

Alma Mater Studiorum  
Università degli Studi di Bologna

---

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE  
Corso di laurea magistrale in chimica industriale  
*Dipartimento di Chimica Industriale e dei materiali*

**Preparazione e caratterizzazione di  
espansi in PVC per la produzione di  
pannelli compositi utilizzati in campo  
eolico e navale**

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

*Presentato da:*  
Simone Dell'Elce

*Relatore :*  
Prof.LorisGiorgini

*Co-Relatori: Dr. Simone Ligi  
Dr. Vincenzo Palermo  
(ISOF-C.N.R. Bologna)*

*terza sessione*

---

*Anno Accademico 2010-2011*



# Indice

<b>Introduzione</b>	5
<b>Capitolo 1</b>	5
1.1 La matrice	7
1.2 Il Rinforzo	9
<i>1.2.1 Interazione matrice fibra</i>	14
1.3 Manifattura e Utilizzi	15
<b>Capitolo 2</b>	20
2.1 Materiali di rivestimento-pelli	21
2.2 Materiali per il core	24
<i>2.2.1 Legno</i>	24
<i>2.2.2 Foam</i>	25
<i>2.2.3 Honeycomb</i>	27
2.3 Adesivi	28
<i>2.3.1 Tipologie di adesivi</i>	29
<i>2.3.2 La resistenza degli adesivi</i>	29
2.4 Fabbricazione	30
<b>Capitolo 3</b>	32
3.1 Classificazione degli espansi polimerici	35
3.2 Metodi di produzione degli espansi	36
3.3 Formazione di un espanso termoplastico	37
3.4 Progetto	38
<b>4 Scopo</b>	42
<b>5 Risultati e discussione</b>	46
5.1 Prove di esplosività e compatibilità	46
5.2 Determinazione della viscosità di un plastisol in PVC e percentuale di invecchiamento del formulato brevettato	47
<i>5.2.1 Prove per la determinazione del comportamento reologico</i>	47
<i>5.2.2 Determinazione della percentuale di invecchiamento del plastisol brevettato</i>	49

5.3 Prove di produzione di espansi riferiti al brevetto	
WO2007/141647 A1	51
5.3.1 <i>Formulato "C"</i>	52
5.3.2 <i>Formulato "B"</i>	54
5.3.3 <i>Espanso a celle chiuse</i>	57
5.4 Analisi IR	58
5.5 Analisi DSC	60
5.6 Test meccanici in compressione	61
<b>Conclusioni</b>	64
<b>6 Parte sperimentale</b>	67
6.1 I composti	67
6.1.1 <i>Il PVC</i>	67
6.1.2 <i>Anidride maleica e ftalica</i>	68
6.1.3 <i>AC 4 L'azodicarbonammide</i>	69
6.1.4 <i>2,2'-azoisobutirronitrile</i>	69
6.1.5 <i>Miscele di isocianati</i>	70
6.2 Sistema di produzione	71
6.2.1 <i>Pressa</i>	71
6.2.2 <i>Bagno d'olio</i>	72
6.2.3 <i>Il sistema di riscaldamento</i>	73
6.2.4 <i>Stampo</i>	73
6.2.5 <i>Sistemi di cura</i>	75
6.3 Metodologie sperimentali	76
6.3.1 <i>La scelta del plastisol e metodo di produzione</i>	76
6.3.2 <i>Analisi viscosimetrica</i>	77
6.3.3 <i>Analisi in spettrofotometria FT-IR</i>	81
6.3.4 <i>Test meccanici in compressione</i>	82
6.3.5 <i>Calorimetria differenziale a scansione</i>	83
<b>Bibliografia</b>	84

# Introduzione

## 1. Capitolo

### I Compositi

Il termine “*composito*” è del tutto generico ed indica un complesso di materiali, tra loro

diversi, che uniti mostrano proprietà che individualmente non posseggono.

Quanto detto è valido a livello macroscopico, altrimenti anche una lega metallica potrebbe

essere considerata un materiale composito.

I materiali compositi sono una combinazione macroscopica di due o più materiali distinti con una interfaccia netta non visibile che li separa.

I compositi sono composti eterogenei esistenti anche in natura, un esempio ne è il legno (**Fig. 1**).

Una più stretta definizione di materiali compositi riguarda da una specifica e ristretta combinazione

di materiali che posseggono un elevato rapporto forza/ rigidità posseduta dal rinforzo il tutto supportato da una matrice ad alte performance.

In genere i compositi sono costituiti da una fase continua *la matrice* e da una fase discontinua *il rinforzo* ed entrambi possono essere di natura organica o inorganica.

La continua ricerca per compositi sempre più performanti e leggeri ha portato all'individuazione di materiali con caratteristiche meccaniche eccezionali.

I compositi ad alte prestazioni sono stati sviluppati da US Air Force Materials Laboratory in una ricerca sistematica di materiali che potessero offrire un risparmio di peso con il mantenimento delle prestazioni. Questo imponente programma di ricerca e sviluppo fu iniziato per soddisfare la necessità di individuare materiali che resistessero a problemi di fatica e corrosione nei velivoli cercando al tempo stesso di diminuire i pesi. La soluzione venne trovata nei compositi costituiti in fibra di vetro, ma la continua ricerca portò le fibre di vetro a scontrarsi con gli scarsi



**Figura 1** Sezione di un tronco.

successi dovuti all'introduzione di nuovi compositi contenenti boro, carbonio, grafite e altri composti portando ad un ulteriore avanzamento nella tecnologia dei compositi, generando così una nuova classe di composti gli "Advanced Composites"[1,2].

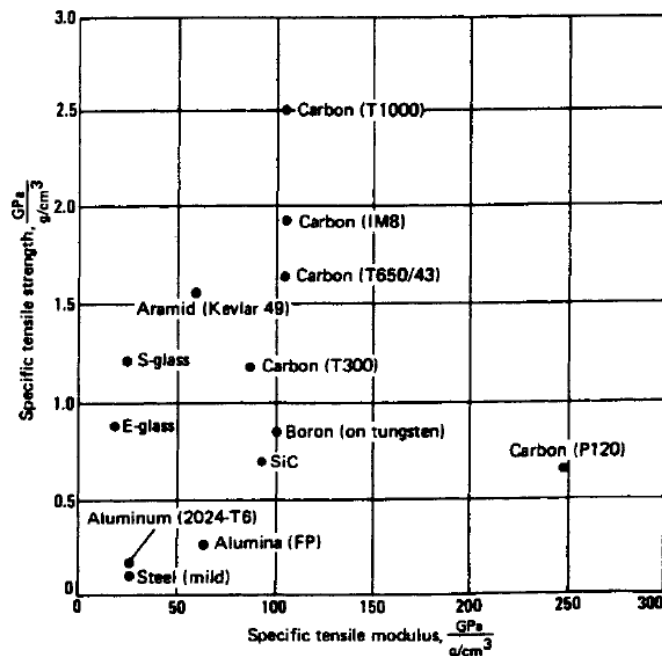


Figura 2 Caratteristiche meccaniche di diversi materiali.

In Fig. 2 è mostrata la resistenza in trazione contro il modulo tensile specifico per un numero di compositi unidirezionali e comparati con acciaio, alluminio e titanio.

I compositi presentati possiedono una percentuale di fibra di circa il 65% rispetto alla matrice.

I compositi ad alte performance possiedono caratteristiche strutturali che non possono essere osservate in composti omogenei come i metalli ( alluminio, titanio,acciaio).

Questa nuova categoria di compositi pur avendo un costo di produzione, e di lavorazione particolarmente elevato non hanno trovato difficoltà nel trovare campi di applicazione: industria militare, ricreativa, commerciale, dove il costo è secondario alle performance.

Le fibre lunghe sono naturalmente più forti rispetto agli altri rinforzanti principalmente per due motivi: ( i ) le fibre di basso diametro hanno minore possibilità di avere imperfezioni; ( ii ) l'opportunità di orientare le fibre o la struttura cristallina. A conseguenza di ciò molti materiali fibrosi come S-glass,

arammidi, Spectra, Boron, e altre fibre a natura carboniosa possiedono caratteristiche specifiche ( forza- strength/ densità) e ( modulo / densità) di molto superiori alle leghe di alluminio, titanio e acciaio.

### 1.1.

#### La Matrice

Come precedentemente descritto lo scopo della matrice è quello di legare il rinforzo e le varie cariche tra loro grazie alle proprie caratteristiche adesive, garantire il trasferimento del carico, e proteggere le fibre dagli agenti ambientali e dalla manipolazione. Inizialmente la matrice si presenta come fluido viscoso, per poi essere solidificata a dare stabilità dimensionale e geometrica al sistema.

A seconda della natura della matrice, i materiali compositi si suddividono in varie categorie, tra cui [3]:

- *PMC (Polymer-Matrix Composite)*: Queste matrici si possono suddividere, secondo la loro lavorabilità, in matrici termoindurenti (TI) e matrici termoplastiche (TP).

Le matrici TI sono caratterizzate da un'elevata "bagnabilità", ovvero si mescolano

facilmente con le fibre. Il legame, di tipo chimico, è molto forte e garantisce continuità nel composito.

Le matrici TP, essendo fluide o viscoso ad alta temperatura, richiedono forti pressioni di esercizio durante

la lavorazione. Occorrono quindi macchinari che comportano un grosso onere tecnologico oltre che un elevato costo.

Il legame con le fibre non è di tipo chimico, bensì meccanico. Questo legame nasce

da uno stato di sforzo iperstatico di compressione sul contorno, dovuto al diverso

coefficiente di contrazione termica durante il raffreddamento.

Tra le resine TI spiccano quelle poliestere e quelle epossidiche, mentre in quelle TP sono da segnalare il nylon e l'ABS;

- MMC (Metallic-Matrix Composite): Esse costituiscono il settore nel quale è maggiormente concentrata l'attività di ricerca attuale, per le loro elevate caratteristiche meccaniche ed il basso peso. I maggiori problemi si riscontrano nell'interfacciamento con le fibre. Tale operazione, infatti, richiede metalli allo stato liquido, le cui temperature non sono compatibili con l'integrità delle fibre, dando luogo ad una bassa bagnabilità. I principali materiali usati sono l'Alluminio, il Magnesio ed il Titanio. Questi compositi sono ancora in fase sperimentale. I più promettenti sviluppi futuri riguardano i compositi in grafite-alluminio e grafite-magnesio. Le percentuali di fibra in ogni caso non superano il 20%, a fronte del 50% nei materiali compositi a matrice polimerica. Naturalmente gli MMC costano molto di più dei PMC, a causa degli evidenti problemi tecnologici;
- CMC (Ceramic-Matrix Composite): Nei velivoli transatmosferici le temperature d'esercizio dei materiali superano abbondantemente il migliaio di gradi, raggiungendo valori anche di 1600°C per il volo a Mach 10. Per tali valori di temperatura, i compositi normali non sono più utilizzabili ed entrano in gioco i compositi a matrice ceramica, ancora in fase sperimentale. Queste matrici vengono realizzate solitamente con tecnologie di consolidamento di polveri ceramiche. Il procedimento consiste nella sinterizzazione dei costituenti, ridotti sotto forma di polveri o granuli minuti e sottoposti a temperature e pressioni elevate. Le principali caratteristiche delle matrici ceramiche sono l'elevata rigidità e resistenza meccanica, l'elevata resistenza all'ossidazione, alla corrosione ed allo scorrimento viscoso a temperatura elevata;
- compositi carbonio-carbonio: sia la matrice che il rinforzo sono costituiti da carbonio;



- compositi ibridi: contengono due o più tipologie di fibre.

Nella maggioranza dei casi le matrici sono polimeriche perché garantiscono bassa densità (e quindi leggerezza del materiale finale): hanno però il difetto di calare drasticamente le *performance* al salire della temperatura.

## 1.2 Il Rinforzo

Il rinforzo è disperso in varie modalità all'interno della matrice e ha il compito di assicurare rigidità e resistenza meccanica, assumendo su di sé la maggior parte del carico esterno. A seconda del tipo di rinforzo, i materiali compositi si suddividono in:

- compositi particellari (**Fig.3**);
- compositi fibrosi (**Fig.3**);
- compositi strutturati (ad esempio pannelli a sandwich e materiali compositi laminati,**Fig.3**).



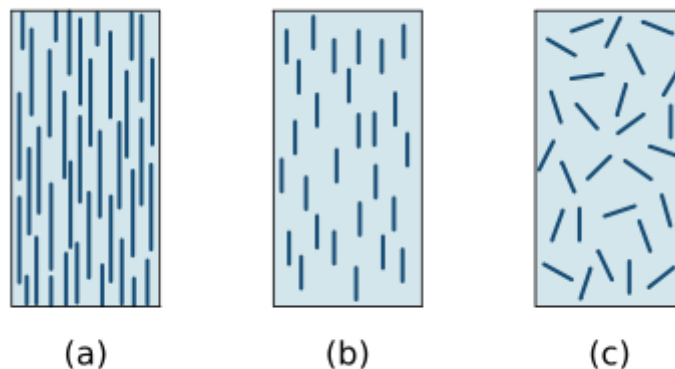
**Figura 3** In ordine di sequenza: compositi particellari, compositi rinforzati con fibre e strutture a sandwich.

Nei compositi particellari il rinforzo è costituito da "particelle", le quali (a differenza delle fibre) possono assumersi equiassiche, ovvero il rapporto tra diametro e lunghezza di ogni particella è circa unitario (mentre le fibre sono più sviluppate in lunghezza). Le proprietà chimico-fisiche dei materiali compositi particellari dipendono dalla geometria del sistema particellare, ovvero:

- dimensioni e forma delle particelle
- concentrazione, distribuzione e orientamento delle particelle all'interno della fase dispersa.

I compositi rinforzati con fibre possono essere a loro volta classificati in (**Fig.4**):

- compositi a fibre continue (o lunghe) (a);
- compositi a fibre discontinue (o corte) allineate tra loro (b);
- compositi a fibre discontinue (o corte) disposte in maniera casuale (c).



**Figura 4** Compositi a fibre lunghe (a), a fibre corte allineate (b), a fibre corte disposte in modo casuale (c).









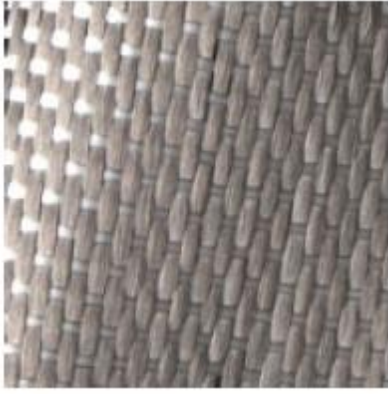
I materiali compositi con fase dispersa fibrosa presentano una spiccata anisotropia. Questa anisotropia non si riscontra (o per lo meno è molto minore) nei compositi particellari, nella misura in cui dette particelle sono equiassiche. L'anisotropia, se controllata, può costituire un vantaggio, il materiale viene rinforzato in quelle direzioni dove si sa che verrà caricato e dunque le prestazioni vengono ottimizzate (come nel caso dei compositi a fibre continue) [2,3]. Se, invece, è dovuta a fenomeni più difficilmente controllabili (ad esempio flusso plastico del materiale in

uno stampo, come nel caso dei compositi a fibre corte) diviene problematica perché l'orientazione nelle direzioni di massimo rinforzo difficilmente coincide con quella desiderata.

Nel caso di compositi rinforzati con fibre, il rinforzo può essere ad esempio costituito da:

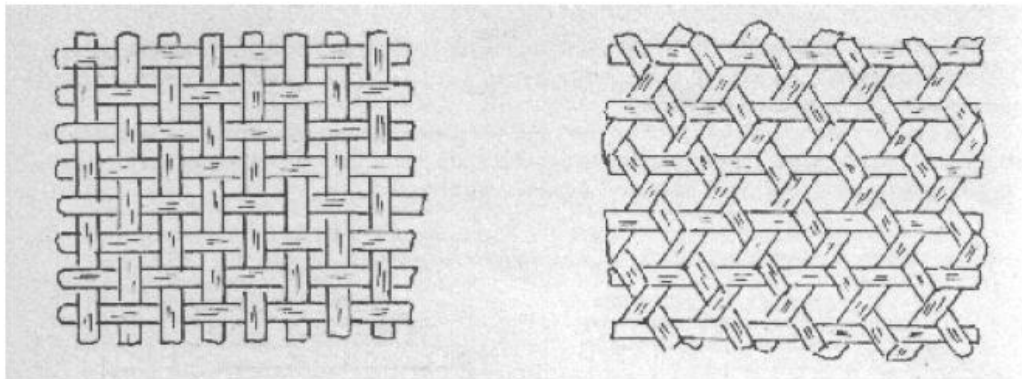
- fibra di vetro
- fibra di carbonio (costituite da carbonio grafittico e carbonio amorfo)
- fibre ceramiche (ad esempio carburo di silicio o allumina)
- fibre aramidiche (come il Kevlar)
- fibra di basalto.

Le fibre lunghe rinforzano il composito maggiormente di quelle corte a parità di sezione resistente. E' utile, quindi, progettare la geometria interna dei compositi controllando l'orientamento delle fibre secondo le direzioni di massima sollecitazione. Per ottenere caratteristiche di continuità e resistenza si riuniscono le fibre in fasci, sotto la forma di fili a fibre parallele o attorcigliate (**Fig.5**). Inoltre i filati sono caratterizzati dalla composizione chimica e dalla massa per unità di lunghezza  $1 \text{ TEX} = 1 \text{ gr/ Km}$  di fibra.

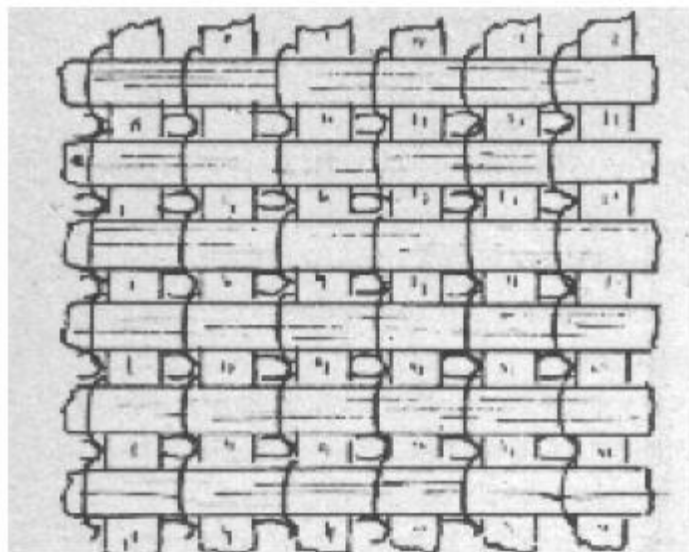
FORMA	DESCRIZIONE		
<b>FILAMENTO</b>	Elemento base di diametro di circa 10µm		
<b>CAVO DI FILATURA</b>	Fascio di un gran numero di filamenti (migliaia) senza torsione, usato per essere filato e strappato		
<b>FILO O FILATO (YARN)</b>	Filo formato da fibre tenute assieme tramite torsione		
<b>FILO ASSEMBLATO</b>	Fascio costituiti da filati, assemblati parallelamente e senza torsione intenzionale		
<b>TAPE</b>	Formato da centinaia di filati		
<b>TESSUTI</b>	Le fibre sono disposte in modo da creare una quasi isotropia nel piano (ordito-warp = direzione principale e trama-weft = direzione trasversale)		

**Figura 5** Definizione e descrizione delle forme fisiche di rinforzi a fibra lunga.

Un determinato numero di fili può essere attorcigliato a trefolo. I trefoli possono essere poi intessuti fra loro. I tessuti possono essere di vario tipo: a fili biassiali o triassiali (**Fig.6**), oppure a maglia (**Fig.7**) [2]. Tali tessuti differiscono per la disposizione delle fibre, ma la loro giacitura è bidimensionale, cioè disposte su un unico piano.



