

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA' DI BOLOGNA

Facoltà di Chimica Industriale

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Laurea Magistrale in Chimica Industriale

**STUDIO DI CATALISI TERMOATTIVATE
PER COMPOSITI POLIURETANICI**

Tesi di Laurea Sperimentale

Presentata da:

Valentina Cuoghi

Relatore:

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

Correlatori:

Ing. Guido Bramante

Dott. Luigi Bertucelli

II sessione

Anno Accademico 2011/12

*La concessione in prestito o in visione della presente opera
è subordinata ad autorizzazione esplicita
da parte del Relatore e dei Correlatori.*

INDICE

Scopo del progetto di ricerca.....	1
Capitolo 1 I poliuretani.....	3
1.1 Applicazioni.....	4
Capitolo 2 La chimica dei poliuretani.....	7
2.1 Polioli.....	7
2.1.1 Polioli polietere.....	7
2.1.2 Polioli poliestere.....	8
2.2 Isocianati.....	10
2.2.1 TDI.....	10
2.2.2 MDI.....	11
2.3 La reazione di polimerizzazione.....	13
2.4 Urea, allofanati e biureti.....	14
2.5 La catalisi.....	16
Capitolo 3 Compositi poliuretanic.....	19
3.1 Pultrusione.....	21
3.2 Definizioni.....	23
Capitolo 4 Metodi per la valutazione della reattività di sistemi termoindurenti.....	25
4.1 Metodo manuale su piastra riscaldante (heated plate).....	25
4.2 Viscosimetro Brookfield.....	26
4.3 Dielectric Analyzer (Sub CASE).....	27
4.4 DSC.....	29
Capitolo 5 Discussione dei risultati.....	31
5.1 Materiali e formulazioni.....	31
5.2 Catalisi e profilo di reattività.....	34
5.2.1 Sali di ammine terziarie.....	34

5.2.2 Catalizzatori organometallici.....	39
5.2.3 Co-catalisi ammina/organometallo.....	41
5.3 Impatto di altri componenti sulla reattività.....	45
5.3.1 Effetto del distaccante interno.....	45
5.3.2 Influenza del tipo di isocianato.....	46
5.3.3 Effetto di un reticolante.....	48
5.3.4 Effetto di diversi tipi di polioli.....	50
5.3.5 Effetto di acidi organici.....	53
5.3.6 Effetto dell'aggiunta di acetil acetone all'isocianato.....	56
5.3.7 Effetto del tioglicerolo.....	58
Capitolo 6 Conclusioni.....	61
Appendice 1.....	63
1.1 Sali di ammine terziarie.....	63
1.2 Catalizzatori organometallici.....	63
Appendice 2.....	67
Appendice 3.....	68
Bibliografia.....	69

SCOPO DEL PROGETTO DI RICERCA

Un gran numero di vie produttive dei compositi necessita di formulazioni polimeriche che abbiano un lungo *open time* (tempo di manipolazione) a temperatura ambiente seguito da una reticolazione (*curing*) molto rapida ad elevata temperatura. Questo tipo di profilo di reattività è anche conosciuto come “*snap cure*” o “*hockey stick*”. Tra le tecnologie nelle quali è importante un equilibrio ottimale di *open time* e *curing* si possono includere Pultrusione, VARTM (*vaacum assisted resin transfer moulding*), Infusione e *Filament Winding*.

Negli ultimi anni le resine poliuretatiche sono entrate nel mercato tradizionalmente presidiato dai poliesteri insaturi (UP), possedendo caratteristiche in grado introdurre diverse innovazioni, quali ad esempio:

- velocità di processo più elevate: i PU hanno una fase di maturazione notevolmente più rapida rispetto a quella di poliesteri insaturi, resine epossidiche e vinil esteri; la produttività è maggiore.
- miglioramento delle proprietà fisiche specifiche lungo la direzione trasversale: ciò permette la semplificazione della configurazione del rinforzo, sostituendo i costosi preformati in tessuto con bobine di fibra. Questi materiali possono anche permettere la produzione di profilati più sottili.
- assenza di VOC (composti organici volatili).

Diventa quindi necessario modificare il processo di produzione, considerando l'elevata reattività dei poliuretani.

L'utilizzo di catalizzatori ritardanti in un sistema poliuretatico bicomponente non è certamente un concetto innovativo. La maggior parte delle attività di sviluppo negli ultimi decenni è stata potenziata principalmente grazie alla necessità di sviluppare sistemi catalitici in grado di generare un profilo di reazione che riproducesse il più possibile quello dei catalizzatori a base di mercurio, ormai non più utilizzati, profilo caratterizzato da un lungo *open time* seguito da un rapido *curing*. Attualmente, l'ulteriore

ottimizzazione dei pacchetti catalitici che sono in grado di aumentare l'*open time* di sistemi poliuretanici senza influire sul rapido *curing* ad elevate temperature, rimane un'area di grande interesse industriale.

Gli obiettivi dello studio oggetto di questa tesi di laurea magistrale sono i seguenti:

- Ottimizzare l'equilibrio tra *open time* e *gel time* (tempo di gelificazione) attraverso lo studio di diversi catalizzatori disponibili.
- Studiare altri componenti della formulazione ed il loro impatto sulla reattività, come polioli polietere a base di ossido di butilene, polioli propossilati ad alto peso molecolare, differenti agenti distaccanti interni e diversi tipi di isocianato (tutti aromatici PMDI).

Durante questo lavoro sarà possibile valutare tecniche e definire un sistema di misura per la caratterizzazione delle reattività dei differenti sistemi poliuretanici.

CAPITOLO 1 I POLIURETANI

I poliuretani (PU) sono materiali polimerici caratterizzati dalla presenza di gruppi funzionali uretanici $-\text{NH}-(\text{CO})-\text{O}-$ derivanti da una reazione esotermica tra poliisocianati e polioli o poliammine.

Data la loro notevole versatilità, trovano applicazione in moltissimi settori. Per la produzione di un ampio spettro di materiali poliuretanici sono necessari relativamente pochi isocianati di base e una vasta gamma di polioli di diverso peso molecolare e funzionalità. La reazione polimerica di addizione può essere catalizzata permettendo un'alta velocità di reazione e, di conseguenza, un'elevata produttività.

La produzione di PU su scala industriale risale alla fine degli anni '30, grazie alla ricerca di Otto Bayer e dei suoi collaboratori. La prima diffusione di tali polimeri avvenne durante la Seconda Guerra Mondiale, quando furono utilizzati in sostituzione della gomma, che al tempo era costosa e difficile da reperire. Durante la guerra furono sviluppate diverse applicazioni, tra cui differenti tipi di rivestimenti, finiture di aeroplani e, addirittura, alcuni tipi di indumenti molto resistenti. Negli anni '50 i poliuretani furono utilizzati per la realizzazione di adesivi, di elastomeri e di schiume rigide, e verso la fine dello stesso decennio vennero impiegati nella fabbricazione di schiume per imbottiture flessibili^[1].

Esiste una differenza fondamentale tra i manufatti in PU e molti altri materiali plastici. I termoplastici, a differenza della maggior parte dei poliuretani (che sono per lo più termoindurenti), vengono polimerizzati in molte aziende chimiche ed in seguito venduti agli utenti sotto forma di granuli o polveri. Questi vengono poi convertiti in manufatti attraverso una delle varie tecnologie di processo che coinvolgono riscaldamento, formatura del polimero fuso sotto pressione e raffreddamento. Le proprietà del pezzo finito sono, in questo caso, quasi totalmente dipendenti dalle proprietà del polimero termoplastico acquistato dall'azienda manifatturiera. La polimerizzazione di molti poliuretani, invece, non viene effettuata da un'azienda manifatturiera, bensì da una ditta convertitrice. Il produttore dei reagenti vende i componenti chimici poliuretanici, solitamente in forma liquida, e fornisce consulenza ed informazioni per permettere al

cliente di formare il poliuretano richiesto miscelando i componenti chimici in proporzioni ben definite.

