica di un campione in maniera rapida e su un range così ampio di temperatura come le tecniche DSC. La procedura classica (sono possibili differenti metodiche) prevede l'acquisizione di tre scansioni separate, una per la linea di base con entrambi i pan vuoti, una di calibrazione utilizzando al posto del campione un materiale di riferimento e infine la scansione vera e propria. Nota la capacità termica possono essere derivate altre quantità termodinamiche come l'entropia, l'entalpia e l'energia libera di Gibbs del sistema.

Determinazione del calore di reazione e successivi studi cinetici: Ogni reazione chimica è associata ad un calore di reazione. Il flusso di calore misurato è quindi relazionato alla velocità della reazione esaminata. Assegnando quindi dipendenze temporali dei flussi misurati relativamente ad una specifica reazione si ottengono dati cinetici. Ogni misurazione cinetica involve la determinazione di una quantità rispetto al tempo. Ovviamente un'analisi in DSC non restituisce informazioni sulla concentrazione, ma è possibile derivare tale informazione se vengono soddisfatte alcune condizioni nell'analisi come l'indipendenza del calore di reazione dal grado di avanzamento della reazione, reazione di tipo elementare con solo un processo esotermico e completa conoscenza dello stadio iniziale e finale di tale reazione. Per questo l'analisi cinetica in DSC è solitamente accoppiata ad altre tecniche come IR-UV-MS-NMR...

Determinazione quantitativa della Temperatura di transizione vetrosa (T_g): Transizione di second'ordine, è accompagnata da un cambiamento nella capacità termica ma non dell'entalpia o entropia e si presenta come una variazione del flusso di calore in forma di scalino sul termogramma. Questa transizione viene caratterizzata dalla temperatura T_g , definita come la temperatura media tra inizio e fine della transizione o dalla temperatura estrapolata di onset T_{ge} . Oltre alla temperatura, l'intensità della transizione (altezza dello scalino) e l'ampiezza ne caratterizzano la transizione. Negli omopolimeri e in altri materiali puri l'ampiezza della transizione è solitamente di 2-3 K, mentre per polimeri, miscele e polimeri semicristallini l'ampiezza della transizione può coprire un range di 50-100 K. La temperatura di inizio e fine transizione sono anch'esse caratteristiche della trasformazione. Per una completa caratterizzazione bisogna riportare anche la velocità di riscaldamento e raffreddamento dal momento che la posizione della transizione e la sua intensità ne dipendono fortemente. Tipicamente nella determinazione della T_g di un polimero si eseguono tre scansioni, una di riscaldamento fino a temperature di 20-50 K superiori la temperatura di fusione per eliminare la storia termica del polimero, un successivo ciclo di raffreddamento giungendo ad uno stato termodinamico definito ovvero a temperature leggermente inferiori a quella di transizione

vetrosa e infine un nuovo ciclo di riscaldamento da cui estrapolare i dati sulla temperatura delle transizioni.

Determinazione del calore di fusione e grado di cristallinità: Il metodo più semplice consiste nel relazionare il calore di fusione stimato H_{fus} teoricamente con quello del medesimo polimero di cui è noto il grado di cristallinità e ricavare quindi la frazione cristallina del campione. La calibrazione della temperatura di onset per la fusione è fondamentale per ottenere dati affidabili. Un'ulteriore difficoltà è rappresentata dalla dipendenza del calore di fusione e del grado di cristallinità dalla temperatura.

Determinazione della purezza di un composto chimico: La teoria alla base dell'analisi di purezza è basata sulla termodinamica di un sistema binario, trattando il comportamento di una miscela eutettica ideale. L'equazione [17] di Vant'Hoff

$$x_{imp} = \Delta H \frac{T_t - T}{R \cdot T_t^2} \quad [17]$$

relaziona l'abbassamento della temperatura di fusione misurata T , con la frazione molare dell'impurezza x_{imp} . H rappresenta l'entalpia di fusione del puro e T_t la temperatura di fusione del puro e R la costante universale dei gas espressa come $8.31441 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Sebbene siano stati sviluppati metodi differenti per superare le limitazioni termodinamiche imposte dal modello utilizzato, è bene utilizzare la misura di purezza in DSC solo a scopo comparativo e non utilizzata come metodo assoluto di determinazione della purezza. Altre tecniche come HPLC forniscono determinazioni assai più accurate.

Confronto qualitativo di termogrammi di materiali incogniti: Ogni materiale è caratterizzato da determinate transizioni di fase o reazioni chimiche e tramite un confronto grafico è possibile una sommaria identificazione di materiali incogniti in relazione a termogrammi di riferimento di composti noti presenti nei database degli strumenti o reperibili online. Un esempio di termogramma relativo al polietilene tereftalato è riportato in figura 27.

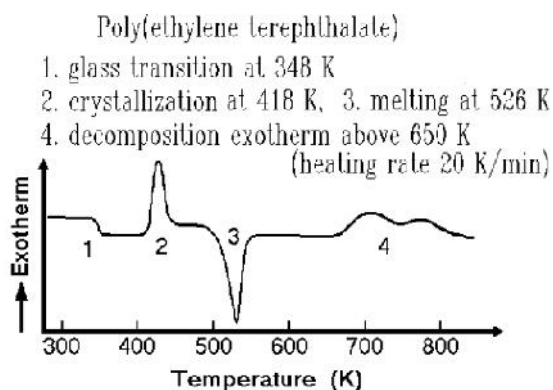


Figura 26. Termogramma del polietilene tereftalato con le relative transizioni termiche.

1.4 - SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Tecnica analitica versatile, la spettroscopia infrarossa viene utilizzata per l'identificazione qualitativa e, più difficilmente quantitativa, di composti organici e inorganici. L'interazione della radiazione elettromagnetica con la materia origina fenomeni di assorbimento ed emissione, conseguentemente sono state sviluppate tecniche e strumentazioni basate su entrambe le tipologie di interazione. Nel lavoro di ricerca si è utilizzata la spettroscopia infrarossa in assorbimento e di seguito verrà dato un breve inquadramento di tale tecnica di indagine. La versatilità di questa tipologia di analisi è evidente dai molteplici campi di utilizzo, dall'ambito chimico-farmaceutico al controllo ambientale e di processi industriali, così come nello studio di materiali e superfici. La continua innovazione della tecnologia ha permesso di ridurre le dimensioni delle componenti ottiche interne e i moderni strumenti hanno un design compatto permettendo un utilizzo sul campo. Grazie all'utilizzo di fibre ottiche come mezzi di trasmissione della luce non c'è più bisogno di portare il campione all'interno dello strumento, ma si può porre una sonda direttamente all'interno di un campione o di un flusso per ottenere misure in continuo^[33]. Una versione particolare di spettrofotometro infrarosso basato sul fenomeno dell'assorbimento e della riflessione è quello a riflettanza totale attenuata (ATR). L'uso di un cristallo come guida d'onda permette la misura direttamente sulla superficie materiale senza bisogno di campionatura, con la possibilità di ottenere profili di concentrazione superficiali.

La radiazione infrarossa viene assorbita da tutti gli elementi, eccezion fatta per la maggior parte dei metalli, e permette di ottenere spettri da campioni solidi, liquidi o gassosi. Solitamente i campioni trattati si trovano nello stato solido o in quello liquido, e il risultante spettro infrarosso contiene svariate bande di assorbimento. Lo spettro risultante da un'analisi all'infrarosso, detto anche spettro vibrazionale, riporta in ordinata il valore di trasmittanza (T) o assorbanza (A), e in ascissa la lunghezza d'onda (λ) o più comunemente il numero d'onda ($\tilde{\nu}$).

1.4.1 - Fondamenti

La radiazione elettromagnetica intesa come onda può essere caratterizzata dalla sua lunghezza d'onda λ o dalla sua frequenza ν . La relazione tra energia, frequenza e lunghezza d'onda è definita da [18]

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [18]$$

Dove E rappresenta l'energia di un fotone, h la costante di Planck e c la velocità della luce. Il numero d'onda $\tilde{\nu}$ rappresenta un altro modo per descrivere la frequenza ed è definito [19] come il reciproco della lunghezza d'onda ed espresso in cm^{-1} , indicando così il numero di onde per unità di misura (cm).

$$\tilde{\nu} = 1 / \lambda \quad [19]$$

Un'altra relazione utile a comprendere il significato fisico del numero d'onda è data da [20]

$$E = hc \tilde{\nu} \quad [20]$$

La diretta proporzionalità tra energia e numero d'onda è la ragione per cui viene indicata tale unità nell'asse delle ascisse.

Immaginando ora la situazione in cui un raggio infrarosso collimato (monocromatico o policromatico a seconda del set-up strumentale) viene indirizzato su di una cella contenente un campione di spessore l che assorbe nell'infrarosso, l'intensità della radiazione uscente sarà diversa da quella incidente. La seguente relazione, definita legge di Lambert Beer viene espressa matematicamente in [21]

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha \cdot l \quad [21]$$

Dove il simbolo I_0 rappresenta l'intensità del raggio incidente sulla cella del campione, I l'intensità del raggio uscente e la costante α è definita come coefficiente di assorbimento. Si ricorda che le grandezze I_0 , I , e α sono funzioni di λ ed andrebbero espresse relativamente ad essa. Definendo quindi la trasmittanza come $T = I / I_0$ e l'assorbanza come $A = -\text{Log } T$, la legge assume una forma ancora più chiara [22].

$$A = \alpha \cdot l \quad [22]$$

Nel caso di soluzioni l'espressione assume la forma [23]

$$A = \epsilon \cdot c_s \cdot l \quad [23]$$

Dove ϵ è definito coefficiente di assorbività molare, anch'esso funzione di λ , e c_s rappresenta la concentrazione molare dell'analita in soluzione. Quest'ultima relazione ha validità nel caso di soluzioni diluite. Particolare cura andrebbe posta nella preparazione di soluzioni aventi concentrazioni tali da dare un valore di assorbanza compreso tra 0,4 e 0,9.

Un aspetto di cui tenere conto per ottenere dati di buona qualità, e quindi riproducibili, è il rapporto segnale-rumore dello spettro. Obiettivo della misura è di ottenere il valore di radiazione assorbita o trasmessa: questa quantità è definita come segnale (S). Il segnale è sempre accompagnato da un rumore (R) originato da varie fonti tra cui l'agitazione termica degli elettroni nel detector, la presenza di molecole gassose di acqua e anidride carbonica all'interno del detector, una disposizione non perfetta delle componenti ottiche e così via^[34]. Acquisire un elevato numero di spettri e operarne una media permette di ottenere ottimi rapporti di S/R a scapito di un tempo di misurazione più lungo. Esiste una precisa relazione tra numero di spettri acquisiti e miglioramento del rapporto S/R, e nei moderni strumenti i software di gestione permettono all'operatore di scegliere i parametri più appropriati dell'esperimento. Inoltre gli apparati sono equipaggiati con appositi filtri elettronici per isolare il rumore connesso alla misura.

1.4.2 - Assorbimento nell'infrarosso

Secondo la teoria quantomeccanica^[35], ogni molecola possiede livelli energetici discreti per il moto elettronico, la vibrazione e la rotazione dei legami. Una molecola viene irradiata con una radiazione elettromagnetica compresa tra la regione ultravioletta dello spettro e quella delle microonde assorbirà parte di questa energia, andando incontro a transizioni dallo stato fondamentale verso stati eccitati a più alta energia. Praticamente tutte le transizioni osservate nella spettroscopia infrarossa sono originate da transizioni a stati vibrazionali eccitati, solamente in spettri di sostanze gassose si osservano transizioni vibro-rotazionali. Per giungere a un generico stato eccitato vibrazionale, la molecola deve soddisfare due *regole di selezione* definite dalla teoria quantomeccanica. La regola di selezione generale recita che, per l'assorbimento della radiazione da parte di una vibrazione molecolare, *il momento dipolare elettrico della molecola deve cambiare quando gli atomi si spostano l'uno rispetto all'altro*^[36]. Vibrazioni di questo genere si definiscono attive nell'infrarosso. L'intensità della banda di assorbimento sarà poi proporzionale all'entità della variazione nel momento di dipolo dunque la polarizzazione di un legame è direttamente correlabile all'intensità del segnale rilevato. La seconda regola di selezione origina dall'approssimazione dell'oscillatore armonico. Data l'esistenza di livelli vibrazionali discreti nella molecola, definiti dal numero quantico vibrazionale (v), le transizioni permesse sono esclusivamente quelle con ± 1 e sono definite vibrazioni fondamentali. Nella realtà sono presenti anche componenti anarmoniche nella vibrazione dei legami e quindi anche le transizioni non permesse $\pm 2, \pm 3 \dots$ definite *ipertoni* possono avvenire, sebbene siano meno probabili e le intensità di tali transizioni siano molto

basse. Queste limitazioni portano a definire le transizioni accessibili ad una molecola come *permesse* o *non permesse*, e solamente le transizioni permesse daranno origine ad assorbimento IR.

Il modello fisico utilizzato per descrivere la vibrazione di un legame biatomico è quello dell'oscillatore armonico descritto dalla legge di Hooke [24].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad [24]$$

dove m_{eff} è espressa dalla relazione [25]

$$m_{eff} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad [25]$$

con frequenza di oscillazione, k costante di forza del legame, m_{eff} massa effettiva degli atomi coinvolti nel legame e c velocità della luce. Questo modello rimane valido solo per vibrazioni di ampiezza contenuta. Il legame tra due atomi viene considerato alla stregua di una molla. Ogni qualvolta un legame viene forzato ad allontanarsi dalla sua posizione di equilibrio, verrà a generarsi una forza proporzionale in intensità, ma direzionata a riportare il sistema nello stato di equilibrio, creando così un moto oscillatorio. Ogni tipologia di legame sarà quindi caratterizzata da una specifica frequenza vibrazionale fondamentale, e da ulteriori frequenze vibrazionali dovute agli *ipertoni*.

Anche la radiazione elettromagnetica è caratterizzata da una specifica frequenza, e se le due sono identiche si avrà interazione luce-materia con conseguente assorbimento.

I moti vibrazionali disponibili per una molecola sono di due tipologie^[37], vibrazioni di *stretching* o allungamento del legame e vibrazioni di *bending* o piegamento dell'angolo di due o più legami aventi un atomo in comune. Quando due o più oscillatori condividono un atomo comune, queste due tipologie di vibrazione possono avvenire in maniera simmetrica o asimmetrica dando luogo a movimenti sul piano e fuori dal piano di osservazione relativamente ad una molecola rappresentata in due dimensioni. Se queste oscillazioni determinano una variazione del momento di dipolo elettrico in una molecola allora si ha una vibrazione IR attiva.

I modi di vibrazione normali coinvolgono tutti gli atomi in una molecola. In molti casi il contributo di vibrazioni localizzate entro un particolare insieme di atomi è predominante rispetto al modo normale. Questa tipologia di vibrazione è definita *vibrazione caratteristica* del gruppo e la sua frequenza vibrazionale, essenzialmente indipendente dalla struttura adiacente è centrata su un intervallo stretto di frequenze. Se l'intensità di assorbimento dovuta a un certo gruppo è alta, si definisce la *banda di assorbimento caratteristica* per quel gruppo.

Lo spettro infrarosso sarà quindi riferito alla totalità della struttura, ma sarà caratterizzato da bande di assorbimento tipiche di alcuni gruppi funzionali. Sono state tabulate le frequenze caratteristiche e le intensità di assorbimento attese per i vari gruppi funzionali^[38]. Sarà compito dell'operatore imparare a riconoscere i differenti gruppi ed imparare a prevedere come la diversa organizzazione nell'intorno chimico possa influenzare i valori di frequenza attesi.

Lo spettro infrarosso si presenta come una sequenza di bande di assorbimento registrate in funzione del numero d'onda. I parametri che caratterizzano uno spettro sono la posizione della banda espressa in cm^{-1} e l'intensità di assorbimento della banda espressa in percentuale e classificata come forte media e debole. Infine la forma, stretta o larga, della banda stessa.

Le regioni dello spettro nel medio infrarosso (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}) vengono suddivise relativamente al tipo di legame che assorbe la radiazione infrarossa. Indicativamente tra 4000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} avvengono assorbimenti relativi a legami singoli, tra 2500 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} assorbimenti dovuti a legami tripli, compresi tra 1900 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} si ha assorbimento dei legami doppi. Al di sotto dei 1500 cm^{-1} e fino ai 1200 cm^{-1} si hanno assorbimenti dovuti a legami singoli spesso presenti all'interno dello scheletro della molecola, di difficile interpretazione a meno che non siano caratterizzati da alte intensità. Al di sotto dei 1200 cm^{-1} fino ai 400 cm^{-1} si entra nella zona definita come impronta digitale della molecola, caratteristica della molecola in esame ma di difficile interpretazione. Sovente l'analisi qualitativa che viene eseguita su di uno spettro è l'identificazione di alcuni gruppi funzionali, la cui presenza o assenza da informazioni sull'avanzamento di una data reazione, o sulla tipologia di materiale esaminato.

Una valutazione quantitativa^[34] di uno spettro prevede invece la costruzione di una curva di lavoro o calibrazione per relazionare il massimo valore di assorbanza di una banda, con la concentrazione dell'analita che l'ha generata.

1.4.3 - Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR)

La maggioranza degli spettrometri moderni operanti nel medio infrarosso sono spettrometri a trasformata di Fourier. In queste tipologie di spettrometri la misurazione delle intensità di assorbimento avviene simultaneamente su di un'ampia banda spettrale in contrapposizione agli spettrofotometri a dispersione che prevedono l'utilizzo di un monocromatore per disperdere la radiazione policromatica nelle sue singole componenti, procedendo poi a una scansione progressiva delle varie lunghezze d'onda. La rilevazione simultanea di un'ampia banda spettrale è resa possibile tramite l'utilizzo di un interferometro di Michelson.

I vantaggi apportati dalla FT-IR rispetto ai normali spettrofotometri a dispersione risiedono nel guadagno in termini di durata della misura, pochi secondi contro svariati minuti. Questo

permette di collezionare molti più spettri e operarne una media aumentando il rapporto S/R. . I numeri d'onda misurati nella FT-IR sono determinati dal movimento di traslazione dello specchio mobile dell'interferometro, movimento che viene calibrato utilizzando l'interferogramma ottenuto con un laser di riferimento (He-Ne) di cui è nota esattamente la lunghezza d'onda. La risoluzione strumentale (cm^{-1}) dipende dal reciproco della massima differenza nel cammino ottico o equivalentemente dal doppio della distanza massima di traslazione per lo specchio mobile. La riproducibilità della misura migliora ulteriormente poiché il raggio non viene più separato in due componenti, una inviata al campione ed una al riferimento, ma il procedimento avviene in serie con il riferimento e campione posizionati su di una slitta mobile, misurando in serie prima uno e poi l'altro, eliminando possibili errori dovuti a posizionamenti incorretti dei componenti ottici.

1.4.4 - Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (ATR)

Tecnica utilizzata nel medio infrarosso combinando il principio della riflessione con l'assorbimento, viene impiegata quando il campione da analizzare non permette il passaggio della luce, sia esso un materiale opaco o spesso come potrebbe essere un film polimerico o una vernice o una generica superficie non attraversabile da un raggio luminoso. Il campione da analizzare necessita solamente di essere messo in stretto contatto con l'elemento riflettente rappresentato da un cristallo, detto anche guida d'onda. Non è necessario preparare il campione all'analisi e questo rappresenta il maggior vantaggio di questa tecnica. Viene riportato un esempio di configurazione strumentale per spettrometro IR-ATR in Figura 27.

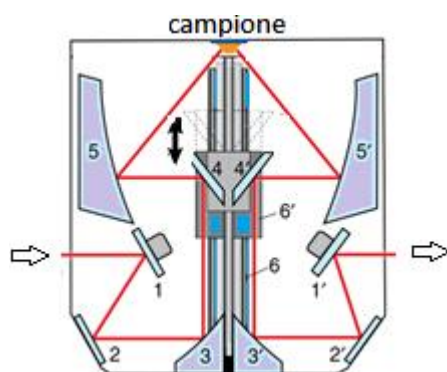


Figura 27^[34]. Rappresentazione della componente ottica di uno spettrometro ATR a singola riflessione. 1,1',2,2',4,4' sono specchi piani mentre 3,3',5,5' sono specchi parabolici. 6 rappresenta la guida mobile che permette di variare l'angolo di incidenza. Il campione è a stretto contatto con il cristallo. In altri strumenti il cristallo ATR può avere forma trapezoidale garantendo riflessioni interne multiple.