**Figura 6** Tessuti di tipo biassiale e triassiale



**Figura 7** Tessuto a maglia ortogonale

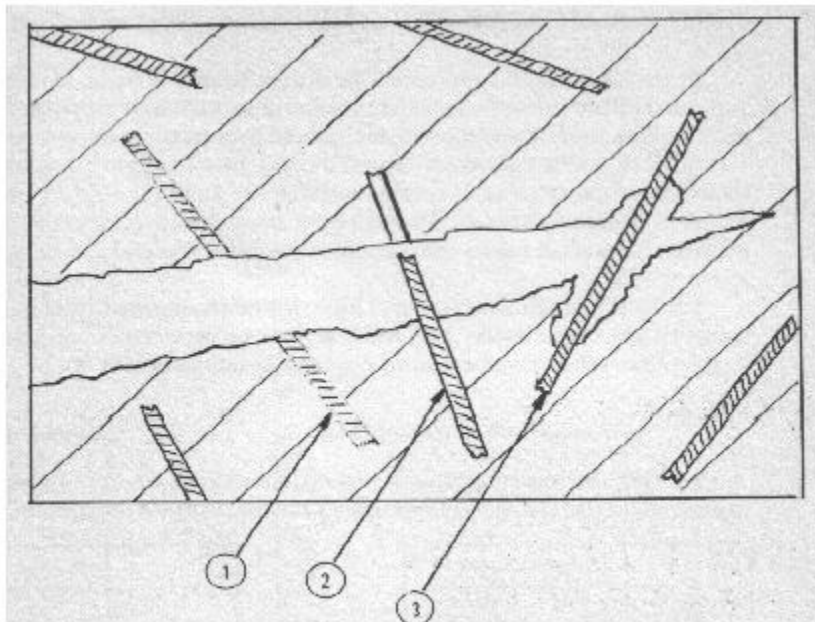
E' possibile, inoltre, realizzare tessuti nei quali l'intreccio dei fili avviene tridimensionalmente nello spazio, secondo le direzioni di massima sollecitazione. Prima di essere impregnati nella matrice i tessuti vengono tagliati secondo la forma e le dimensioni previste.

### 1.2.1 Interazione Matrice-Fibra

Nei compositi costituiti da multi filamenti continui le fibre sono determinanti nelle caratteristiche del materiale. In alcuni compositi la matrice è soggetta ad alti livelli di sforzo causati dalla prossimità delle fibre o dalla sovrapposizione delle stesse che potrebbero portare a fratture del materiale finale.

Detto questo risulta chiaro come la matrice risulti essere l'anello debole della catena, la resina infatti non presenta la stessa resistenza al carico che possiede la fibra, questo provoca durante la somministrazione del carico la formazione di cricche sulla superficie che porteranno a successiva rottura, è qui che entrano in gioco le fibre che permettono di arrestare la propagazione e permettono di distribuire il carico sulle fibre integre rimanenti, questa trasmissione avviene per effetto delle tensioni tangenziali.

Il comportamento di un composito sotto carico, in cui si sta propagando una cricca di rottura, è piuttosto complesso. Inizialmente la cricca interessa la matrice e poi si propaga ad alcune fibre, causandone il danneggiamento, la rottura o la messa fuori uso (**Fig.9**)[2].



**Figura 8** Varie modalità di rottura dei compositi.

Il comportamento delle fibre assume, quindi, un ruolo molto importante che determina la maggiore o minore capacità del composito di resistere ai carichi esterni, bloccando, ritardando o favorendo la propagazione della cricca.

Le modalità di rottura possono essere di vari tipi (**Fig.8**):

- Rottura delle fibre di rinforzo, quando la sollecitazione supera il carico massimo sopportabile dalle fibre. Si può evitare il fenomeno aumentandone il numero o variandone le dimensioni (**Fig 8.1**).
- Estromissione con sfilamento per distacco della fibra dalla matrice. La fibra non è più in grado di opporsi alle sollecitazioni perché, estratta completamente, è venuta meno l'adesione con la matrice (**Fig 8.2**).
- Separazione della fibra dalla matrice per cedimento di quest'ultima nella zona di contatto. La fibra è in grado di esercitare ancora una minima reazione essendo parzialmente in sede (**Fig 8.3**).

La capacità del composito di opporsi all'allargamento della cricca dipende dalla adesione tra fibra e matrice e dell'estensione della superficie di contatto.

### **1.3 Manifattura e Utilizzi**

Le parti strutturali in composito vanno sempre più diffondendosi. Un processo produttivo deve garantire la massima economicità ed il rispetto delle seguenti condizioni:

1. Dare il dovuto orientamento agli strati delle fibre sovrapposte o rinforzi, rispettando la geometria del pezzo;
2. Rispettare le condizioni di temperatura e pressione del processo di polimerizzazione, realizzando livelli minimi di porosità interna e il grado di finitura superficiale richiesto.

La scelta del metodo più conveniente dipende da due fattori:

1. Legato alla geometria ed alle dimensioni del pezzo da costruire;
2. Dipende dalle caratteristiche di resistenza strutturale che il pezzo dovrà possedere in opera.

Tali metodi sono di cinque tipi [1]:

1. Formatura per polimerizzazione su stampo in autoclave:

Viene utilizzato per manufatti di superficie estesa, piana o curva e di forma aperta. In tale processo la materia prima fondamentale adoperata è costituita dal rinforzo e dalla sua resina di impregnazione, generalmente polimerica organica. La realizzazione avviene disponendo il materiale preimpregnato di partenza in stampi aperti che vengono successivamente trattati in autoclave, con un processo di polimerizzazione a pressioni e temperatura determinate.

2. Formatura per polimerizzazione su stampo e controstampo in pressa:

I pezzi di dimensioni limitate e di forma sia semplice che complessa, vengono fabbricati utilizzando la compressione tra stampo e controstampo alla pressa, con relativa polimerizzazione. Tale compressione garantisce una buona compattazione del composito, con l'espulsione dell'aria e dei gas che potrebbero lasciare vuoti interni molto dannosi, perché portano a cricche di rottura.

3. Polimerizzazione in forno:

Parti costruttive poco impegnative, alle quali è richiesta una resistenza strutturale poco elevata, vengono realizzate mediante processi di polimerizzazione in forno a pressione atmosferica, senza compressione. L'azione meccanica di compattamento del materiale è dovuta alla depressione realizzata nel sacco di nylon a tenuta che contiene il materiale. Tale procedimento è più semplice, meno costoso del precedente ma il materiale finale è meno performante.



#### 4. Filament Winding:

Tale tecnica si presta bene per realizzare parti caratterizzate da superfici ad andamento cilindrico o parti di forte allungamento, a sezione trasversale, ma non circolari ( profili alari per pale d'elicottero ).

La lavorazione viene realizzata da macchine avvolgitrici, nelle quali un mandrino di forma opportuna ruota mosso da un motore elettrico.

Contemporaneamente uno o più nastri si svolgono da bobine rotanti su rocchetti, i quali sono posti su telai fissi ad una certa distanza dalla macchina. Durante l'avvolgimento si ha anche della polimerizzazione.

#### 5. Processo di laminazione per trazione ( pull-trusion ):

Tale procedimento viene utilizzato nella fabbricazione di pezzi a sezione costante e di lunghezza elevata, i quali vengono formati e lavorati per deformazione plastica mista di laminazione – estrusione.

Il metodo produttivo in questione presenta un basso costo e si presta ad una facile automazione che consente di abbassarne ulteriormente il costo.

I materiali compositi sono richiesti da quei settori della produzione dove è necessario soddisfare esigenze di basso peso ed elevate caratteristiche meccaniche (**Fig.9**). Le industrie aeronautica, navale e automobilistica fanno larghissimo uso di materiali compositi per la costruzione di strutture alari, fusoliere, carrelli, barche, canoe, pannelli di carrozzeria, telai di "Formula 1", balestre, parti di motore e accessori vari.

Le industrie aerospaziale e bellica utilizzano questi materiali per componenti strutturali di stazioni di lancio e di macchine semoventi nello spazio, oltre che per caschi e giubbotti antiproiettile.

Nel settore sportivo i materiali compositi vengono impiegati per la costruzione di sci, bob, racchette da tennis, biciclette, canne da pesca, riser per il tiro con l'arco e aste per il salto in alto.

In medicina si costruiscono protesi in materiali compositi.

Nel settore dell'impiantistica vengono impiegati per tubazioni e serbatoi.

I materiali compositi, per come vengono prodotti, costituiscono la base per la preparazione dei cosiddetti materiali intelligenti (Smart Materials): questi si ottengono annegando all'interno del composto, in fase di costruzione, delle fibre ottiche che, collegate ad un computer, costituiscono il sensore capace di trasformare i segnali in funzione degli stati di sollecitazione e di deformazione presenti. Un esempio applicativo potrebbe essere il telaio di autovetture, costruito in materiale composito intelligente, che potrebbe essere tenuto costantemente sotto controllo da un computer di bordo. Con questo tipo di monitoraggio il pilota sarebbe in grado di valutare, in ogni momento, l'efficienza della struttura e l'insorgere di situazioni pericolose.

Altri esempi di materiali compositi sono rappresentati dai materiali per le pavimentazioni stradali, formate da acciaio e aggregato rinforzato di cemento portland o conglomerato di asfalto.

I piatti della doccia e le vasche da bagno possono essere costruiti in fibra di vetro. Sono inoltre costituiti da materiali compositi le superfici dei lavandini e dei piani di lavoro da cucina che imitano il granito o il marmo.

Alcuni materiali compositi vengono formulati per la costruzione dei veicoli spaziali, i quali devono resistere a condizioni particolarmente impegnative.

Un esempio di materiale composito di natura metallica è la perlite (costituita da ferrite alfa e cementite).

Anche in natura esistono materiali compositi, ad esempio il legno (costituito principalmente da cellulosa dispersa in lignina) o le ossa (costituite da collagene e apatite);

Il legno a sua volta può costituire da base per altri materiali compositi, quale ad esempio il compensato e il legno truciolare.



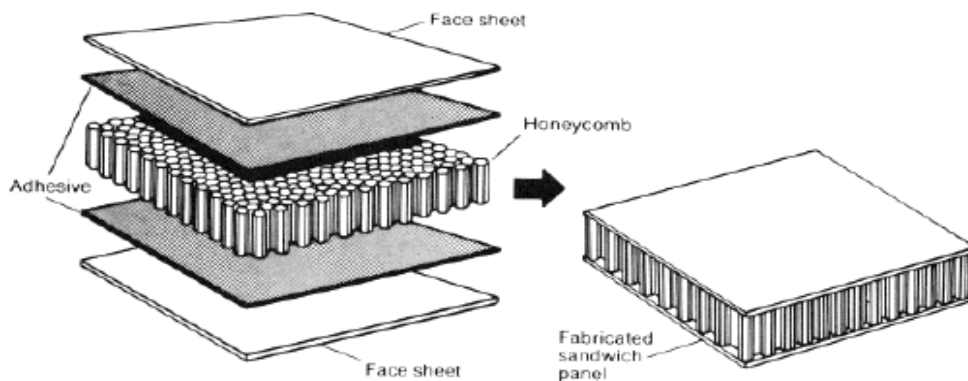
**Figura 9** Alcuni esempi di applicazioni dei materiali compositi.

## Capitolo 2

### Compositi e tecnologia a sandwich

Una struttura a sandwich (**Fig 10**) consiste di tre elementi [1,2]:

1. Un paio di facce sottili e forti;
2. Un core spesso e leggero per separare le facce e trasferire il carico da una faccia all'altra;
3. Una colla capace di legare assieme il tutto, trasmettere lo sforzo ed il carico assiale.



**Figura 10** Struttura di compositi a sandwich.

Le strutture a sandwich sono stati i primi compositi ad essere largamente usati. L'adozione di una soluzione a *sandwich* deve però prevedere un'attenta analisi tecnologica, che ne consideri le numerose peculiarità, quali la compatibilità tra le pelli (strati esterni) ed il riempitivo (strato interno), la natura del riempitivo stesso e dell'adesivo, le tecniche di fabbricazione e di giunzione, nonché le modalità di danneggiamento e di conseguente riparazione. Virtualmente tutte le linee aeree, veicoli spaziali e tutti i velivoli militari sfruttano e hanno sfruttato questa tecnologia. In aggiunta a ciò sono anche utilizzati nei cargo container, alloggi container, piccole navi, parti di automobili, interni, materiali da costruzione nel comparto edile, porte, telai per display e molto altro ancora.

Sebbene l'impiego della tecnologia sandwich per lo sviluppo di prodotti estremamente leggeri e capaci di trasportare gli sforzi sia stato ideato intorno al 1820, il suo utilizzo di massa è avvenuto 110 anni dopo. Questo è stato dovuto alla mancanza fino agli anni 1920-1930 di opportuni adesivi strutturali ideati in Gran Bretagna e negli Stati Uniti.

La prima produzione iniziò con l'uso di colle a base di caseina e successivamente a base di urea-formaldeide, con legno costituente sia le facce che il core. La ricerca di migliori adesivi portò allo sviluppo di leganti a base fenolica e vinil-fenolica, adesivi commerciali come 'Cycleweld', 'Plycosite' e 'Redux' (prima fra i quali la colla Redux) aderivano bene sia al legno che al metallo, possedevano una alta resistenza e fornirono così lo stimolo per una rivoluzione nella tecnologia dell'incollaggio.

Negli anni successivi ci furono molti sviluppi: metodi di pulizia e lavorazione delle facce metalliche, basso peso e elevata robustezza/rigidità del core, aventi anche una struttura a nido d'ape, adesivi ad elevata resistenza, fino ad arrivare ai giorni nostri dove il continuo sviluppo in performance delle strutture a sandwich le ha portate ad essere utilizzate in una varietà di applicazioni.

Scegliendo opportunamente i materiali delle pelli e del riempitivo si possono ottenere valori di rigidità specifica molto elevati, ed elevate differenze specifiche tra i vari compositi.

## **2.1. Materiali di rivestimento-pelli**

Le pelli assolvono a molteplici funzioni, a seconda dell'applicazione, ma in ogni caso esse sopportano la maggior parte dei carichi applicati. Infatti la rigidità, la forma, la stabilità e, in stragrande parte, la resistenza del sandwich sono demandate alla resistenza delle pelli, ancorché stabilizzate dal riempitivo. Per svolgere tali funzioni, le pelli devono essere adeguatamente solidarizzate ad un riempitivo di sufficiente qualità. Talvolta le pelli svolgono anche altre funzioni: ad esempio fornire un profilo a bassa resistenza aerodinamica oppure una superficie scabra ad elevato attrito oppure un rivestimento duro e resistente all'abrasione. Per meglio assolvere a tali funzioni, talvolta una pelle può essere realizzata con uno spessore o

con una modalità produttiva leggermente diversa dall'altra pelle. Ad esempio, nei sandwich adottati per gli scafi delle imbarcazioni ad alte prestazioni, può accadere che solo la pelle esterna venga rinforzata con un tessuto ibridizzato con fibre polimeriche (p.e. Dyneema), tenaci e resistenti all'impatto dovuto ai carichi d'onda, ma meno rigide delle fibre di carbonio. Per ovviare a questa carenza di rigidità, tale pelle viene realizzata con un spessore lievemente maggiorato. Qualsiasi lamiera o laminato sottile può essere utilizzato come pelle di un sandwich: la scelta più oculata deve basarsi anche sulla valutazione delle proprietà meno scontate, quali tenacità o fragilità, modalità di cedimento, durabilità e resistenza all'invecchiamento ambientale, massima temperatura di funzionamento, isolamento termico e smorzamento acustico, assorbimento di umidità, compatibilità con gli elementi di giunzione e di tutti gli attributi che possano in qualche maniera influire sull'efficienza del manufatto, anche ove non direttamente coinvolti nelle prestazioni strutturali e nella riduzione ponderale.

In base alla resistenza alla fiamma, i sandwich vengono suddivisi in 3 categorie: ignifughi, autoestinguenti ed infiammabili.

Il recepimento di tali criteri ha, per esempio, comportato la sostituzione di pelli in alluminio con pelli in composito vetro/epossidica e di riempitivi in vetro-resina con riempitivi aramidico-fenolici nella maggior parte delle pannellature interne dei velivoli passeggeri.

In **Tabella 1** vengono riportate le caratteristiche dei principali materiali adottati per realizzare le pelli.

FACING MATERIAL	YIELD STRENGTH, MPa	MODULUS OF ELASTICITY, MPa	$\lambda_s$ ( $1 - \mu^2$ )	WEIGHT OF 1-mm THICKNESS 1 m <sup>2</sup>
Aluminum:				
2024-T3	800	$160 \times 10^3$	0.89	2.69
5052-H34	416	$160 \times 10^3$	0.89	2.69
6061-T6	560	$160 \times 10^3$	0.89	2.69
7075-T6	1169	$160 \times 10^3$	0.89	2.69
Mild carbon steel	800	$480 \times 10^3$	0.91	7.68
Stainless steel:				
316	961	$480 \times 10^3$	0.94	7.68
17-7	3200	$480 \times 10^3$	0.94	7.68
Titanium:				
Annealed Ti-75A	1280	$240 \times 10^3$	0.94	4.52
Heat treated 6Al-4V	2290	$269 \times 10^3$	0.94	4.42
Graphite woven	1280	$160 \times 10^3$	0.99	1.54
Graphite unidirectional	3500	$320 \times 10^3$	0.99	1.54
Fiberglass mat/PE	224	$14.7 \times 10^3$	0.98	1.35
Woven roving/PE	608	$29.6 \times 10^3$	0.98	1.35
Fiberglass Prepreg:				
Epoxy	1009	$56 \times 10^3$	0.98	1.83
Epoxy	990	$56 \times 10^3$	0.98	1.69
Phenolic	769	$56 \times 10^3$	0.98	1.81
Polyester	769	$56 \times 10^3$	0.98	1.92
Polyimide	961	$56 \times 10^3$	0.98	1.83
Kevlar epoxy prepreg	961/448	$70 \times 10^3$	0.99	1.35
Plywood				
Douglas fir, exterior grade	42	$29 \times 10^3$	0.99	0.58
Southern Pine	42	$29 \times 10^3$	0.99	0.58
Lauan	36	$29 \times 10^3$	0.99	0.38
Tempered hardboard	57	$10 \times 10^3$	0.99	1.12
Gypsum board	1.9	$4.8 \times 10^3$	0.98	.80

NOTE: When working with plywood facing, "Effective" thickness should be used except for locating centroid.