Sebbene il maggior vantaggio nell'utilizzo di tali materiali stia nell'ampia varietà di materiali plastici ad alte prestazioni che possono essere prodotti, i poliuretani possono spesso competere con altri polimeri a basso costo. Questo perché oltre ai costi delle materie prime esistono altri fattori di pari importanza quali il tempo di ciclo produttivo, il costo delle attrezzature e delle finiture, così come il costo di smaltimento degli scarti e delle opportunità per il riciclaggio. Dal momento che lo stampaggio necessita di basse pressioni, lo stampo può essere fabbricato con materiali meno costosi. Questo permette la facile realizzazione di prototipi poco costosi per lo sviluppo di nuovi prodotti o il perfezionamento di quelli esistenti. I PU differiscono da altri materiali plastici anche perché consentono di controllare la natura e le caratteristiche del prodotto finale. Questo è possibile perché la maggior parte dei poliuretani viene prodotta utilizzando macchine per la "lavorazione reattiva": queste miscelano le sostanze chimiche di base che poi reagiscono per dare il polimero richiesto durante la reazione di polimerizzazione. Questo spiega gran parte della versatilità dei poliuretani, che quindi possono essere adattati con notevole precisione per soddisfare le necessità di una particolare applicazione^[1].

1.1 APPLICAZIONI

I PU giocano tutt'ora un ruolo di vitale importanza in molte industrie, dall'edilizia al footwear, dalla produzione di mobili alla fabbricazione di automobili.

Essi appaiono in una sorprendente varietà di forme. Le schiume rigide sono uno dei materiali più efficaci nell'isolamento termico, per questo motivo vengono utilizzati in una vasta gamma di applicazioni che va dall'edilizia ai frigoriferi e tutta la catena del freddo. Questi tipi di materiali infatti, oltre ad essere eccellenti isolanti, sono molto leggeri, ciò contribuisce a ridurre il costo dei trasporti delle merci, e risultano essere strutturalmente resistenti grazie alla rigidità della schiuma e all'adesione alle superfici esterne nel caso di pannelli cosiddetti *sandwich* (plastica e metallo). Tutto questo significa che possono essere soddisfatti anche gli standard energetici più rigidi, con vantaggi tangibili per il consumatore, tradotti in bollette energetiche inferiori e nella riduzione di energia utilizzata.

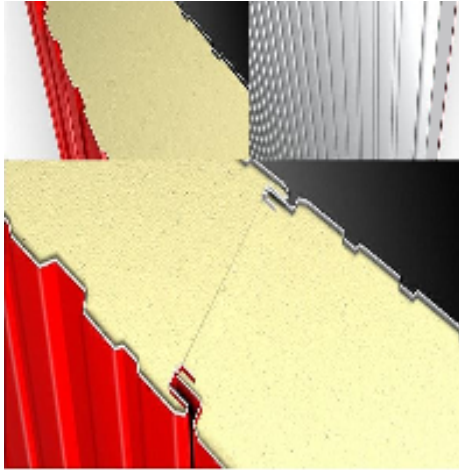


Figura 1. Pannello sandwich utilizzato per l'isolamento termico.

Le schiume flessibili in poliuretano sono morbide e, al contempo, offrono un supporto ottimale e duraturo mantenendo la loro forma. Sono materiali riempitivi eccellenti e sicuri utilizzati nella realizzazione di imbottiture di vario tipo: materassi, poltrone, divani, sedili per auto, poggiatesta e braccioli. Il vantaggio principale è sempre legato alla loro versatilità: possono essere prodotti alla densità necessaria per l'impiego specifico. La *Memory foam* è una comune forma di PU che si adatta alla conformazione del corpo della persona, molto utilizzata per la realizzazione di cuscini e materassi.



Figura 2. Cuscini in poliuretano Memory foam.

Alcune tipologie di schiume, solitamente accoppiate con altri materiali, vengono inoltre utilizzate nell'isolamento acustico.

Gli elastomeri poliuretanicici sono leggeri e altamente resistenti all'abrasione, queste caratteristiche li rendono perfetti per la produzione di equipaggiamenti sportivi, robuste soles di scarpe e paraurti di automobili dotati di ottime proprietà meccaniche a lungo termine. Le soles in poliuretano sono pratiche e impermeabili e al contempo non limitano

in alcun modo le possibilità di progettazione. Per le solette intermedie e le soles esterne sono utilizzati sistemi in poliuretano da bassa densità fino a densità compatta.

I PU trovano applicazione anche nel rivestimento di cavi, pavimenti e pareti, ponti, veicoli e strade: in questi casi poliuretani che proteggono in maniera sicura ed efficace le superfici esposte ad agenti atmosferici e da varie forme di inquinamento, in modo che abbiano un aspetto migliore e durino più a lungo.

Le resine poliuretaniche sono ben note anche nell'ambito degli adesivi e delle vernici. Le colle poliuretaniche sono materiali di grande interesse perché sono in grado di legare insieme materiali alquanto differenti quali legno, gomma, cartone o vetro.



Figura 3. Le vernici poliuretaniche sono attualmente tra le più diffuse sul mercato.

I poliuretani sono anche in grado di formare tessuti che vengono utilizzati in abbigliamento intimo, abbigliamento tecnico e come rivestimenti.



Figura 4. Tessuto da rivestimento in poliuretano.

Inoltre, recentemente questi materiali hanno trovato applicazione anche in aeronautica (per lo più poliuretani compositi, dei quali si parlerà nel Capitolo 3) dove vengono impiegati in sostituzione all'acciaio; questi materiali infatti sono molto leggeri, altamente resistenti alle sollecitazioni meccaniche grazie al rinforzo in fibra e non hanno rischi legati alla corrosione.

CAPITOLO 2 LA CHIMICA DEI POLIURETANI

La reazione di formazione di un polimero poliuretano avviene tra un poliisocianato ed un poliolo. Per avere determinate caratteristiche legate al processo produttivo o all'aspetto del prodotto finito sono però necessari altri componenti, che vengono aggiunti alla miscela di reazione, quali catalizzatori, additivi, agenti espandenti o reticolanti.

2.1 POLIOLI

La scelta del poliolo, in particolare la dimensione e la flessibilità della sua struttura molecolare e la sua funzionalità (il numero di gruppi ossidrilici reattivi nei confronti dell'isocianato per molecola di poliolo), controlla il grado di reticolazione che si ottiene nel polimero finale. Il grado di reticolazione ha un effetto dominante nella rigidità del polimero: per ottenere un materiale rigido è necessaria una struttura polimerica rigida e, di conseguenza, un alto grado di reticolazione; al contrario, per un materiale flessibile è necessario un grado di reticolazione proporzionalmente minore.

Circa il 90 per cento dei polioli impiegati per la realizzazione di poliuretani sono polieteri con gruppi idrossilici terminali. Per la produzione di PU con proprietà speciali vengono impiegati anche poliesteri con gruppi ossidrilici terminali. I poliesteri sono solitamente più costosi dei polieteri, ma sono stati sviluppati poliesteri (ottenuti da diacidi recuperati) ad un costo competitivo, particolarmente utilizzati nella produzione di schiume rigide.

2.1.1 POLIOLI POLIETERE

I polioli polieteri coprono quasi tutto il mercato mondiale dei polioli per poliuretani, questo perché hanno molta versatilità nella struttura, nel costo, nelle performances del prodotto e sono facilmente manipolabili. Questi polioli vengono prodotti dall'aggiunta di alchilenossidi, solitamente ossido di propilene, ad alcoli o ammine che vengono

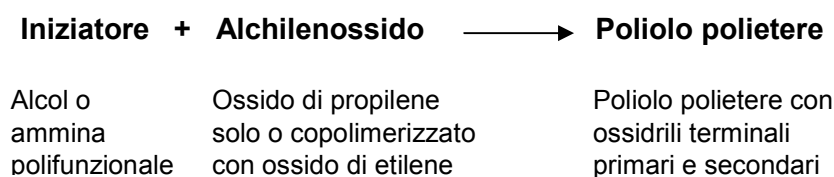


Figura 1. Schema di formazione di un poliolo polietero.

solitamente definiti *starters* o iniziatori.