Quando un raggio luminoso transita da un mezzo con indice di rifrazione n_1 ad uno con indice di rifrazione n_2 (con $n_2 > n_1$), come nel passaggio dall'aria al vetro, parte del raggio penetra nel secondo medium e viene rifratta, parte invece viene riflessa indietro. Questo comportamento è regolato dalla legge di Snell [25]

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad [25]$$

con θ_i angolo raggio incidente e θ_t angolo di rifrazione del raggio trasmesso nel medium. Quando invece un raggio passa da un medium a indice alto verso uno a indice più basso ($n_2 < n_1$), per un determinato angolo critico di incidenza θ_c , si avrà riflessione totale senza rifrazione. Questa relazione è espressa dalla seguente formula [26] in cui l'angolo di rifrazione diviene di 90° .

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad [26]$$

Se l'angolo incidente θ_i supera il valore di θ_c si avrà riflessione totale e il raggio incidente verrà completamente riflesso indietro. Nella spettroscopia ATR un medium (cristallo o guida d'onda) che non assorbe nell'infrarosso avente alto indice di rifrazione viene messo in contatto con il campione a più basso indice di rifrazione. Il raggio infrarosso irradia la superficie del campione attraverso il cristallo ad un angolo di incidenza maggiore dell'angolo critico, così da avere riflessione interna totale nel cristallo. Sebbene si abbia riflessione totale, una piccola porzione del raggio incidente chiamata onda evanescente penetra la superficie del campione. Il campo elettromagnetico penetra nel campione e la sua intensità decade esponenzialmente con la profondità di penetrazione.

Se il campione non assorbe parte dell'onda evanescente, la radiazione infrarossa viene riflessa totalmente, ma se l'energia della radiazione viene trasferita al campione alla frequenza a cui avviene un assorbimento, la riflettanza a questa frequenza diminuirà in accordo con la quantità assorbita dal campione.

Registrando le intensità di riflessione a varie frequenze si otterrà uno spettro analogo a quelli ottenuti in trasmissione.

Regolando la profondità di penetrazione dell'onda evanescente si possono eseguire profili di concentrazione superficiali. La relazione semplificata che regola la profondità di penetrazione in assenza di assorbimento è data da [27]

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left(\text{sen}^2 \theta_i - \frac{n_2^2}{n_1^2} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad [27]$$

Dove d_p rappresenta la penetrazione, n_1 l'indice rifrattivo del cristallo, n_2 l'indice rifrattivo del campione, θ_i l'angolo incidente del raggio nel cristallo e λ la lunghezza d'onda utilizzata,

funzione dell'indice di rifrazione del cristallo e quindi espressa più convenientemente come $\frac{1}{n_1}$.

Questa formula mostra la diretta dipendenza della d utilizzata con la profondità di penetrazione, mentre aumentando l'angolo di incidenza θ_i e l'indice rifrattivo del cristallo n_1 la profondità diminuisce.

Esistono alcune condizioni di contorno per ottenere uno spettro di buona qualità^[34].

Il contatto tra cristallo e campione deve essere ottimale e la superficie del cristallo deve essere pulita.

Sebbene gli spettri ottenuti in riflettanza siano simili a quelli ottenuti in trasmittanza, l'intensità delle bande di assorbimento in riflettanza è proporzionale al numero d'onda e per bassi valori di $\tilde{\nu}$ si otterranno assorbimenti leggermente più intensi rispetto alla controparte in trasmittanza (effetto dovuto alla maggior penetrazione con la diminuzione della frequenza).

La maggior parte dei software implementano una funzione di correzione per le intensità di assorbimento in relazione al numero d'onda.

L'intensità delle bande dipenderà anche dal rapporto tra l'indice di rifrazione del campione e quello del cristallo e più i due indici di rifrazione sono simili maggiore sarà l'assorbimento.

Per questo motivo a seconda del materiale indagato sarà opportuno scegliere una guida d'onda adeguata.

I cristalli comunemente usati in spettroscopia ATR sono cristalli di KRS-5, diamante sintetico e germanio elencati in ordine crescente rispetto all'indice di rifrazione.

Infine bisogna tenere conto degli assorbimenti all'infrarosso del germanio e del diamante sintetico.

Il cristallo in diamante presenta rispetto agli altri il vantaggio di essere resistente all'abrasione e chimicamente inerte, prestandosi all'utilizzo con materiali duri o per soluzioni con liquidi aggressivi.

2 – SCOPO DELLA TESI

Il fondello è un dettaglio della divisa del ciclista che spesso non viene considerato, ma che rappresenta un fattore di estrema importanza per consentire di trovare il giusto comfort durante la prestazione sia amatoriale che agonistica. Tale particolare, per garantire anche il benessere e la salute dell'atleta, deve garantire non solo prestazioni tecniche eccellenti, ma anche una notevole qualità dei materiali che, sottoposti a forti stress meccanici, in corsa, e termici, durante i lavaggi, devono mantenere quanto più possibili inalterate queste prestazioni. Il fondello da ciclista è composto dall'assemblaggio di schiume flessibili ed elastiche e di tessuti tecnici opportunamente cuciti o incollati. I materiali utilizzati per lo strato ammortizzante sono generalmente schiume poliuretatiche e/o gel siliconici che abbiano ottima memoria elastica ed elevata flessibilità: caratteristiche, queste, necessarie se si vuole avere un fondello da ciclismo di alta qualità. Sono inoltre apprezzabili caratteristiche di elevata traspirabilità per garantire un maggiore comfort al ciclista che lo indossa.

Il presente lavoro di Tesi, svolto presso il gruppo Polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale in collaborazione con il Prof. Enrico G. Campari del Dipartimento di Fisica e Astronomia, si colloca all'interno dell'attività di ricerca industriale svolta insieme all'azienda CyTech s.r.l. L'azienda, proprietaria del marchio **Elastic Interface**[®] è specializzata nella produzione di fondelli dalle alte prestazioni per il ciclismo dilettantistico e professionistico. Questi fondelli si compongono di un'imbottitura poliuretatica multistrato opportunamente sagomata, assemblata o per cucitura o tramite tecniche di termoformatura, e di un rivestimento esterno in tessuto sintetico. Tale fondello viene poi applicato a pantaloncini tecnici da parte dei produttori di abbigliamento sportivo che rappresentano la clientela di CyTech s.r.l.

Il rapporto con l'azienda nasce dalla richiesta di CyTech s.r.l. di poter avere una caratterizzazione approfondita dei materiali attualmente maggiormente utilizzati e parallelamente valutare una possibile ottimizzazione dei cicli produttivi per eliminare o diminuire lo scarto di produzione. La caratterizzazione delle prestazioni meccaniche dei fondelli attualmente in uso rappresenta anche il punto di partenza dello studio di nuovi materiali alternativi da poter usare in sostituzione delle schiume poliuretatiche attualmente in uso. Per questo motivo durante il presente lavoro sono state studiate le proprietà termiche e meccaniche, in compressione, di campioni di schiuma poliuretatica non ancora lavorata, in modo tale da poter eseguire una serie di controlli qualitativi sui materiali di partenza. Oltre alle prove

meccaniche e termiche, i materiali poliuretanicici sono stati caratterizzati tramite spettroscopia infrarossa.

Per soddisfare un'ulteriore richiesta dell'azienda, ovvero valutare se i fondelli termoformati presentassero proprietà differenti dai fondelli cuciti per via del processo termico coinvolto, l'analisi termica è stata utilizzata in combinazione con l'analisi meccanica per ottenere dati di confronto tra i materiali prima e dopo termoformatura. I dati così ottenuti verranno quindi utilizzati dall'azienda sia per impostare un controllo della qualità relativamente alle forniture di schiuma poliuretanicica, sia per coadiuvare il settore di ricerca e sviluppo nell'assemblaggio di nuovi fondelli con prestazioni sempre migliori. Parallelamente al lavoro tecnico di analisi è stato svolto un lavoro di ricerca per soddisfare un'ulteriore richiesta dell'azienda. E' stata infatti valutata la possibilità di progettare una nuova metodica di produzione relativamente alle imbottiture, con una possibile innovazione dei materiali impiegati. La tecnologia individuata per innovare il processo produttivo è da identificarsi nella stampa in 3D tramite utilizzo di appositi macchinari e software di modellazione in ambiente CAD. L'innovazione proposta permetterebbe il diretto ottenimento del pezzo finito, eliminando i passaggi di taglio e modellazione e il successivo assemblaggio dell'imbottitura, passaggi economicamente rilevanti dal punto di vista del tempo impiegato nella produzione e del costo del prodotto finito. Sono stati quindi creati modelli CAD generando differenti strutture, avvalendosi poi del supporto di aziende esterne per lo stampaggio dei pezzi proposti. E' stata inoltre condotta una ricerca preliminare sui possibili materiali utilizzabili con questa tecnologia che possano rendere, in ultima istanza, prestazioni meccaniche e comfort analoghi a quelli ottenibili con le schiume poliuretaniciche. Sono stati presi in considerazione differenti tipologie di filamenti ed è stato creato un modello per valutare la densità del pezzo finito a partire dalla densità del materiale di partenza e del rapporto spazi vuoti/pieni nella struttura finita. Le strutture plastiche così ottenute saranno oggetto di valutazione meccanica in modo tale da poter stabilire le effettive performances a seguito di compressione, per valutare se il materiale stampato in 3D possieda attributi utili ad essere utilizzato come imbottitura.

3 - RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 - Analisi delle schiume poliuretatiche come ricevute

Sono stati ricevuti dall'azienda CyTech 5 diversi campioni di schiume poliuretatiche che rappresentano i materiali di partenza da loro maggiormente utilizzati.

Per identificare le transizioni termiche caratteristiche dei materiali forniti si è proceduto ad un'analisi calorimetrica in DSC, in combinazione con una caratterizzazione all'infrarosso dei principali gruppi funzionali presenti nelle strutture.

In questo modo è stato possibile individuare similitudini o differenze nei materiali forniti dall'azienda e si è tentato di assegnare una struttura ai composti indagati.

Con l'analisi dinamico meccanica dei materiali si sono ricavati quindi valori, a titolo di confronto, per il modulo elastico in compressione e per lo stress raggiunto al 40% di deformazione, quest'ultimo un parametro comunemente riportato nelle schede tecniche di questi materiali e quindi di particolare importanza ai fini comparativi.

Un'ulteriore caratterizzazione delle proprietà meccaniche in funzione di temperatura e frequenza è stata condotta al fine di stabilire se l'utilizzo del fondello su strada, in periodo invernale ed estivo, comportasse una diversa risposta meccanica del materiale, individuando così eventuali perdite di performance dovute a fattori ambientali.

I risultati dettagliati sono qui di seguito discussi per i diversi materiali analizzati.

Per l'analisi in DSC i campioni sono stati riscaldati nel 1° ciclo, raffreddati nel 2° e scaldati nuovamente nel 3° ciclo, partendo da -80°C fino a 260°C con rampa di temperatura di 20°C/min.

Nei termogrammi il ciclo di raffreddamento viene omissa.

Il primo campione analizzato è una schiuma poliuretatica che viene dichiarata avere densità 60 Kg/m³ e che di seguito verrà definita D60.

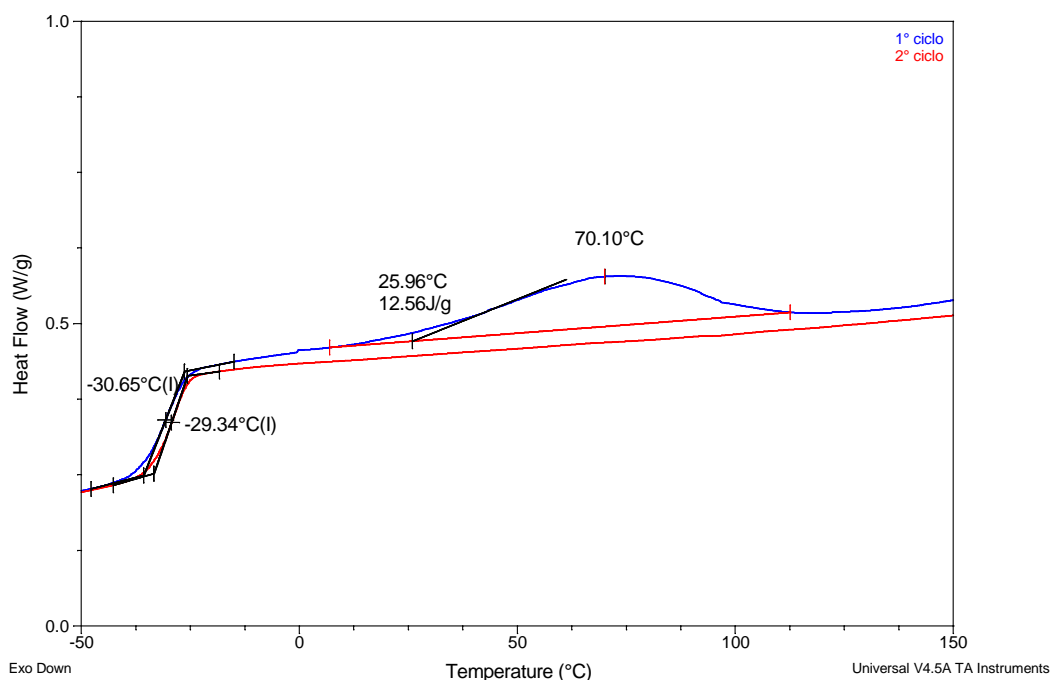


Figura 28. Termogramma DSC schiuma D60.

Per la schiuma D60 si osserva sia nel primo che nel secondo scan una transizione a gradino attribuibile alla transizione vetrosa^[30] (T_g) del polimero che compone la schiuma: tale transizione si colloca a temperature simili per il primo ed il secondo ciclo di riscaldamento (Figura 28).

Si deduce che la lavorazione del materiale non ha influenzato particolarmente l'organizzazione della porzione amorfa nello stesso.

Si osserva inoltre, solo nel primo scan, una transizione endotermica centrata intorno a 70°C : tale segnale può essere attribuibile alla fusione di tratti di poliolo che, nel secondo scan non è visibile per via del raffreddamento eccessivamente rapido ($20^\circ\text{C} / \text{min}$) che non permette una ricristallizzazione dal fuso, a maggior ragione in un polimero reticolato.

L'origine di tale fase orientata nella schiuma può essere da ricercarsi anche in una parziale azione di stiramento delle catene polimeriche nella fase di schiumatura che, una volta rimossa, non compare più nei cicli di riscaldamento successivi.

Dall'analisi all'infrarosso (Figura 29) si evidenziano intensi picchi di assorbimento a 1726 cm^{-1} (stretch legame C=O) e a $1218, 1172, 1125, 1076\text{ cm}^{-1}$ (stretch legame O=C-O-C).

In base a questi assorbimenti^[39] si suppone che la struttura della porzione soft in questa schiuma poliuretanicca sia formata da polioli a base poliesteri.

Un ulteriore assorbimento di interesse è presente a 3318 cm^{-1} (stretch legame N-H), di bassa intensità, indicatore della presenza di porzioni ureiche nella struttura^[40]. Questa evidenza è in

accordo con il processo di formazione delle schiume flessibili, ove la reazione dell'acqua con gruppi isocianati porta alla formazione di legami ureici.

Intorno a 1642 cm^{-1} si ha un debole assorbimento assegnato alla presenza di doppi legami a ponte di idrogeno nei domini ureici della struttura, a conferma di quanto appena descritto.

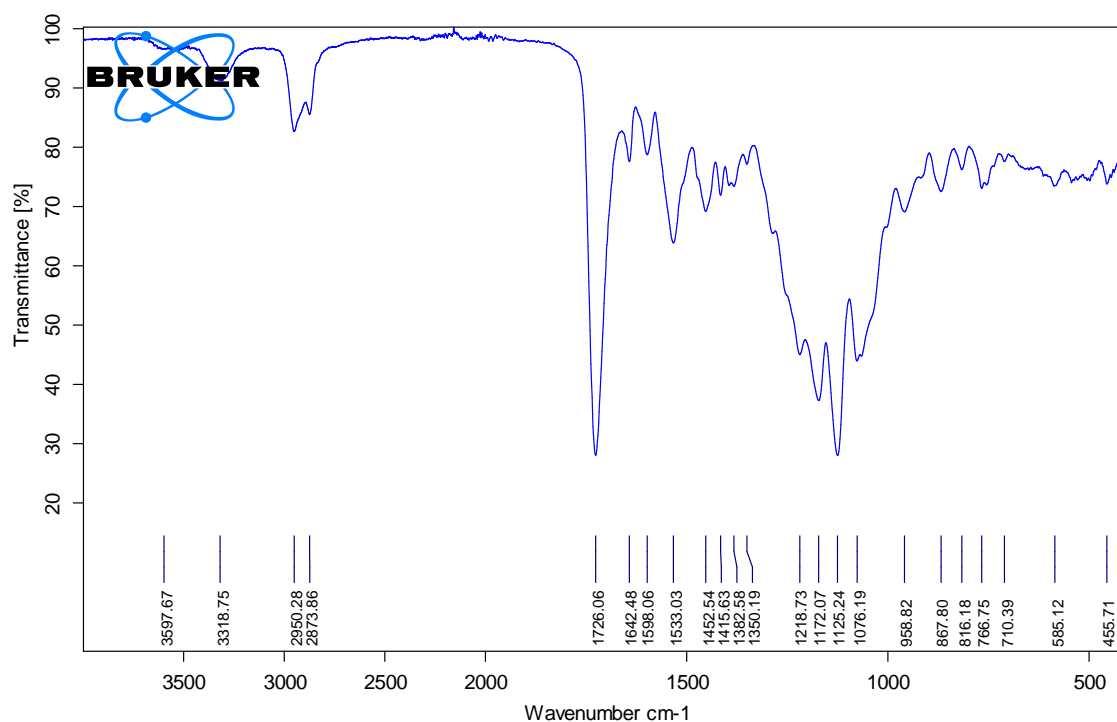


Figura 29 . Spettro infrarosso relativo a schiuma D60.

Intorno a numeri d'onda pari a 1598 e 1452 cm^{-1} si ha un medio assorbimento che, in accordo a quanto riportato in letteratura^[2], viene assegnato allo stretching del doppio legame C=C proprio dell'anello benzenico del TDI.

Il TDI effettivamente è il monomero più utilizzato a livello industriale per la produzione di schiume poliuretaniche flessibili ed è quindi ragionevole includere la sua presenza nella struttura indagata, in base a quanto osservato nello spettro.

Infine si osservano assorbimenti di media intensità intorno a 2950 , 2873 cm^{-1} dovuti allo stretching del legame C-H nella porzione alifatica della struttura.

La presenza di questi assorbimenti in combinazione con l'assenza di assorbimenti intensi tipici di strutture aromatiche, fa supporre che la composizione delle catene nella struttura poliesterica del poliolo sia alifatica piuttosto che aromatica.

Per valutare il comportamento meccanico del materiale in condizioni di utilizzo reale si sono eseguite analisi dinamico meccaniche in compressione considerando che il materiale subirà, nel suo utilizzo come imbottitura, prevalentemente sollecitazioni di questo tipo.

Il materiale è stato sottoposto a 10 cicli di compressione ed espansione, con rampa di deformazione del 60%/min fino ad una deformazione finale pari al 60% delle dimensioni originali.

Sono stati quindi calcolati i moduli elastici in compressione per ogni ciclo di deformazione e, dietro specifica richiesta dell'azienda, lo stress al 40 % di deformazione.

I valori di modulo elastico sono stati ricavati come rapporto dello stress in funzione della deformazione, nel tratto iniziale delle curve, dove la pendenza è maggiore.

In questa situazione, indicativamente tra il 2% e il 5% di deformazione, si può ipotizzare che le celle nella struttura della schiuma poliuretanica siano solo deformate e non ancora collassate.

Per individuare chiaramente il punto in cui il PU perde il suo comportamento elastico, a causa del collasso delle celle nella schiuma, si valuta l'andamento della derivata prima dello sforzo in funzione della deformazione, utilizzando il tratto iniziale lineare, prima che la derivata modifichi il suo andamento.