Actual Thickness	"Effective Thickness"	Weight Kg/M <sup>2</sup>
6 mm	4 mm	3.90
10 mm	4 mm	5.37
13 mm	7 mm	2.32

**Tabella 1** Caratteristiche meccaniche e ponderali dei principali materiali utilizzati per le pelli dei sandwich.

La funzione primaria dei fogli rivestenti nelle strutture a sandwich è provvedere al corretto piegamento e di trasferire sia nel piano che di traverso ad esso lo sforzo che la superficie subisce. Scegliendo opportunamente i materiali delle pelli e del riempitivo si possono ottenere valori di rigidità specifica molto elevati. Il principio progettuale di base consiste nel distanziare pelli sottili e resistenti in misura sufficiente da ottenere una efficienza strutturale. La scelta dei materiali, dei metodi di assemblaggio del sandwich e delle proprietà usate per il progetto devono essere compatibili con l'ambiente entro cui il sandwich dovrà svolgere la propria funzione. Alla definizione di ambiente operativo concorrono gli effetti dovuti a temperatura, acqua/umidità, fluidi o atmosfere corrosive, fatica, scorrimento viscoso e ogni altra condizione che possa influire sulle proprietà dei materiali [3].

Alcune caratteristiche aggiuntive, quali conduttività termica, resistenza all'abrasione superficiale, stabilità dimensionale, permeabilità e proprietà elettriche dei materiali costituenti il sandwich devono infine essere tenute in considerazione per arrivare ad un progetto in grado di soddisfare completamente i requisiti funzionali. Il riempitivo, che deve fornire la necessaria rigidità e resistenza a taglio, deve inoltre essere in grado di stabilizzare le pelli, cui sono collegate per mezzo di incollaggio, brasatura o saldatura. Nel campo aerospaziale le superfici più comuni scelte sono: resine impregnate di fibre di vetro, o laminati con fibre unidirezionali, in grafite, leghe di alluminio, leghe di titanio alcuni acciai ed altre leghe metalliche. Data la economicità di questi prodotti la scelta di quale di essi verrà impiegato principalmente fattori come le proprietà ingegneristiche e la durata agli agenti esterni.

## **2.2. Materiali per il core**

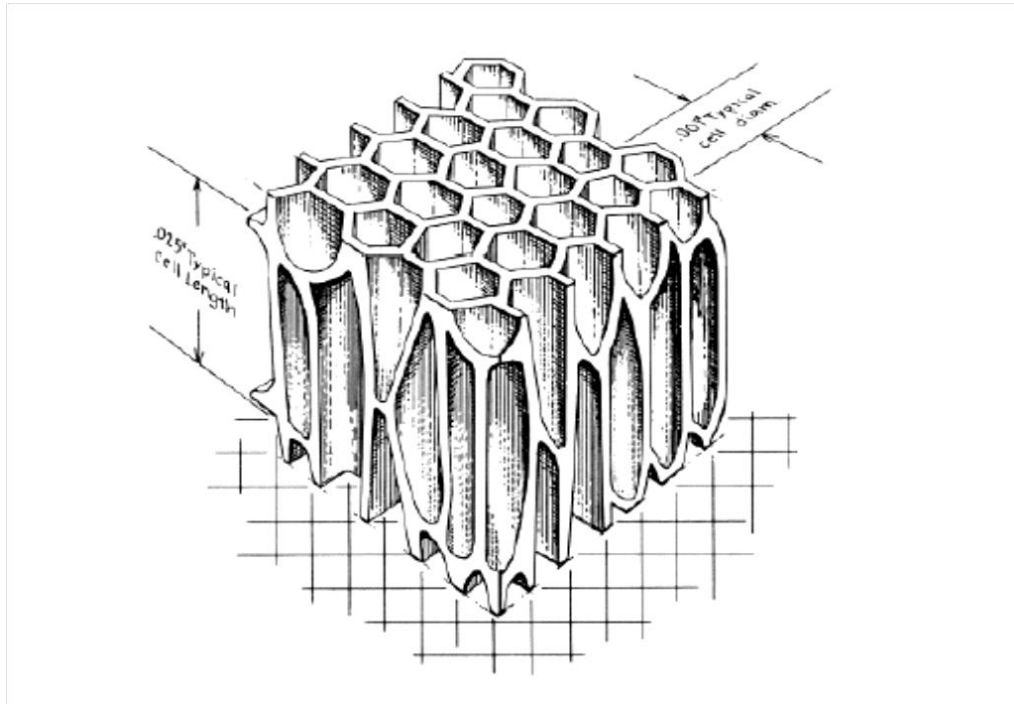
La funzione primaria di un core in una struttura a sandwich è di stabilizzare le facce e trasferire il carico attraverso lo spessore, il core dovrà quindi essere rigido, ma leggero e mantenere tutte le sue caratteristiche nell'ambiente esterno dove verrà per l'appunto utilizzato.

### *2.2.1. Legno*

Il legno è tra i più antichi materiali utilizzati per il core. Esso risulta ancora impiegato in alcune applicazioni, porte, partizioni e altre componenti nell'edilizia. Fu largamente impiegato come materiale per gli sci, nelle pellicole esterne o come pannelli in balsa per gli scafi delle imbarcazioni di lunghezza superiore ai 15 metri. Il tradizionale vantaggio del legno, ovvero il basso costo, si dovette ben presto scontrare con la difficoltà di approvvigionamento. Ciò nonostante, la facilità d'uso, l'eccellente durata del prodotto hanno portato ad un incremento, soprattutto di particolari legni di balsa con determinate forme dei grani in applicazioni come: scafi delle imbarcazioni, serbatoi, containers, ali dei velivoli. Questo ampio uso è dovuto dalle sue eccellenti doti meccaniche; la balsa offre eccellente incollabilità,



buon comportamento all’impatto ed alla fatica, elevata resistenza specifica e bassa densità. Quest’ultima deriva dalla particolare struttura (**Fig 11**) costituita da celle chiuse, allungate e direzionate (simili al nido d’ape) [1].



**Figura 11** Sezione di un legno di balsa

### 2.2.2. Foam

Per ovviare ai principali svantaggi dei riempitivi naturali, in particolare la variabilità delle caratteristiche e la difficoltà di approvvigionamento, sono stati sviluppati riempitivi sintetici con caratteristiche molto soddisfacenti, sia di natura polimerica che metallica. In particolare, i polimeri vengono trasformati in schiume, espansi o lavorati in altro modo per ridurre la densità. Viceversa, le schiume riempitive metalliche vengono ottenute miscelando le leghe (tipicamente di alluminio e di titanio) con agenti schiumogeni e raffreddando poi la miscela in modo da ottenere un solido poroso. Vengono altresì prodotte anche schiume di vetro e di grafite per impieghi a temperature particolarmente elevate. La disponibilità di svariate tipologie ha fatto sì che l’uso delle schiume come

riempitivo strutturale sia diventato estensivo. I recenti sviluppi delle tecnologie di iniezione delle schiume hanno ulteriormente ampliato l'applicazione.

Una delle tecniche innovative comporta l'uso di uno stampo cavo freddo, nel quale viene iniettata la schiuma in un unico passaggio tecnologico (foam-in-place). Grazie all'accurata messa a punto della reazione di reticolazione ed all'effetto pozzo di calore prodotto dallo stampo, si crea un sandwich naturale, nel quale le pelli sono costituite da una forma a più elevata densità dello stesso polimero che costituisce il riempitivo. La semplicità ed il basso costo di tale processo produttivo hanno portato a numerose applicazioni nell'industria dei mezzi di trasporto [1,3].

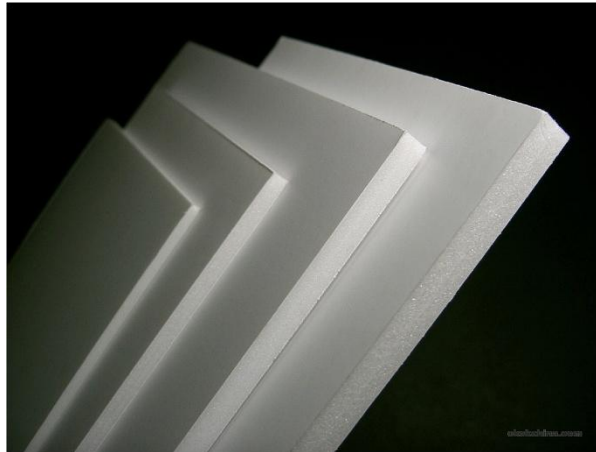
I foam inoltre possiedono speciali proprietà come l'isolamento termico e la trasparenza ai radar, quando vengono utilizzati con superfici aventi determinate proprietà.

La possibilità di avere foam in polistirene e polivinilcloruro li ha resi utili anche per strutture non a sandwich oltretutto materiale fondamentale per i core.

Il polistirene in sandwich per velivoli amatoriali, parti strutturali per veicoli refrigerati e strutture edili in un primo periodo poi soppiantati dai poliuretani.

Il polivinilcloruro (PVC) utilizzato per molti anni nell'industria aerea come core per pavimentazione e pannelli strutturali, oggi viene principalmente utilizzato come core per scafi di imbarcazioni ad alte prestazioni, riempimento interno in strutture per l'energia eolica ( pale eoliche e telai) e molto altro ancora.

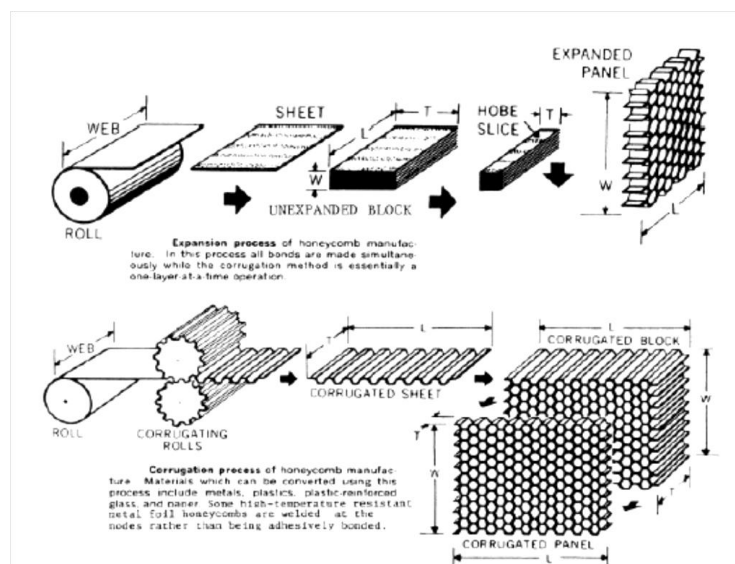
Un'altra caratteristica di fondamentale importanza per le schiume risiede nella morfologia delle celle: il fatto che esse siano aperte o chiuse influisce in modo determinante su numerose caratteristiche funzionali: assorbimento di umidità, conducibilità termica, smorzamento acustico, capacità di lavorare nello spazio (ambiente ad alto vuoto).



**Figura 12** Esempi di Foam poliuretanic.

### 2.2.3. Honeycomb

Le strutture a nido d'ape comunemente utilizzate sono costituite da carta non rivestita e pre-impregnata di resina , varie leghe di alluminio, fogli in aramide, in fibre di vetro o di carbonio o altri materiali plastici. Gli honeycomb costituiti da materiali metallici sono in generalmente i meno utilizzati. La maggior parte delle strutture a nido d'ape sono formate dall'incollaggio di strip di materiale sottile come mostrato in **Fig 13**.



**Figura 13** Metodi di preparazione delle strutture ad Honeycomb.

### 2.3. Adesivi

Rappresentano il terzo elemento costitutivo dei sandwich, ma non certo per importanza. Gli adesivi per le strutture sandwich spesso costituiscono una tipologia a sé rispetto agli adesivi per impiego generale: infatti il progettista deve anche tenere conto che possono liberarsi prodotti gassosi di reticolazione, tali da provocare conseguenze inaspettate e potenzialmente pericolose per il riempitivo.

Infatti alcuni adesivi, come quelli a base fenolica, rilasciano vapori durante la reazione di polimerizzazione che possono generare determinati problemi:

- Pressioni interne che portano a piccoli distaccamenti o alla formazione di vesciche;
- Apertura del core, dovuta al passaggio del gas, che incontrando una zona meno resistente lo deforma;
- Movimenti e irregolarità del core, che generano zone diversamente polimerizzate;
- Corrosione delle facce esterne dovuto alla corrosività dei fumi.

Inoltre, rispetto agli adesivi convenzionali, gli adesivi per sandwich devono possedere maggior tenacità (resistenza all'avanzamento della cricca al bordo dell'incollaggio), adattabilità (capacità di riempire eventuali imperfezioni dimensionali o errori di sovrapposizione), capacità di resistere allo squeezing dovuto alla pressione eccessiva.

Inoltre le resine fenoliche e similari, richiedono durante il loro utilizzo, pressioni superiori a quella atmosferica al fine di prevenire l'eccessiva porosità del sistema. Quindi materiali come le strutture a nido d'ape, core o fogli in balsa, non possono essere utilizzati con questi adesivi.

### 2.3.1. Tipologia di Adesivi

Le varie tipologie di adesivi risultano essere molto diversi tra loro, e si differenziano in base ai diversi utilizzi in :

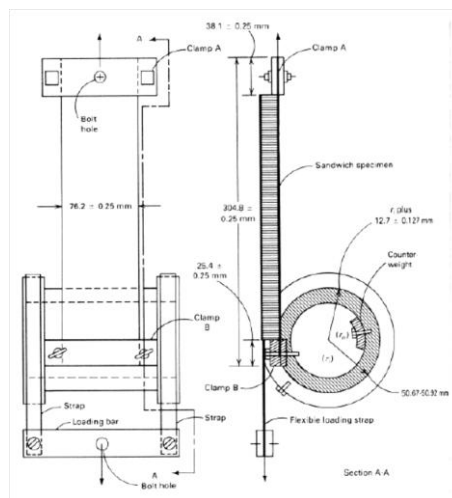
- Adesivi a base fenolica, vengono utilizzati solamente quando è strettamente necessario avere alte proprietà meccaniche quali durezza, resistenza alle alte temperatura e durata nel tempo. Il problema di questi adesivi è lo sviluppo di gas che possono andare a corrodere le superfici o provocare il distacco delle facce.
- Adesivi a base epossidica, sono stati i primi che permisero una facilità nella stesura unita alle grandi capacità meccaniche dell'adesivo. Le resine epossidiche sono sostanzialmente dei polieteri, ma mantengono questo nome sulla base del materiale di partenza utilizzato per produrle e in virtù della presenza di gruppi epossidici nel materiale immediatamente prima della reticolazione. Le resine epossidiche subiscono i processi di cura in presenza di innumerevoli materiali tra cui poliammine, poliammidi, fenol-formaldeide, urea-formaldeide, acidi e anidridi acide. Le reazioni che hanno luogo possono essere reazioni di accoppiamento o di condensazione. La resina epossidica mostra una forte sensibilità all'umidità a causa della forte interazione tra alcuni gruppi funzionali delle macromolecole della resina e le molecole d'acqua.
- Adesivi in gomma nitrilica, utilizzati principalmente per una resistenza meccanica alla temperatura, possono essere polimerizzate in vasto range di temperatura e pressione.
- Adesivi a base uretanica, usati principalmente per le strutture commerciali.
- Adesivi di natura poliimmidica

### 2.3.2. La resistenza degli adesivi

La durezza nel mondo degli adesivi ha molteplici significati. Generalmente si riferisce alla resistenza che mostra l'adesivo durante l'applicazione di un carico

fino alla rottura della linea di materiale. Riferito alle strutture a sandwich (ovvero l'adesione tra il core e le due facce esterne) si cerca di valutare la resistenza dell'adesivo ad evitare la separazione delle facce dovuto alla somministrazione di un carico, il tutto in condizioni statiche o dinamiche. Una corretta resistenza risulta essere fondamentale nella durata temporale di tutto il sandwich.

Molti tipi di test possono essere effettuati per misurare la durezza dell'adesivo, ma il più comune per le strutture a sandwich risulta essere il “ Climbing drum peel test”(Fig 14 ) [1,2].



**Figura 14** Prove drum peel test per la valutazione della resistenza a peeling.

Questo test ha il vantaggio di essere facilmente riproducibile. I valori di resistenza delle pelli possono variare considerevolmente fra loro in quanto dipendenti da determinati fattori:

- Durezza dell'adesivo;
- Ammontare dell'adesivo utilizzato;
- Densità del core;
- Dimensione delle celle del core;
- Direzione della buccia;
- Preparazione delle superficie ;
- Degradazione della superficie di legame dovuta a reazione di adesione.

Tutte queste variabili sono in grado di generare differenti valori in resistenza per uno stesso adesivo, quindi dovranno essere capite e controllate.

Il test della buccia è usato per il controllo della qualità in tutta l'industria dei sandwich. I valori ottenuti, provenienti dal quantitativo di adesivo e dal tipo di core sono in equilibrio tra loro e danno informazioni su problemi relativi al non corretto grado di polimerizzazione dell'adesivo e a problemi di lavorazione.

## **2.4.Fabbricazione**

Per fabbricare una struttura sandwich è necessario affrontare e risolvere le seguenti problematiche[5]:

- preparazione del riempitivo
- preparazione delle pelli
- preparazione dell'adesivo
- unione di pelli e riempitivo

*preparazione del riempitivo* – dal punto di vista del produttore della struttura sandwich, il riempitivo è da considerarsi un materiale grezzo che deve essere tagliato, contornato, formato e giuntato. Le specifiche modalità operative per effettuare tali operazioni dipendono dalla natura del riempitivo.

*preparazione delle pelli* – perché venga garantita una buona adesione tra il riempitivo e le pelli metalliche, queste ultime devono essere preliminarmente liberate da qualsiasi residuo di grasso, cera, olio, ossido. Con alcuni metalli viene ritenuto indispensabile procedere con un attacco chimico; con altri, facilmente corrodibili, si opta per l'applicazione di speciali rivestimenti protettivi. In ogni caso, una volta effettuata l'operazione, vanno usate tecniche CND (tipo *water-film test*), prima di procedere all'incollaggio. Ogni metallo ha la propria specifica tecnica di preparazione.

*preparazione dell'adesivo* – dopo che il riempitivo e le pelli sono state preparate, deve essere applicato l'adesivo, secondo un metodo che dipende dalla forma con cui esso viene fornito: a spruzzo per le formulazioni più fluide, a pennello o rullo per quelle più viscosi. La quantità di adesivo da applicare dipende da diversi fattori, quali la sua natura, il tipo delle superfici da incollare, il flusso durante l'incollaggio. Al termine del processo deve risultare uno spessore ottimale di 0.05-0.12mm (spruzzo/pennello) oppure 0.07-0.70mm (film), il che corrisponde a circa 75-900 gm<sup>2</sup>. Gli spessori maggiori devono essere usati in caso di riempitivi in nido d'ape. Il tempo di assemblaggio, che è il tempo che intercorre tra la distribuzione dell'adesivo e l'applicazione della pressione e della temperatura di reticolazione, deve essere attentamente controllata, in modo da consentire ai solventi volatili di fuoriuscire dal film [4].

*unione di pelli e riempitivo* – i componenti *sandwich* possono derivare da infinite combinazioni di pelli e riempitivo e possono assumere le configurazioni più diverse: piane, a semplice e doppia curvatura. Di conseguenza, deve essere scelta una tecnica di fabbricazione facilmente adattabile alla specifica combinazione dei componenti, alla forma e dimensioni del componente. Le tecniche di fabbricazione possono essere suddivise in classi a seconda dell'entità della curvatura, della natura delle pelli e del riempitivo, del tipo di impianto utilizzato o del metodo di applicazione della pressione.