La poliaddizione dell'ossido di propilene può avvenire sia con catalisi di tipo anionico (basica) sia di tipo cationico (acida), sebbene i polioli commerciali siano prodotti solitamente con catalisi basica. L'anello epossidico teoricamente potrebbe aprirsi in due posizioni ma in pratica, con catalisi basica si apre preferenzialmente nella posizione meno ingombrata stericamente. Per questo motivo i polieteri basati sull'ossido di propilene contengono prevalentemente ossidrili terminali secondari^[1] (Figura 2).

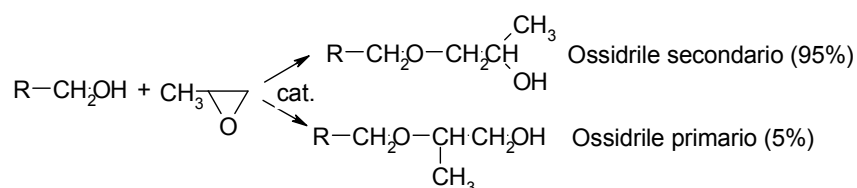


Figura 2. Apertura dell'anello di ossido di propilene.

Gli ossidrili terminali secondari sono spesso meno reattivi con l'isocianato rispetto agli ossidrili primari e per alcune applicazioni i polioli polieteri a base di ossido di propilene possono avere una reattività sconsigliatamente bassa. Il contenuto di ossidrili primari viene aumentato attraverso la reazione del poliolo poliossipropilene con ossido di etilene per formare un copolimero a blocchi con una estremità di ossido di etilene.

Il contenuto di ossidrili terminali di tipo primario può variare da 5% a oltre 80% degli ossidrili terminali totali.

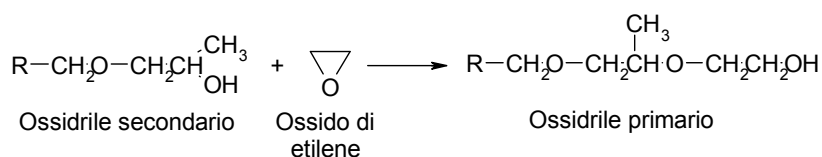


Figura 3. Formazione di un ossidrile primario.

2.1.2 POLIOLI POLIESTERE

I poliesteri saturi con gruppi ossidrilici terminali vengono utilizzati per fare poliuretani sia rigidi che flessibili. I polioli poliesteri sono catene con ossidrili terminali, contenenti più gruppi esterei.

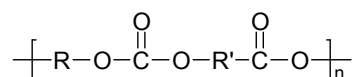


Figura 4. Formula generica dei polioli poliesteri.

I polioli poliesteri tendono ad essere più costosi rispetto ai polioli polietere e sono solitamente molto più viscosi e, di conseguenza, più difficili da manipolare.

Questo tipo di polioli porta anche ad ottenere poliuretani che sono molto più facilmente idrolizzabili, per questo motivo vengono utilizzati solamente per applicazioni che necessitano di proprietà fisiche specifiche. I PU elastomerici che si basano su poliesteri combinano buone proprietà legate alla trazione con elevata resistenza alla trazione e all'abrasione. Hanno inoltre una buona resistenza a molti tipi di oli. Le schiume flessibili fatte con polioli poliesteri e toluene diisocianato (TDI) presentano un elevato allungamento e buona resistenza ai solventi. I poliesteri sono anche più difficilmente ossidabili e resistono a temperature più elevate dei polieteri.

I poliesteri vengono prodotti tipicamente dalla reazione di condensazione tra glicoli ed acidi dicarbossilici. Le ramificazioni si possono introdurre aggiungendo piccole quantità di triolo alla miscela di reazione. Durante la reazione di esterificazione l'acqua prodotta viene rimossa; l'acqua infatti rappresenta fino al 15% dei prodotti nella produzione di poliesteri oligomericici, per questo la resa massima del prodotto principale è circa del 15% in peso dei reagenti utilizzati. Questo è in contrasto con la produzione di polioli polietere, dove la resa raggiunge il 100%. La bassa resa e l'elevato costo dei reagenti spiegano il costo più elevato di molti poliesteri rispetto ai polieteri. Sono però disponibili anche polioli poliesteri relativamente a basso costo basati su materiali recuperati. Per molti anni sono stati disponibili polioli poliesteri aromatici derivanti dal dimetil tereftalato (DMT) di recupero ma, più recentemente, vengono prodotti polioli poliesteri utilizzando come reagenti i prodotti della depolimerizzazione del polietilene tereftalato (PET), proveniente da bottiglie e pellicole di scarto.

Generalmente la resistenza all'idrolisi dei poliesteri aumenta aumentando la lunghezza delle catene tra i legami poliesteri ed anche riducendo l'acidità residua. Aumentano anche la resistenza all'idrolisi e al rigonfiamento causato da solventi e da oli se si aumenta la reticolazione tra le catene poliesteri.

2.2 ISOCIANATI

Gli isocianati sono molecole contenenti il gruppo funzionale $-N=C=O$. La reazione chimica utilizzata per la produzione industriale degli isocianati è stata scoperta da Hentschel nel 1884 e consiste nella fosgenazione delle ammine, reazione che sostituisce il gruppo amminico con l'isocianato. Attualmente si stanno sviluppando vie di sintesi alternative più ecosostenibili.

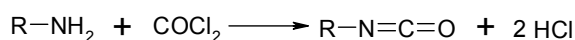


Figura 5. Formazione di un isocianato.

Gli isocianati impiegati nella sintesi di poliuretani possono essere alifatici o aromatici. Quelli che hanno maggiore impiego industrialmente sono gli isocianati aromatici perché possiedono maggiore reattività nei confronti dei composti contenenti idrogeni attivi, come i polioli. In particolare sono due quelli che occupano più del 90% del mercato, il toluene diisocianato TDI ed il 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), descritti in dettaglio nei paragrafi successivi.

2.2.1 TDI

La maggior parte del TDI utilizzato è costituito da una miscela di due isomeri: il 2,4 e il 2,6 toluene diisocianato in rapporto 80:20, per questo motivo denominata TDI 80:20. Questo isocianato viene solitamente utilizzato per la produzione di schiume a bassa densità, ad esempio per cuscini. L'isomero 2,4 puro invece viene utilizzato in alcuni prodotti elastomerici.

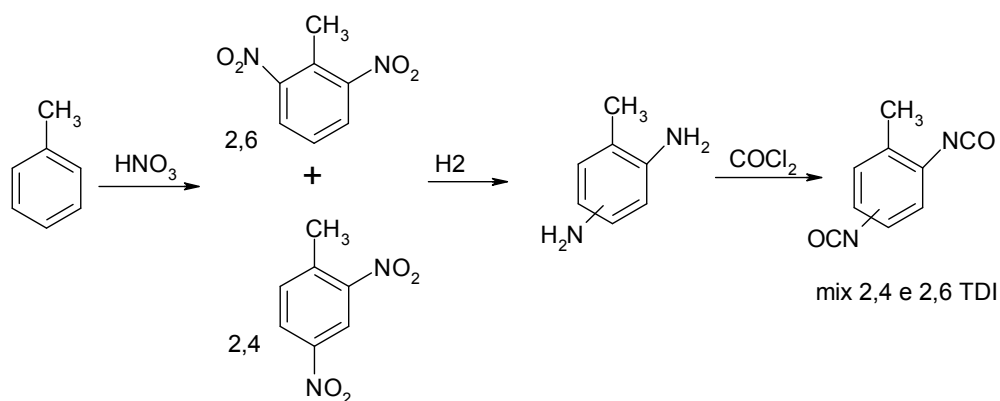


Figura 6. Sintesi classica del TDI.