La schiuma D60 presenta un modulo elastico in compressione pari a 64 ± 3 Kpa. Il valore riportato per il modulo è un valore medio ottenuto calcolando questo parametro per tutti i 10 cicli di deformazione a cui è sottoposto il materiale, così da ottenere un valore più rappresentativo delle proprietà del materiale durante l'utilizzo continuato.

Tutte le prove sono state eseguite alla temperatura di 37°C , per simulare una temperatura di utilizzo simile a quella del materiale quando a contatto col corpo del ciclista.

I valori di modulo e dello stress raggiunto al 40% di deformazione sono raccolti in Tabella 1.

Tabella 1. Modulo elastico e Stress al 40% deformazione per la schiuma D60

cicli	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40% di deformazione (Kpa) espansione	Moduli elastici in compressione (Kpa)
Ciclo 1	$4,7 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,3$	75 ± 19
Ciclo 5	$4,5 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,2$	62 ± 11
Ciclo 10	$4,5 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,2$	61 ± 7

Si riportano le curve relative ai 10 cicli di compressione ed espansione per la schiuma a densità 60 Kg/m³.

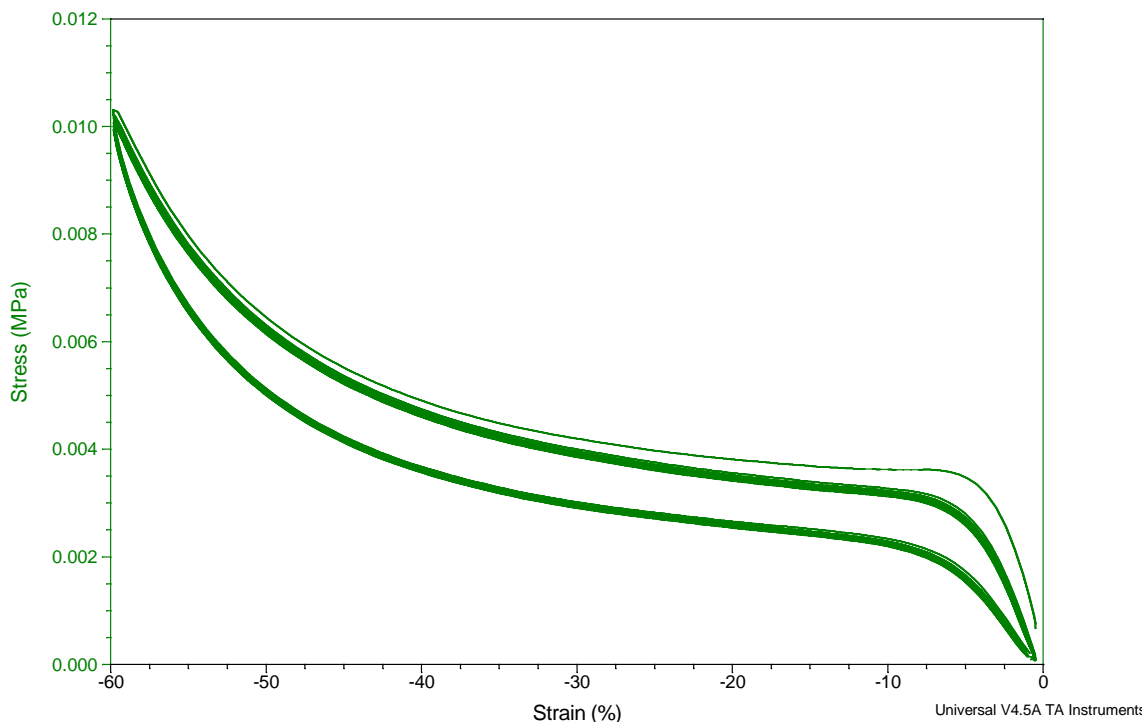


Figura 30. Cicli di compressione-espansione per schiuma D60

Esaminiamo brevemente il comportamento viscoelastico del poliuretano osservato nei cicli di compressione ed espansione. Osservando le curve in Figura 30 si nota un andamento lineare nella porzione iniziale, a cui fa seguito un cambio di pendenza, a cui corrisponde l'innescarsi del collasso della struttura della schiuma. Rimuovere il carico alla stessa velocità con cui era stato applicato genera una curva con un percorso differente da quello osservato per il ciclo di carico. Questa isteresi del materiale, causata dalla natura viscoelastica del polimero e dalla sua morfologia, comporta un ritardo nella reversibilità delle sollecitazioni subite. La natura viscoelastica del poliuretano porta quindi a fenomeni di isteresi all'interno del medesimo ciclo e tra cicli successivi. Si noti dalla Tabella 1, relativamente alla schiuma a densità 60 Kg/m³, come il valore di stress in compressione (4,7 Kpa) si discosta da quello ottenuto in espansione (3,5 Kpa). L'isteresi del materiale è stata valutata riportando i valori di stress al 40% di deformazione per il 1°, 5° e 10° ciclo, sia in compressione che in espansione, così da individuare un'eventuale perdita di carico dovuta all'utilizzo continuato. Nella Figura 30 si nota una decisa discrepanza tra il comportamento del materiale nel primo ed nel secondo ciclo, differenza che si fa sempre più contenuta con il procedere dei cicli come evidenziato dalla sovrapposizione delle curve nei cicli successivi al primo. Questo andamento è rispecchiato nei valori di stress

calcolati che, come si può apprezzare dalla tabella 1, presentano una differenza minima già tra il 5° ed il 10° ciclo.

L'utilizzo del fondello su strada presenta ulteriori aspetti da considerare per ottenere una completa valutazione delle proprietà meccaniche durante l'impiego finale del prodotto. Il fondo stradale non sarà regolare e le irregolarità nel manto stradale causeranno dei sobbalzi trasferiti dalle ruote al telaio e quindi all'imbottitura del fondello. L'imbottitura subirà quindi deformazioni causate da un peso costante, ma si porrà il caso di una sollecitazione periodica nel tempo dovuta alle vibrazioni generate dalle asperità del terreno. Per valutare se e in caso quanto il comportamento del materiale possa essere sensibile a questo tipo di sollecitazione sono state effettuate delle prove applicando quindi una deformazione periodica, con frequenze comprese tra 1 Hz e 50 Hz, considerando che le sollecitazioni reali ricadano in questo intervallo. Infine considerando l'utilizzo del fondello sia in stagione invernale che estiva si è deciso di valutarne le proprietà in un range di temperature che copra dagli 0°C fino a 50°C. Si sono quindi esaminati gli andamenti del modulo elastico, dissipativo e del fattore di dissipazione $\tan \delta$ in funzione di temperatura e frequenza. Il campione di schiuma poliuretanicca fornito è spesso 8 mm, valore che eccede il limite dallo strumento utilizzato (6mm): per questo motivo è stato necessario assottigliare lo spessore del materiale prima di sottoporlo a misura. Questa operazione ha comportato un'inevitabile irregolarità nella superficie del taglio e quindi nella misurazione dei moduli elastico e dissipativo.

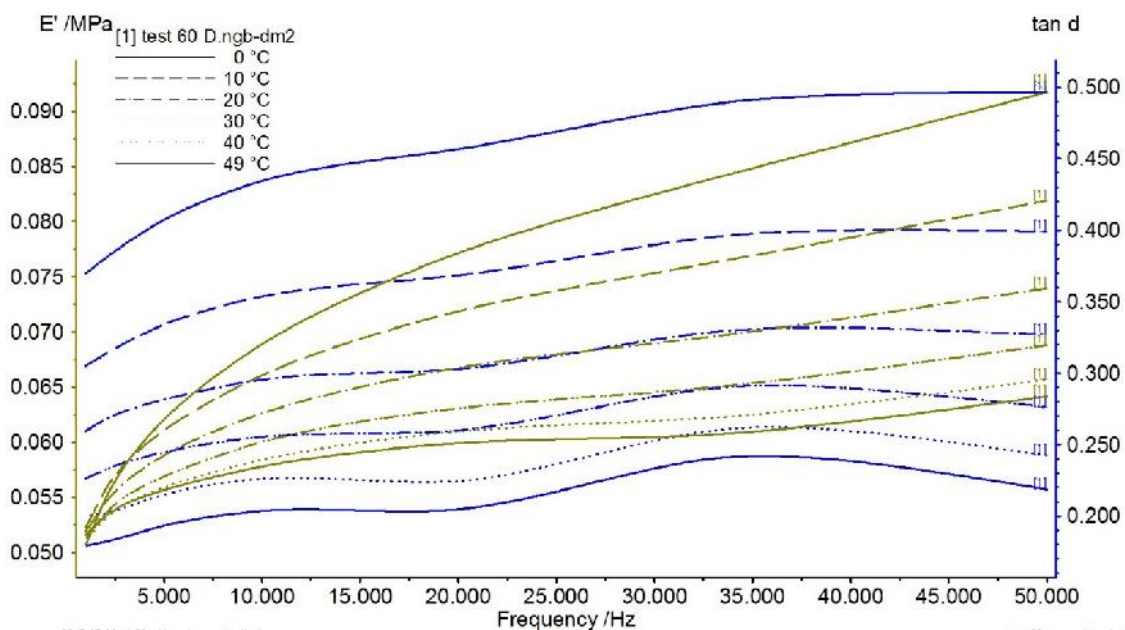


Figura 31. Spettro DMA per schiuma D60. Le varie temperature sono riportate con intervallo di 10° C l'una dalle altre, partendo da 0°C e scendendo fino a 50°C. Le curve di temperatura sono rappresentate con differente profilo; linea piena, tratteggiata e così via, come riportato in legenda.

Il trend generale osservato per tutti i campioni è una diminuzione nel valore dei moduli con l'aumentare della temperatura, come ragionevolmente atteso.

Inoltre i valori del modulo aumentano con l'aumento della frequenza scansionatoria.

Il campione D60 (Figura 31) mostra un aumento di E' all'aumentare della frequenza (indicativamente da 50 Kpa a 90 Kpa).

Tale aumento è più sensibile alle basse temperature.

L'andamento di $\tan \delta$ non mostra lo stesso trend: Il valore resta pressoché costante, lungo tutto il range di frequenze analizzate.

I risultati di questa analisi non hanno evidenziato una significativa differenza nei valori osservati di modulo, relativamente a variazioni di temperature e frequenza.

E' quindi ragionevole affermare che il materiale manterrà un comportamento meccanico analogo sia nella stagione estiva che in quella invernale.

Si evidenzia inoltre come le sollecitazioni a cui viene sottoposto il fondello non influenzino particolarmente la risposta elastica dello stesso.

A seguito del primo campione, altri 3 materiali sono stati forniti dall'azienda e analizzati. In particolare la schiuma a densità 80 Kg/m^3 , che chiameremo D80 e che appare di colorazione grigia, la schiuma a densità 120 Kg/m^3 che chiameremo D120 ed è invece biancastra, e una schiuma a densità incognita nominata RDH19 di colore nero.

Le tre tipologie di schiuma indicate sono state caratterizzate, analogamente a quanto riportato in precedenza per la schiuma D60, tramite DSC, FT-IR e DMA per caratterizzarne il comportamento.

Tutti i campioni mostrano, come rappresentato in Figura 32 per il campione D80, una netta transizione a gradino attribuibile alla T_g che si colloca a intorno a -56°C . Come riportato in Tabella 2 anche D120 e RDH19 hanno T_g analoga, mai superiore a -57°C .

Tabella 2. Dati ottenuti dall'analisi calorimetrica su campioni schiuma poliuretanic.

SCHIUMA	T_g 1°ciclo (°C)	T_g 2°ciclo (°C)	2 ^a T_g	T_{\max} picco (°C)	H (J/g)
D60	-31	-29	/	70	12.6
D80	-57	-56	109	63	8.2
D120	-56	-58	109	59	8
RDH19	-50	-52	113	66	17.2
HCS	-53	-59	/	70	13.9

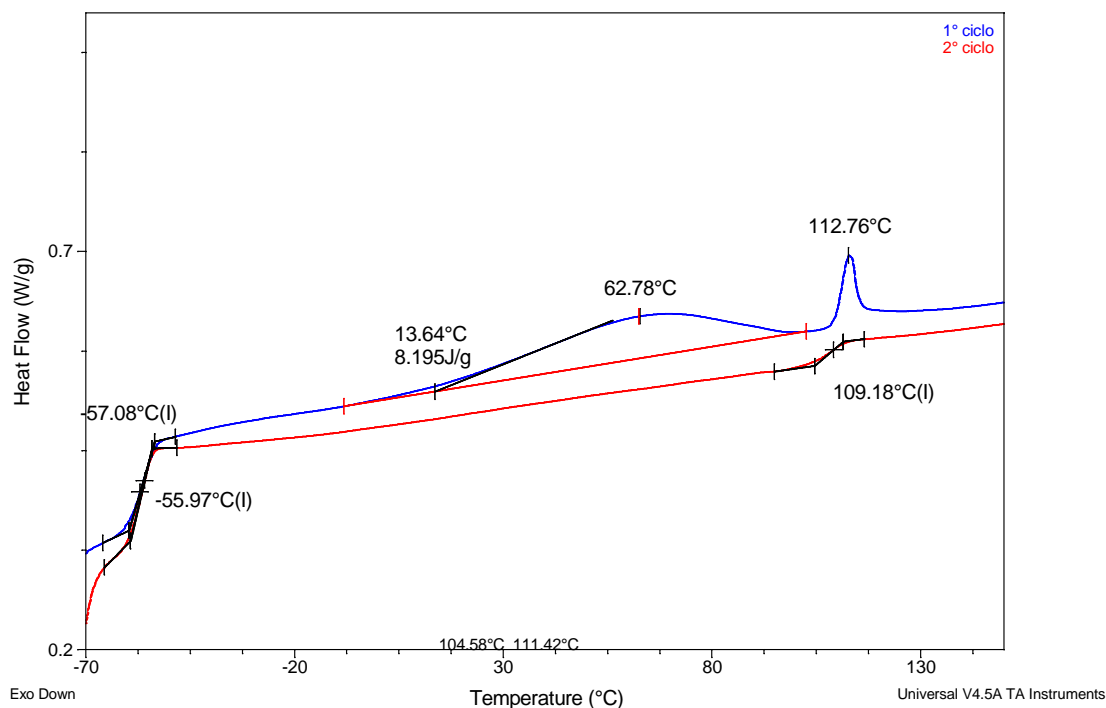


Figura 32. Termogramma DSC schiuma a densità 80 Kg/m³. I termogrammi delle schiume a densità 120 Kg/m³ e RDH19 sono analoghi.

Anche in questo caso non viene rilevata una particolare differenza nei valori di T_g tra il primo ed il secondo scan. Tutti i valori sono comunque ben al di sotto di quanto osservato precedentemente per il campione D60.

Questo comportamento è in accordo con la presenza di una catena polimerica più flessibile rispetto a quanto precedentemente osservato.

Come riportato in Figura 32, nella prima scansione si osserva anche la presenza di un picco endotermico centrato intorno ai 63°C, analogamente a quanto precedentemente osservato per D60, che è seguito da un secondo fenomeno non presente nella schiuma precedentemente analizzata.

Quest'ultimo evento, che appare come un picco in prima scansione, ricompare in seconda scansione come una transizione a gradino centrata a 109°C.

Da ciò si deduce che il picco endotermico individuato nel primo ciclo sui 113°C è imputabile probabilmente ad un rilassamento entalpico nel materiale che, una volta rimosso, non compare più.

Si suppone che nella produzione di queste schiume, una porzione di struttura rimanga bloccata in una conformazione termodinamicamente sfavorita a causa probabilmente di un raffreddamento eccessivamente rapido.

Una volta che il materiale è quindi riscaldato nei pressi della sua T_g , dove guadagna mobilità l'intero sistema, questo assorbe una certa energia per ritornare in una conformazione energeticamente favorita, generando così il picco endotermico. Nel successivo scan il picco sparisce, dal momento che la porzione di struttura interessata si trova già nello stato favorito termodinamicamente.

Si ipotizza che queste schiume possiedano due tipologie diverse di struttura polimerica, aventi diversa rigidità, una presente in quantità inferiore dell'altra come evidenziato dalle differenti intensità delle due transizioni a gradino rilevate.

L'analisi infrarossa condotta su queste schiume presenta differenze significative rispetto alla schiuma D60. Scompaiono i picchi intensi tipici dello stretching del legame carbonilico e del legame estereo, mentre compare sui 1093 cm^{-1} un intenso picco di assorbimento dovuto allo stretching del legame etereo C-O-C. Rimangono i picchi sui 3298 cm^{-1} (stretch N-H), 3027 e 2900 (stretch C-H alifatico), 1642 (stretch del legame a ponte idrogeno nei domini ureici), 1600 e 1452 (stretch C=C anello TDI) osservati anche per la schiuma D60.

Si ipotizza che la porzione 'hard' della struttura per queste tre schiume sia la medesima della schiuma a densità D60, mentre la differenziazione è relativa alla porzione 'soft' della struttura. Questa ipotesi è supportata anche dalla rilevazione di una T_g inferiore rispetto alla schiuma D60, e questa osservazione, insieme alla presenza dell'assorbimento dovuto a legami eteri, permette di attribuire una natura polieterea alla struttura del poliolo.

La composizione chimica delle tre schiume D80, D120 e RDH19 appare pressoché identica, esse però si differenziano per la densità. Anche le proprietà meccaniche dei tre campioni appaiono notevolmente diverse, quando analizzate tramite DMA in modalità di compressione ciclica, analogamente a quanto precedentemente discusso per D60.

I valori ottenuti per il modulo elastico in compressione sono di 209 ± 4 Kpa per la schiuma D80, 190 ± 6 Kpa per la schiuma RDH19 ed infine 173 ± 2 Kpa per la schiuma D120, tutti decisamente più elevati della schiuma a minor densità D60.

La schiuma D80 presenta inaspettatamente un valore di modulo elastico maggiore della schiuma a maggior densità D120. Si è inizialmente pensato alla presenza di una diversa additivazione fra i due campioni, come responsabile del valore inatteso di modulo, ma le analisi infrarosse non sembrano confermare questa ipotesi in quanto gli spettri delle schiume D80, D120 e della schiuma RDH19 sono pressoché identici, come riportato in Figura 33.

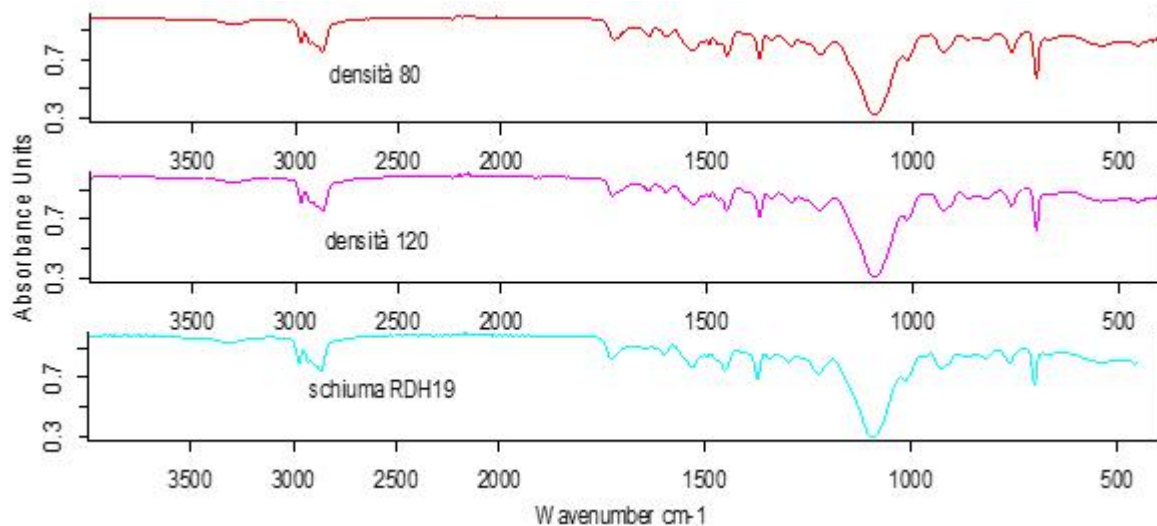


Figura 33. Spettri infrarossi comparati per i campioni D80 (curva rossa), D120 (curva viola) e RDH19 (curva azzurra).