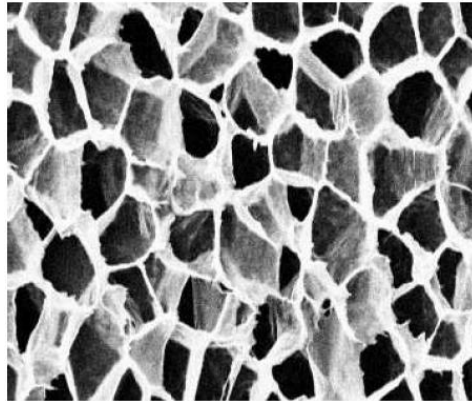


## Capitolo 3

### Espansi Polimerici

I foam, chiamati comunemente espansi polimerici, sono generalmente dei sistemi bifasici, in cui una fase è costituita dal bulk polimerico e l'altra dalla frazione gassosa presente all'interno di esso. Si tratta in pratica di una struttura cellulare, come ne esistono tanti in natura: legno, sughero, gli alveari, ecc.

In **Figura 15** è mostrata una struttura polimerica espansa acquisita al microscopio elettronico, allo scopo di mostrare questa definizione.



**Figura 105** Esempio schematico di struttura espansa

Da un punto di vista teorico ogni polimero può essere prodotto in foam, ma solamente alcuni possiedono determinate caratteristiche che li rendono indispensabili per la produzione di manufatti. In larga parte il fattore determinante è dovuto alle difficoltà tecnologiche di ottenere una buona struttura espansa, evitando fallimenti nel processo di espansione o il successivo collasso della struttura cellulare appena formata. Nonostante ciò esiste un mercato molto ampio di questi manufatti polimerici. Infatti essendo prodotti eterogenei vi è la possibilità di combinare le proprietà della matrice polimerica con quelle della struttura cellulare ottenendo, così, un prodotto molto versatile le cui caratteristiche possono essere modificate in funzione dell'applicazione desiderata. Inoltre si può facilmente

intuire che le proprietà meccaniche dipendano fortemente dalla densità dell'espanso e dalla struttura interna.

Da quanto appena detto è possibile notare come gli espansi abbiano un'infinità di applicazioni in ambienti che possono andare da:

- **industria automobilistica** per la produzione di parti caratterizzate da basso peso ma, contemporaneamente, da elevate capacità di assorbire energia ad impatto, quali ad esempio i paraurti;
- **industria del packaging** per la produzione di contenitori leggeri ed in grado di proteggere il contenuto;
- **industria degli isolanti termici ed acustici**, che sfruttano la natura cellulare degli espansi per ottenere manufatti ad elevata capacità di assorbimento termico e acustico;
- **comparto energetico**, espansi utilizzati come riempitivi strutturali in pale eoliche o strutture portanti;
- **industria navale**, sfruttati come core materials in strutture a sandwich per scafi di imbarcazioni;

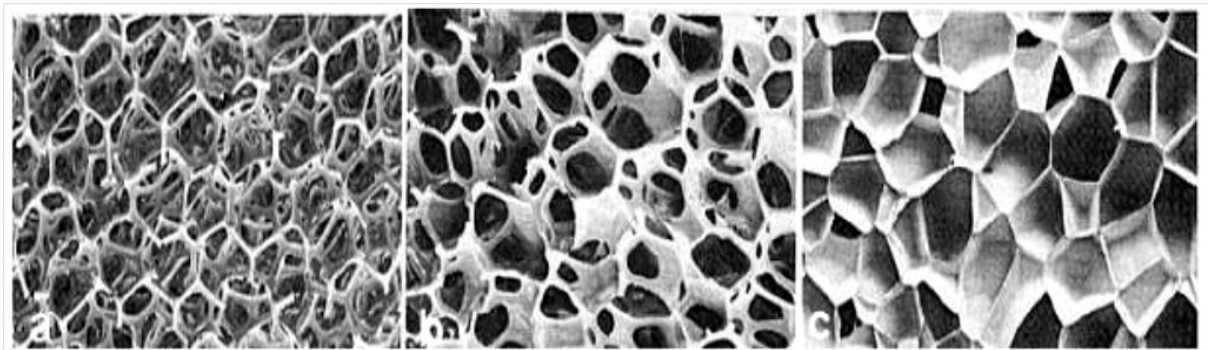
Molti altri comparti industriali sono interessati nell'utilizzo delle tecnologia degli espansi, ma non saranno trattati per una questione di spazio. Attualmente solo negli Stati Uniti l'industria degli espansi polimerici occupa il 10 % dell'intero mercato delle industrie plastiche e secondo uno studio della Business Communication Company il periodo 2001-2006 ha visto un aumento nel volume di vendite degli espansi polimerici, sul mercato statunitense, pari al 2.8%. Questo porta ad un continuo interesse da parte delle industrie a questa tipologia di materiali ed un conseguente sviluppo per trovare soluzioni innovative sia per quanto riguarda i processi di produzione industriale sia per quanto concerne il miglioramento delle caratteristiche meccaniche [1,5].

### 3.1. Classificazione degli espansi polimerici

L'abbondante produzione di espansi polimerici ha introdotto il problema di classificare questi materiali in base ad alcune loro proprietà. Esistono tre classificazioni normalmente utilizzate, ognuna basata su una caratteristica conferita al prodotto finito dal materiale di partenza e/o dalla specifica microstruttura derivante dal processo di espansione. Una prima classificazione distingue gli espansi flessibili da quelli rigidi [2]. Questa classificazione si basa su una caratteristica intrinseca della matrice ovvero: se la sua temperatura di transizione vetrosa è al di sotto della temperatura ambiente la sua espansione produrrà schiume flessibili, in caso contrario schiume rigide. Questa classificazione dipende sicuramente dal tipo di polimero di partenza ma, a parità di tipologia di polimero, anche dalle sue caratteristiche specifiche quali, ad esempio, il grado di cristallinità o il livello di cross-linking.

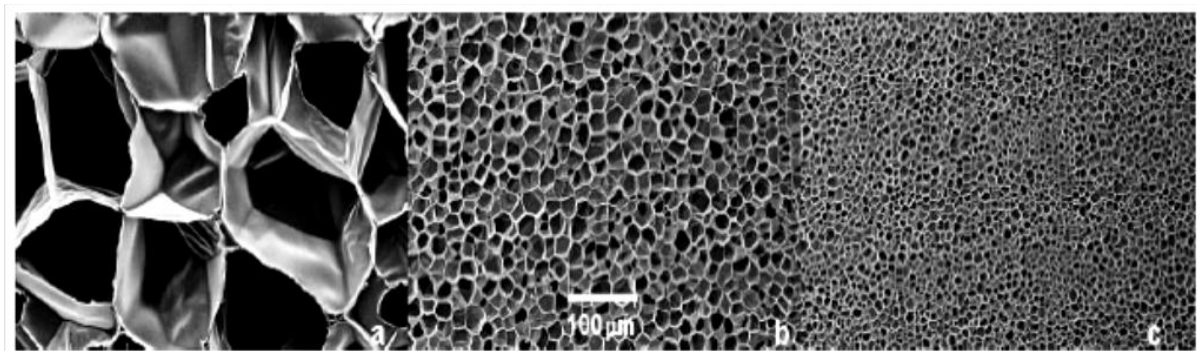
Un'ulteriore classificazione può essere fatta considerando la struttura cellulare generata in seguito al processo di espansione, si avranno espansi a celle chiuse quando le pareti saranno integre o espansi a celle aperte se saranno interconnesse tra loro o parzialmente aperte.

Esiste, poi, tutta una vasta gamma di situazioni intermedie tra le due appena menzionate nelle quali si hanno celle parzialmente aperte. Alcuni esempi illustrativi sono riportati in **Figura 16**.



**Figura 16** Espanso a celle aperte (a), espanso a celle parzialmente aperte (b) e espanso a celle chiuse (c).

Dal punto di vista pratico, in funzione della percentuale di celle aperte e del livello di apertura si possono immaginare diverse applicazioni. Considerando la dimensione media delle celle costituenti l'espanso, infine, si può fare un'ulteriore classificazione secondo cui si parla di espansi convenzionali quando la dimensione media delle celle è dell'ordine di  $10^2 \mu\text{m}$ ; di espansi microcellulari per dimensioni comprese tra 10 e  $100 \mu\text{m}$ ; di espansi nanocellulari quando le dimensioni medie cellulari sono uguali o inferiori a  $1 \mu\text{m}$  (**Fig 17**) [2].



**Figura 17** Espanso convenzionale (a); espanso microcellulare (b); espanso nanocellulare (c).

### 3.2. Metodi di produzione degli espansi

Attualmente le tecnologie comunemente utilizzate per l'espansione dei materiali polimerici si basano su metodi di natura meccanica, chimica o fisica. I tradizionali metodi di produzione degli espansi polimerici si sono evoluti nel tempo per far fronte alle sempre nuove richieste di mercato, accanto a questi si sono aggiunti recentemente ulteriori metodi per la produzione di espansi.

Di seguito si riportano i principi su cui si basano alcuni dei metodi comunemente utilizzati:

- Decomposizione termica di un agente espandente di natura chimica, che genera azoto e/o anidride carbonica, mediante riscaldamento indotto

dall'esterno o prodotto da una reazione esotermica durante il processo di polimerizzazione;

- Agitazione meccanica di gas in un sistema polimerico (fuso, soluzione o sospensione); il sistema si irrigidisce per azione catalitica e/o termica, intrappolando così le bolle di gas all'interno della matrice;
- Volatilizzazione di liquidi bassobollenti all'interno di una matrice polimerica;
- Volatilizzazione di gas prodotti dalla reazione esotermica durante la polimerizzazione;
- Formazione di bolle di gas, preventivamente solubilizzato nella matrice polimerica, e in seguito rilasciate da una drastica instabilità termodinamica indotta mediante una riduzione di pressione o un aumento di temperatura nel sistema;

### **3.3. Formazione di un espanso termoplastico:**

Il presente lavoro di tesi focalizza l'attenzione sul processo di espansione dei polimeri termoplastici.

Gli espansi a matrice termoplastica sono, generalmente, prodotti mediante un processo basato sulla separazione di fase che avviene all'interno di una soluzione polimero-agente espandente (tipicamente un gas). La separazione di fase viene indotta sottoponendo il sistema ad una condizione di instabilità termodinamica.

Indipendentemente dal tipo di agente espandente, il processo di espansione di un polimero termoplastico è costituito da tre step fondamentali [3]:

1. nucleazione delle bolle;
2. crescita delle bolle;
3. stabilizzazione della struttura espansa.

La nucleazione delle bolle avviene quando, in seno alla soluzione satura polimero/gas o agente espandente, viene indotta una condizione di instabilità. Tale condizione, come già visto nel paragrafo precedente, può essere indotta mediante

una riduzione della pressione o un aumento della temperatura. Nei primissimi istanti le molecole di gas, che tendono a separarsi dalla fase polimerica, formano bolle costituite da un numero relativamente piccolo di molecole (nuclei). Se si generano condizioni termodinamiche favorevoli alla crescita del nucleo questo continuerà ad aumentare le sue dimensioni per effetto delle molecole di gas che, attraverso le sue pareti, diffondono al suo interno. La crescita della bolla continuerà fin quando vi sarà stabilizzazione generando così strutture a celle chiuse, o proseguendo nel processo di crescita, dando luogo alla rottura delle pareti generando strutture a celle aperte.

Le varie fasi appena descritte, dipendono fortemente dalle proprietà chimico-fisiche della soluzione ovvero:

- proprietà interfaciali della soluzione, che influenzano la fase di nucleazione delle bolle;
- proprietà viscoelastiche della soluzione e proprietà di trasporto dell'agente espandente nel polimero, che influenzano la crescita e la velocità di crescita delle bolle;
- dinamiche di cristallizzazione della soluzione polimero-agente espandente, che influenzano la fase di stabilizzazione della struttura cellulare appena formata;

Il processo di formazione di un polimero espanso si presenta particolarmente complesso perché tutti i parametri e le grandezze chimico-fisiche da cui esso dipende sono relative ad una soluzione polimero-agente espandente in condizione di non equilibrio che evolve in maniera molto rapida (tutto il processo di espansione si svolge in qualche decimo di secondo).

### **3.4. Progetto**

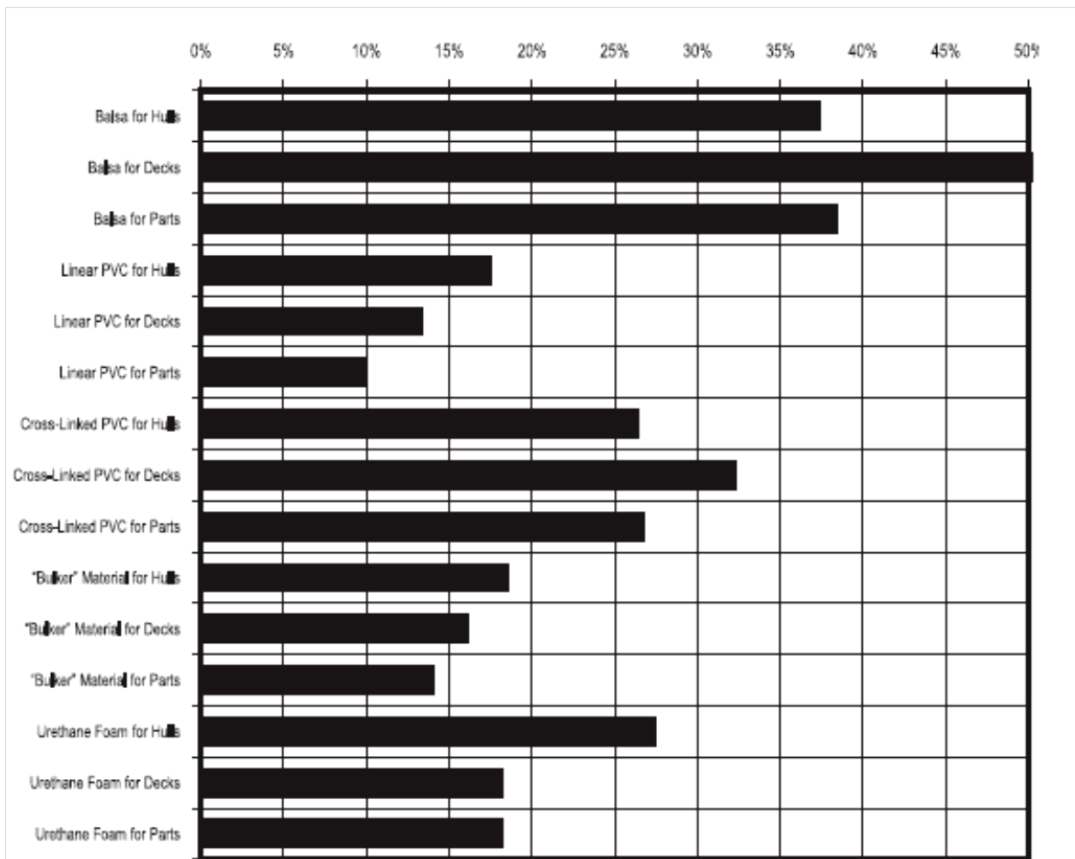
Scopo del seguente progetto è di ricreare un espanso polimerico di categoria cross-linked PVC, un espanso rigido, per usi navali (scafi delle imbarcazioni) ed eolici

(pale per strutture eoliche) prendendo come esempio prodotti industriali quali il Divinycell H-80<sup>®</sup> e il Divinycell H-100<sup>®</sup>.

Prima di iniziare la trattazione delle metodiche sperimentali risulterà utile effettuare una breve descrizione dei principali foam in PVC utilizzati nell'industria navale.

Per applicazioni riguardanti l'industria nautica i foam in PVC possono essere classificati in:

- I. **Linear PVC Foam;** esempi commerciali come Airex<sup>®</sup> e Core-Cell<sup>®</sup> sono esempi di Foam con struttura non reticolata utilizzati nell'industria navale. Le proprietà uniche di questi materiali derivano principalmente dalla loro struttura non reticolata.  
A differenza del PVC reticolato presenta caratteristiche statiche inferiori rispetto ad una migliore resistenza all'impatto.
- II. **Cross-Linked PVC Foam;** manufatti creati dalla combinazione di linear PVC con stabilizzanti, plasticizzanti, agenti reticolanti e agenti espandenti. La miscela è riscaldata sotto pressione, favorendo così i processi di nucleazione ed espansione delle bolle curati poi in vapor d'acqua in funzione della densità che si vorrà poi ottenere. I diametri cellulari andranno dai 0,2mm a 2mm. Il materiale risultante sarà una termoplastica, capace di essere modellata seguendo le curve negli scafi delle imbarcazioni. In commercio vi è una enormità di prodotti caratterizzati da una struttura Cross-Linked PVC con densità che vanno dai 30 kg/m<sup>3</sup> ai 150Kg/m<sup>3</sup>. Come per i core in balsa sono disponibili lastre compatte per un'infinità di applicazioni.



**Figura 18** Uso dei core materials nell'industria navale [EGA Survey].



Core Material		Density		Tensile Strength		Compressive Strength		Shear Strength		Shear Modulus	
		lbs/ft <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	psi	Mpa	psi	Mpa	psi	Mpa	psi x 10 <sup>2</sup>	Mpa
End Grain Balsa		7	112	1320	9.12	1190	8.19	314	2.17	17.4	120
		9	145	1790	12.3	1720	11.9	418	2.81	21.8	151
Cross-Linked PVC Foam	Termanto, C70.75	4.7	75	320	2.21	204	1.41	161	1.11	1.61	11
	Klegecell II	4.7	75	175	1.21	160	1.10			1.64	11
	Divinycell H-80	5.0	80	260	1.79	170	1.17	145	1.00	4.35	30
	Termanto C70.90	5.7	91	320	2.21	258	1.78	168	1.16	2.01	13
	Divinycell H-100	6.0	96	360	2.48	260	1.79	217	1.50	6.52	45
Linear Structural Foam	Core-Cell	3-4	55	118	0.81	58	0.40	81	0.56	1.81	12
		5-5.5	80	201	1.39	115	0.79	142	0.98	2.83	20
		8-9	210	329	2.27	210	1.45	253	1.75	5.10	35
Airex Linear PVC Foam		5-6	80-96	200	1.38	125	0.86	170	1.17	2.9	29
PMI Foam	Rohacell 71	4.7	75	398	2.74	213	1.47	185	1.28	4.3	30
	Rohacell 100	6.9	111	493	3.40	427	2.94	341	2.35	7.1	49
Phenolic Resin Honeycomb		6	96	n/a	n/a	1125	7.76	200	1.38	6.0	41
Polypropylene Honeycomb		4.8	77	n/a	n/a	218	1.50	160	1.10	n/a	n/a

Figura 19 Valori comparativi di alcuni sandwich core material.

## 4. Scopo

Negli ultimi decenni si assiste ad un crescente interesse della comunità scientifica, e non solo, per i compositi.

In termini scientifici, i compositi sono materiali in cui particelle o fibre sono disposte all'interno di una matrice. Questa definizione comprende materiali come il calcestruzzo e il truciolare.

Lo scopo di un composito è, ovviamente, di creare una sostanza che unisce le parti che lo compongono in modo costruttivo. Ad esempio il calcestruzzo è più duro e resistente dei suoi componenti presi singolarmente. Il truciolare è più rigido e robusto rispetto alle schegge di legno e alla colla. Lo stesso avviene con i compositi polimerici dove le resine polimeriche possono agire come matrice per un'ampia gamma di particelle e fibre aggiunte.

I polimeri possono essere rinforzati con vetro, minerali, e fibre di grafite conduttive o non conduttive per rispondere a differenti requisiti meccanici, fisici, chimici, termici ed elettrici [1,2].