La produzione del TDI avviene in tre step: dinitrazione del toluene, idrogenazione catalitica ad ammina e fosgenazione (Figura 6). Segue poi il processo di separazione degli isomeri dai prodotti indesiderati, solitamente costituito da un impianto di distillazione^[2].

Come già detto precedentemente, la tendenza attuale è quella di sostituire la via di sintesi classica che utilizza il fosgene con nuovi approcci sintetici che siano maggiormente ecosostenibili. Un esempio, tra questi, è la reazione del dinitrotoluene con il monossido di carbonio in presenza di palladio come catalizzatore, che genera il corrispondente isocianato con buona resa (Figura 7). Si è osservato sperimentalmente che questa reazione procede attraverso la formazione del nitrene come intermedio.

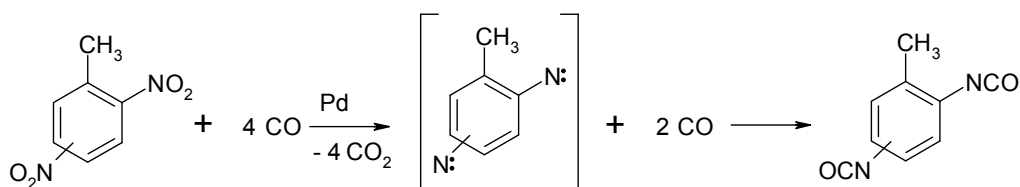


Figura 7. Sintesi alternativa del TDI.

In questo processo, però, il recupero del catalizzatore metallo nobile dal residuo di distillazione è ancora un problema. Sono stati sviluppati anche catalizzatori per avere la reazione in un unico stadio.

2.2.2 MDI

Lo sviluppo del MDI si rese necessario considerata la volatilità del TDI, responsabile di alcuni problemi legati alla produzione di alcuni manufatti. La produzione chimica del MDI è notevolmente più complessa rispetto a quella del TDI; in ogni caso, questa complessità conferisce un notevole grado di libertà al produttore chimico, consentendogli di modificare ed ottimizzare il MDI in modo da soddisfare le richieste specifiche degli utenti. Questo tipo di isocianato infatti viene spesso utilizzato nella sua forma polimerica (PMDI) e si possono quindi ottenere prodotti con funzionalità diversa a seconda delle dimensioni del polimero.

PMDI e MDI si producono a partire da benzene. Il primo passaggio è la nitratura del benzene che porta ad ottenere nitrobenzene, questo viene poi idrogenato ad anilina (quest'ultima è comunque ottenibile da fenolo ed ammoniaca). La reazione dell'anilina

con la formaldeide in presenza di acido cloridrico dà luogo alla formazione di ammine oligomeriche e diammine, che successivamente vengono convertite rispettivamente in PMDI e MDI per trattamento con fosgene (Figura 8). Il coprodotto, MDI, viene isolato dal PMDI attraverso distillazione^[2].

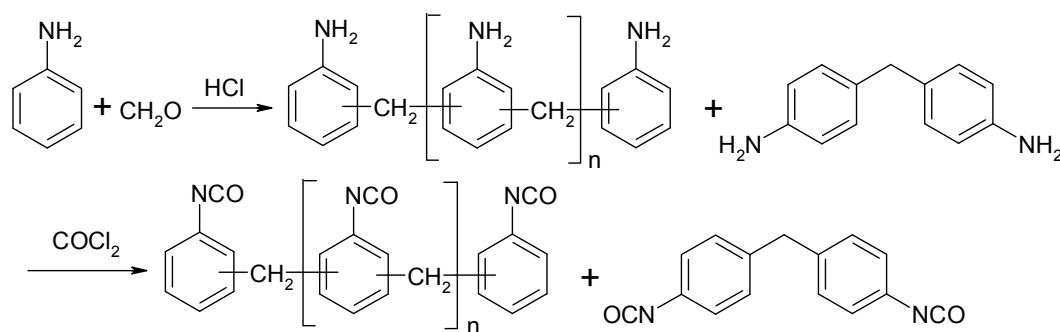


Figura 8. Sintesi di PMDI e MDI.

Anche in questo caso sono in fase di sviluppo processi di sintesi alternativi, più ecosostenibili, che non coinvolgano il fosgene nella sintesi di PMDI e MDI. La via di sintesi più diffusa passa attraverso la formazione di metil-fenilcarbammati.

La reazione del nitrobenzene con monossido di carbonio e metanolo in presenza di selenio come catalizzatore produce metil-fenilcarbammato in buona resa. Questo reagisce con formaldeide in presenza di acidi forti generando carbammati oligomerici, i quali vengono scissi termicamente in PMDI e metanolo. L'acido forte, nella reazione con la formaldeide, è necessario per l'attivazione del metil-fenilcarbammato, che è molto meno reattivo rispetto all'anilina. Analogamente è possibile sintetizzare il MDI (Figura 9).

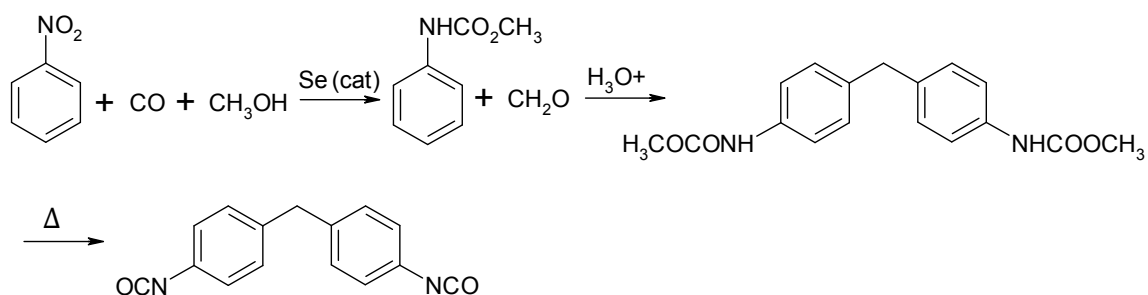


Figura 9. Sintesi alternativa del MDI.

È possibile convertire anche l'anilina in metil-fenilcarbammato utilizzando come reagenti dimetil carbonato, o metanolo, monossido di carbonio e ossigeno.

2.3 LA REAZIONE DI POLIMERIZZAZIONE

Gli isocianati possiedono uno o più gruppi isocianati ($-N=C=O$) ad alta reattività, che reagiscono con atomi di idrogeno, detti *idrogeni attivi*, che sono legati ad atomi più elettronegativi del carbonio. Tra i tanti composti che corrispondono a questa descrizione, quelli di primario interesse per le reazioni di formazione dei poliuretani sono elencati nella Tabella I^[3].

Tabella I. Composti con idrogeni attivi in ordine di reattività decrescente con l'isocianato.

Composto con idrogeni attivi	Struttura	Velocità relativa della reazione non catalizzata a 25° C rispetto agli ossidrili primari
Ammine primarie alifatiche	$R-NH_2$	1000
Ammine secondarie alifatiche	R_2-NH	200-500
Ammine primarie aromatiche	$Ar-NH_2$	2-3
Idrossili primari	$R-CH_2-OH$	1
Acqua	$H-O-H$	1
Acidi carbossilici	$R-\overset{O}{\parallel}C-OH$	0,40
Idrossili secondari	$R-\overset{R}{\underset{ }{CH}}-OH$	0,30
Uree	$R-NH-\overset{O}{\parallel}C-NH-R$	0,15
Idrossili terziari	$R-\overset{R}{\underset{ }{\overset{R}{C}}}-OH$	0,005
Uretani	$R-NH-\overset{O}{\parallel}C-O-R$	0,003
Ammidi	$R-\overset{O}{\parallel}C-NH_2$	0,001

La reattività del gruppo isocianato può essere spiegata considerando le strutture di risonanza descritte in Figura 10.