Il modulo inatteso potrebbe altresì derivare da un metodo di produzione differente che porta ad una differente geometria nei pori o ad una differente architettura nella struttura porosa, come sembra apparire dalla foto dei due diversi provini D80 e D120 riportate in Figura 34.

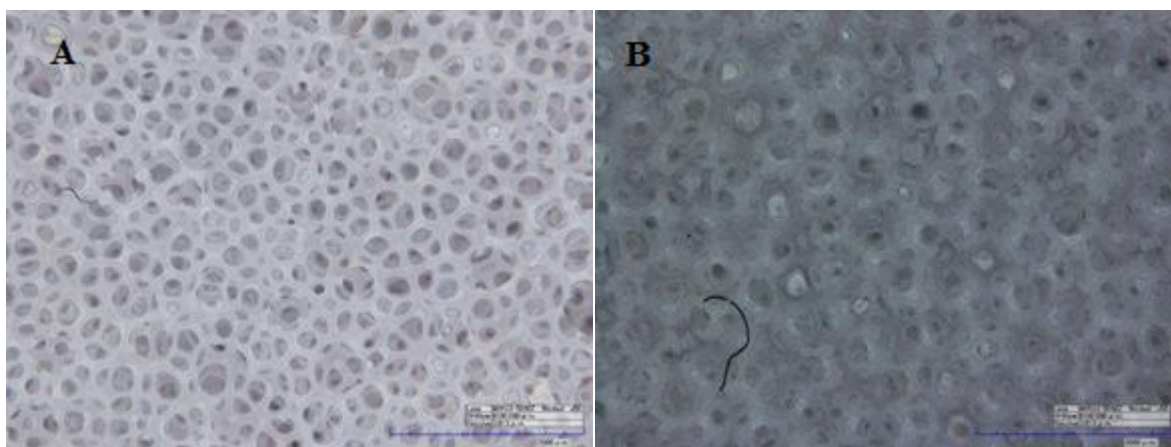


Figura 34. Immagine al microscopio digitale HIROX con ingrandimento 50x; A) campione D80, B) campione D120.

Il campione D80 mostra una struttura aperta, con bordi delle celle sottili e allungati, molto reticolati tra loro. Il campione D120 presenta una struttura poco porosa, le pareti delle celle sembrano fuse assieme e non si riescono ad individuare le interconnessioni tra pori osservate per il campione D80. I valori di stress rilevati al 40% di deformazione crescono in accordo con la densità crescente delle schiume. Tali valori sono riassunti in Tabella 3. Le medesime considerazioni sull'isteresi del materiale effettuate per la schiuma D60 valgono per queste tre tipologie di schiuma; Le curve di compressione/espansione per questi campioni mostrano un

andamento lineare nel primo tratto, seguito da un cambio di pendenza corrispondente al collasso nella struttura della schiuma. Anche per questi campioni rimuovere il carico alla stessa velocità con cui era stato applicato genera fenomeni di isteresi. Come per la schiuma D60, la differenza tra il 5° ciclo ed il 10° ciclo risulta minima.

Tabella 3. Moduli elastici e Stress al 40% di deformazione per campioni D80, D120 e RDH19.

SCHIUMA	cicli	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40% di deformazione (Kpa) espansione	Moduli elastici in compressione (Kpa)
D80	Ciclo 1	13,5 ± 0,2	10,5 ± 0,3	239 ± 9
	Ciclo 5	12,9 ± 0,2	10,4 ± 0,3	207 ± 15
	Ciclo 10	12,8 ± 0,2	10,4 ± 0,3	202 ± 10
RDH19	Ciclo 1	15,8 ± 0,6	11,9 ± 0,3	247 ± 19
	Ciclo 5	13,6 ± 0,3	11,6 ± 0,3	186 ± 7
	Ciclo 10	13,5 ± 0,3	11,5 ± 0,3	180 ± 6
D120	Ciclo 1	16,2 ± 1	12,9 ± 0,6	190 ± 18
	Ciclo 5	15,1 ± 1	12,8 ± 0,5	171 ± 6
	Ciclo 10	14,9 ± 1	12,7 ± 0,5	169 ± 6

L'analisi termomeccanica in frequenza mostra un andamento analogo a quanto osservato in

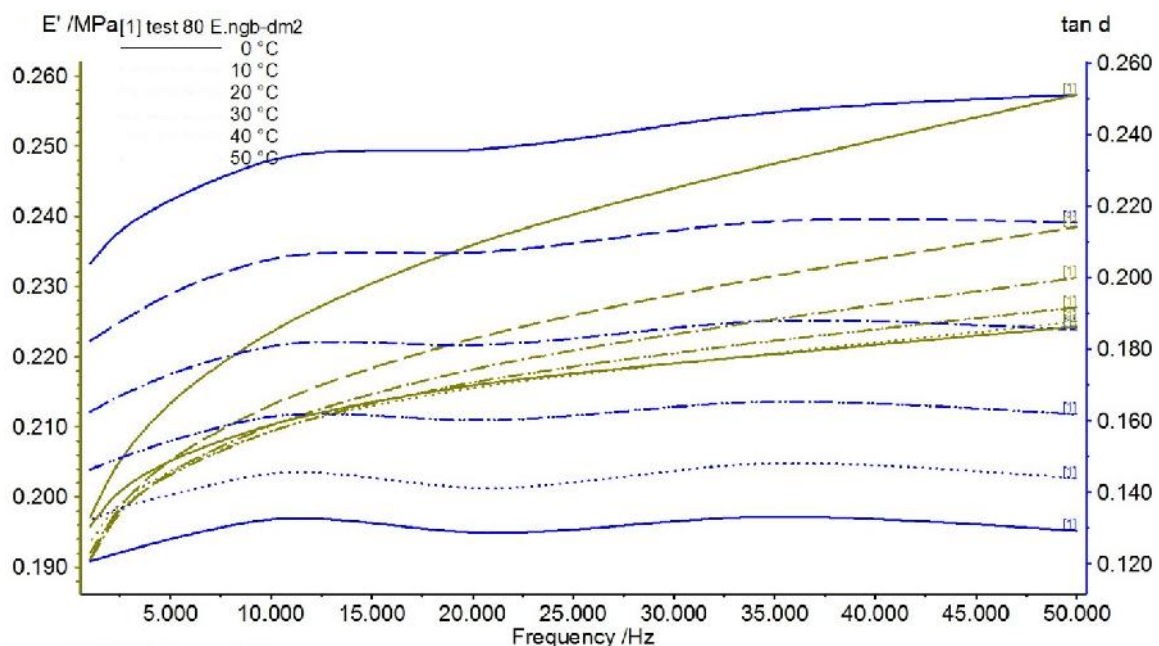


Figura 35. Spettro DMA per schiuma a densità D80. La schiuma D120 e la schiuma RDH19 presentano un andamento analogo del parametro E' e tan δ in funzione della temperatura e della frequenza scansionatoria.

precedenza per il campione D60, eccezion fatta per i valori di modulo elastico che variano in accordo con i valori misurati dalle curve stress/strain per le singole schiume, come osservato in Figura 35 per D80.

Come nel caso della schiuma D60, dall'andamento del parametro E' e $\tan \delta$, si può affermare che il materiale manterrà un comportamento meccanico costante nei differenti scenari di utilizzo.

Un ultimo campione di materie prime è stato analizzato: questa schiuma, denominata HCS, si differenzia da quelle viste precedentemente per la consistenza e la colorazione blu. Non viene però fornita, analogamente alla schiuma RDH19, alcuna indicazione relativamente alla sua densità. L'analisi calorimetrica condotta su questo materiale (Figura 36) mostra anche questa

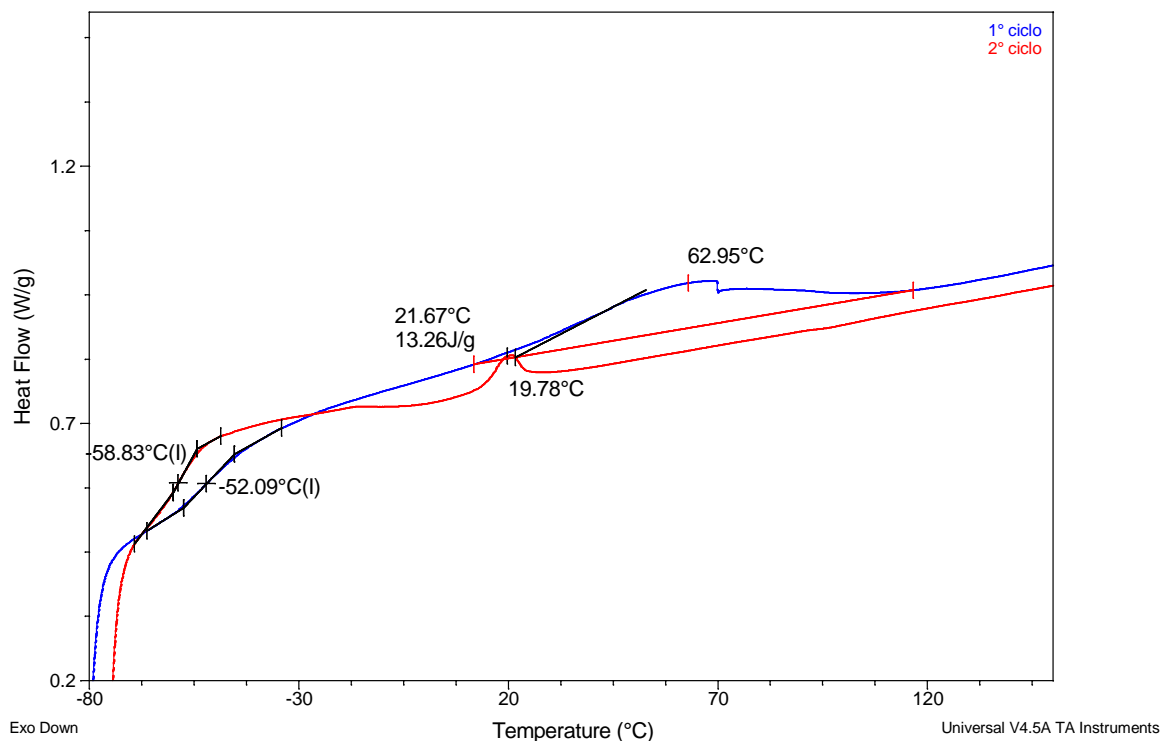


Figura 36. Termogramma DSC schiuma HCS.

volta una transizione vetrosa a bassa temperatura, ma a differenza delle schiume precedentemente discusse, in questo caso si osserva una variazione di T_g non trascurabile fra il primo ed il secondo scan ($T_{g,1^\circ} = -58^\circ\text{C}$, $T_{g,2^\circ} = -52^\circ\text{C}$).

Anche per la schiuma HCS è presente un picco endotermico nel primo ciclo centrato sui 63°C. Non compare più invece il rilassamento entalpico sui 112°C e nemmeno una seconda transizione vetrosa. In questo senso il termogramma risulta più simile a quello visto per la schiuma D60, ma a differenza di quest'ultimo, la schiuma HCS presenta nel secondo ciclo di riscaldamento un picco endotermico centrato sui 20°C. A differenza di quanto visto fin d'ora

questo materiale possiede una porzione della struttura in grado di cristallizzare nelle condizioni di raffreddamento relativamente rapide imposte dallo strumento (20°C/min), benchè in secondo scan l'entità della cristallizzazione appaia decisamente minore. La diminuzione della fase cristallina, insieme alla rimozione delle deformazioni indotte dal processo di schiumatura può essere alla base della diminuzione della T_g . Occorre comunque sottolineare che tutte le schiume fin qui analizzate non mostrano cambiamento significativi di T_g a seguito del riscaldamento e consentono quindi di sopportare le condizioni di processo a cui possono essere sottoposti in termoformatura.

L'analisi infrarossa in Figura 37 evidenzia al contempo la presenza di gruppi carbonilici (1728 cm^{-1}), e di gruppi esterei (1220 cm^{-1}), anche se i picchi risultano meno intensi di quelli rilevati per la schiuma D60. Al contempo è presente un intenso assorbimento sui 1086 cm^{-1} dovuto allo stretching del legame etero. I picchi già osservati in tutte le schiume precedenti relativi allo

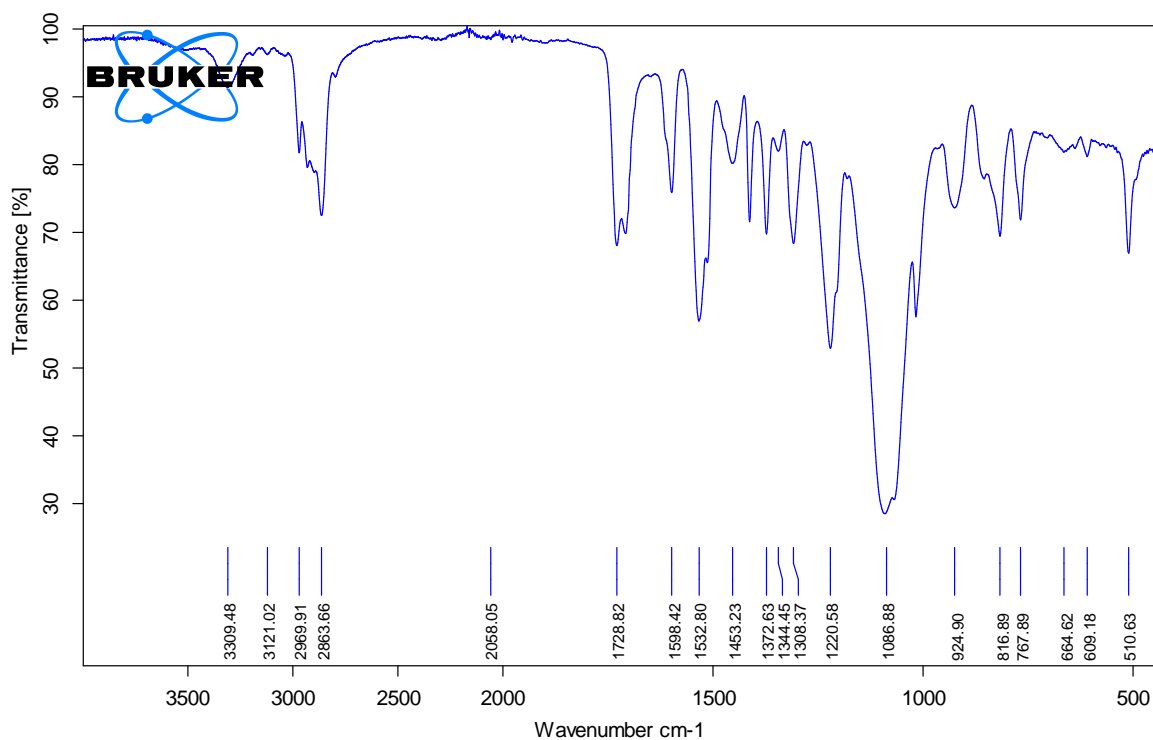


Figura 37. Spettro infrarosso della schiuma HCS.

stretching del legame N-H (porzioni ureiche), C-H (strutture alifatiche) e C=C (anello aromatico del TDI) rimangono invariati. Si suppone quindi che la porzione 'hard' della struttura sia la medesima per tutte le schiume.

Nel caso della schiuma HCS invece, la porzione 'soft' sembra essere costituita da una frazione maggioritaria di poliolo a base polietere, come confermato dalla T_g rilevata, con una presenza

di strutture a base poliestere, che potrebbero giustificare la presenza di un piccolo segnale intorno a temperatura ambiente.

A titolo di confronto, per tutte le schiume analizzate, si presenta un grafico relativo agli assorbimenti nell'infrarosso per tutte le tipologie di schiume analizzate con lo spettrofotometro.

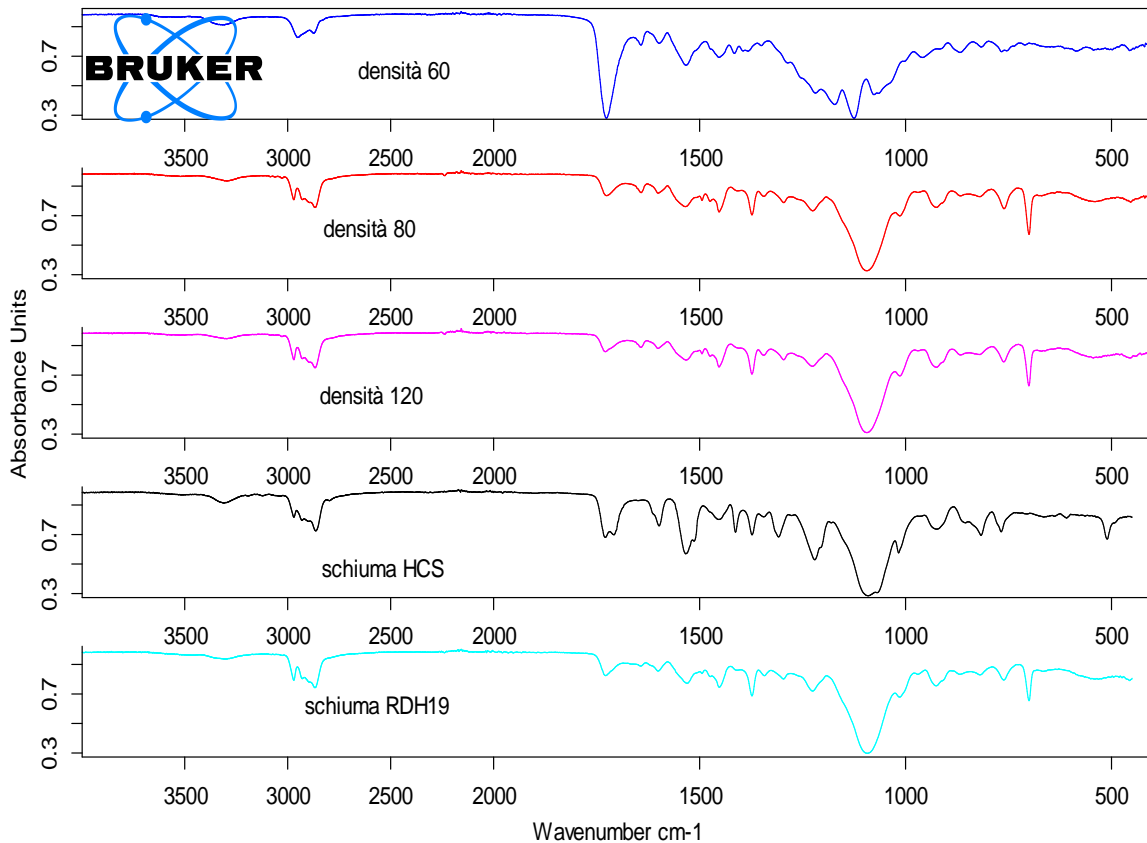


Figura 38. Spettri infrarossi comparati per i campioni a densità 60 Kg/m³ ([curva blu](#)), densità 80 Kg/m³ ([curva rossa](#)), densità 120 Kg/m³ ([curva viola](#)), HCS ([curva nera](#)) e RDH19 ([curva azzurra](#)).

Dalla Figura 38 si può apprezzare come le schiume D80, D120 e RDH19 presentino il medesimo spettro. La schiuma D60 è l'unica con un intenso assorbimento nella regione carbonilica, mentre la schiuma HCS presenta tratti simili a tutte le tipologie di schiuma pur differenziandosi da esse.

Il modulo elastico rilevato in compressione risulta essere il più alto tra tutte le schiume misurate, con un valore di 234 ± 3 Kpa. Anche i valori rilevati di stress al 40% di deformazione sono i più alti tra tutte le schiume trattate (riportati in Tabella 4). Il materiale presenta fenomeni di isteresi analoghi a quelli già visti nei casi precedenti, e come per gli altri materiali indagati, l'isteresi tra il 5° ciclo ed il 10° ciclo risulta minima.

Si ipotizza quindi che la capacità elastica del materiale non subirà significative perdite dovute ad un utilizzo continuato su di un lungo periodo, come avverrà durante l'utilizzo reale del fondello.

Tabella 4. Modulo elastico e Stress al 40% di deformazione per schiuma HCS.

cicli	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40% di deformazione (Kpa) espansione	Moduli elastici in compressione (Kpa)
Ciclo 1	28,5 ± 1	22,1 ± 0,2	253 ± 6
Ciclo 5	26,3 ± 0,3	21,5 ± 0,2	232 ± 5
Ciclo 10	25,9 ± 0,3	21,4 ± 0,2	227 ± 3

I risultati dell'analisi termomeccanica (Figura 39) non mostrano un andamento diverso nel valore di E' e tan δ rispetto a quanto visto per le schiume precedenti.