Mentre certe fibre aggiunte forniscono maggiore robustezza, altre danno ad esempio schermatura elettromagnetica e alle onde radio. Altre ancora possono aumentare il ritardo di fiamma, migliorare la lubrificazione o, nel caso dei pigmenti, cambiare il colore del prodotto finale.

Le proprietà termiche sono molto importanti quando si scelgono materiali plastici per applicazioni estreme. Per molte di queste, la temperatura di transizione vetrosa di un composito (il punto in cui un materiale riscaldato si ammorbidisce) determina se il materiale è adatto all'uso. Ma altre proprietà, come il peso specifico, la durezza, l'indice di rifrazione, la forza dielettrica, la conduttività, la resistenza chimica, agli UV ed alla fiamma sono vitali.

Oggi la necessità di avere materiali sempre più performanti uniti ad una incredibile leggerezza ha portato allo sviluppo del concetto di sandwich applicato ai compositi. Il concetto di sandwich è uno dei modi migliori per ridurre il peso, sia per quanto riguarda la struttura, sia per il rivestimento interno.

Storicamente, l'utilizzo di due facce cooperanti tra di loro, distanziate da un supporto fu introdotto da Delau nel 1820 [5]. Il primo uso intensivo dei pannelli

con struttura a sandwich fu durante la seconda Guerra Mondiale nel Mosquito, un aereo da guerra.

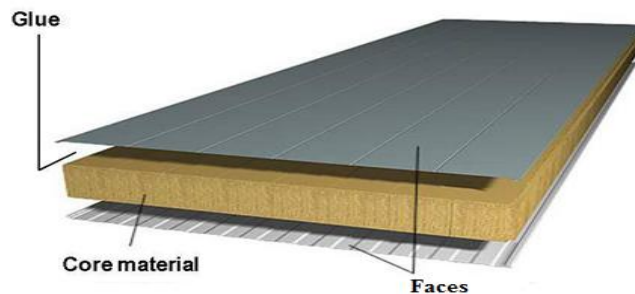
Durante la Seconda Guerra Mondiale vi furono i primi articoli [11] sullo sviluppo dei pannelli sandwich, mentre negli anni 50 si ebbero le prime ricerche riguardanti la struttura a nido d'ape[12,13]. La struttura a nido d'ape fu in quegli anni largamente utilizzata anche se con qualche limitazione, dovuta principalmente a fenomeni di corrosione.

Verso la fine degli anni 50 lo sviluppo di nuove plastiche ha consentito il loro utilizzo come core material, soprattutto come materiali isolanti.

La possibilità di sviluppare polimeri con caratteristiche strutturali sempre più rigide ha ampliato la gamma di utilizzi dei pannelli sandwich, fino ad arrivare ai giorni nostri dove l'enorme quantità di pannelli polimerici permette di soddisfare qualsiasi esigenza.

I pannelli con tecnologia sandwich sono costituiti da tre parti:

- Faces;
- Core ;
- Adesivi;



**Figura 20** Esempio di struttura sandwich

Ogni superficie ha una specifica funzione, che permette al composito di lavorare come se fosse un tutt'uno:

- **Le facce**

Le due facce distribuiscono lo sforzo tensile e di compressione su tutto il sandwich. La locale rigidità flessionale è talmente piccola che può essere trascurata. Convenzionalmente i materiali più utilizzati per le facce vanno

da: acciai, acciai inox, alluminio e materiali plastici rinforzati con fibre di vetro o di carbonio.

I vari materiali per le facce saranno scelti secondo le caratteristiche meccaniche che si vorranno ottenere, oltretutto per un puro fatto di design.

- **Il core**

Il core ha alcune importanti funzioni, una di queste è quella di essere particolarmente rigido in modo tale da mantenere costante la distanza tra le facce. La rigidità superficiale è un altro fattore fondamentale per evitare il possibile scorrimento delle facce e garantire la corretta distribuzione delle forze, infatti se il core si presenta debole sulla superficie questo porterebbe a far perdere le caratteristiche di rigidità strutturale all'interno manufatto.

Fondamentali saranno anche le caratteristiche di leggerezza unite a capacità isolanti e di resistenza agli agenti esterni.

- **La colla**

La necessità di trasferire lo sforzo tra le facce e il core, tale da garantire una cooperazione del sistema, è garantita dagli adesivi. Non sono richieste particolari specifiche, l'unica richiesta è il corretto trasporto degli sforzi, in genere la maggior parte dei compositi sfrutta adesivi a base epossidica.

In questo contesto il seguente progetto di ricerca è stato realizzato prevalentemente presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche CNR, sede di Bologna, nella sezione "ISOF Istituto per la Fotoreattività e la Sintesi Organica".

L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di migliorare un espanso in PVC utilizzato come "core material" in compositi a struttura a sandwich utilizzati nel settore eolico e navale. Esempi di questo prodotto sono: Diab Divinycell H<sup>®</sup>, Airex Foam R82.80<sup>®</sup>, Gurit Corecell<sup>®</sup>, scopo quindi del seguente progetto è quello di sviluppare un prodotto che sia in grado di avere caratteristiche meccaniche migliori o per lo meno analoghe ai prodotti precedentemente menzionati pur mantenendo la stessa densità e con minor costo.

Le attività svolte possono essere riassunte come segue:

- Ricerca bibliografica; al fine di individuare le informazioni necessarie per ottenere espansi industriali. Durante questo periodo di ricerca l'attenzione si è accentrata sul brevetto WO2007/141647 A1 [7], esso reca in se le informazioni necessarie per ottenere espansi in PVC di natura Cross-Linked con diverse densità.
- Allestimento del sistema di produzione; dopo aver individuato i formulati cui effettuare le prove sperimentali (formulato "B" e "C" con densità di 80 Kg/m<sup>3</sup>) è stato creato un impianto in scala banco per lo svolgimento delle stesse, tenendo in considerazione le informazioni contenute nei brevetti WO2007/141647 A1 e US 2007/0200266 A1 [7,6].
- Prove di sintesi; sono state eseguite diverse sintesi di espansi relativi ai due formulati scelti. Le prove hanno permesso di individuare le problematiche relative a processi di miscelazione del plastisol, trasferimento di calore e generazione di pressione, trasferimenti interni al plastisol del vapor d'acqua con reticolazione finale.
- Caratterizzazione degli espansi; i materiali ottenuti sono stati caratterizzati sia per quanto riguarda le proprietà meccaniche (prove in compressione) sia per le proprietà termiche mediante (DSC) e di struttura chimica mediante spettroscopia IR.

## 5. Risultati e Discussione

### 5.1. Prove di Esplosività e di compatibilità:

Inizialmente nota la pericolosità di alcuni reagenti utilizzati nelle formulazione ( vedi AIBN e AC4) è stato necessario effettuare prove di esplosività. Inoltre sono state eseguite delle prove di compatibilità.

I principali risultati ottenuti sono riportati di seguito.

1. AIBN da solo, riscaldato : genera  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  + residui, non ha dato fenomeni di esplosione.
2. AIBN + ACETONE riscaldati: si solubilizza l'AIBN generando gas
3. AIBN + ALCOOL ETILICO caldo : nel tempo sviluppa gas;
4. AIBN+ ACQUA calda : degradazione AIBN con generazione gas.
5. AIBN +  $\text{H}_2\text{O}_2$  freddo : nulla.
6. AIBN +  $\text{H}_2\text{O}_2$  caldo : sviluppo di gas.
7. AC4 da solo : scaldato genera  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  + residui, non da luogo a esplosione.
8. AC4 + ACETONE : l'AC4 viene portato parzialmente in soluzione, a caldo evapora il solvente lasciando l'AC4 solido
9. AC4 +  $\text{H}_2\text{O}_2$  : a freddo porta in soluzione l'AC4, a caldo reazione vigorosa che porta alla degradazione dell' AC4.
10. AC4 + AIBN : a freddo nulla, a caldo prima degradazione dell'AIBN seguita a più elevate temperature dall'AC4.

I test effettuati portano a ritenere che le sostanze utilizzate anche se di per se classificate come esplosive, nelle condizioni di processo non presentano problemi di sicurezza apparente.

## 5.2. Determinazione della viscosità di un plastisol in PVC e percentuale di invecchiamento del formulato brevettato.

Il metodo consiste nella caratterizzazione reologica di plastisol di PVC con diisononilftalato (DINP), in base alle misure di viscosità apparente e utilizzando un viscosimetro Brookfield (tarato con olio di silicone).

### 5.2.1. Prove per la determinazione del comportamento reologico

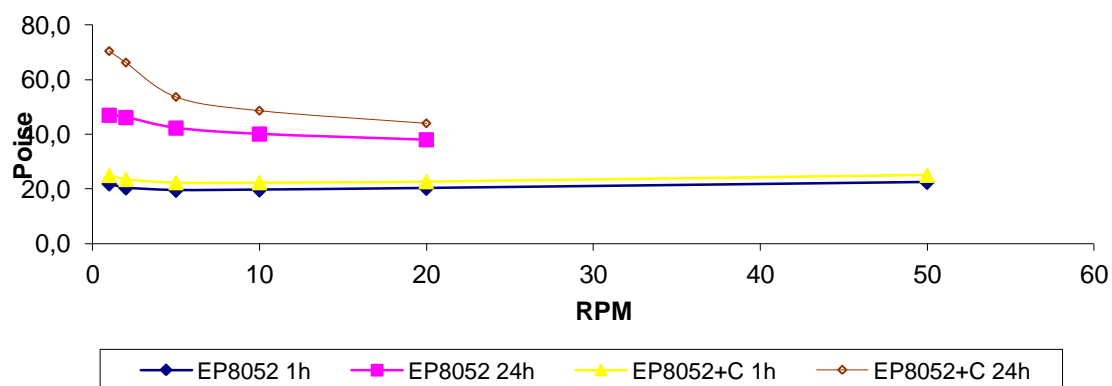
I due campioni di PVC K80 (EP 8052) e K68 (EP6892) sono stati plastificati con 70 e 100 phr di DINP e sottoposti ad analisi (**Tabella 2**).

Campione EP 8052 con 70 phr di DINP			Campione EP 8052 con 70 phr di DINP + 2 phr di grafite		
RPM	cP	T	RPM	cP	T
1	3000	19,6	1	3400	19,6
2	2800		2	3200	
5	2680		5	3040	
10	2700		10	3040	
20	2780		20	3090	
50	3080		50	3408	
Campione EP 8052 con 70 phr di DINP dopo 24h			Campione EP 8052 con 70 phr di DINP+ 2 phr di grafite dopo 24h		
RPM	cP	T	RPM	cP	T
1	5600	21,8	1	8400	21,8
2	5500		2	7900	
5	5040		5	6400	
10	4780		10	5800	
20	4530		20	5250	
50	-----		50	-----	

**Tabella 2** Valori di viscosità del plastisol preparato con EP8052, con aggiunta di grafite micronizzata.

Riportando in grafico (**Figura 21**) i valori mostrati in **Tabella 2** si osserva chiaramente che i punti relativi al plastisol mostrano un comportamento quasi newtoniano.

### Curve Reologiche EP8052



**Figura 21** Platisol EP 8052 con comportamento quasi newtoniano, i dati posti in figura sono normalizzati a 25°C.

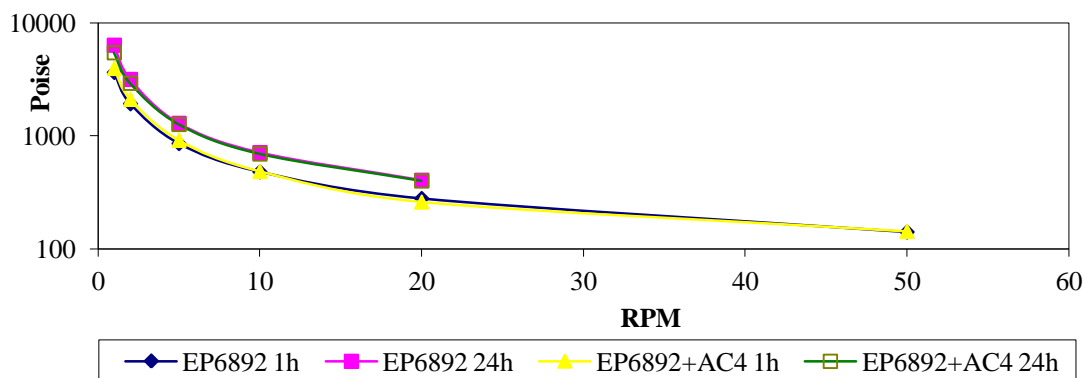
Campione EP 6892 con 100 phr di DINP			Campione EP6892 con 100 phr di DINP + 2 phr di AC4		
RPM	cP	T	RPM	cP	T
1	466000	20,7	1	490000	21,2
2	246000		2	261000	
5	109400		5	113200	
10	61500		10	60100	
20	35700		20	32200	
50	18060		50	17700	
Campione EP 6892 con 100 phr di DINP dopo 24h			Campione EP6892 con 100 phr di DINP + 2 phr di AC4 dopo 24h		
RPM	cP	T	RPM	cP	T
1	767000	21,6	1	658000	21,6
2	382000		2	353000	
5	156200		5	152800	
10	86000		10	83700	
20	49000		20	48300	
50	-----		50	-----	

**Tabella 3** Valori di viscosità del plastisol EP 6892, con aggiunta di AC4.

Riportando in grafico (**Figura 22**) i risultati della **Tabella 3** si nota chiaramente che i composti in esame mostrano un comportamento pseudo plastico.



**Curva Reologica EP6892**



**Figura 22** Plastisol EP6892 con comportamento pseudo plastico, i dati posti in grafico sono stati normalizzati a 25°C.

Osservando il grafico si nota come il K68 presenti un comportamento pseudo-plastico con elevate viscosità a bassi coefficienti di sforzo.

I campioni EP8052 (K80) e EP6892 (K68) differiscono perché, il primo presenta delle particelle particolarmente fini, possiede un alto peso molecolare ed un comportamento reologico pseudo-newtoniano. Il K68 a parità di granulometria, possiede un basso peso molecolare e richiede elevati quantitativi di plasticizzante (70/100 phr) per essere lavorato.

### 5.2.2. Determinazione della percentuale di invecchiamento del plastisol brevettato

Allo scopo di determinare il tempo massimo, pot-life, di utilizzo del plastisol formulato prima della sua lavorazione finale in stampo, sono state eseguite una serie di misure di viscosità a diversi tempi 0-4 h del formulato "C" (Tabella 4 e 5).

Campione PVC K70 non disareato				Campione PVC K70 disareato			
RPM	cP	T	Spindle	RPM	cP	T	Spindle
1	121000	24,2	6	1	138000	23,7	6
2	68000			2	80000		
5	32800			5	37800		
10	19700			10	22100		
20	12100			20	13250		
50	7000			50	7080		
100	4620			100	4490		
Campione PVC K70 dopo 2h				Campione PVC K70 dopo 3h			
RPM	cP	T	Spindle	RPM	cP	T	Spindle
1	325000	23,8	6	1	378000	25,2	6
2	161500			2	203000		
5	69000			5	88200		
10	38300			10	47600		
20	22000			20	26500		
50	10760			50	12800		
100	6570			100	7700		
Campione PVC K70 dopo 4h							
RPM	cP	T	Spindle				
1	530000	24,8	6				
2	302000						
5	137500						
10	70000						
20	37500						
50	17840						
100	11200			7			

**Tabella 4** Valori di viscosità del plastisol PVC K70, dati prelevati al tempo:0, 2h, 3h, 4h.

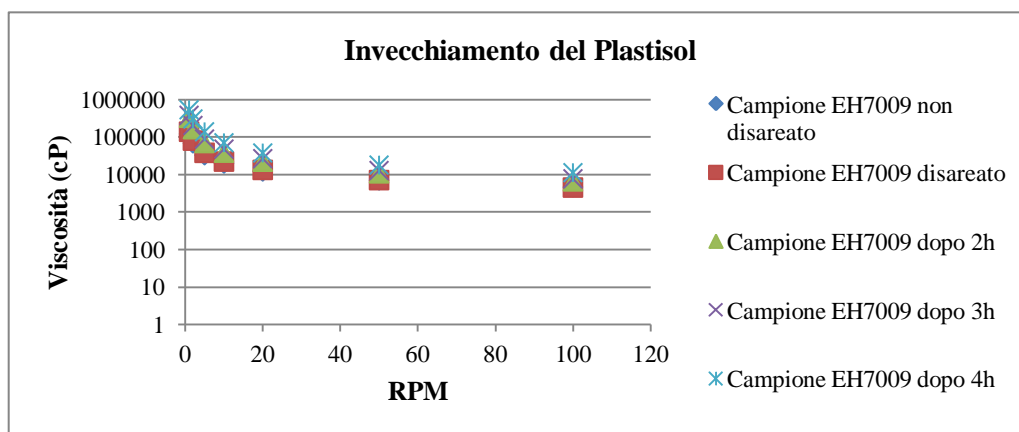
La percentuale di invecchiamento del plastisol è stata valutata utilizzando il formulato "C".

Percentuale d'invecchiamento del plastisol 5 RPM	
2h	82,54
3h	133,33
4h	263,76

**Tabella 5** Percentuale di invecchiamento del plastisol, formulato "C".

Dai dati riportati in **Tabella 5** si nota come già a 2h di invecchiamento il plastisol risulti particolarmente viscoso e difficile da lavorare, ciò suggerisce che tutte le operazioni di mescolamento, disaerazione e deposizione all'interno dello stampo devono avvenire nell'arco della prima ora al fine di evitare problemi di lavorabilità anche legati alla possibilità di inglobare aria durante la preparazione del materiale nello stampo.

Il comportamento del plastisol risulta essere pseudo plastico (come si nota dalla **Figura 23**), in accordo con il comportamento del PVC EP6892, infatti la differenza fra il PVC utilizzato nel brevetto [7] (K70) e quello utilizzato per valutare il comportamento reologico di un plastisol (K68) è minima.



**Figura 23** Mostra la viscosità del plastisol durante l'invecchiamento, tutti i valori in grafico sono stati normalizzati a 25°C.

### 5.3. Prove di produzione di espansi riferiti al brevetto WO2007/141647 A1

Il progetto di tesi mira a riprodurre degli espansi commerciali tramite una serie di prove sintetiche. A questo scopo sono state effettuate, per i due formulati presi in esame, "B" e "C", una serie di prove di produzione andando ad analizzare visivamente i risultati e cercando di migliorare di volta in volta le varie condizioni operative:

- Tempo di miscelazione del plastisol;
- Temperatura e tempo di cottura del plastisol;
- Quantitativo di plastisol introdotto nello stampo;
- Pressione ;
- Utilizzo o meno di oli distaccanti;
- Velocità di espansione tramite rilascio della pressione;
- Tempo di cura in bagno di vapore;

### 5.3.1. Formulato "C"

Gli espansi trattati in questa sezione sono stati preparati seguendo il metodo descritto nel paragrafo 6.3.1. *La scelta del plastisol e metodo di produzione.*

Le **Figure 24,25,26,27,28,29** mostrano l'evoluzione delle prove per il formulato "C".

Le prime immagini (**Figure 24,25,26**) mostrano gli studi iniziali sull'espanso, grado di espansione, colorazione, uniformità delle bolle in assenza di pressione.