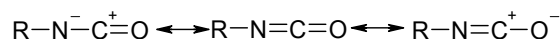


Figura 10. Strutture di risonanza del gruppo isocianato.

La densità elettronica sarà quindi massima sull'atomo di ossigeno e su quello di azoto, e minima sull'atomo di carbonio. Questo porta ad avere una carica netta negativa sugli atomi di ossigeno e di azoto, ed una carica netta positiva sul carbonio.

Le normali reazioni comportano essenzialmente l'addizione al doppio legame carbonio-azoto. Un centro nucleofilo del composto contenente idrogeni attivi attacca il carbonio elettrofilico. L'atomo di idrogeno attivo si addiziona infine all'azoto. Questo tipo di polimerizzazione è chiamata *poliaddizione*. I gruppi elettron accettori legati alla molecola di isocianato aumentando la reattività del NCO verso composti nucleofili, mentre gruppi elettron donatori ne riducono la reattività. Per questo motivo, in molte reazioni, gli isocianati aromatici sono più reattivi degli isocianati alifatici. Oltre a questo, anche l'ingombro sterico dell'isocianato o del composto contenente l'idrogeno attivo influisce sulla reazione.

La reazione di formazione di un uretano segue un processo di addizione tra un alcol ed un isocianato, rappresentato in Figura 11.

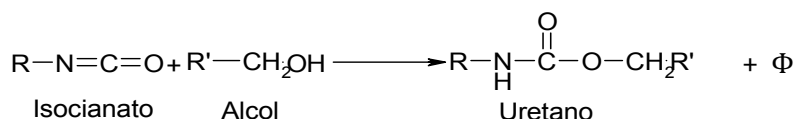


Figura 11 . Reazione di formazione del gruppo uretanico.

Il processo ha un calore di reazione (Φ) approssimativo di 24 kcal/mole di uretano, valore che dipende dalla scelta dei materiali di partenza; inoltre i gruppi R e R' possono anche contenere gruppi isocianato reattivi e quindi influenzare l'entalpia di reazione^[3]. Quando questa reazione viene estesa a reagenti polifunzionali porta direttamente alla formazione di polimeri.

2.4 UREA, ALLOFANATI E BIURETI

Esistono anche altre reazioni caratteristiche della sintesi di poliuretani che portano alla formazione di composti diversi. E' nota infatti la reazione degli isocianati con l'acqua

Vi sono anche reazioni di autoaddizione tra isocianati. Per le applicazioni industriali, in particolare gli espansi rigidi, assume grande importanza la ciclotrimerizzazione degli isocianati, che porta alla formazione di isocianurati (Figura 15).

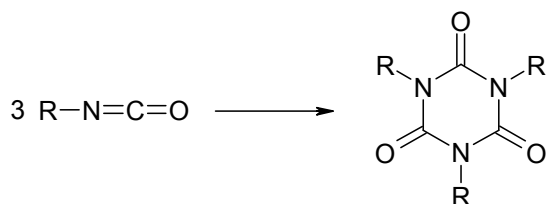


Figura 15. Auto addizione degli isocianati con formazione di isocianurato.

2.5 LA CATALISI

Il catalizzatore d'eccellenza per la sintesi dei poliuretani è il mercurio. Questa specie, ben nota per l'elevata tossicità sia per l'organismo che per l'ambiente, è ormai caduta in disuso da tempo e si sono cercati catalizzatori alternativi che potessero riprodurre il profilo di reattività. Attualmente esistono due principali classi di catalizzatori utilizzati industrialmente per la sintesi dei PU: i catalizzatori amminici e quelli organometallici (questi ultimi solitamente sono a base di stagno)^[3].

La catalisi amminica si basa sull'utilizzo di ammine terziarie, dal momento che le ammine primarie e secondarie reagiscono con l'isocianato e quindi non si rigenerano (in questo caso non si tratta più di catalizzatori, ma di reagenti veri e propri), inoltre le ammine terziarie hanno un maggior carattere basico e di conseguenza una maggior tendenza ad interagire con l'isocianato (Figura 16).

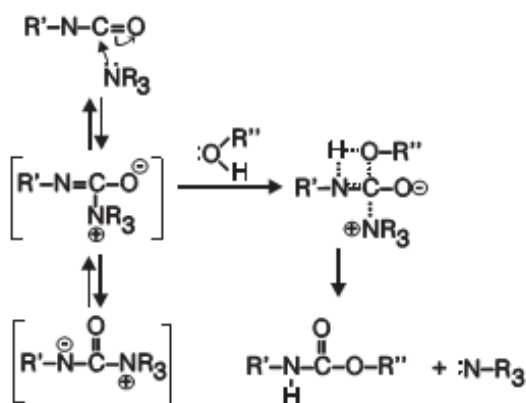


Figura 16. Meccanismo di azione proposto per un catalizzatore amminico.

I catalizzatori organometallici più diffusi per la produzione di poliuretani sono a base di stagno, ma vengono utilizzati anche altri organometalli. Questi catalizzatori, al contrario di quelli amminici, agiscono da acidi di Lewis indebolendo il legame C=O dell'isocianato e rendendo in questo modo l'atomo di carbonio più elettrofilo e quindi più disponibile a reagire con una molecola di poliolo (Figura 17).

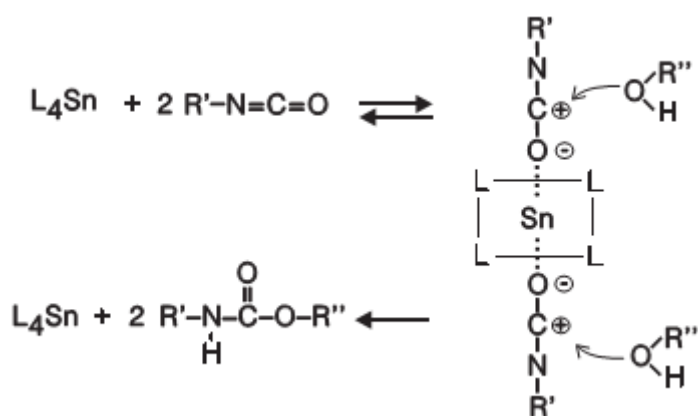


Figura 17. Meccanismo di azione proposto per un catalizzatore organo-stagno.

CAPITOLO 3 COMPOSITI POLIURETANICI

I materiali compositi, solitamente non presenti in natura, sono il risultato di una combinazione tridimensionale di almeno due materiali chimicamente differenti tra di loro con un'interfaccia di separazione. La combinazione così ottenuta vanta proprietà chimico-fisiche non riscontrabili nei singoli materiali che la compongono. I materiali che formano i compositi sono chiamati *costituenti* e, a seconda della loro funzione prendono il nome di *matrice* e *rinforzo* (o carica).

Nel caso dei poliuretani compositi la matrice è il poliuretano, mentre il rinforzo è solitamente costituito da fibre di varia natura e dimensione a seconda della applicazioni del prodotto finito. Le fibre più utilizzate per la produzione di PU compositi sono:

- Fibra di vetro
- Fibra di carbonio
- Fibre aramidiche (come il Kevlar)

Agendo sulla tipologia e dimensione delle fibre e sul grado di espansione del materiale è possibile ottenere materiali adatti a tecnologie di produzione e ad applicazioni molto diverse tra loro (Figura 18).

Le fibre corte vengono utilizzate, ad esempio, nella produzione RRIM (*Reinforced Reaction Injection Molding*) o LD-RRIM (*Low Density Reinforced Reaction Injection Molding*), mentre se sono tagliate da un *chopper* ed hanno quindi una lunghezza maggiore e ben definita, trovano applicazione nelle tecnologie LFI (*Long Fibre Injection Molding*) e FCS (*Fiber Composite Spraying*)^[4].