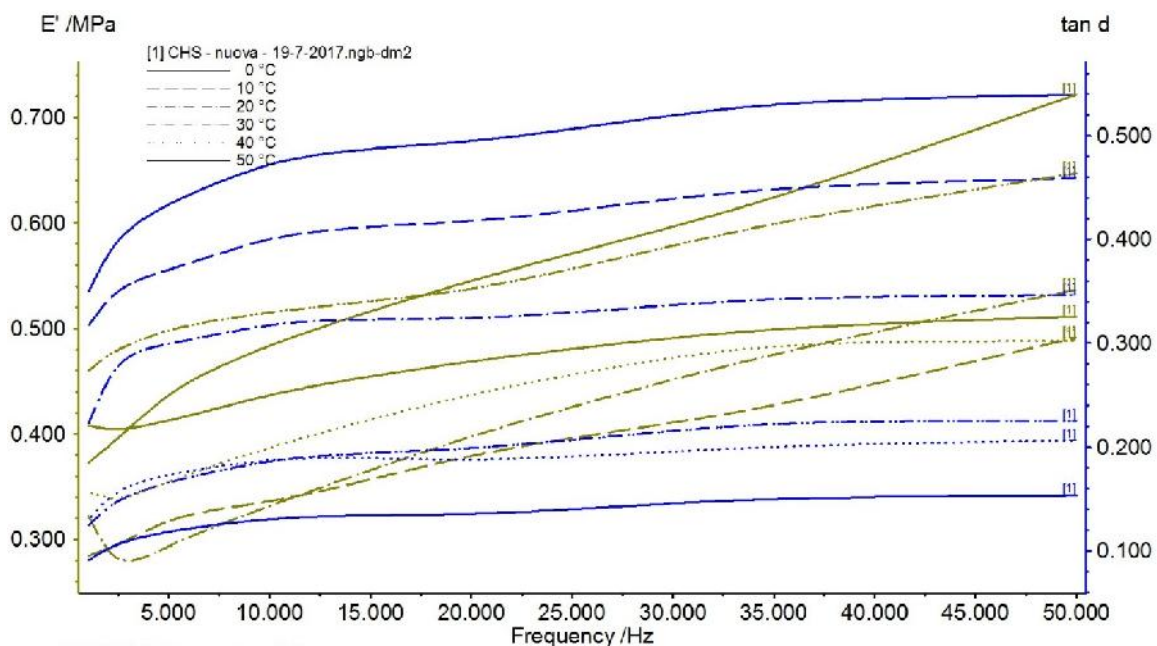


Figura 39. Spettro DMA per schiuma HCS.

Cambiano, rispetto alle schiume precedenti, i valori assoluti osservati per E', in accordo con i risultati ottenuti dalle prove dinamico meccaniche. Anche per questo materiale si può affermare che l'utilizzo nei vari scenari ipotizzati non influenzerà particolarmente la risposta meccanica dello stesso.

3.2 - Analisi di fondelli assemblati e dei loro componenti

Poiché fra gli scopi finali del lavoro c'è quello di poter trovare materiali alternativi da utilizzare per la produzione di fondelli per pantaloncini da ciclista, è necessario conoscere le prestazioni termiche e meccaniche non solo delle materie prime utilizzate, ma anche del loro assemblaggio. Saranno infatti questi i punti di riferimento con cui rapportare le prestazioni dei nuovi materiali. L'azienda ha quindi fornito vari modelli di fondello, fornendo sia il fondello assemblato che i singoli componenti, sia in forma completamente disassemblata, che in vari stadi della produzione.

Questo permette anche di comprendere come i vari stadi del processo produttivo possano influenzare le caratteristiche termomeccaniche del materiale in analisi.

Modello termoformato FXCY 1135

Il primo modello di fondello analizzato è il FXCY 1135 ottenuto per termoformatura di diversi materiali assemblati tramite incollaggio.

In Figura 40 sono riportati i diversi componenti del fondello durante le varie fasi dell'assemblaggio per identificare eventuali differenze tra i componenti vergini (Figura 40-A, Figura 40-B e Figura 40-C) e quelli termoformati (Figura 40-D, figura 40-E).

I componenti singoli non termoformati ed i corrispettivi componenti termoformati sono stati analizzati in DSC utilizzando le medesime condizioni di analisi impiegate per le schiume poliuretatiche.

Saranno presentati prima i componenti singoli e poi i corrispettivi componenti termoformati. In seguito si sono valutati i moduli elastici in compressione ed i valori di stress al 40% di deformazione.

Tutte le prove sono state eseguite con le medesime condizioni di temperatura, rampa di deformazione e numero di cicli utilizzate per la valutazione dinamico meccanica sulle schiume poliuretatiche.

Anche in questo caso si sono eseguite le prove prima sui componenti singoli e poi sui fondelli assemblati.

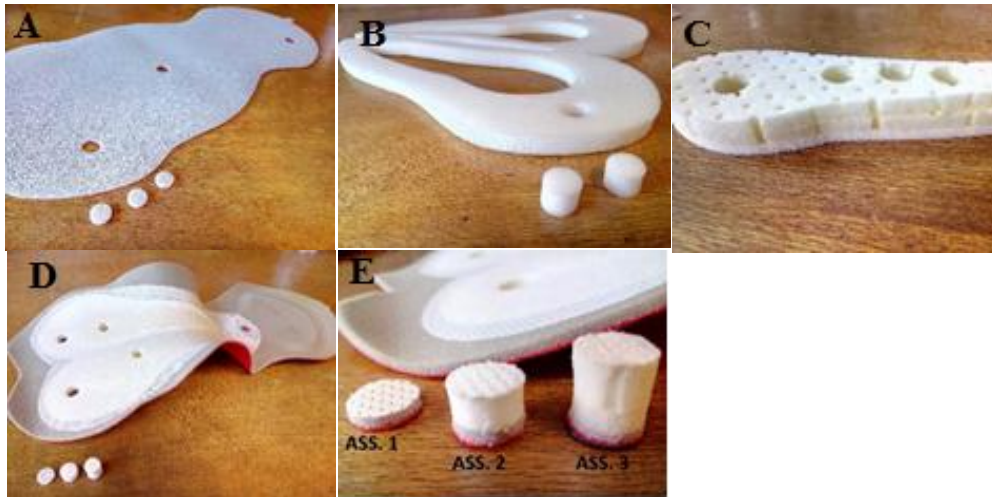
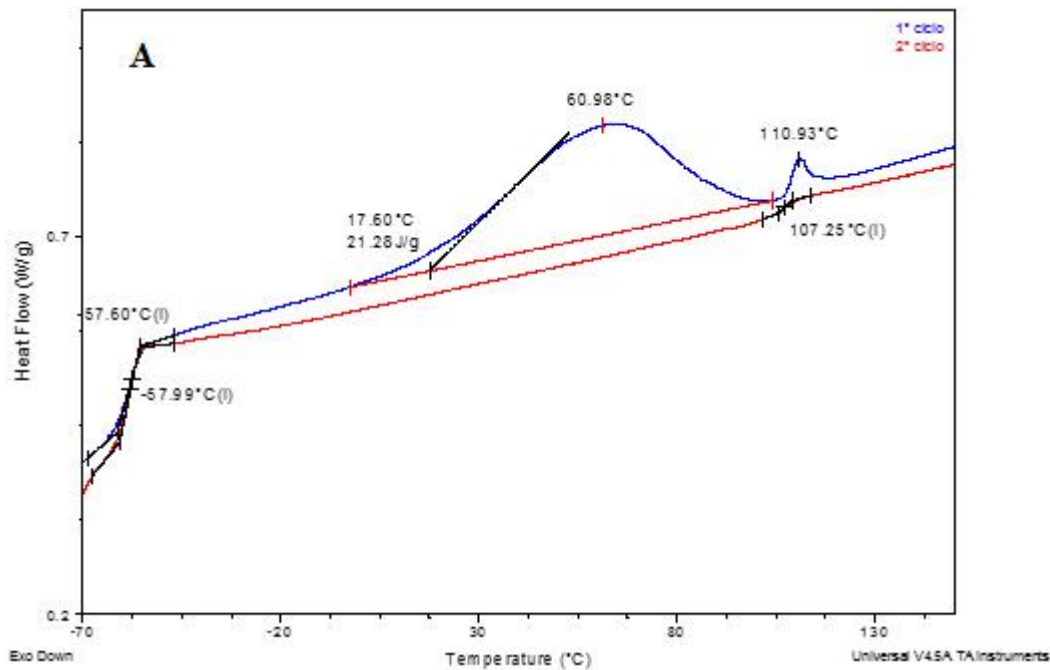


Figura 40. Componenti del fondello FXCY 1135 durante le varie fasi dell'assemblaggio; A) Imbottitura grigia sottile di supporto per il tessuto rosso (tessuto non visibile in foto), B) imbottitura sagomata, C) imbottitura forata, D) fondello assemblato, E) particolare dei campioni prelevati sul fondello assemblato con relativa etichettatura (ass.1, ass.2, ass.3).

L'imbottitura grigia è uno dei singoli componenti del fondello ed è stata caratterizzata tramite DSC, con le medesime procedure utilizzate per le schiume, e confrontata con la controparte termoformata inserita all'interno del fondello.



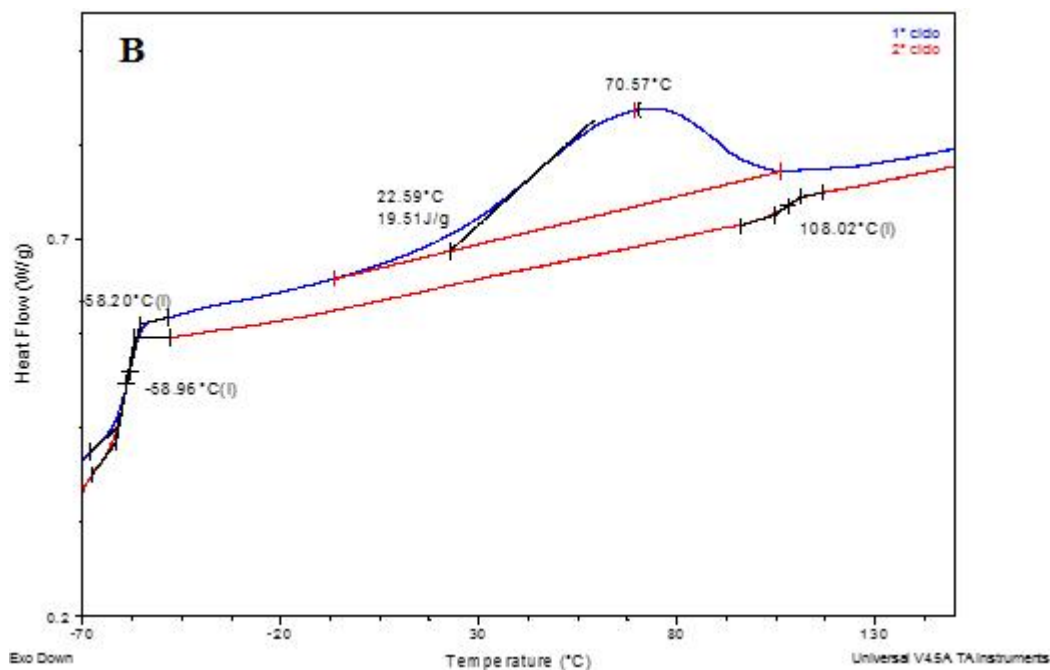


Figura 41. FXY1135; A) Imbottitura grigia, B) imbottitura grigia termoformata.

L'imbottitura grigia (figura 41-A) presenta nel primo e nel secondo scan una transizione a gradino il cui valore non varia sostanzialmente tra i due scan. Tale transizione sui -58°C è identificata con la T_g del materiale. Nel solo primo scan compare un picco endotermico sui 60°C , seguito da un altro picco endotermico sui 110°C . Il secondo picco compare nel secondo scan sotto forma di transizione a gradino. Questo fenomeno, imputabile ad un rilassamento entalpico, e le altre transizioni termiche rilevate sono simili a quelle già osservate per i campioni di schiuma D80, D120 e RDH19. Dato il colore, grigio, di tale imbottitura e viste le similitudini nelle transizioni termiche si può affermare che tale imbottitura è composta di schiuma D80. Guardando al termogramma dell'imbottitura grigia termoformata (figura 41-B) si notano alcune differenze; Il primo picco endotermico individuato nel primo scan compare sui 70°C , spostato quindi di 10°C rispetto al termogramma del materiale non termoformato. Nel primo scan non compare più il secondo picco endotermico, mentre rimane la transizione a gradino nel secondo scan sui 108°C , segno che il ciclo di termoformatura ha rimosso il rilassamento entalpico prodotto in fase di schiumatura.

Il processo di termoformazione, grazie al calore fornito, permette infatti lo sblocco della struttura sfavorita termodinamicamente, oltrepassando la transizione vetrosa. La seconda transizione vetrosa, nel secondo scan, rimane presente indicando che il calore del processo di termoformazione non altera la struttura chimica del materiale.

Si è quindi valutato il comportamento termico dell'imbottitura sagomata per identificare eventuali discrepanze dovute al processo di termoformazione. Nel termogramma dell'imbottitura sagomata (figura 42-A) si nota una transizione a gradino sui -30°C , simile sia per il primo che per il secondo scan. Compare un picco endotermico sui 58°C nel primo scan, non presente nel secondo scan. In questo caso le transizioni termiche ricalcano quelle già osservate per il campione di schiuma D60.

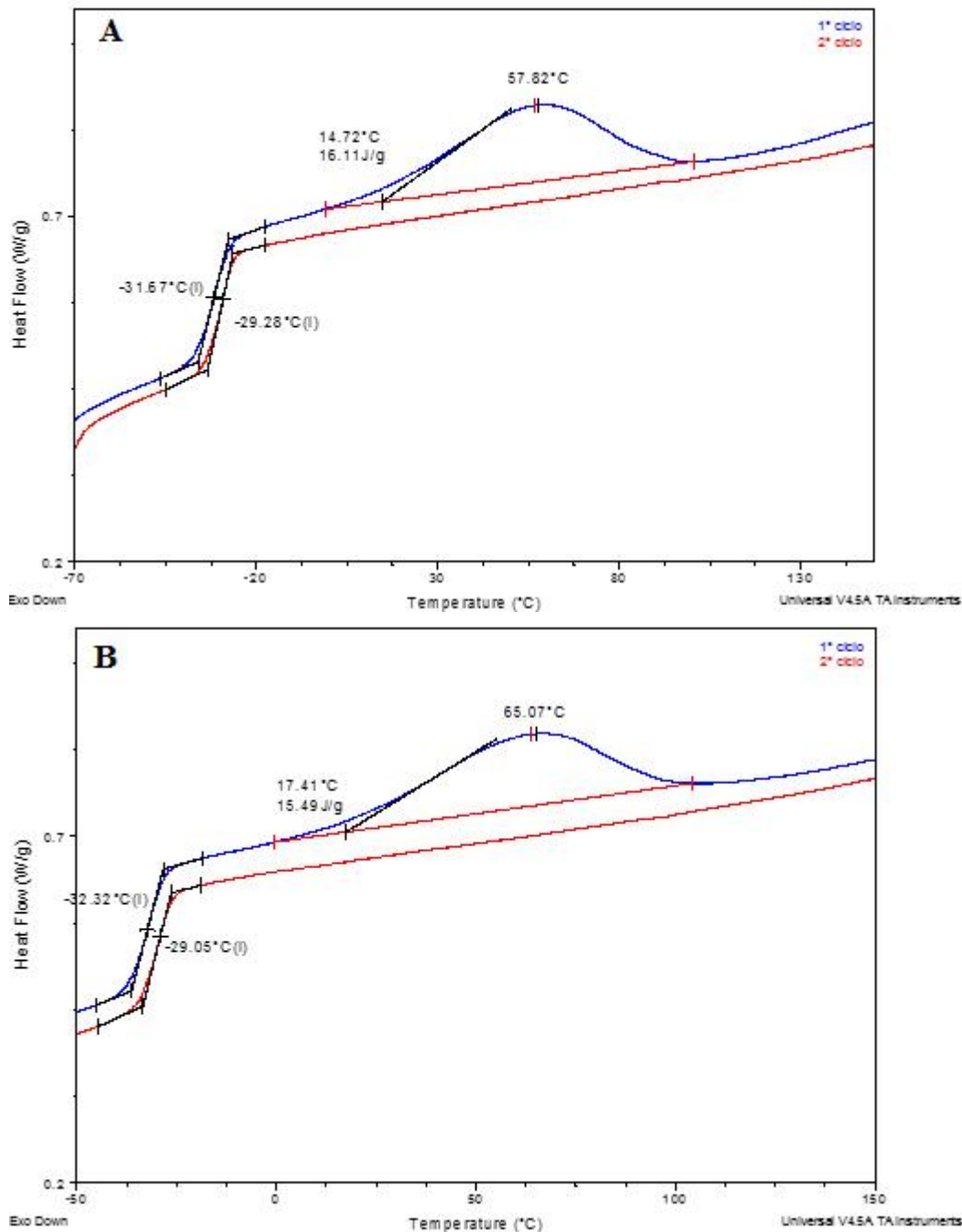
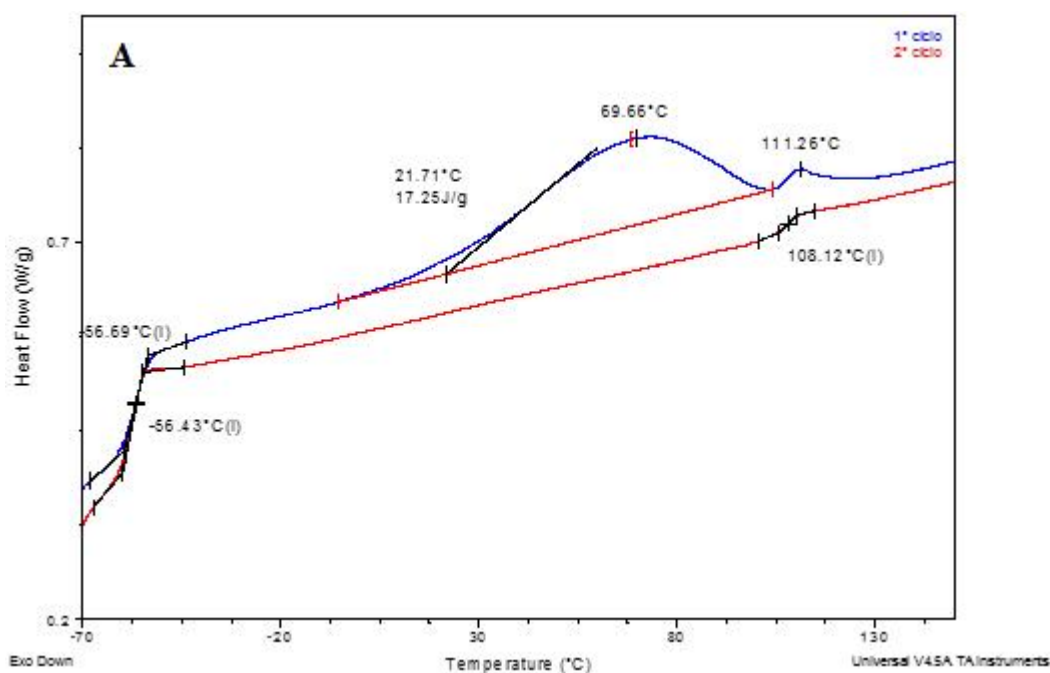


Figura 42. FXY1135; A) Imbottitura sagomata, B) imbottitura sagomata termoformata.