Le **Figure 27,28,29** mostrano le difficoltà di trasferimento del vapore all'interno dei campioni (differente colorazione interno ed esterno). Inoltre pur cambiando temperature di cottura o temperature di estrazione del campione dallo stampo, l'espanso continua a presentarsi irregolare in particolare con bolle di differenti dimensioni all'interno all'interno dell'espanso.



**Figura 24.** Prove effettuate per una valutazione del grado di espansione in funzione del tempo in forno (**180°C**), per uno stesso quantitativo di sostanza. Da destra a sinistra i tempi di cottura sono stati: 3,6,12,15 min. Si nota il caratteristico colore giallo nei primi campioni, ciò dimostra la mancata degradazione dell'AC4, per bassi tempi di cottura, e la mancata espansione.



**Figura 25,26.** Prova atta a valutare la dimensione delle bolle e conseguentemente il grado di espansione (analisi visiva), il composto deposto in vaschetta di alluminio, circa 95gr, è stato cotto in forno (**180°C, 1h**). Si nota l'irregolarità delle bolle causate, probabilmente da una non corretta miscelazione dei reagenti, e dalla mancanza di pressione che portano ad una eccessiva velocità di espansione. Nelle prove successive si è cercato quindi di evitare la formazione di agglomerati nella fase di miscelazione, è stato introdotto uno stampo per favorire la sintesi in pressione.



**Figura 27,28.** L'uso dello stampo ha favorito la corretta uniformità delle bolle rispetto ai campioni precedenti. Durante queste prove sono stati anche migliorati i sistemi di miscelazione del plastisol. I campioni una volta posti a bagno di vapore, per favorire la reticolazione, mostrano diverse colorazioni interne dovute principalmente al non corretto trasferimento di vapor d'acqua verso l'interno, favorendo i fenomeni di cross-linking solamente all'esterno (il campione è più rigido esternamente). I campioni sono stati cotti a **180°C, 1h**. Nelle prossime prove sarà necessario utilizzare dei distaccanti allo scopo di favorire l'estrusione dell'espanso dallo stampo.



**Figura 29.** I campioni cotti a 170°C invece che 180°C presentano il distacco della base dal resto del campione (parte superiore della foto), questo è dovuto alla non corretta uniformità del riscaldamento. In questa prova è stato introdotto un agente distaccante per favorire la rimozione dell'espanso dallo stampo. Permangono i soliti problemi di trasferimento del vapor d'acqua, dimostrato da differenti rigidità dall'esterno all'interno



**Figura 30.** Ultimo espanso prodotto avente formulazione “C”.

Il campione mostrato in **Figura 30** rappresenta l’ultimo espanso prodotto con formulazione “C”, nell’ultimo periodo di tesi. Riassume tutte le modifiche effettuate al fine di migliorare l’espanso e raggiungere qualità prossime a quelle commerciali. L’espanso mostra un elevato grado di espansione, unito ad una notevole uniformità nella geometria. Anche se internamente presenta irregolarità di bolle assieme a difetti di rigidità causati dalla mancata reazione interna con l’acqua (**Figura 31**).



**Figura 31** Sezione dell’ultimo campione con formulazione “C” prodotto.

### 5.3.2. Formulato “B”

Gli espansi trattati in questa sezione sono stati preparati seguendo il metodo descritto nel paragrafo 7.3.1. *La scelta del plastisol e metodo di produzione.*

Le **Figure 32,33,34,35** mostrano l’evoluzione delle prove per l’espanso avente formulazione “B”, a differenza delle prove effettuate per il formulato “C”, queste sono state completamente eseguite su stampo quadrato. Si nota in tutti i campioni

la difficoltà di ottenere degli espansi regolari, seguita dalla difficoltà nel garantire il corretto trasferimento del vapor d'acqua all'interno dei campioni. Le cause imputabili ad una non corretta espansione potrebbero essere state causate dall'eccessiva velocità di espansione durante la rimozione della pressione da parte del pistone, che porta, a causa del raffreddamento del foam, ad un cedimento delle strutture cellulari con formazione di bolle irregolari. La superficie dei campioni si presenta particolarmente irregolare soprattutto alla base, questo è dovuto all'elevata viscosità del plastisol che durante la deposizione all'interno dello stampo ingloba aria che, a causa della tenuta stagna dello stampo, non riesce più a fuoriuscire rimanendo inglobato all'interno o all'esterno del plastisol.

Tutti i campioni presentano difetti nei fenomeni di Cross-linking, soprattutto internamente, legati al trasferimento di vapor d'acqua. Dall'esterno all'interno questo è dovuto alla struttura a celle chiuse delle bolle che limita il trasporto dei gas nell'espanso.



**Figura 32** Il basso quantitativo di materiale provoca irregolarità del campione. Al centro del prodotto è possibile osservare la presenza di bolle in dimensioni irregolari.



**Figura 33** L'espansione del campione a 170°C (a caldo), porta alla formazione di un espanso a strati. Il campione dopo curatura con vapore continua ad essere particolarmente irregolare, e più rigido esternamente rispetto all'interno. Nelle prove successive occorrerà aumentare il quantitativo di plastisol all'interno dello stampo.





**Figura 34** La mancanza dell'agente distaccante anche se in presenza di un maggior quantitativo di plastisol non consente la rimozione ottimale dallo stampo anche se effettuata a 120°C



**Figura 35** L'uso dell'agente distaccante facilita la rimozione dallo stampo, ma l'eccessiva quantità di plastisol compromette l'omogeneità delle bolle e ne riduce le dimensioni.



**Figura 36.** Ultimo espanso prodotto con formulazione "B".

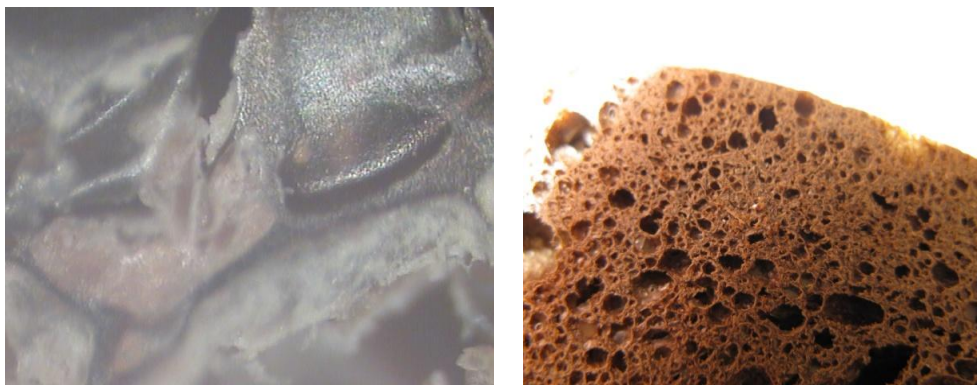
In **Figura 36** è mostrato l'ultimo espanso prodotto con formulazione "B", tenendo in considerazione i difetti e le cause precedentemente individuate in particolare: cura nella rimozione della pressione evitando sbalzi drastici e utilizzo di un basso quantitativo di agente distaccante evitando così la formazione di una pellicola sulla base dovuta all'assorbimento del distaccante sul polimero.



Il campione è stato estratto dallo stampo ad una temperatura prossima ai 100°C permettendo così di stabilizzare le strutture cellulari, quindi evitando di far collassare la struttura cellulare come nel campione presentato in **Figura 34** (rottura del pezzo dovuta ad estrazione dallo stampo ad elevata temperatura). La forma è leggermente più regolare degli altri campioni, anche se continuano ad esserci problemi con la regolarità delle bolle. Anche in questo campione si sono avuti problemi per il trasferimento del vapore all'interno del campione, necessario per avere la completa reticolazione fra isocianati e anidridi.

### 5.3.3. Espanso a celle chiuse

Tutti gli espansi prodotti con entrambe le formulazioni presentano strutture interne caratterizzate da celle chiuse. La dimensione delle bolle varia da qualche millimetro nei casi delle bolle di maggiori dimensioni, fino a diametri di qualche centinaio di micrometri per le bolle più piccole (**Figura 37**).

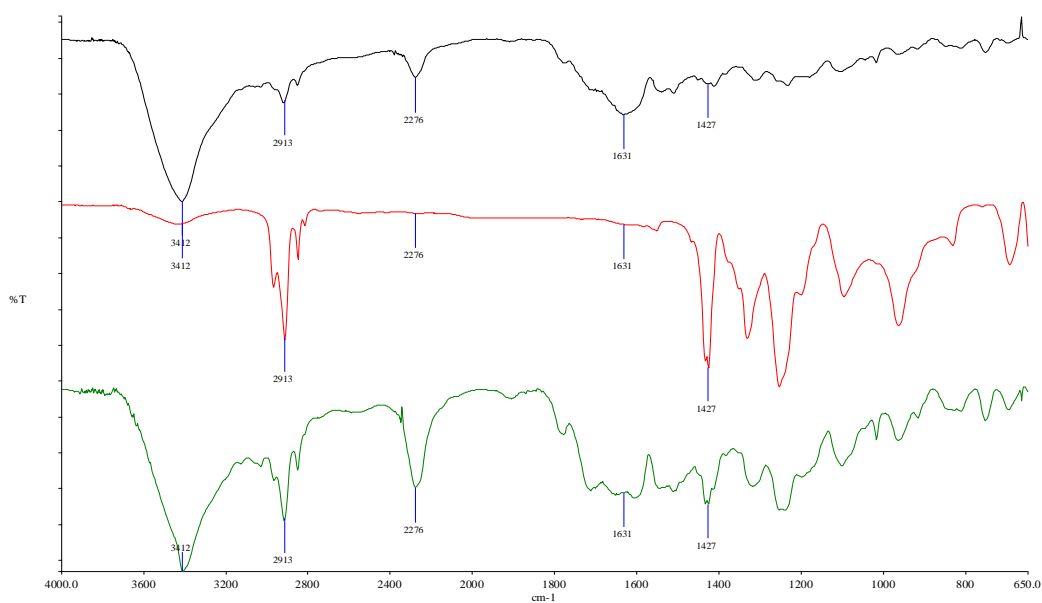


**Figura 37.** Aspetto interno dell'espanso, è facilmente osservabile la struttura a celle chiuse.

## 5.4. Analisi IR

Alcuni dei migliori campioni ottenuti sono stati sottoposti a spettroscopia FT-IR allo scopo di caratterizzare chimicamente gli espansi ottenuti.

In **Figura 38** sono riportati gli spettri IR di un tipico espanso ottenuto con formulazione "B" e "C".



**Figura 38** Serie di spettri, dall'alto verso il basso: formulato "B" (spettro nero), al centro PVC K70 (spettro rosso), in basso formulato "C" (spettro verde).

Questi spettri appaiono relativamente simili fra loro evidenziando entrambi la presenza di tutti i segnali tipici del PVC, all'incirca al 50% in peso (spettro rosso in **Figura 38**).

In particolare sono presenti i seguenti segnali:

Segnale caratteristico intorno a 3440-3410  $\text{cm}^{-1}$ : Ponti H intra e intermolecolari, Stretching OH e NH;

Segnale caratteristico intorno a 3000 – 2850  $\text{cm}^{-1}$ : Vibrazioni di stiramento CH tipiche del PVC;

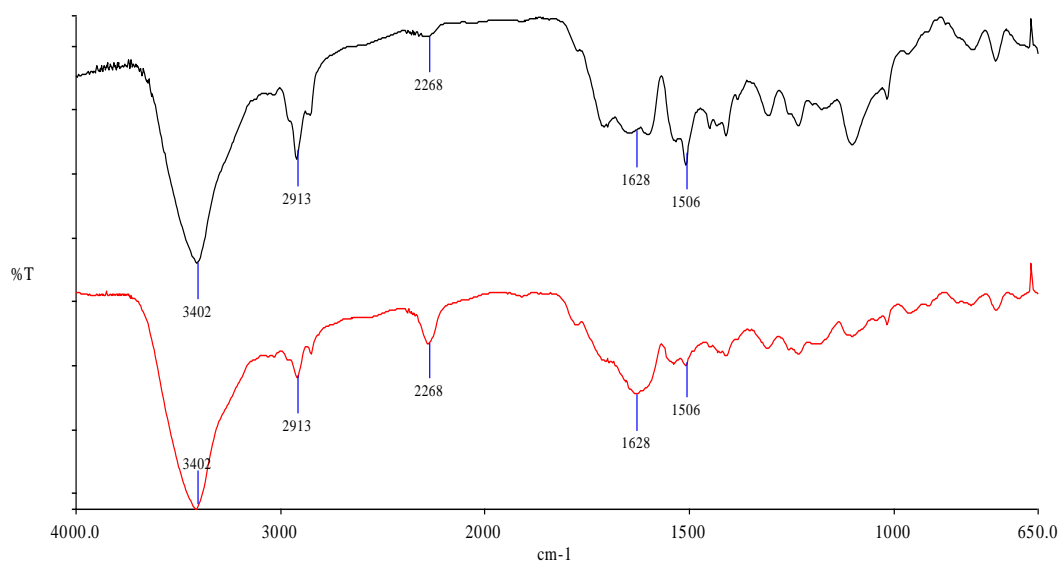
Segnale caratteristico intorno a 2276  $\text{cm}^{-1}$ : Vibrazioni NCO (isocianati);

Segnale caratteristico intorno a 1632-1606  $\text{cm}^{-1}$ : Vibrazione carbonile gruppo ammidico;

La presenza di ponti ad idrogeno e di gruppi OH, NH e ammidici conferma la reazione tra isocianati e anidridi e acqua.

Il picco presente a  $2279\text{ cm}^{-1}$  denota la presenza di gruppi NCO ovvero isocianati, non ancora reagiti completamente e quindi conferma la non corretta reticolazione di questi gruppi funzionali. Inoltre è possibile notare una ulteriore differenza fra gli spettri dei due espansi, lo spettro relativo alla formulazione "C" presenta una maggiore intensità di questo segnale rispetto allo spettro relativo al formulato "B" dovuto al fatto che quest'ultimo utilizza un quantitativo inferiore di MDI rispetto al formulato "C".

Questa parziale reticolazione è imputabile, come evidenziato precedentemente, al processo di "cura" con vapor d'acqua. Infatti come mostrato chiaramente in **Figura 39** relativamente al formulato "B", la pellicola esterna dell'espanso risulta praticamente priva di questo segnale (reticolazione completa) rispetto allo spettro IR della zona più centrale dove è ben visibile il segnale a  $2268\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 39** Serie di spettri dall'alto verso il basso: formulato "B" pellicola (spettro nero), formulato "B" interno (spettro rosso).

## 5.5. Analisi DSC

Analisi calorimetriche, mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), sono state condotte su diversi formulati, e sul PVC K70 usato per le diverse formulazioni, allo scopo di determinare le transizioni termiche dei materiali. La **Tabella 6** mostra i dati relativi alle analisi DSC effettuate su due formulazioni differenti, formulato "C" e formulato "B".

	Da II scan 0/250 °C			Da I scan 20/350°C	
	Tg (°C)	$\Delta T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g.°C)	$\Delta H, T_{max}$ (J/g, °C)	T deg (°C)
<b>PVC K70</b>	84	7	0,38		/
<b>Formulato "C"</b>					
Interno	78	6	0,19	16, 220	278
Pelle	87	6	0,2	n.d.	279
<b>Formulato "B"</b>					
Interno	87	6	0,16	22, 228	278
Pelle	89	6	0,17	n.d.	270

**Tabella 6** Dati relativi alle analisi DSC.

Tutti i campioni, quando analizzati nel range 0-250°C, alla velocità di 20°C/min (dopo un raffreddamento da 250°C a 10°C/min per annullare la storia termica), mostrano la sola presenza di una transizione del secondo ordine, associabile ad una transizione vetrosa della matrice polimerica.

Come riportato in **Tabella 6** il PVC K70 ha una Tg a 84°C, mentre dai valori tabulati si osserva che la Tg dei vari formulati è generalmente superiore a quella del PVC di partenza. Poiché la temperatura di transizione vetrosa è la temperatura alla quale le catene polimeriche acquistano mobilità, passando da una fase vetrosa a una gommosa, il suo innalzamento è sinonimo della presenza di vincoli che limitano la mobilità delle catene. Assumendo che la Tg osservata nei formulati sia riferita alla mobilità delle catene di PVC, l'aumento di Tg nei formulati può essere spiegato dalla presenza di un reticolo poliuretanico formatosi durante il processo di cura che contribuisce ad irrigidire l'intero sistema, riducendo quindi la mobilità dei tratti di PVC.

Occorre anche evidenziare le differenze fra le Tg relative ai campioni prelevati internamente ed esternamente dai due materiali espansi. Tale differenza può essere giustificata dalla presenza, all'interno dei campioni, di isocianati non reagiti

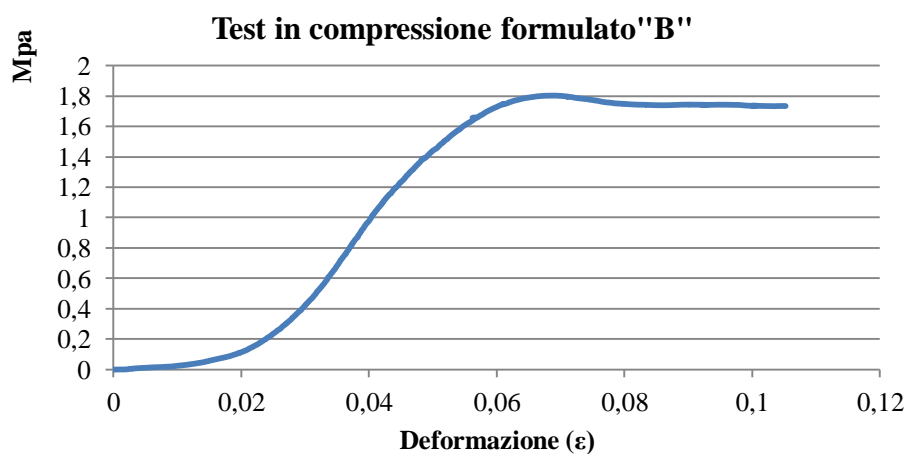
durante il processo di cura, che oltre a determinare un minor grado di reticolazione all'interno del campione, possono essi stessi fungere da plastificanti portando quindi ad una diminuzione della Tg all'interno rispetto all'esterno. È caratteristico osservare il valore di transizione vetrosa del campione prelevato internamente all'espanso con formulazione "C". Esso presenta una Tg inferiore perfino al PVC di partenza, probabilmente a causa del fatto, che tale formulato è caratterizzato da un alto contenuto in isocianati rispetto al formulato "B" (vedi 6.3.1. *La scelta del plastisol e metodo di produzione*) e che gli isocianati presenti internamente non sono reticolati completamente portando così, come spiegato precedentemente, ad una diminuzione di Tg.

Dai dati presenti in **Tabella 6** è interessante osservare come il valore della variazione del calore specifico a Tg ( $\Delta C_p$ ) per il PVC K70 sia all'incirca doppia rispetto a quella osservata per i formulati B e C. Questo è dovuto al fatto che nei formulati si è in presenza di miscele contenenti circa il 50% di PVC, portando così ad avere valori di calori specifici circa la metà del composto puro.