Aumentando ulteriormente la lunghezza delle fibre, nel caso di applicazioni che richiedono proprietà meccaniche polidirezionali, dove quindi non si vuole che il materiale presenti anisotropia, è necessario disporre le fibre in maniera diversa. In questi casi si utilizzano i tessuti di filamenti in fibra rinforzante, i quali costituiscono un preformato di fibre intrecciate; queste trovano impiego nelle tecnologie SCS (*Structural Composite Spraying*), SRIM (*Structural Reaction Injection Molding*) e LD-MM (*Low Density Mat Molding*).

Infine, considerando fibre di lunghezza infinita, ossia che ricoprono tutta la lunghezza del profilato, si trovano i processi di Pultrusione e di *Filament Winding*.

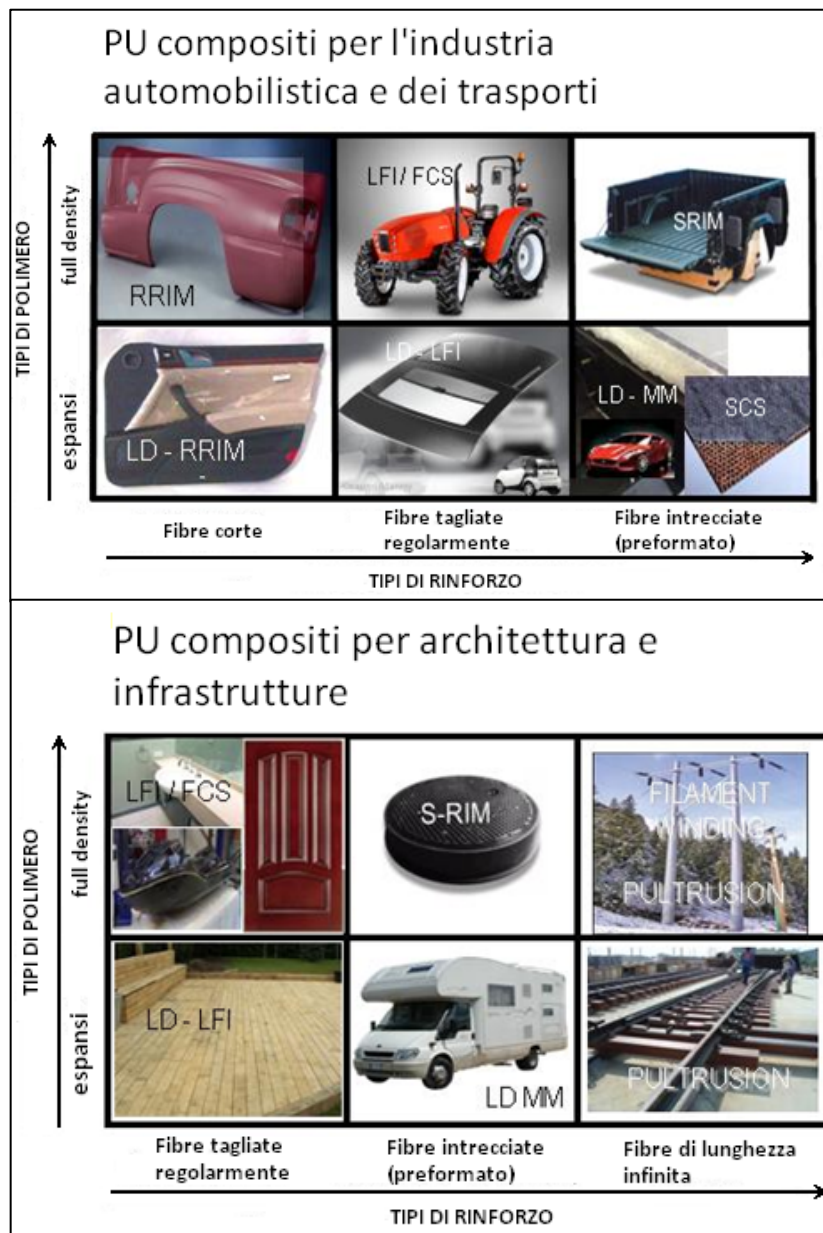


Figura 18. Principali applicazioni dei materiali compositi ottenuti con varie tecnologie (per gentile concessione Dow Italia).

Si deduce quindi che le proprietà del materiale finito sono strettamente legate alla tipologia e alla quantità di fibre rinforzanti utilizzate e di conseguenza dipendono strettamente dalla tecnologia di produzione utilizzata.

3.1 PULTRUSIONE

La pultrusione è la tecnologia produttiva che permette di ottenere modulo di flessione e resistenza alla flessione più elevati tra tutte le tecnologie di produzione, questo perché porta ad ottenere un materiale con fibre continue (lunghezza infinita) per tutta la lunghezza del profilato.

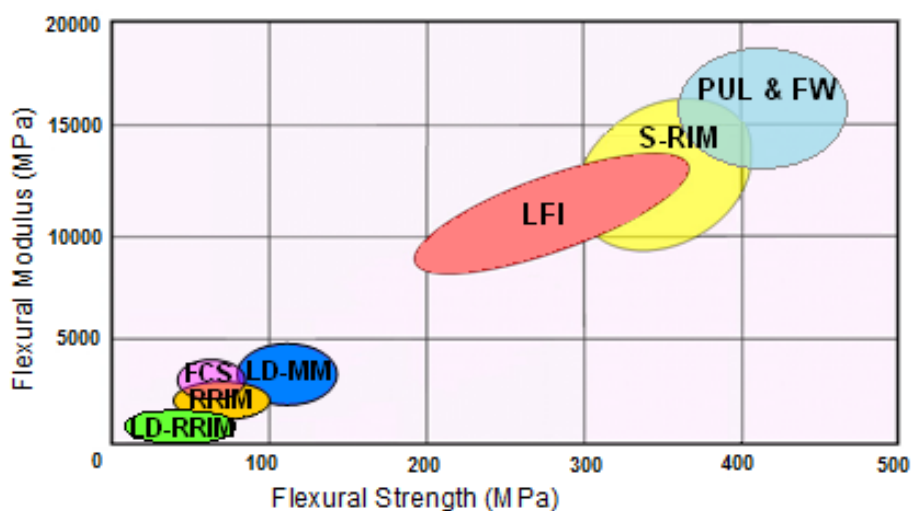


Figura 19. Proprietà meccaniche dei materiali derivanti dalle diverse tecnologie produttive.

E' un processo continuo che permette di ottenere profili a sezione costante in poliuretani compositi. Le fibre di rinforzo vengono fatte passare attraverso un cosiddetto *bagno di impregnazione* dove entrano in contatto con la matrice poliuretanic: questa fase può avvenire in stampo chiuso o aperto (Figura 20 e Figura 21). Successivamente, le fibre già impregnate della resina vengono tirate facendole passare attraverso una sorta di pettine con funzione di guida e le si indirizzano in una stazione di preformatura, una filiera non riscaldata che conferisce al profilato le dimensioni desiderate, schiacciando e compattando le fibre. In seguito, queste vengono fatte entrare in uno stampo riscaldata avente la forma della sezione del prodotto finale desiderato. L'alta temperatura dello stampo favorisce la polimerizzazione della resina ed avviene così il *curing*. Questo cambio di temperatura non è però immediato: all'interno del forno sono infatti presenti 3 zone a differente temperatura (zona di preriscaldamento, zona di gelificazione, zona a elevata temperatura).