Nel termogramma dell'imbottitura sagomata termoformata (Figura 42-B) sono presenti, nel primo e nel secondo scan, le transizioni a gradino che individuano la T_g del materiale. Sono simili in valore tra primo e secondo scan, e non differiscono sensibilmente dai valori osservati per il materiale non termoformato. Quello che differisce tra il materiale termoformato e quello vergine è il picco endotermico nel primo scan; Nel materiale termoformato compare infatti sui 65°C , spostato quindi di 7°C rispetto al materiale vergine. L'ultimo componente singolo analizzato del fondello FXCY1135 è l'imbottitura forata. Nel componente vergine (Figura 43-A) si evidenziano, in entrambi gli scan, le T_g del materiale, con valori identici per i due scan. Compare un picco endotermico sui 70°C , solo nel primo scan, seguito da un picco endotermico meno intenso sui 111°C . Il secondo picco scompare nel secondo scan lasciando posto ad una transizione a gradino sui 108°C . Come per l'imbottitura grigia vista prima, le transizioni termiche dell'imbottitura forata ricalcano quelle osservate per i campioni di schiuma D80, D120 e RDH19. Vista questa similitudine, e dato il colore bianco dell'imbottitura forata (D80 è grigia, D120 bianca e RDH19 nera) si deduce che tale componente sia costituito da schiuma D120. Il termogramma dell'imbottitura forata termoformata (figura 43-B) presenta alcune differenze; Il valore di T_g individuato al primo scan differisce di un paio di gradi dal valore del secondo scan. Il primo picco endotermico nel primo scan compare sui 60°C , spostato quindi di 10°C rispetto al materiale non termoformato. Il secondo picco endotermico del primo scan è debole, quasi nullo. Le differenze osservate tra l'imbottitura vergine e quella termoformata sono analoghe a quelle osservate precedentemente per l'imbottitura grigia.



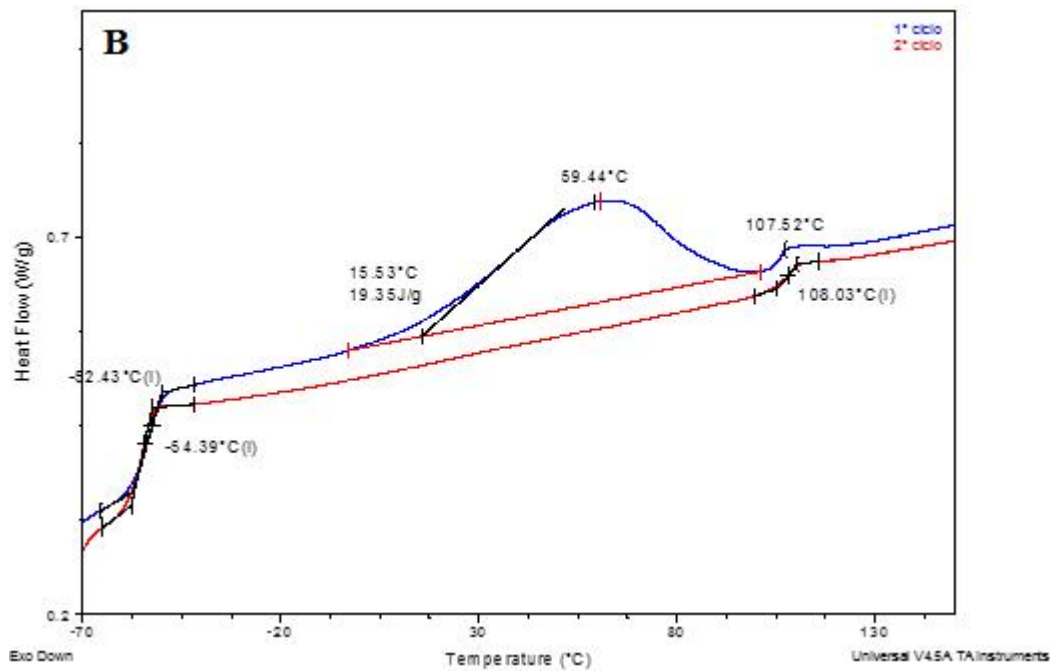


Figura 43. FXY1135; A) Imbottitura forata, B) imbottitura forata termoformata.

Da queste osservazioni sembrerebbe che il processo di termoformatura modifichi leggermente l'aggregazione delle macromolecole, senza però variare sostanzialmente le caratteristiche strutturali della schiuma (la posizione della transizione vetrosa).

L'effetto maggiore si osserva comunque maggiormente per le schiume con base polietere, ovvero i campioni D80, D120 e RDH19.

L'imbottitura sagomata, composta di schiuma D60 a base poliesterica, non ha mostrato particolari variazioni nelle transizioni termiche tra il materiale vergine e quello termoformato. In ogni caso il processo di termoformatura, pur modificando la risposta termica dei campioni D80, D120 non porta a modifiche nella struttura chimica.

Vediamo ora il comportamento meccanico dei singoli componenti del fondello FXY1135 e successivamente dei componenti assemblati nel fondello, per individuare eventuali differenze dovute alla termoformazione.

Nella Figura 44-A si riporta il confronto tra la curva di carico relativa all'imbottitura grigia, composta di schiuma D80, e la curva di carico relativa al campione di schiuma D80.

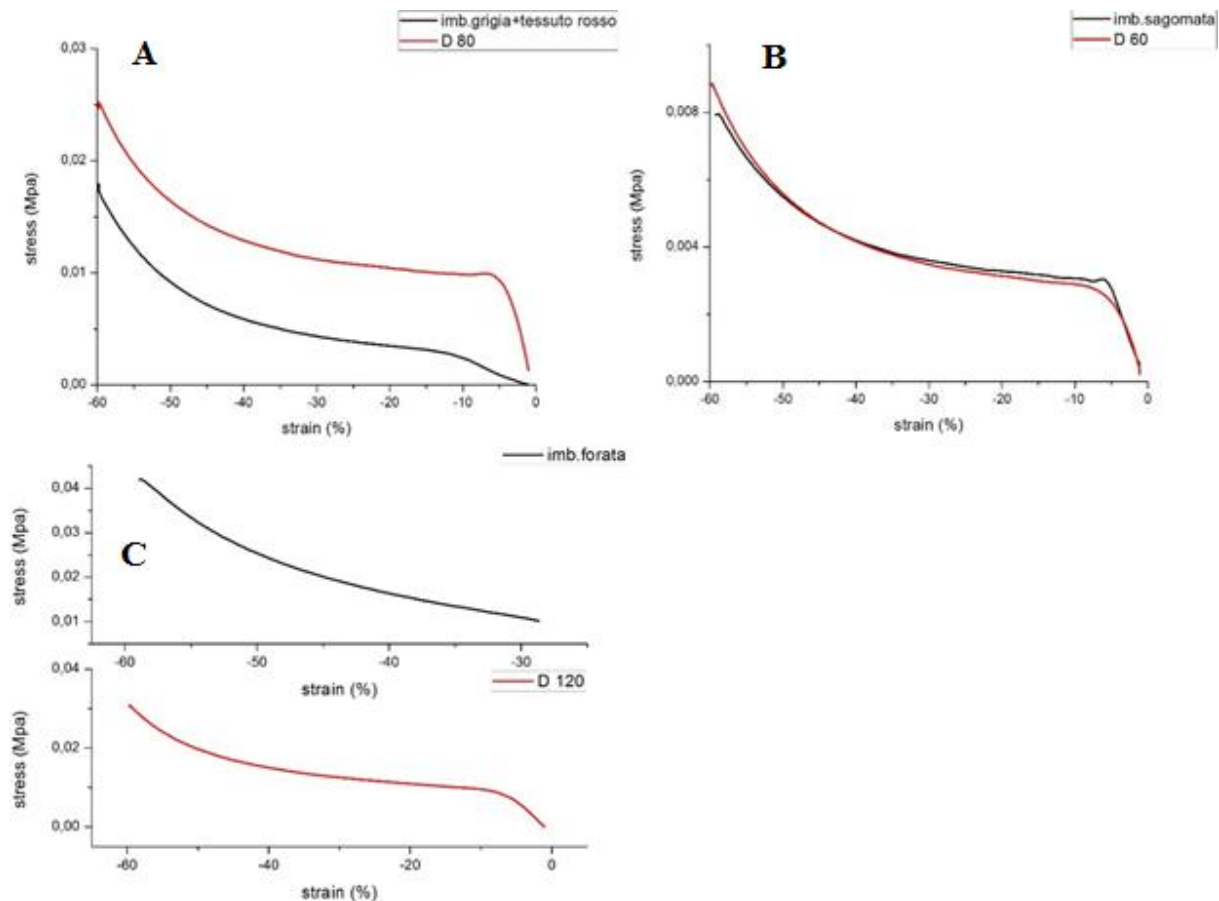


Figura 44. Confronto, effettuato sul solo primo ciclo di carico, tra componenti disassemblati del fondello FXY 1135 e schiume a varia densità.

Si nota una diminuzione nella pendenza iniziale, indicativa di una diminuita risposta elastica, probabilmente causata dallo strato di tessuto tecnico adesivo sulla superficie della schiuma. Anche il valore di stress diminuisce leggermente rispetto al campione D80, diminuzione giustificata dallo spessore dell'imbottitura grigia, minore del foglio di schiuma D80. Nella Figura 44-B viene confrontata la curva di carico dell'imbottitura sagomata, composta di schiuma D60, con la curva di carico del campione D60. L'andamento della curva rispecchia completamente quello del campione D60. L'imbottitura sagomata infatti non presenta nessun tessuto saldato sulla superficie e ha il medesimo spessore della schiuma D60. Infine, in Figura 44-C vediamo il confronto tra l'imbottitura forata, composta di schiuma D120, e il campione di schiuma D120. Data l'eccessiva altezza del campione D120 si sono perse le informazioni relative alla porzione iniziale della curva stress-strain ma i valori di stress al 40% di deformazione sono risultati riproducibili. I valori di stress raggiunti dall'imbottitura forata sono maggiori dei corrispettivi valori del campione D120. La differenza si giustifica con il maggiore spessore dell'imbottitura forata rispetto al foglio di schiuma D120.

In seguito si è eseguita la stessa valutazione meccanica, ma su porzioni di fondello assemblato, denominate assemblato 1, 2 e 3, qui di seguito abbreviato come ass.1, 2, 3.

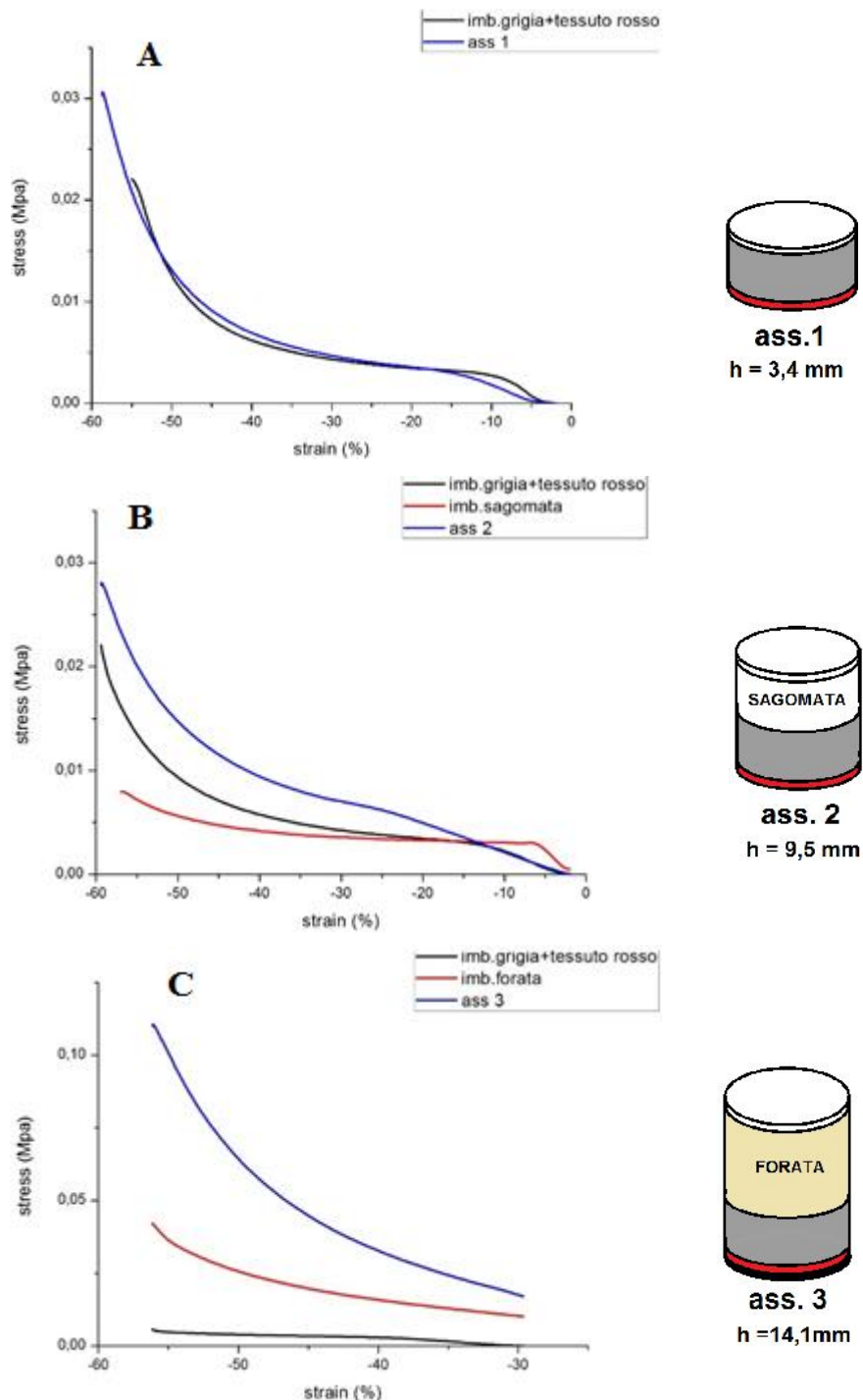


Figura 45. Confronto effettuato su solo primo ciclo di carico tra i costituenti della porzione campionata di fondello FXCY 1135, ed il fondello stesso, etichettato come assemblato 1 (A), 2 (B) e 3 (C). A destra del grafico viene rappresentata schematicamente la struttura dell'assemblato con il valore di altezza.

L'assemblato 1 (Figura 45-A) è costituito di imbottitura grigia con tessuto rosso più uno strato di tessuto bianco saldato sulla sommità. Dal confronto tra la curva di carico dell'imbottitura grigia e la curva di carico dell'ass. 1 si nota un ritorno elastico minore e leggermente ritardato nell'assemblato: si è infatti osservata una diminuzione della pendenza della curva nel tratto iniziale, posizionata a deformazioni maggiori. Si ricava un valore di modulo elastico in compressione pari a 32 ± 2 Kpa, contro i 209 Kpa del campione D80. Si ipotizza che, sia il processo di termoformazione che l'adesione alla schiuma di strati di tessuto, siano responsabili di questa diminuita risposta elastica. Lo stress raggiunto al 40% di deformazione (Tabella 5) è simile a quello raggiunto dall'imbottitura non termoformata, come si nota dal confronto visivo tra le curve del grafico.

Tabella 5. Stress al 40% deformazione per ass.1 modello FXCY1135

FXCY1135 Ass.1	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40%di deformazione (Kpa) espansione
Ciclo 1	$8,1 \pm 2,5$	$5,3 \pm 1,5$
Ciclo 5	$7,4 \pm 1,8$	$5,1 \pm 1,3$
Ciclo 10	$7,2 \pm 1,7$	$5 \pm 1,3$

L'assemblato 2 (Figura 45-B) è costituito da imbottitura grigia con tessuto rosso più imbottitura sagomata più uno strato di tessuto bianco saldato sulla sommità.

Anche per questo assemblato la pendenza della curva nel tratto iniziale diminuisce rispetto alla pendenza osservata per i suoi costituenti. Si ricava un valore di modulo pari a 22 ± 1 Kpa, contro i 209 Kpa del campione D80 e i 64 Kpa del campione D60. Lo stress al 40% di deformazione esibito dall'assemblato (Tabella 6) sembra riconducibile, da una valutazione visiva delle curve nel grafico, alla somma dei valori di stress al 40% raggiunti dai singoli componenti.

Tabella 6. Stress al 40% deformazione per ass.2 modello FXCY1135

FXCY1135 Ass.2	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40%di deformazione (Kpa) espansione
Ciclo 1	$9,9 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,1$
Ciclo 5	$8,9 \pm 1,3$	$6,6 \pm 0,1$
Ciclo 10	$8,8 \pm 1,2$	$6,6 \pm 0,1$

L'assemblato 3 (Figura 45-C) è costituito da tessuto nero più imbottitura grigia con tessuto rosso più imbottitura forata più strato di tessuto bianco. L'altezza dell'assemblato 3 eccede il

limite massimo strumentale e per la misurazione meccanica si è seguita la stessa procedura descritta precedentemente per l'imbottitura forata. Non si hanno informazioni sul tratto iniziale della curva, ma si ipotizza, in base agli andamenti osservati negli assemblati 1 e 2, che anche per l'assemblato 3 possa diminuire la risposta elastica iniziale del materiale a causa dell'assemblaggio. In questo campione di fondello si nota visivamente dal grafico che il valore di stress raggiunto al 40% di deformazione (Tabella 7) è maggiore della somma dei valori dei componenti che costituiscono l'assemblato.

Tabella 7. Stress al 40% deformazione per ass.2 modello FXCY1135

FXCY1135 Ass.3	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40%di deformazione (Kpa) espansione
Ciclo 1	42 ± 7	28 ± 6
Ciclo 5	37 ± 10	27 ± 7
Ciclo 10	36 ± 11	27 ± 7

Semberebbe che il processo di termoformazione contribuisca ad aumentare la rigidità rilevata nell'assemblato, rispetto ai valori raggiunti dai componenti singoli. L'aumento di carico sopportato dell'assemblato 3, rispetto ai componenti singoli, aumenta all'aumentare della deformazione del campione. Per deformazioni prossime al 60% il valore di stress raggiunto dall'assemblato 3 risulta, dal confronto delle curve nel grafico, molto maggiore dei valori di stress raggiunti dai suoi componenti. Dalle osservazioni effettuate sul modello FXCY1135 si è rilevata una diminuita risposta elastica dei materiali termoformati. Possibilmente, durante il processo di pressatura a caldo la struttura delle celle nella schiuma subisce un certo grado di distorsione irreversibile, che causa la diminuita risposta elastica. L'aumento del carico osservato per l'ass.3, causato dal processo di termoformatura, potrebbe essere giustificato dall'aumento di densità relativa dei componenti nel fondello, in seguito alla compressione a caldo.

Modello termoformato FXCY 769

Si è quindi proceduto alla valutazione meccanica del pantaloncino termoformato modello FXCY 769, per rilevare il comportamento dei componenti singoli e come cambia a seguito del loro assemblaggio sempre per termoformatura.

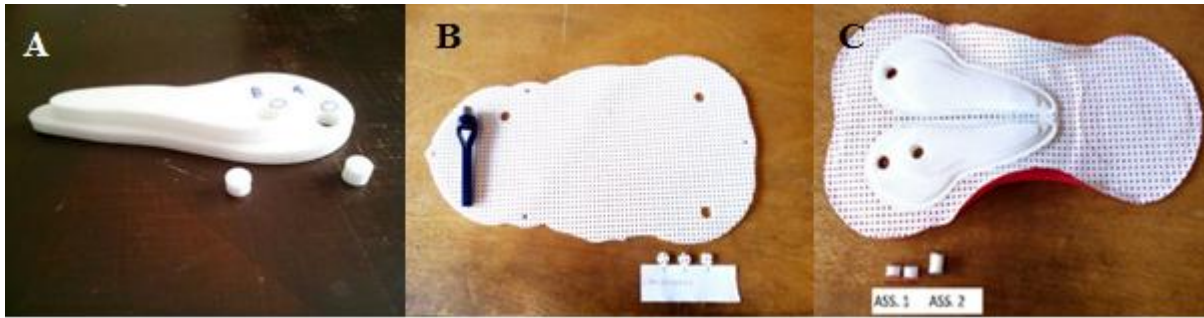
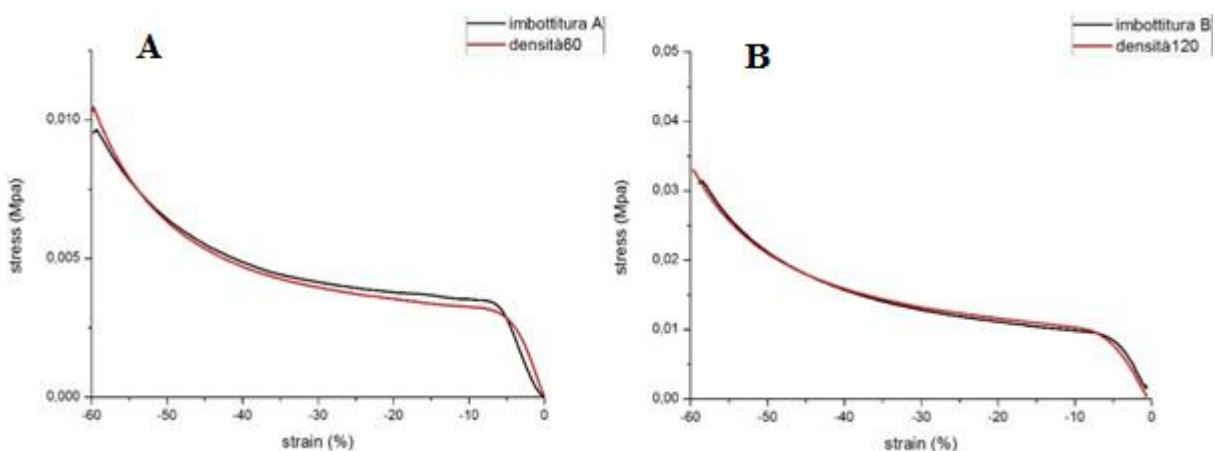


Figura 46.A) imbottitura doppio strato, B) imbottitura traspirante e C) fondello assemblato.