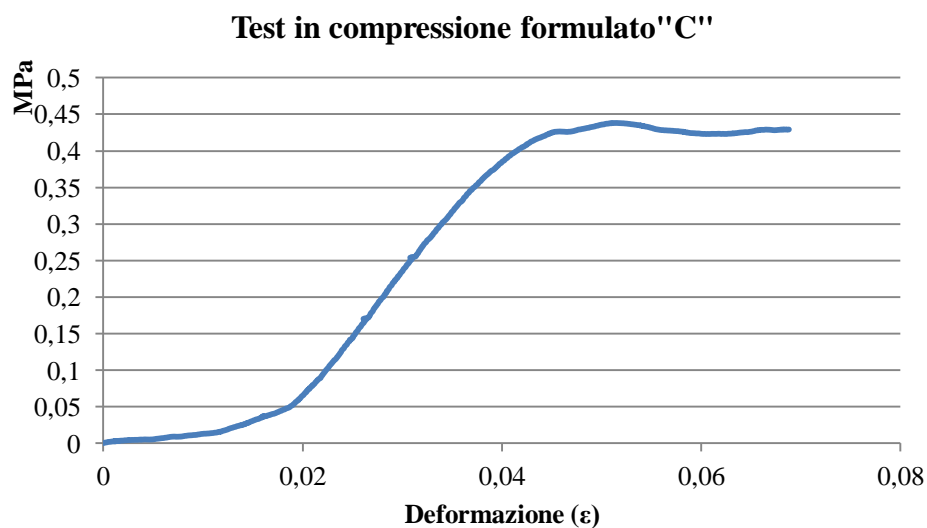
## **5.6. Test meccanici in compressione**

Allo scopo di studiare il comportamento meccanico degli espansi prodotti in vista di una loro possibile applicazione come core di pannelli compositi a sandwich, diverse prove meccaniche sforzo-deformazione in modalità di compressione sono state effettuate su alcuni provini di materiale espanso.

Le successive **Figure 40** e **41** mostrano il comportamento dei due formulati alla sollecitazione per compressione, mentre i valori di Modulo elastico e di sforzo massimo sono comparati in **Tabella 7** con quelli di un analogo espanso industriale di riferimento.



**Figura 40** Andamento sotto sollecitazione del formulato "B".



**Figura 41** Andamento sotto sollecitazione del formulato "C".

	Modulo elastico		Fm carico massimo	
	MPa	Dev.Std	MPa	Dev.Std
Formulato "C"	11,1	±5,2	0,34	±0,1
Formulato "B"	33,1	±22,2	1,27	±0,70
Diab Divinylcell H80	30		1,17	

**Tabella 7** Modulo elastico e carico massimo a snervamento dei due formulati analizzati confrontati con un espanso industriale di riferimento, i valori presentati sono in MPa.

Gli alti valori di deviazione standard sono causati principalmente dalla disomogeneità dei campioni presi in esame, soprattutto in termini di dimensione e distribuzione delle bolle ottenute durante il processo di cura. Si nota come il formulato “C” si presenti molto meno rigido rispetto al formulato “B”. A fronte di una composizione più ricca in diisocianato del formulato “C”, le prestazioni meccaniche di quest’ultimo sarebbero dovute essere decisamente migliori in termini di rigidità rispetto al “B”. L’impossibilità di raggiungere la completa conversione dei gruppi isocianato, già discussa precedentemente, porta invece al fenomeno della plastificazione da parte di quest’ultimo, che ha come conseguenza una diminuzione delle proprietà meccaniche del materiale, come evidenziato in **Tabella 7**. Il formulato “B”, al contrario, mostra modulo elastico e carico massimo decisamente superiori, e in linea, se non addirittura migliori, rispetto al prodotto commerciale di riferimento Diab Divinylcell H80 (**Tabella 7**).

## Conclusioni

Il progetto discusso in questa tesi cerca di avvicinarsi alla sintesi di espansi industriali vedi Diab Divinycell H<sup>®</sup>, Airex Foam R82.80<sup>®</sup>, Gurit Corecell<sup>®</sup>, seguendo il brevetto WO2007/141647 A1 [7], ed infine migliorarli. Il brevetto mostra in se tutte le operazioni necessarie per ottenere espansi aventi una densità da 48 Kg/m<sup>3</sup> fino a 130 Kg/m<sup>3</sup> con varie formulazioni. La ricerca si è incentrata sullo sviluppo di espansi con densità di 80 Kg/m<sup>3</sup> seguendo le direttive brevettate di due particolari formulati il "B" e il "C".

Il brevetto mostra come a parità di densità essi presentino differenti proprietà meccaniche conseguenti alle differenti quantità di isocianati e anidridi presenti nei due formulati.

Il primo periodo del progetto, è stato sfruttato per un'intensa ricerca bibliografica, per la progettazione e realizzazione, su scala banco degli stampi e della strumentazione necessaria. Il lavoro è poi proseguito con la preparazione dei vari materiali espansi allo scopo di individuare i sistemi e le condizioni migliori di miscelazione, cottura in pressione e curatura in bagno di vapore.

Dalle prove effettuate è possibile concludere che il sistema di miscelazione risulta critico al fine di evitare gradienti di concentrazione che portano ad irregolarità delle bolle; certamente esso non costituisce il fattore dominante ma unito ad altre problematiche ne provoca l'aumento. Altro problema tutt'altro che secondario è la corretta rimozione dell'aria durante la deposizione del plastisol all'interno dello stampo, è stato osservato come la deposizione di un fluido abbastanza viscoso nello stampo porti ad inglobare aria, che se non correttamente eliminata porta, durante la cottura, porta ad essere presente all'interno del campione con formazione di cavità che danneggiano la struttura interna. Tutti i campioni prodotti in questo progetto sono affetti da questa problematica, scopo delle future prove sarà quello di migliorare il sistema di rimozione dell'aria o con aumento delle dimensioni del foro posto sul tappo dello stampo o cercando sistemi di disaerazione plastisol già all'interno dello stampo.

Notevole importanza è stata data al sistema di pressione e riscaldamento, stampo sotto pressione capace di dare espansione, infatti riuscendo a tenere sotto controllo la pressione durante il processo di produzione dell'espanso e regolando



l'escursione del pistone è possibile ottenere maggiore regolarità nelle bolle. Durante il progetto è stato necessario operare cambi strutturali nel sistema di generazione di pressione, è stato osservato infatti come la ridotta escursione del pistone impediva la rimozione dello stampo con conseguente raffreddamento del campione e diminuzione, durante il periodo di cura, delle dimensioni dell'espanso. Anche la temperatura contribuisce e non poco nel sistema di produzione, la difficoltà nell'uniformare la temperatura all'interno dello stampo, sia durante la fase di riscaldamento che durante il raffreddamento, causa dimensioni diverse delle bolle all'interno dello stampo.

Per esempio il gradiente termico in fase di raffreddamento (esterno freddo e interno ancora caldo) provoca un irrigidimento della struttura esterna e il collasso nell'interno delle bolle, dovuto ad una difficoltà di ripartizione del calore.

La serie di prove effettuate mostrano che gli espansi non sono completamente reticolati. A causa delle difficoltà in trasferimento di vapore all'interno dell'espanso. Il problema potrebbe essere risolto aumentando il tempo di stazionamento in bagno di vapore e successivamente maturazione in ambiente esterno al fine di migliorare con il tempo le caratteristiche dell'espanso.

L'analisi IR oltre che caratterizzare i polimeri ha permesso di verificare le difficoltà di trasferimento del vapore all'interno dell'espanso, infatti il quantitativo di isocianati non reagiti all'interno dell'espanso è naturalmente superiore rispetto alla parte più esterna. Conclusioni confermate anche dalle analisi DSC dove è stato osservato che vi è una significativa differenza di Tg fra l'interno e l'esterno di ogni formulato.

Le prove meccaniche in compressione sono stati utili al fine di individuare le problematiche che queste mancate reticolazioni hanno sugli espansi, confrontando i valori ottenuti con le caratteristiche di un generico prodotto commerciale. E' stato osservato come la mancanza di fenomeni di cross-linking, legata ad un alto contenuto di isocianati all'interno del campione, porta ad un peggioramento delle proprietà meccaniche (formulato "C").

L'espanso ottenuto con il formulato "B" presenta caratteristiche meccaniche simile se non migliori del prodotto commerciale Divinylcell H80.

In base ai risultati ottenuti le prospettive future riguarderanno:

- il miglioramento del sistema di pressione cercando di aumentare la pressione esercitata e la regolazione della escursione del pistone favorendo così le operazioni di rimozione del campione;
- Il miglioramento del sistema di riscaldamento cercando di uniformare ulteriormente la temperatura interna.
- Effettuare una serie di prove al fine di individuare un miglior agente distaccante che non favorisca l'assorbimento dello stesso sulla base del plastisol;
- Lo studio di migliori sistemi di deposizioni del plastisol all'interno dello stampo.
- Il miglioramento del sistema di trasferimento del vapore, magari sotto pressione che garantisca il trasferimento di vapor d'acqua all'interno del campione.

## 6 Parte Sperimentale

### Materiali e metodologie sperimentali

L'analisi descritta nei capitoli precedenti, relativa all'individuazione delle variabili di processo che influenzano le caratteristiche finali degli espansi polimerici, in termini di densità e di caratteristiche morfologiche, è la base su cui sono state pianificate le prove sperimentali che saranno illustrate nel seguente capitolo.

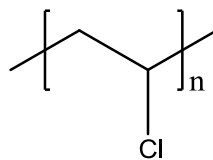
Partendo dalla considerazione che esistono tre variabili di processo indipendenti che influenzano l'espansione di un polimero, è stata quindi pianificata una campagna sperimentale di prove di espansione.

Tutte le prove sono state condotte seguendo precise procedure di prova. L'utilizzo delle procedure è indispensabile per ottenere l'effettiva reazione delle caratteristiche degli espansi alle variabili di processo, evitando in questo modo l'influenza di fenomeni non controllabili. I risultati ottenuti, in termini di densità e di caratteristiche morfologiche, sono state correlate alle variabili di processo.

### 6.1. I Composti

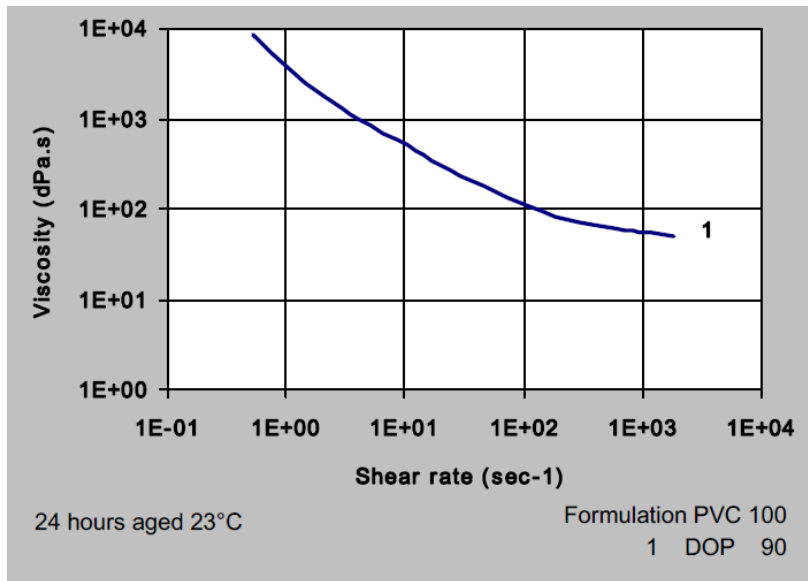
#### 6.1.1. Il PVC

Al fine di individuare le relazioni esistenti tra le variabili di processo e le caratteristiche finali degli espansi è stato scelto un prodotto in emulsione convenzionale il PVC K70.



Esso presenta particelle particolarmente fini, un medio-basso peso molecolare e con basso contenuto di emulsificanti. Questo prodotto è capace di generare un plastisol che presenta un'elevata viscosità a bassi coefficienti di sforzo, per contenuti di plasticizzante da 70 a 100 phr. Il plastisol che si forma da questo

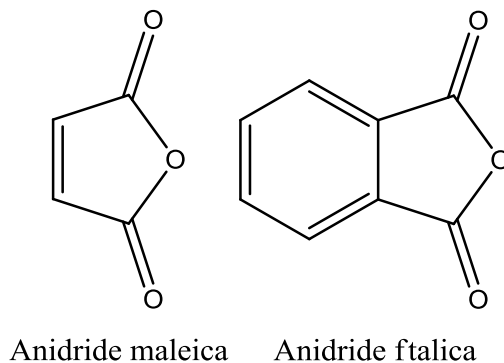
polimero presenta un comportamento pseudo plastico come evidenziato dalla **Figura 42**.



**Figura 42** Comportamento reologico del PVC K70

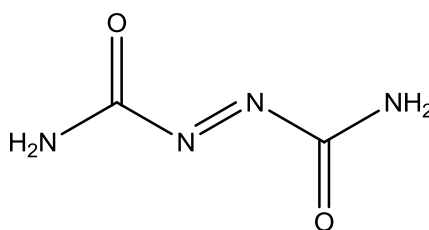
### 6.1.2. Anidride maleica e ftalica

L'anidride maleica (AM) e ftalica (PA) vengono utilizzate come reagenti fondamentali nel processo di cross-linking del foam. Esse posizionandosi alle terminazioni di catena determinano la rigidità del sistema. La formulazione indicata nel brevetto [7] sfrutta il 70% di anidride maleica e il 30% di anidride ftalica.



### 6.1.3. AC 4 L'azodicarbonammide (diazene-1,2-dicarboxamide)

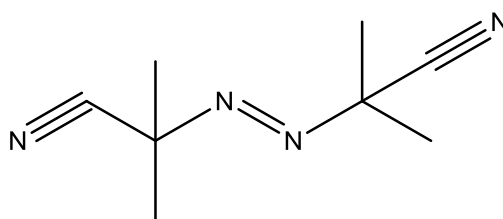
L'azodicarbonammide, AC4 come viene comunemente chiamato, è utilizzato come agente espandente. Durante la sua fase degradativa genera gas quali: anidride carbonica, monossido di carbonio, ammoniaca e azoto che vengono intrappolati nelle strutture cellulari del foam dando luogo all'espansione del polimero. I suoi fenomeni degradativi iniziano già a temperature intorno ai 170°C.



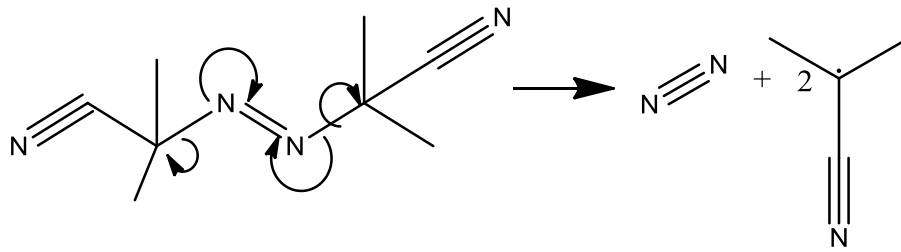
diazene-1,2-dicarboxamide

### 6.1.4. 2,2'-azoisobutirronitrile

Chiamato comunemente AIBN, è un composto utilizzato in genere come iniziatore radicalico. La reazione di generazione del radicale procede con formazione di azoto e di due radicali 2-ciano-2-propil. Radicale come mostrato di seguito.



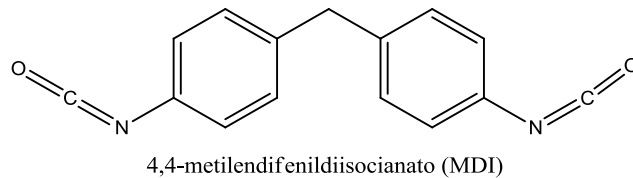
2,2'-azoisobutirronitrile

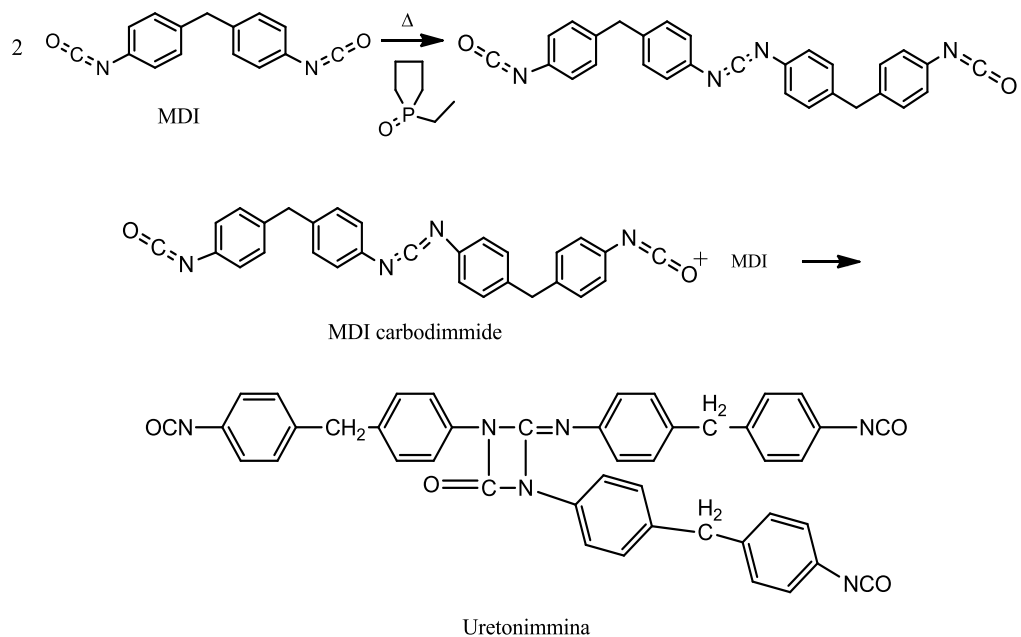


#### 6.1.5. Miscele di diisocianati

Per questo lavoro è stata utilizzata una miscela di diisocianati prodotti dalla Bayer, il Desmodur CD-S e il Desmodur-VL. Entrambi costituiti da miscele di poliisocianati aromatici basate su 4,4'-metilendifenildiisocianato (MDI). Il Desmodur CD-S ( il prodotto utilizzato in maggior quantità nell'espanso dopo il PVC) è costituito da una miscela del 70% di MDI e 30% da una miscela di MDI carbodiimmide/ uretonimmina come mostrato in **Figura 43**.

Grazie alla presenza degli isocianati questi composti reagiscono con l'acqua e con i gruppi acidi delle anidridi portando alla formazione di legami ureici e generando anidride carbonica.





**Figura 11** Miscele di diisocianati

## 6.2. Sistema di produzione

La strumentazione di laboratorio è stata creata ex-novo in modo da avere un processo da banco in grado di effettuare tutte le operazioni necessarie alla corretta espansione del plastisol, cercando di raggiungere una qualità prossima a quella industriale. Alcuni materiali presentati in questa tesi sono stati realizzati in situ (stampo e sistema di riscaldamento).

### 6.2.1. Pressa

La pressa utilizza un sistema oleopneumatico capace di dare una pressione max. di 700 barr sollevando un pistone ( in **Figura 44** il disco rosso) fino ad un'escursione massima di 5mm. È costituita da un'intelaiatura esterna in acciaio all'interno della quale è presente una vite senza fine, capace di bloccare il sistema di riscaldamento e lo stampo alla base. In questo modo si evitano così i fenomeni di rottura delle strutture cellulari dovute all'eccessiva velocità di innalzamento. La vite è fissata alla parte superiore tramite una lastra forata di acciaio, contenete la controvite. La

lastra è stata irrigidita dalla presenza di strutture ad “I” che permettono al sistema di raggiungere facilmente pressioni intorno ai 100 barr.