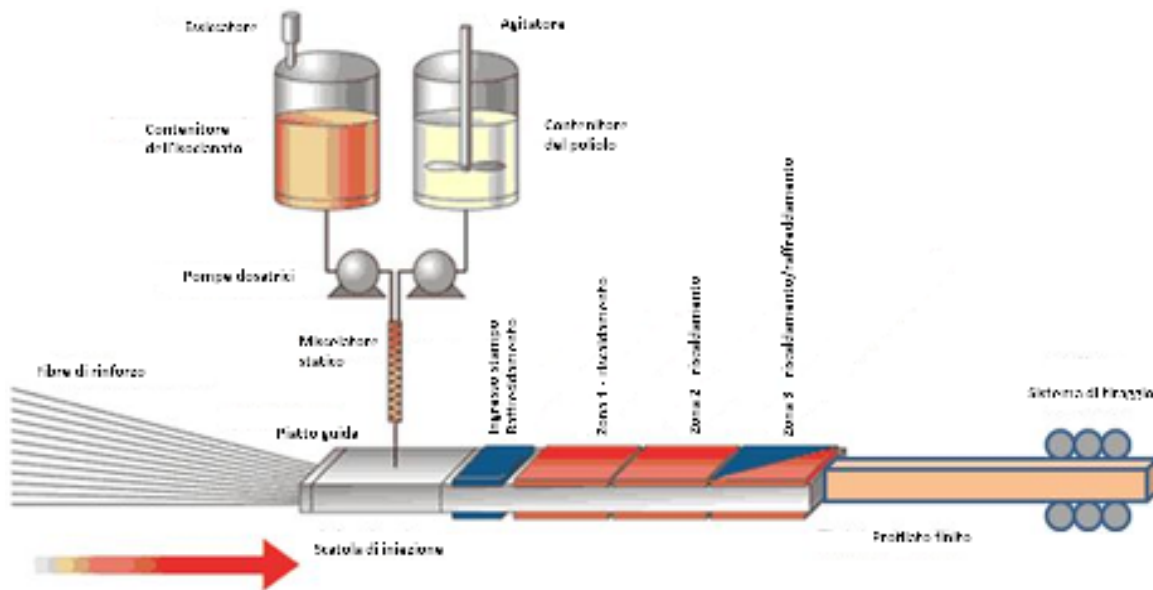


Figura 20. Schema di un processo di pultrusione bicomponente a stampo chiuso.

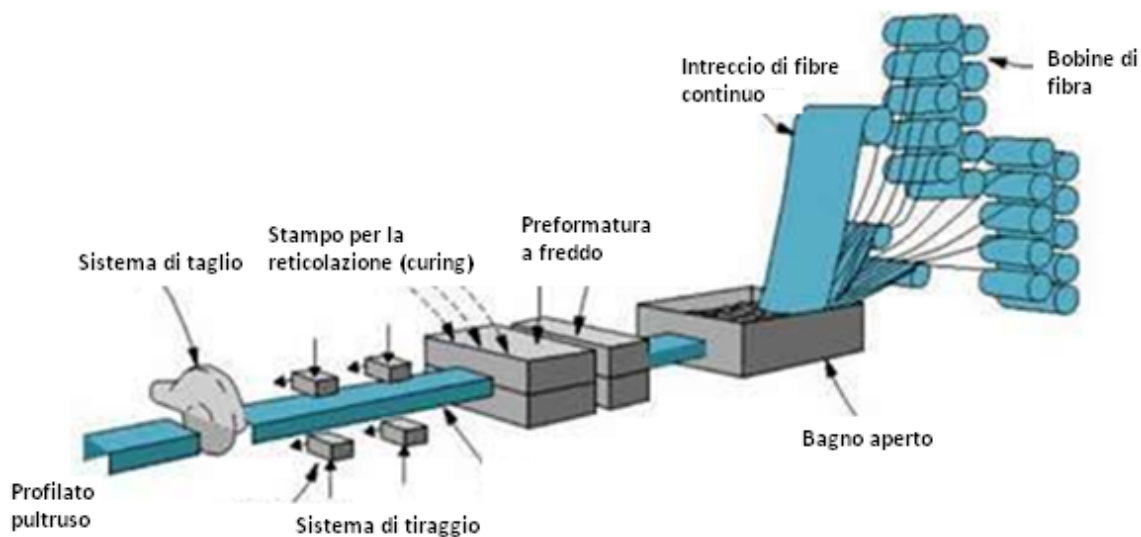


Figura 21. Schema di un processo di pultrusione a stampo aperto (PU, vinilesteri VE, resine epossidiche EP).

All'uscita dal forno il profilato viene trasportato fino ad una zona di taglio dove viene opportunamente tagliato da lame che lo dimensionano. Alla fine della macchina di pultrusione è presente il sistema di trazione, posto ad una certa distanza dal forno, in modo da permettere un raffreddamento ottimale del profilato.

I profilati hanno ottima resistenza a trazione nella direzione delle fibre, mentre nella direzione trasversale le proprietà sono abbastanza basse, visto che dipendono dalla resina. Per aumentare quindi le proprietà meccaniche del profilato è possibile usare dei nastri tessili.

Nel processo di pultrusione è molto importante il profilo di reattività legato strettamente al sistema catalitico: se la catalisi avviene troppo velocemente, il materiale solidifica all'interno dello stampo, bloccando il processo di trazione. Al contrario, se la catalisi è troppo lenta, il materiale uscirà dal forno ancora gelificato, e la forza di trazione alla quale verrà sottoposto causerà la deformazione del profilo in uscita. Sulla base di ciò si spiega quindi la necessità di dovere impiegare catalizzatori che siano in grado di dare una reattività molto bassa o nulla nella fase di impregnazione a bassa temperatura, in modo da poter avere un lungo *open time* ed una spiccata velocità di reazione nella successiva fase di *curing* ad alta temperatura, così da poter avere un *cure time* (tempo necessario per avere completa reticolazione della resina) molto basso. L'obiettivo è quindi quello di utilizzare un catalizzatore termoattivato in grado di dare il giusto bilancio tra lungo *open time* e basso *cure time*.

3.2 DEFINIZIONI

Open Time: Il tempo di manipolazione, solitamente definito *open time* o *pot life*, è il periodo di tempo che intercorre dal momento in cui i reagenti vengono a contatto tra loro fino a quando la viscosità della miscela è tale da superare un limite di processo specifico e da non permettere più la lavorazione del materiale. Questo limite superiore dipende dalle applicazioni specifiche e si definisce attraverso fattori multipli della viscosità iniziale della miscela. In generale, l'*open time* definisce il tempo di processabilità del materiale.

Gel time: Si definisce tempo di gelificazione (*gel time*, t_{gel}) il tempo necessario per la resina termoindurente per solidificare in un gel (insolubile in dato un solvente). Il punto di gelificazione è raggiunto quando la reticolazione inizia a dominare la natura della resina.

Cure time: Periodo di tempo necessario, per un materiale termoindurente, a raggiungere le sue proprietà finali.

Superato il *gel point* la reazione procede attraverso la formazione di una rete infinita con un sostanziale aumento della densità di reticolazione, della temperatura di transizione vetrosa (T_g) e delle proprietà finali. Il livello di maturazione, *curing*, dipende fortemente dalla temperatura della fase di *curing* e dal tempo di permanenza del materiale a quella data temperatura

Tack free time: E' il periodo di tempo necessario perché la superficie della resina termoindurente non sia appiccicosa se toccata manualmente con una bacchetta metallica.

Reattività: E' una misura della velocità di reazione in cui un poliolo ed un isocianato vengono sottoposti ad una reazione per dare un poliuretano. Come sarà descritto nel Capitolo 4, esistono diversi metodi per misurare la reattività di una miscela di reazione.



Figura 22. Parametri temporali del processo di pultrusione.

CAPITOLO 4 METODI PER LA VALUTAZIONE DELLA REATTIVITÀ DI SISTEMI TERMOINDURENTI

In bibliografia sono descritti diversi metodi per la caratterizzazione del profilo di reazione per materiali termoindurenti. Vi è un'ampia letteratura che descrive tecniche basate sulla determinazione della conducibilità elettrica, della costante dielettrica, tecniche DMA e DSC per la determinazione del tempo di gelificazione in resine termoindurenti e, più in generale, della cinetica di una miscela di reazione^[4-10].

4.1 METODO MANUALE SU PIASTRA RISCALDANTE (HEATED PLATE)

Il metodo manuale cambia se si lavora ad alta o a bassa temperatura e permette di determinare rispettivamente *gel time* e *open time*.