Si è campionato ognuno dei due strati dell'imbottitura doppio strato, denominandoli A e B (Figura 46-A). L'imbottitura traspirante è stata campionata in tre diversi punti per valutare come una diversa distribuzione dei fori influenzasse lo stress al 40% di deformazione. Sul fondello si sono campionate due zone, una relativa allo strato A dell'imbottitura doppia più imbottitura forata (ass.1) e una relativa alla porzione B più A più imbottitura forata (ass.2). Essendo l'assemblato 2 più spesso del limite massimo consentito dallo strumento si è seguita la procedura elencata precedentemente per campioni più alti del limite massimo strumentale. La curva di sforzo della porzione A dell'imbottitura (Figura 47-A) ricalca perfettamente la curva di sforzo del campione di schiuma D60, risultando quindi composta di questo materiale. La curva di carico della porzione B di imbottitura (Figura 47-B) ricalca invece l'andamento della curva di carico del campione D120. L'applicazione dello strato incollante alle schiume non provoca quindi modifiche del loro comportamento meccanico.



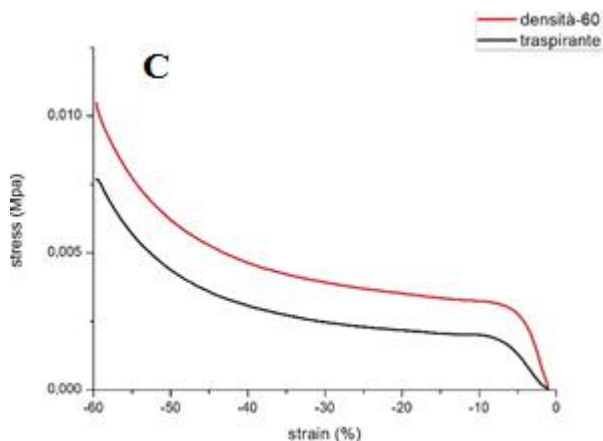


Figura 47. Confronto, effettuato sul solo primo ciclo di carico, tra componenti disassemblati del fondello FXCY 769 e schiume a varia densità.

L'imbottitura traspirante (Figura 47-C) mostra un andamento nella curva di carico simile a quello osservato per il campione D60 anche se presenta valori di stress inferiori. La minor portanza è giustificata dalla presenza di fori nella struttura. Inoltre dalle prove svolte si è confermato che la diversa distribuzione dei fori non modifica significativamente il valore di stress raggiunto al 40% di deformazione.

L'assemblato 1 (Figura 48-A) mostra, come gli altri assemblati termoformati precedentemente discussi, una diminuzione della pendenza nel tratto iniziale della curva di carico. Si è misurato un modulo pari a $35,2 \pm 4,6$ Kpa contro i 64 Kpa del campione D60. Il valore di stress raggiunto dall'assemblato 1 al 40% di deformazione (Tabella 8) risulta simile, da un confronto sulle curve nel grafico, alla somma dei valori di stress raggiunti dai singoli componenti, mentre il valore di stress raggiunto al 60% di deformazione supera la somma dei valori di stress raggiunti dai componenti singoli, analogamente a quanto osservato per l'ass.3 del modello termoformato FXCY1135.

Tabella 8. Stress al 40% deformazione per ass.1 modello FXCY769

FXCY769 Ass.1	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40%di deformazione (Kpa) espansione
Ciclo 1	$10 \pm 0,6$	$7,2 \pm 0,4$
Ciclo 5	$9,3 \pm 0,5$	$7 \pm 0,4$
Ciclo 10	$9,1 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,4$

Per l'assemblato 2 (Figura 48-B), a causa dell'altezza eccessiva, non è possibile osservare il comportamento iniziale nella curva di carico. Si suppone dato il comportamento degli altri

assemblati che anche in questo caso la risposta elastica diminuisca. Anche in questo caso il valore di stress al 40% di deformazione (Tabella 9) non si discosta particolarmente dalla somma degli stress al 40% dei singoli costituenti.

Tabella 9. Stress al 40% deformazione per ass.2 modello FXCY769

FXCY769 Ass.2	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40% di deformazione (Kpa) espansione
Ciclo 1	$30 \pm 1,6$	$25 \pm 3,1$
Ciclo 5	$28 \pm 2,3$	24 ± 3
Ciclo 10	$28 \pm 2,4$	24 ± 3

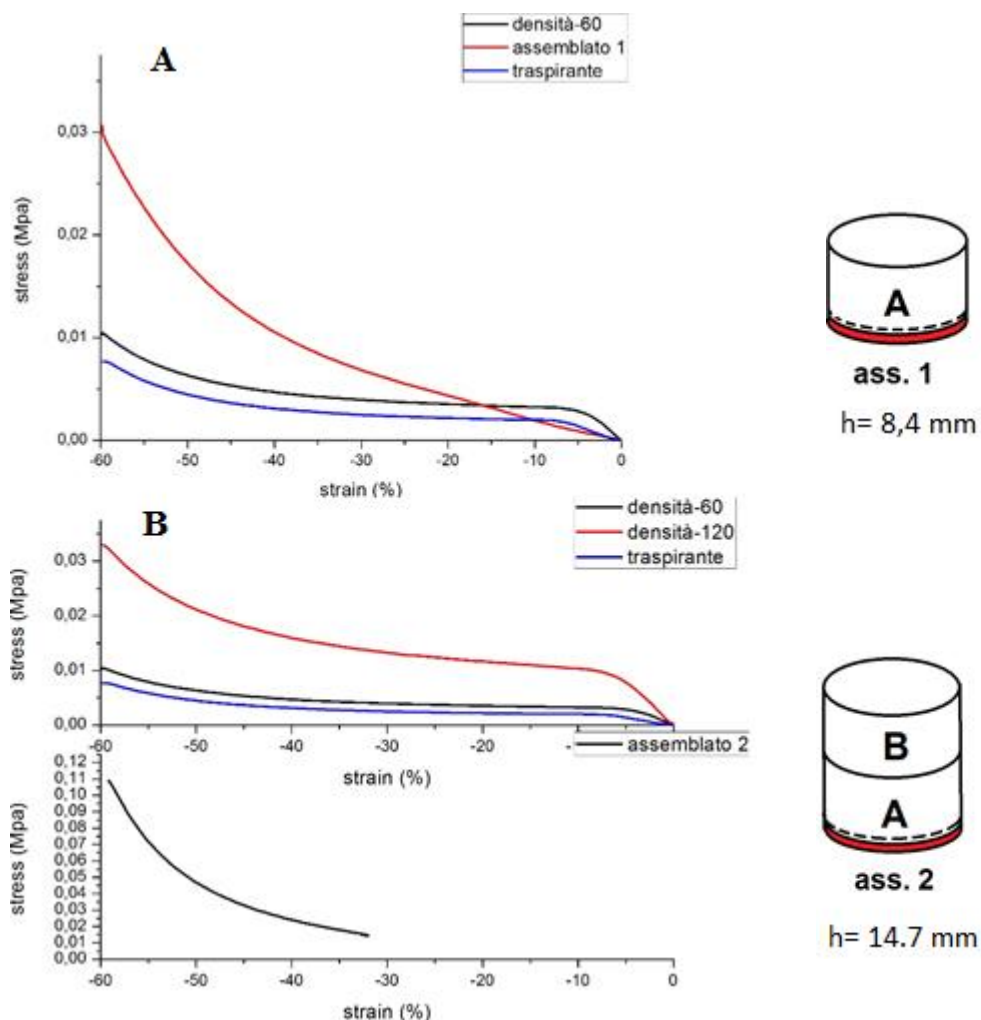


Figura 48. Confronto effettuato sul primo ciclo di carico tra i costituenti della porzione campionata di fondello FXCY 769, ed il fondello stesso, etichettato come ass.1 (A) e 2 (B). A destra del grafico viene rappresentata schematicamente la struttura dell'assemblato campionato dal fondello con il valore di altezza.

Aumenta, come visibile da un confronto tra le curve del grafico, il valore di stress raggiunto dall'assemblato al 60% di deformazione, rispetto alla somma dei valori di stress al 60% raggiunti dai componenti singoli. Dai risultati ottenuti sembra ragionevole affermare che il processo di termoformatura contribuisca ad aumentare la rigidità del fondello, a scapito di una perdita nella risposta elastica del materiale.

Modello cucito FXY 1212

Vediamo ora le proprietà meccaniche esibite dal modello cucito FXY1212.

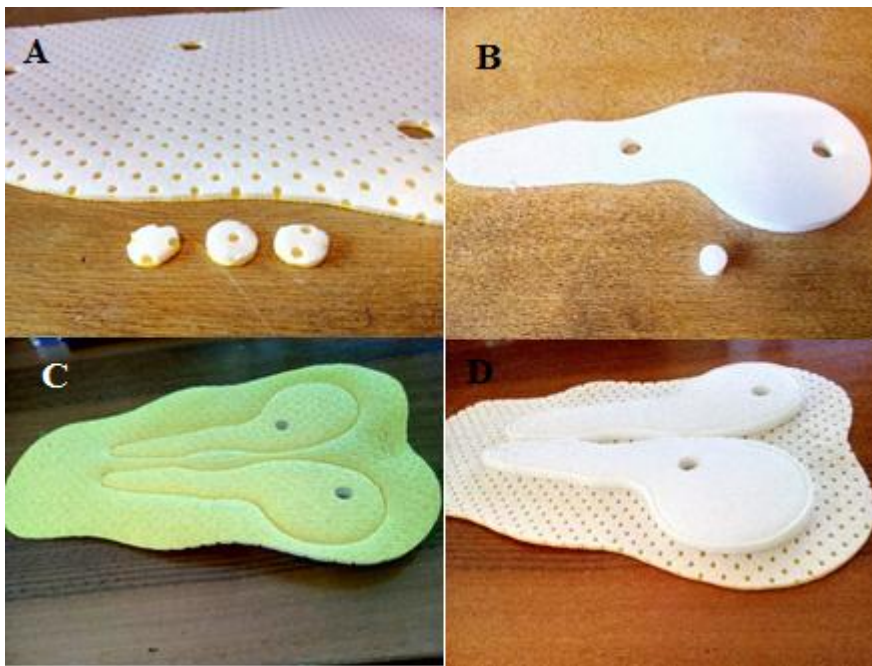


Figura 49. A) Imbottitura forata con tessuto giallo, B) imbottitura con tessuto bianco, C) e D) fondello assemblato (vista su ambo i lati).

Questo modello si differenzia dai precedenti in quanto non ha subito un processo di termoformatura, i singoli strati di imbottitura sono assemblati grazie alla cucitura degli strati di tessuto. Il campionamento dell'imbottitura forata è stato eseguito in maniera analoga ai campionamenti per le imbottiture forate del modello FXY 769, prelevando differenti campioni per valutare l'andamento dello stress in base alla posizione dei fori nella schiuma. L'imbottitura forata presenta uno strato di tessuto bianco saldato sulla superficie ed uno strato di tessuto giallo saldato sul fondo, l'imbottitura invece presenta solamente uno strato di tessuto bianco saldato sulla superficie. Il campione prelevato dal fondello assemblato, composto di imbottitura forata con tessuto giallo e di imbottitura con tessuto bianco, presentava il noto

problema di eccessiva altezza ed è stato misurato seguendo la procedura elencata sopra per i campioni eccedenti il limite di altezza strumentale.

La curva di carico dell'imbottitura forata (Figura 50-A) ricalca abbastanza fedelmente l'andamento della curva di carico della schiuma D60. Si nota una diminuita pendenza iniziale, come si era osservato per l'imbottitura forata del modello FXCY1135, attribuita alla presenza del doppio strato di tessuto. L'andamento della curva di carico per l'imbottitura (Figura 50-B) ricalca perfettamente l'andamento della curva relativo al campione D120.

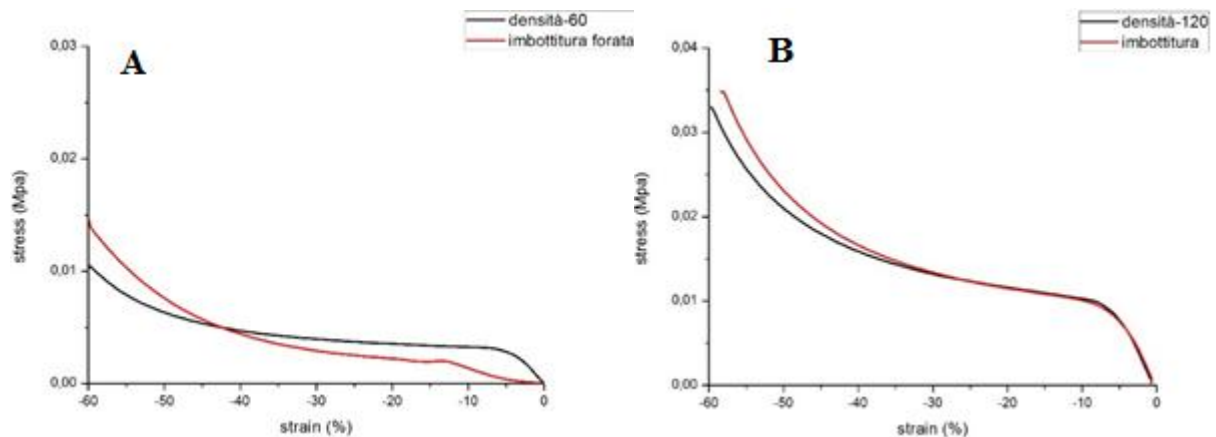


Figura 50. Confronto tra componenti disassemblati del fondello FXCY 1212 e schiume poliuretaniche, effettuato sul primo ciclo di carico.

L'assemblato (Figura 51) è costituito dallo strato di imbottitura forata, con i relativi tessuti, più lo strato di imbottitura bianca.

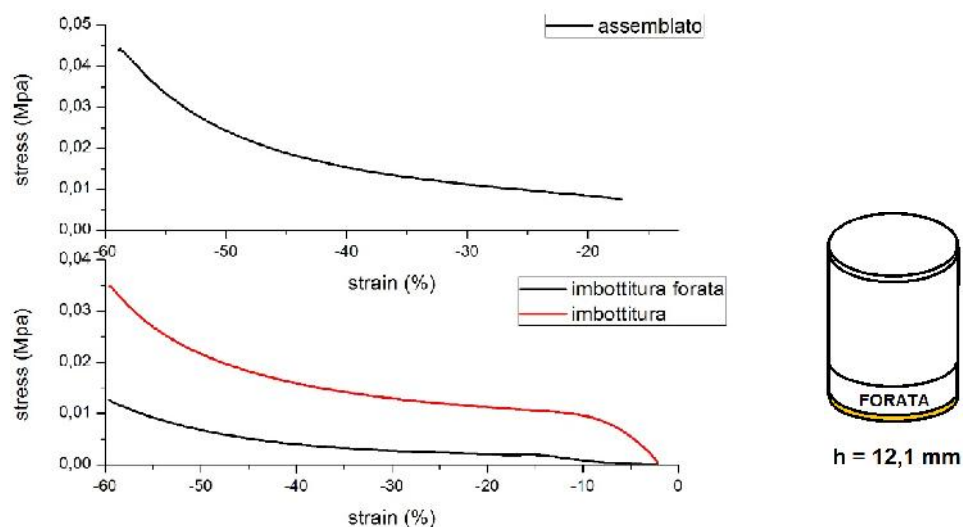


Figura 51. Confronto effettuato sul primo ciclo di carico tra i costituenti della porzione campionata di fondello FXCY 1212, ed il fondello stesso, etichettato come assemblato. A destra del grafico viene rappresentato schematicamente la struttura dell'assemblato campionato dal fondello con il valore di altezza.

A differenza di quanto visto nei modelli termoformati, Il carico sopportato dal modello cucito, sia per deformazioni del 40% (Tabella 10) che del 60%, corrisponde alla somma delle portanze dei singoli componenti. Questo dato confermerebbe quindi che l'aumento del carico osservato nei modelli FXCY1135 e FXCY769 sia imputabile al processo di termoformatura. Data l'eccessiva altezza dell'assemblato non si ottengono informazioni sull'andamento iniziale della curva di carico. Sembra lecito supporre che, visto l'assenza del trattamento di termoformazione, la risposta elastica delle schiume rimanga inalterata.

Tabella 10. Stress al 40% deformazione per assemblato modello FXCY1212

FXCY1212 Assemblato	Stress al 40% di deformazione (Kpa) compressione	Stress al 40% di deformazione (Kpa) espansione
Ciclo 1	19,8 ± 1,4	15,1 ± 1
Ciclo 5	17,8 ± 1,2	14,7 ± 1
Ciclo 10	17,5 ± 1,1	14,6 ± 1

3.3 - Valutazione preliminare delle proprietà meccaniche dei provini stampati

Terminate le valutazioni delle varie proprietà esibite dai fondelli forniti dall'azienda CyTech s.r.l., si è proceduto alla creazione dei provini stampati, per impostare una valutazione preliminare delle proprietà meccaniche di tali materiali.

La valutazione preliminare servirà infatti per identificare quali dei vari modelli proposti presentino un comportamento meccanico simile a quello esibito dai fondelli attualmente in uso. Una volta individuato il candidato adeguato, si procederà con ulteriori valutazioni meccaniche e caratterizzazioni analoghe a quelle effettuate per le schiume ed i fondelli.

Si è pensato, in una prima valutazione, che le densità dei provini stampati dovessero rispecchiare quelle esibite dalle schiume poliuretaniche analizzate.

E' stato quindi creato un primo modello teorico per valutare l'ipotetica densità di un pezzo finito in base a vari parametri: Dal momento che i provini vengono ottenuti tramite sovrapposizione successiva di righe di identica lunghezza, sovrapposte ortogonalmente o parallelamente tra loro ad ogni successivo strato, si è considerato il diametro della riga ed il numero di righe per strato.

Si sono quindi considerate le dimensioni degli spazi vuoti, ed il loro numero, tra riga e riga. Utilizzando il valore di densità riportato sui filamenti di TPU utilizzati si è quindi ottenuto il valore di densità nel pezzo finito, che è risultato indicativamente 5 volte maggiore della schiuma a densità 120 Kg/m^3 , pari quindi a $600\text{-}650 \text{ Kg/m}^3$.

Si sono prodotti 3 provini di dimensioni $5 \times 5 \times 1 \text{ cm}$ (Figura 52), uno con filamento TPU di colore nero che chiameremo N1 e due con filamenti TPU di colore bianco, che chiameremo B1 e B2.