**Figura 12** La pressa e relativo sistema di riscaldamento

### 6.2.2. Bagno d'olio

Il bagno d'olio presente, modello Haake N3 ( **Figura 45**), risulta costituito da una serie di resistenze immerse in olio siliconico e in grado di riscaldarlo da 20°C a 350°C. Il sistema riscalda un quantitativo di 9 litri d'olio siliconico ad una temperatura prossima a 225°C, garantendo in questo modo allo stampo una temperatura di 170°C

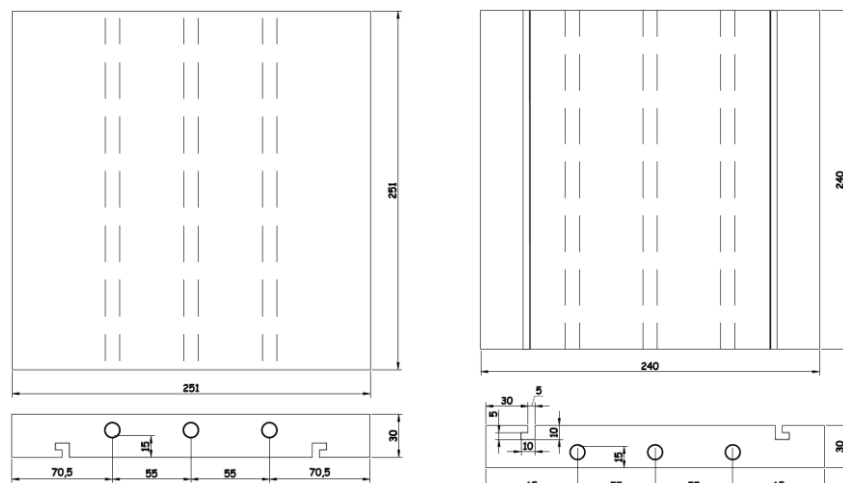


**Figura 13** Il sistema di riscaldamento



### 6.2.3. Il sistema di riscaldamento

Il sistema di riscaldamento della pressa (**Figura 46**) si basa sull'ausilio di tubi oleodinamici raccordati, opportunamente coibentati con lana di vetro in forma di nastro e ulteriormente ricoperti con carta alluminio. Il sistema di tubi flessibili collega il bagno con le due piastre riscaldanti, tramite la presenza di un tubo per il flusso in entrata, un tubo per il raccordo fra le piastre e un tubo per il flusso di olio in uscita. Le piastre di alluminio riscaldanti dello spessore di 2 cm, sono forate all'interno e collegate esternamente con delle apposite "U" raccordate, allo scopo di costruire una serpentina che favorisce il riscaldamento uniforme della piastra. Il sistema è fornito di una piastra per il raffreddamento del pistone che, ad elevate temperature può danneggiarsi.



**Figura 14** Disegni tecnici relativi alle due piastre, raffreddamento (sinistra) e riscaldamento (destra).

### 6.2.4. Stampo

La scelta di utilizzare uno stampo è dovuta al fatto che altrimenti non sarebbe possibile controllare i fenomeni di espansione.

Nel periodo iniziale di ricerca lo stampo (**Figura 47**) era costituito da tubi cilindrici dal volume di circa 90 ml con relativa chiusura a farfalla. Questa tipologia di stampo non ha permesso un controllo sull'espansione ma risulta utile per una prima

valutazione del grado di espansione del polimero e delle temperature ottimali di esercizio.

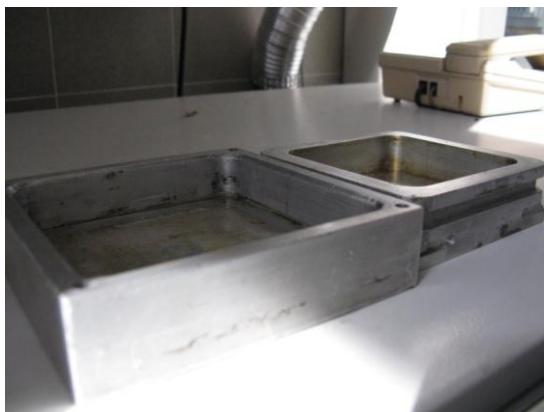


**Figura 47** Prima tipologia di stampo utilizzato

Durante la seconda parte della ricerca, lo stampo è stato radicalmente modificato a favore di una geometria a parallelepipedo, questo per avere un campione risultante dal processo di sintesi simile a quelli prodotti industrialmente, di identica geometria ma diversi in dimensioni. La scelta di questa forma è stata anche conseguente al fatto, che lo stampo, risulta essere facilmente lavorabile alle macchine di precisione quali tornio e fresa.

Lo stampo è costituito da un contenitore con relativo tappo in alluminio, all'esterno della base è posizionato un o-ring necessario per mantenere in pressione il plastisol ed evitare la fuoriuscita di gas, per un totale volumetrico di 140ml. Il coperchio presenta un micro foro per favorire le operazioni di chiusura dello stampo.

Durante le operazioni di sintesi del plastisol lo stampo viene posizionato tra le due piastre riscaldanti e correttamente coibentato.



**Figura 15** Lo stampo, si nota nella base il canale laterale per disporre l'o-ring.

#### 6.2.5. Sistema di cura

Alla fine del processo di espansione in pressa il campione, espulso dallo stampo, viene posto in un bagno di vapore ( curatura) per qualche ora ad una temperatura di poco superiore ai 100°C. Scopo del seguente passaggio è quello di favorire l'ulteriore espansione del campione, garantendo i fenomeni di cross-linking e irrigidendo il sistema. Nella **Figura 49** viene mostrato il sistema per il bagno di vapore (costituito da una pentola a pressione).



**Figura 16** Il sistema di cura, costituito da una pentola a pressione, nella foto è presente anche un campione proveniente dalla prima tipologia di stampo.

### 6.3. Metodologie Sperimentali

#### 6.3.1. La scelta del plastisol e metodo di produzione

Il Plastisol in PVC è stato preparato seguendo il brevetto WO2007/141647 A1 [7], la scelta di questo brevetto è stata dettata dalla volontà di produrre espansi simili a quelli industriali, come il Diab Divinycell H<sup>®</sup>, Airex Foam R82.80<sup>®</sup> e il Gurit Corecell<sup>®</sup>. Il brevetto sopra citato presenta una serie di espansi aventi diverse densità e conseguentemente diverse proprietà meccaniche. Le prove sono state effettuate seguendo i formulati "B" e "C" riportati in **Tabella 8 e 9**, utilizzando del PVC K70 come espressamente consigliato. La scelta del PVC e delle anidridi risultano fondamentali nella corretta produzione dell'espanso; il primo in quanto funzionale al pH nell'ambiente di reazione e le seconde per la rigidità/fragilità del materiale finale.

<b>Formulazione B brevetto 2007</b>		<b>%</b>	<b>PHR</b>	<b>Quantitativo da pesare</b>
PVC K70	Solido	48	100,0	144
AIBN	Solido	3,5	7,3	10,5
AC4	Solido	0,7	1,5	2,1
MDI CD-S	Liquido	35,5	74,0	106,5
MDI VL	Liquido	6	12,5	18
AN 70/30	Solido	6	12,5	18
SURFACTANT	Liquido	0,3	0,6	0,9
		Totale		Totale gr
		100		300

**Tabella 8** Composizione del formulato "B"

<b>Formulazione C brevetto 2007</b>		<b>%</b>	<b>PHR</b>	<b>Quantitativo da pesare</b>
PVC K70	Solido	47,9	100,0	143,7
AIBN	Solido	3,8	7,9	11,4
AD4	Solido	0,5	1,0	1,5
MDI CD-S	Liquido	41,2	86,0	123,6
MDI VL	Liquido	4	8,4	12
AN 70/30	Solido	3,2	6,7	9,6
SURFACTANT	Liquido	0,1	0,2	0,3
		Totale		Totale gr
		100,0		300

**Tabella 9** Composizione del formulato "C"

I composti solidi sono stati miscelati con un mescolatore Hoobart, preventivamente allo scopo di eliminare le disomogeneità, sono stati poi aggiunti i liquidi in diverse aliquote cercando di evitare la formazione di conglomerati che potrebbero generare dei gradienti di concentrazione facendo fallire il processo di espansione. Questa miscelazione dura almeno 1h.

Il plastisol così preparato, poi è stato disaerato, eliminando in questo modo le possibili bolle di aria inglobate durante il processo di mescolamento.

Il composto mescolato e disaerato è stato deposto nello stampo, lasciando circa 0,5 cm di spazio in testa (il quantitativo deposto nello stampo quadrato è di circa 100gr) e portato a cottura; le temperature alle quali il plastisol è stato cotto, per 1h, sono state una delle variabili del seguente progetto.

Alla temperatura compresa tra 150°C e 180°C avvengono i fenomeni relativi alla formazione del gel, da parte del polivinilcloruro, e i fenomeni degradativi da parte dell'agente espandente con formazione di bolle di ridotte dimensioni (viene sviluppato azoto). Il prodotto fin qui ottenuto nominato "embrione" è stato ulteriormente espanso grazie al bagno di vapore, che rammollisce l'espanso in fase embrionale favorendo i fenomeni di crescita delle bolle garantite da un complesso sistema di reazioni riguardanti le anidridi, i diisocianati e l'acqua che penetra all'interno del manufatto.

### *6.3.2. Analisi viscosimetrica*

La viscosità di un polimero dipende fortemente dalla concentrazione e dal peso molecolare del polimero stesso. Le misure di viscosità sono molto diffuse in quanto particolarmente semplici e consentono di determinare il peso molecolare del polimero. L'utilizzo del viscosimetro in questo progetto è stato necessario per la valutazione dei tempi di invecchiamento del plastisol, fornendo in questo modo informazioni sul grado di lavorabilità del polimero in termini di tempo.

### 6.3.2.1. Determinazione della viscosità di un plastisol

Il metodo consiste nella caratterizzazione reologica di un plastisol in cloruro di polivinile, prodotto in emulsione, in base alle misure delle viscosità apparenti .

Come apparecchiatura è stato utilizzato un viscosimetro Brookfield, inoltre si utilizza come plasticizzante il DINP ( diisonilftalato) per le sue caratteristiche poco tossiche (**Figura 50**).



**Figura 50** Viscosimetro Brookfield

È stata effettuata una taratura del viscosimetro utilizzando un olio siliconico di 60000 cSt.

<b>RPM</b>	<b>cP</b>	<b>Spindle</b>	<b>T</b>
<b>1</b>	59600	5	24,2
<b>2</b>	59400		
<b>5</b>	59520		
<b>10</b>	58700	6	
<b>20</b>	57800	7	
<b>50</b>	57280		

**Tabella 10** Dati di viscosità di un olio siliconico di 60000cSt.

$$\text{Viscosità cinematica} = \frac{\text{Viscosità Dinamica}}{\text{Densità Fluido}}$$

Densità olio siliconico 0,98 gr /ml

RPM	cP	Viscosità cinematica(cSt)
1	59600	60816,33
2	59400	60612,24
5	59520	60734,69
10	58700	59897,96
20	57800	58979,59
50	57280	58448,98

**Tabella 11** Valori di viscosità cinematica dell'olio siliconico

$$1\text{Pa s} = 1\text{Kg/s m d} = \text{gr/ml}$$

- *Preparazione del plastisol per l'analisi*

Il DINP è stato versato direttamente nella tazza vuota prima del PVC ed il resto versato ogni 30 sec. fino al 5 minuto.

Il tempo di mescolazione è stato di 15 minuti fermando ogni tanto l'agitazione per pulire le pareti del mescolatore Hoobart.

Il plastisol è stato poi sottoposto a misure di questo tipo (viscosità).

Il Brookfield è stato livellato e posizionato in maniera tale che lo spindle possa essere avvitato all'alberino, senza estrarlo dal plastisol in cui è stato immerso avendo cura di bagnarlo omogeneamente e di non formare bolle d'aria sulla sua superficie.

Gli Spindle normalmente usati sono stati il numero 6 e 7.

Le letture sono state eseguite a 5-10-20-50 rpm per la determinazione della curva reologica. I tempi di lettura per le varie velocità sono rispettivamente i seguenti: 4'-3"- 1'30"- 1'30"- 1'.

Le misure di viscosità sono state eseguite dopo 1h e dopo 24h.

Sono state utilizzate due mescole di PVC per la determinazione delle caratteristiche reologiche:

1. PVC K68 EP 6892
2. PVC K80 EP 8052

Per l'EP 6892 il rapporto PVC/DINP è 100/100 con aggiunta di 2 phr di stabilizzante.

Per l'EP 8052 il rapporto PVC/DINP è 100/70 con aggiunta di 2 phr di stabilizzante.

Il quantitativo di PVC in entrambi i casi è stato di 150 gr.

Inoltre al 50 % dei plastisol ,sia per il K68 (EP6892) che per il K80 (EP8052), è stato aggiunto un filler:

EP 8052 + 2 phr di grafite + cottura a 200° per 2 min.

EP6892 + 2 phr di agente rigonfiante + cottura a 180° per 3 min.

I valori di viscosità rilevati sono stati normalizzati a 25°C, tramite la seguente formula:

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = V + [V \cdot (T-25) \cdot F]$$

dove:

$$V_{25^{\circ}\text{C}} = \text{Visc. Brookfield a } 25^{\circ}\text{C}.$$

$$V = \text{Visc. Brookfield a } T_{\text{misurata}}$$

F = Fattore di correzione

(dai dati sperimentali per i nostri prodotti si adotta  $F = 0,05$ ).

#### 6.3.2.2. Analisi viscosimetrica della percentuale di invecchiamento del plastisol con formulazione brevettata.

Questa prova è stata eseguita per valutare la lavorabilità del plastisol, preparato seguendo la formulazione "C" (Tabella 9). La valutazione della viscosità è stata eseguita ad una velocità di 5 RPM sfruttando spindle del numero 6 e 7.

I valori di viscosità registrati sono stati normalizzati a 25°C e registrati al tempo: 0, 2h, 3h, 4h.



L'invecchiamento del plastisol è espresso come aumento percentuale della viscosità, in poises, a 5 o 20 rpm, del plastisol invecchiato rispetto a quello del plastisol preparato di fresco.

$$\% \text{ di invecchiamento} = \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

dove:

$V_1$  = viscosità a 5 rpm del plastisol fresco;

$V_2$  = viscosità a 5 rpm del plastisol invecchiato

### 6.3.3. *Analisi in spettrofotometria FT-IR*

Questa tecnica spettroscopica è ampiamente utilizzata, per la determinazione dei gruppi terminali e del grado di ramificazione, per l'identificazione degli additivi, impurezze, ecc.

Senza dubbio la spettroscopia FT-IR, è la tecnica che ha avuto il maggiore successo negli ultimi anni, essa sfrutta una regione spettrale del medio infrarosso (4000-400cm<sup>-1</sup>).

L'analisi eseguita utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer Spectrum onz ha permesso di valutare la presenza di gruppi isocianato non reagiti all'interno dell'espanso.

Sono stati analizzati i seguenti composti:

- PVC K70, prodotto dalla Vinnolit;
- Espanso con formulato "B", sia sulla parte interna che su quella esterna;
- Espanso con formulato "C", sia sulla parte interna che sulla parte esterna;
- Desmodur 2460 della Bayer;
- Desmodur VL della Bayer;

#### 6.3.4. Test meccanici in compressione

La prova di compressione è una prova statica che serve per misurare sperimentalmente il carico di rottura e relativo comportamento elastico dei vari materiali. Questa misura si ottiene comprimendo un materiale mediante una pressa; quest'ultima imprime al campione una forza di compressione sempre più forte fintanto che il materiale si rompe.

Da questi test è possibile determinare il carico di rottura e il modulo dell'espanso prodotto.

$$\text{Dove il modulo elastico } E = \frac{WH}{AD}$$

W = Carico, in N;

H = Altezza di analisi, in m;

A = Area del campione a contatto con la pressa, in m<sup>2</sup>;

D = Deformazione, in m;

I provini dei formulati "B" e "C" di dimensione 2x2x2 cm sono stati ricavati da espansi prodotti nelle medesime condizioni.

Vengono ricavati da ogni espanso 5 campioni aventi lati da 2cm e posti in analisi.

Le analisi sono state eseguite seguendo la norma ASTM D1621-21 *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastic*[10]s.

Durante la prova la velocità di approccio è stata 2 mm/min;

Carico massimo 10kN;

Velocità di analisi 2mm/min;

I valori finali ottenuti sono stati convertiti in MPa.

### 6.3.5. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica che registra le variazioni di entalpia del materiale in esame in funzione della temperatura od in funzione del tempo a temperatura fissata. La sua versatilità trae origine dal fatto che la maggior parte delle trasformazioni fisiche o delle reazioni chimiche producono variazioni di energia nel sistema.

I campioni sono posti ad analisi utilizzando una DSC Thermal Analysis:

1. Campione proveniente dal formulato “B”, espanso cotto a 170° per 1h in pressione e posto in cura 2h in bagno di vapore, campione prelevato dalla pelle esterna.
2. Campione proveniente dal formulato “B”, espanso cotto a 170° per 1h in pressione e posto in cura 2h in bagno di vapore, campione prelevato dall'interno dell'espanso.
3. Campione proveniente dal formulato “C”, espanso cotto a 170° per 1h in pressione e posto in cura 2h in bagno di vapore, campione prelevato dalla pelle esterna.
4. Campione proveniente dal formulato “C”, espanso cotto a 170° per 1h in pressione e posto in cura 2h in bagno di vapore, campione prelevato dall'interno dell'espanso.

La prova in DSC è stata eseguita deponendo circa 20mg di campione polimerico, posti nella relativa vaschetta porta campione in alluminio ed analizzati, la scansione ha riguardato un range di temperatura in primo scan da 20°C a 350°C, al fine di visualizzare fenomeni relativi alla degradazione del polimero e un secondo scan da 0°C fino a 250°C per la definizione delle Tg e delle variazioni dei calori specifici ( $\Delta C_p$ ). La rampa di riscaldamento è stata in entrambe le scansioni di 20°C/min con un raffreddamento a 10°C/min in ambiente di azoto.

## Bibliografia

1. Peters S.T., *Handbook of composites*, Chapman & Hall, Second Edition, London (1998); Lee S.T., *Foam extrusion – principles and practice*, CRC press, London (2000);
2. Klempner D., Sendijarevic V., *Polymeric foams and foam technology*, Hanser ardnner Publications, Munich (2004);
3. Summers J.W., *Encyclopedia of chemical technology, vinyl polymers*, One Geon Center, Ohio (1996);
4. Curt A., *NM Epoxy Handbook*, Nils Malmgren AB, Third Edition, Ytterby (2004);
5. Biron M., *Thermosets and Composites*, Elsevier Science & Technology Book, London (2003);
6. Elser M., *US Patent 20070200266 A1*, (2007);
7. Lauri L., Ang S.S., Stigsson J.J.C., Bressan R., *International Patent WO2007141647 A1 to Gurit International AB*,(2007);
8. Tomasko D.L., Burley A., Feng L., Yeh Kai-Shu, *Development of CO<sub>2</sub> for polymer foam application*, Journal of Supercritical Fluids, **47**, 493 (2009);
9. Colton J.S., *The nucleation of microcellular thermoplastic foam*, PhD Thesis, Mechanical Engineering, MIT (1985);
10. ASTM, *Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics, D1621-10*;
11. Beck L., *US Patent 2227212*, (1940);
12. Ackerlind E, *US Patent 2700634*,(1955);
13. Hansen O.A., *US Patent 2654686*, (1953);