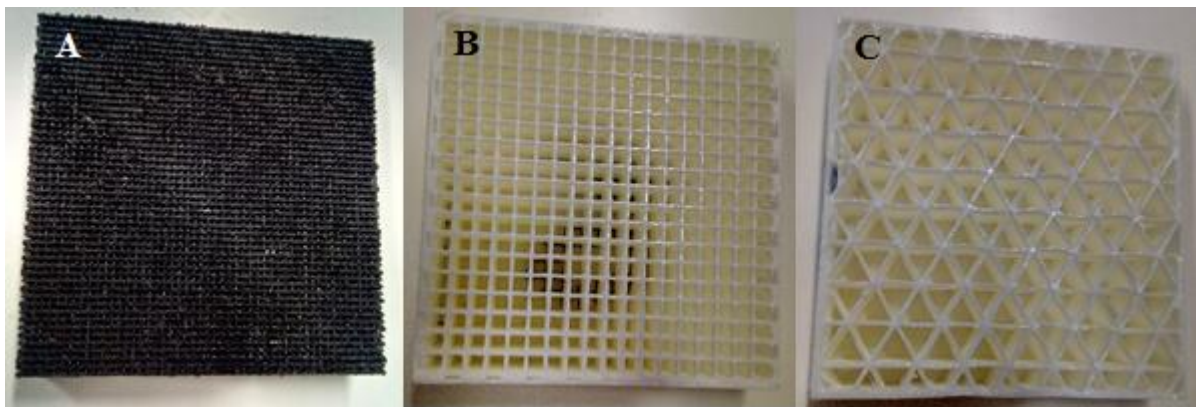


Figura 52. A) provino N1, B) provino B1, C) provino B2.

Il provino N1 è prodotto con la disposizione ortogonale delle righe tra uno strato ed il successivo.

Nel provino B1 invece la disposizione delle righe tra i vari strati non è più ortogonale, bensì parallela, portando all'ottenimento di una struttura aperta con celle di geometria quadrata.

Il provino B2 presenta ancora una disposizione delle righe parallele tra i vari strati, ma si è ottenuta una struttura aperta con celle di geometria triangolare.

Nessuno di questi modelli ha dimostrato di possedere una rigidità comparabile con quella osservata per i fondelli.

Si riporta la sola curva di carico relativa al provino N1 a titolo esemplificativo in Figura 53.

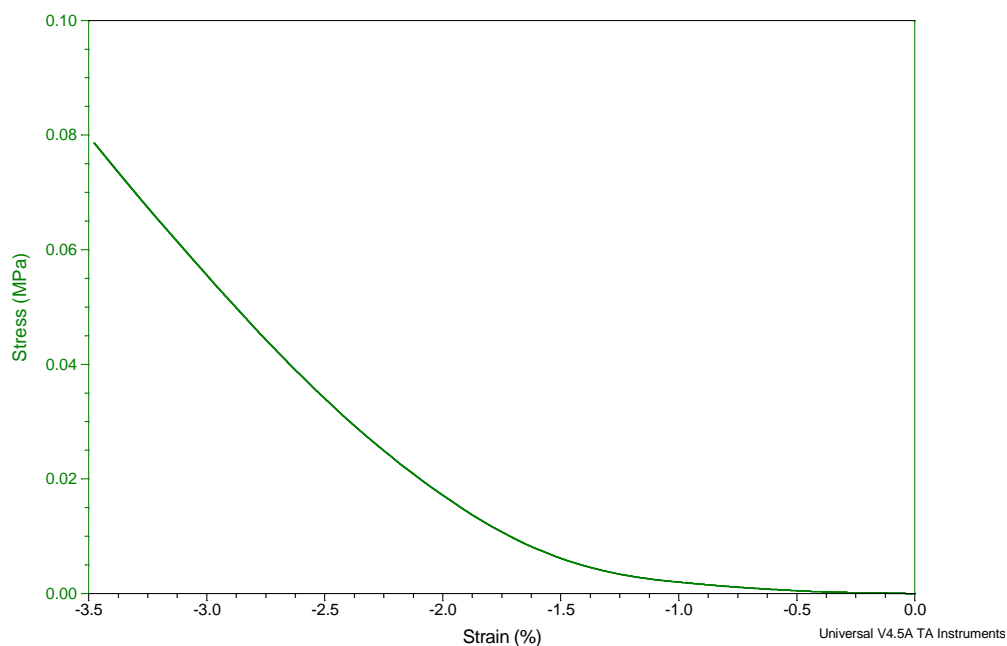


Figura 53. Curva di carico relativa al provino N1.

Tutti e tre i provini presentano una rigidità eccessiva.

Si sono infatti ottenuti valori di modulo elastico in compressione pari a 4,4 Mpa per il provino N1, 4,8 Mpa per il provino B1 e 3,3 Mpa per il provino B2, superiori di un paio di ordini di grandezza a quelli esibiti dai fondelli.

I valori di stress al 40% di deformazione non sono stati ad oggi ottenuti per via dell'eccessiva rigidità dei materiali, i quali già per deformazioni del 3-4% eccedono il valore limite di forza statica imponibile dall'analizzatore dinamico meccanico, non raggiungendo quindi una deformazione pari al 40% della dimensione iniziale

I valori riportati di modulo sono da considerarsi esclusivamente una valutazione preliminare, non essendo correlati da errore statistico, per via dell'esiguo numero di prove effettuate.

Ciò nonostante i dati ottenuti sono sufficienti per scartare i provini creati e rivolgere la ricerca futura verso geometrie differenti.

4 - CONCLUSIONI

Il lavoro di ricerca svolto in questo progetto di tesi è stato incentrato sulla caratterizzazione approfondita delle schiume poliuretaniche, utilizzate per la produzione di fondelli da ciclismo, e dei prodotti finiti individuati in alcuni modelli di punta dell'azienda

Sono state analizzate 5 differenti tipologie di schiume, tre a densità nota pari a 60,80 e 120 Kg/m³ e due a densità incognita, etichettate come RDH19 ed HCS, fornendo una caratterizzazione termica e dinamico meccanica di questi materiali che possa essere di riferimento per l'Azienda Cytech. Si sono distinte due tipologie di poliuretani relativamente alla formulazione della porzione 'soft' poliolica. In base alle transizioni termiche e agli assorbimenti all'infrarosso si è assegnata una struttura poliolica alifatica a base poliestere per la schiuma D60, ed una struttura poliolica alifatica a base polietere per le restanti schiume. Per tutte le schiume si è ipotizzato, in base agli assorbimenti osservati all'infrarosso, che la porzione 'hard' sia costituita dall'isocianato TDI comunemente usato in industria per la produzione di schiume flessibili.

Tramite analisi dinamico meccanica in DMA si sono valutati, in compressione, i moduli elastici e i valori di stress raggiunti al 40% di deformazione. La schiuma HCS si è dimostrata la più performante a livello di risposta elastica e di portanza. La schiuma D80 ha rivelato, inaspettatamente, di possedere performance meccaniche migliori della controparte a più alta densità, portando a ipotizzare che il metodo di produzione della schiuma, piuttosto che la densità dei materiali, sia un fattore rilevante per l'ottenimento di materiali dalle alte prestazioni. Da una prima valutazione al microscopio digitale si è effettivamente rilevata nella schiuma D80 una struttura delle celle aperta e molto reticolata, a differenza della struttura osservata per il campione D120, più compatta. I risultati dell'analisi termomeccanica in frequenza non hanno evidenziato significative variazioni dovute a temperatura o frequenza di sollecitazione.

Al fine di individuare modifiche imposte ai materiali a seguito del processo di assemblaggio per termoformatura dei fondelli, si sono eseguite analisi calorimetriche e dinamico meccaniche sia sui singoli materiali costituenti il fondello, quindi prima del trattamento termico, sia sui materiali termoformati nel fondello finito.

I risultati dell'analisi calorimetrica sui materiali vergini in confronto coi materiali termoformati hanno evidenziato alcune differenze. Il calore fornito durante la termoformatura modifica una porzione della struttura poliuretanicca, ma non causa variazioni a livello della struttura chimica del materiale, non variandone la T_g.

La risposta meccanica dei materiali termoformati è risultata differente rispetto ai relativi materiali non termoformati. In tutti gli assemblati termoformati trattati si è rilevata una diminuita risposta elastica, rispetto ai materiali di partenza, causata presumibilmente dalla deformazione imposta sulle celle della schiuma a causa del trattamento di compressione a caldo. In alcuni assemblati il valore di stress raggiunto al 40% di deformazione mostrava un incremento rispetto al valore di stress al 40% di deformazione misurato per le schiume utilizzate per formare tali assemblati.

Il processo di termoformatura presenta quindi lo svantaggio di diminuire la risposta elastica nei materiali. Al contempo è possibile che il processo porti ad un aumento della portanza esibita nei materiali così processati.

A seguito della caratterizzazione dei materiali è stato sviluppato un metodo innovativo per la produzione di imbottiture sfruttando la tecnologia di stampa automatizzata in 3D, con l'impiego di materiali termoplastici uretanici, individuati come i più idonei tra tutti quelli disponibili. Sono state quindi valutate le proprietà meccaniche in compressione dei diversi provini stampati per stabilire se esibissero performance migliori delle schiume attualmente utilizzate, ma nessuno dei provini trattati fino a questo momento ha dimostrato di essere utilizzabile come sostituto per le imbottiture in schiuma poliuretanic. Sarà quindi necessario proseguire le ricerche in termini di geometrie alternative per lo stampaggio dei provini.

5 - PROCEDURA SPERIMENTALE

5.1 - Strumenti e metodi

- analisi calorimetriche

Le analisi con il calorimetro a scansione differenziale in flusso di calore sono state eseguite utilizzando il calorimetro TA instrument modello Q2000 collegato al sistema di raffreddamento RCS. I campioni sono stati riscaldati nel primo ciclo, raffreddati nel secondo ciclo e scaldati nuovamente nel terzo ciclo, partendo da -80°C fino a 260°C con rampa di temperatura di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sia in riscaldamento che in raffreddamento. Si sono utilizzati quantità di campione pari a 3 mg. Il materiale così pesato è stato posto all'interno di un pan in alluminio, chiuso, e successivamente caricato nell'alloggiamento dedicato dello strumento, dove un autocampionatore li preleva e li posiziona all'interno della fornace.

- Analisi infrarosse

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro Bruker modello Alpha con cristallo in diamante. L'analisi è stata eseguita direttamente sui campioni di schiuma forniti, senza bisogno di prelevarne una porzione. Prima di procedere alla misurazione è bene pulire la superficie del cristallo ATR con un panno inumidito di isopropanolo. I campioni di schiuma CHS e RDH19 sono stati recapitati all'università con un'etichetta direttamente applicata sulla schiuma. Si è quindi fatta attenzione a non posizionare la parte della schiuma col residuo di adesivo al di sotto del cristallo, per non falsare la misura ottenuta.

- Analisi dinamico meccaniche

Nelle prove eseguite sui campioni di poliuretano si è utilizzato un coefficiente di Poisson di 0.44, valore ottenuto mediando il coefficiente di un vetro polimerico e di una gomma, e comunemente accettato per materiali plastici poliuretanici.

Per le misure meccaniche di sforzo / deformazione si è utilizzato l'analizzatore dinamico meccanico modello Q800 prodotto da TA Instrument, utilizzando l'aggraffaggio in compressione. Nelle prove, eseguite in modalità strain-rate, i campioni sono stati sottoposti a una deformazione con velocità pari al 60% /min fino a una deformazione del 60%. Questo significa che lo spessore dei campioni di schiuma è stato ridotto del 60% in 1 minuto, ovvero da 8 mm a 3,2 mm e da 6 mm a 2,4 mm. Successivamente il campione è stato lasciato espandere con rampa del 60% /min fino a raggiungere nuovamente lo spessore iniziale. Si sono eseguiti 10 cicli di compressione / espansione per ogni campione.

Per l'indagine del modulo elastico, dissipativo e del fattore $\tan \delta$, in funzione di frequenza e temperatura, si è utilizzato l'analizzatore dinamico meccanico modello 242 E Artemis prodotto da NETZSCH, lavorando con aggraffaggi in compressione. Le misure si riferiscono all'intervallo di temperatura tra 0°C fino a 50°C, con velocità di riscaldamento di 0.5°C/min. L'ampiezza di oscillazione imposta al campione è stata di 120 μm e le frequenze oscillatorie imposte erano comprese tra 1 e 50 Hz.

5.2 - Preparazione dei campioni

- Campioni per analisi calorimetrica

Le schiuma poliuretaniche e le porzioni interessate di pantaloncino sono state sezionate con una forbice in piccoli frammenti, pesati in bilancia analitica ottenendo una quantità indicativamente di 3 mg e caricati all'interno dei pan in alluminio.

- Campioni per analisi dinamico meccanica

Le schiume ed i fondelli sono stati campionati utilizzando uno strumento da taglio a sezione cilindrica, con diametro interno pari a 12,7 mm. Il campionatore utilizzato è quello originale fornito da TA Instrument. Si sono quindi ottenuti campioni di forma cilindrica con diametro pari a 12,7 mm e altezza variabile a seconda del campione trattato; le schiume presentavano altezza di 6-8 mm, mentre i campioni ottenuti dai fondelli presentavano altezze diverse per ogni campione. Per ogni tipologia di schiuma sono stati ottenuti 5 diversi campioni, prelevati in diverse posizioni sul materiale fornito dall'azienda. Per valutare l'esatta altezza di ogni campione l'utilizzo di un calibro è consigliato, ma non sufficiente. La consistenza stessa del campione non permette una riproducibilità esatta nella misura dell'altezza a causa della deformazione indotta sul campione dal calibro. Si è utilizzata quindi la funzione di misura presente nello strumento; il campione viene posizionato tra i piatti e lo strumento applica una forza minima (0,01N-0,001N) fornendo un valore di altezza più accurato di quello ottenuto col calibro. Per l'analisi termomeccanica infrequenza è stato necessario operare un taglio sui campioni di schiuma, al fine di ridurre lo spessore del campione ad un valore inferiore ai 6 mm, in quanto la DMA modello 242 E Artemis non permette di lavorare con campioni aventi un'altezza maggiore di tale valore. I provini stampati sono stati sezionati con un taglierino, ottenendo campioni di dimensioni appropriate ai piatti per compressione della DMA.

6 - BIBLIOGRAFIA

- [1] German Patent, DRP 728981. *A process for the production of polyurethanes and polyuria.* / O. Bayer, W. Siefken, H. Rinke, L. Orthner, H. Schild.-13.11.1937
- [2] Mark F. Sonnenschein. *Polyurethanes science, technology, markets and trends.* 1st ed., Jhon Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2015, 1-368.
- [3] E. Dominguez-Rosado, et al. *Thermal degradation of urethane modified polyisocyanurate foams based on aliphatic and aromatic polyester polyol.* 2002, 78.1: 1-5.
- [4] Wellons, Stephen L.; Carey, Mark A.; Elder, Decker K. *Determination of hydroxyl content of polyurethane polyols and other alcohols.* Analytical Chemistry, 1980, 52.8: 1374-1376.
- [5] Pruckmayr, G., Wu, T. K. *Polymerization of Tetrahydrofuran by Proton Acids.* Macromolecules, 1978, 11.4: 662-668.
- [6] Hollingsworth, Donald R.; Knifton, John F. *Polyether glycol production by polymerization of tetrahydrofuran.* U.S. Patent No 5,262,562, 1993.
- [7] Sonnenschein, Mark F., et al. *Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes.* Polymer, 2010, 51.16: 3685-3686.
- [8] K. Saunders, *Organic Polymer Chemistry*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, 1988, 229-230.
- [9] Vitkauskiene, I., et al. *Synthesis and physical-mechanical properties of polyurethane-polyisocyanurate foams based on PET-waste-derived modified polyols.* Journal of Cellular Plastics, 2011, 47.5: 467-482.
- [10] Foy, Ernest; Farrel, Joseph B.; Higginbotham, Clement L. *Synthesis of linear aliphatic polycarbonate macroglycols using dimethylcarbonate.* Journal of applied polymer science, 2009, 111.1: 217-226.
- [11] Vandevoorde, Paul; Van Gaans, Ad. *Making solid gains.* European coatings journal, 2005, 9-22.
- [12] R. Fuest, *Polyurethane Elastomers*, in *Rubber Technology*, JS Dick, Ed., Hanser Publisher, Cincinnati, OH, 2001, 238-263.
- [13] Van Den Berg, Henk, et al. *Phosgene free route to Methyl Diphenyl Diisocyanate (MDI): A technical and economical evaluation.* Chemical engineering journal, 2012, 207: 254-257.

- [14] Schaefer, Harald, et al. *Method for producing colorless isocyanurates of diisocyanates*. U.S. Patent No 8,373,004, 2013.
- [15] M. Sonnenschein, N. Rondan, B. Wendt, and J Cox, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **42**, (2004), 271–278.
- [16] Van Pelt, W. W. G. J.; Goossens, J. G. P. *Depolymerization behavior of thermoplastic poly (urethane)(TPU) and its dependence on initial molecular weight*. *Analytica chimica acta*, 2007, 604.1: 69-75.
- [17] Spino, Claude, et al. *Ti-catalyzed reactions of hindered isocyanates with alcohols*. *The Journal of organic chemistry*, 2005, 70.15: 6118-6121.
- [18] Tarasov, D. N., et al. *Molecular organization of reactants in the kinetics and catalysis of liquid phase reactions: X. Synergism in the combined catalysis of urethane formation by organotin compounds and tertiary amines*. *Kinetics and catalysis*, 2000, 41.3: 355-358.
- [19] M. Sonnenschein, W. Koonce, *Polyurethanes*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4th ed., H marks, ed., John Wiley & sons, Inc., Hoboken, NJ, 2012, 1–63.
- [20] Cooper, Stuart L., Tobolsky, Arthur V., *Properties of linear elastomeric polyurethanes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, 10.12: 1837-1844.
- [21] Chu, Benjamin, et al. *Microphase separation kinetics in segmented polyurethanes: effects of soft segment length and structure*. *Macromolecules*, 1992, 25.21: 5724-5729.
- [22] Zhang, X. D., et al. *Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 215.2: 270-279.
- [23] E Corinti, L. Zanicchi, A. Benvenuti. *Oil resistant polyurethane shoe soles made from all-propylene oxide polyols*, Dow Global Technologies. WO 2011157510 A1, 2011.
- [24] Kim, Han Do, et al. *Comparison of properties of thermoplastic polyurethane elastomers with two different soft segments*. *Journal of applied polymer science*, 1998, 69.7: 1349-1355.
- [25] Associazione Italiana Di Scienza E Tecnologia Delle Macromolecole; Associazione Italiana Di Calorimetria E Analisi Termica. *Giornate di studio su analisi termica dei materiali polimerici: Universita di Ferrara: 30 giugno-1 luglio 1994*. Universita di Ferrara, 1994, 65-79.
- [26] Kevin P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction*, 2nd ed., CRC Press, USA, 2008, 1-119.
- [27] L. Nielsen et al., *Mechanical Properties of Polymers, and Composites*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1994, 5-9.

- [28] D.W. Van Krevelin, *Properties of Polymers*, Elsevier, New York, 1987, p. 289.
- [29] Jhon D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd ed., Jhon Wiley & Sons, NY, 1980, 17-20.
- [30] B. Wunderlich, *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer, Knoxville, TN, 2005, 71-360.
- [31] M. Reading and Douglas J. Hourston, *Modulated-Temperature Differential Scanning Calorimetry Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*, Springer, Netherlands, 2006, 1-80.
- [32] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer, Heideberg, Berlin, 2003, 1-230.
- [33] Koch, Karl Heinz, *Process Analytical Chemistry: Control, Optimization, Quality, Economy*, Springer, 1999, 50-52.
- [34] Mitsuo Tasumi and Akira Sakamoto, *Introduction To Experimental Infrared Spectroscopy Fundamentals And Practical Methods*, 1st ed., Jhon Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2015, 1-199.
- [35] Donald A. McQuarrie, Jhon D. Simon, *Chimica Fisica Un Approccio Molecolare*, 2000, 409-441.
- [36] Peter Atkins, Julio De Paula, *Chimica Fisica*, quarta edizione italiana, 2004, 493.
- [37] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, 4th ed., Pearson Education, 2004, 499-511.
- [38] Silverstein, Robert M., et al. *Spectrometric identification of organic compounds*. John wiley & sons, 2014, 81-108.
- [39] De Haseth, James A., et al. *Characterization of polyurethane foams by mid-infrared fiber/FT-IR spectrometry*. Applied spectroscopy, 1993, 47.2: 173-179.
- [40] Coleman, Michael M., et al. *Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane*. Macromolecules, 1986, 19.8: 2149-2157.