Dal punto di vista operativo si preleva una certa quantità (10 ml) di una miscela reattiva isocianato/poliolo, che viene posta in una vaschetta di alluminio su una piastra riscaldante precedentemente portata alla temperatura desiderata. Lo scarico della miscela nella vaschetta viene considerato il tempo zero (t_0)^[4].

La tecnica di misura si è svolta diversamente a seconda della temperatura:

- A temperature uguali o superiori a 60° C si considerano due tempi: il primo è il tempo al quale si forma la prima *isola* di materiale reticolato (solido), il secondo è il *tack free time*, determinato con una bacchetta metallica. A questo punto si calcola il t_{gel} facendo la media aritmetica tra i due valori.
- A temperature inferiori a 60° C questo procedimento non è praticabile a causa del fatto che la formazione del gel è molto più lenta. In questo lavoro l'*open time*, viene definito arbitrariamente come *no flow time*, ossia il tempo al quale la miscela non fluisce inclinando il contenitore di 45° (Figura 23).

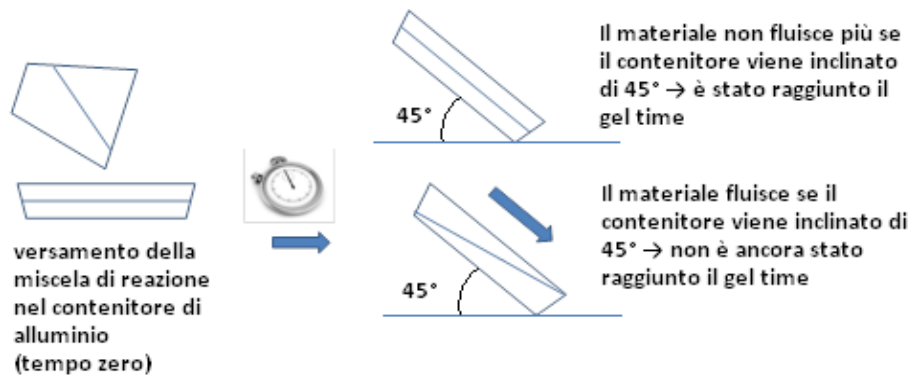


Figura 23. Tecnica di valutazione manuale del gel time per temperature inferiori a 60° C.

4.2 VISCOSIMETRO BROOKFIELD

La valutazione della viscosità della miscela reattiva è anch'essa indice del grado di avanzamento della reazione. Si realizzano misure di viscosità in funzione del tempo, definendo convenzionalmente che il *open time* sia il tempo che corrisponde alla viscosità di 10000 cP^[11].

Lo strumento utilizzato è il viscosimetro Brookfield (*Brookfield Viscometer DV-II+Pro*), un'apparecchiatura molto semplice, costituita da una provetta portacampione che contiene la miscela nella quale è immersa la *girante*, un cilindro agganciato allo strumento nella parte superiore, che ruota ad una velocità impostata dall'utente. La provetta è inserita in un'incamiciatura termostata con una soluzione di acqua e glicole.



Figura 24. Viscosimetro Brookfield Viscometer DV-II+Pro collegato al bagno termostatico di acqua e glicole. A destra, la girante.

Lo strumento, misurando lo sforzo di taglio da compiere per mantenere la frequenza di movimento della girante costante, risale alla viscosità del sistema.

Dal punto di vista operativo si prepara la miscela reattiva poliolo/isocianato e se ne versa una certa quantità (11 ml) nella provetta portacampione del viscosimetro Brookfield. La girante del viscosimetro (viene utilizzata la S28) viene precedentemente impostata ad una velocità di 20 rpm e la temperatura del bagno termostatico viene impostata ogni volta a seconda dell'esperimento (25-35-45°C). Si comincia quindi a misurare la viscosità della miscela ad intervalli di 2 minuti partendo da t_0 .

Questa tecnica non permette di arrivare a viscosità troppo elevate, dal momento che la girante rimarrebbe bloccata nel materiale reticolato che si forma con la reazione. Per lo stesso motivo è possibile operare solamente a temperature basse (massimo 45°C). Per questi motivi si è stabilito convenzionalmente che l'*open time* della miscela sia il tempo a cui corrisponde la viscosità di 10000 cP, valore al quale termina quindi l'esperimento.

4.3 DIELECTRIC ANALYZER (SUBCASE)

La polarizzazione dielettrica è un parametro chiave per la formazione di materiali reticolati, che permette la comprensione del processo durante il passaggio da miscela reattiva a materiale reagito^[7]. Lo strumento utilizzato per la misura della polarizzazione dielettrica è il *Pot Life and Curing Monitor* (modello *SubCASE Format*, *Messtechnik GmbH*, Figura 25). Esso è in grado di combinare la polarizzazione dielettrica, misurata attraverso un sensore di polarizzazione CMD (*Curing Monitor Device*), con le temperature misurate utilizzando una termocoppia immersa nel materiale (TC, che misura la temperatura del cuore) ed un trasduttore (PT 1000, che misura la temperatura della superficie).



Figura 25. *SubCASE HT Format*, *Messtechnik GmbH*.

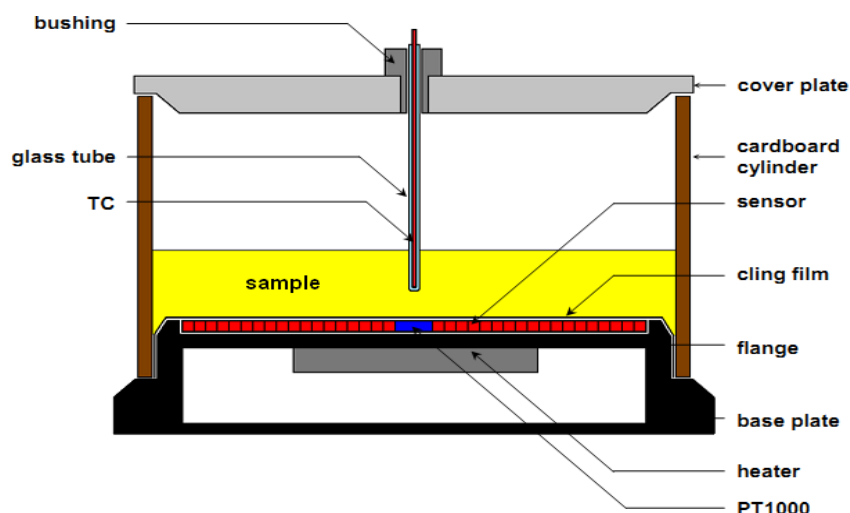


Figura 26. Schema rappresentativo dello strumento.

Il sensore di polarizzazione CMD è costituito da elettrodi molto sottili che formano un condensatore piano. Quest'ultimo è montato sulla piastra riscaldante del SubCASE e viene ricoperto da una pellicola in modo da evitare qualsiasi contatto diretto con il materiale da testare. Sulla piastra così protetta viene montato un cilindro di cartone nel quale verrà poi colata la miscela da testare. La termocoppia è immersa nel materiale e protetta anch'essa da un capillare in vetro che può essere sostituito alla fine di ogni analisi.

Per formare un polimero le molecole reagiscono tra loro generando strutture tridimensionali sempre più complesse ed articolate e man mano che la reazione procede queste sono sempre più impossibilitate al movimento indotto dal campo elettrico. Per questo motivo la polarizzazione dielettrica diminuisce durante la reazione fino al raggiungimento di un valore limite, al quale la reazione non procede ulteriormente. Il SubCASE valuta la polarizzazione dielettrica **D** dalla frequenza zero del sensore in aria senza campione, F_{air} , e dalla frequenza del sensore ricoperto dal materiale, F_{sample} .

$$D = (F_{\text{air}} / F_{\text{sample}} - 1) * 1000$$

F è la frequenza del voltaggio alternato applicato al sensore. Lo strumento è in grado di misurare il *pot life*, ossia il tempo utile per l'utilizzo di una miscela reattiva prima che inizi ad indurire, ed il comportamento del materiale durante il *curing*.

Dal punto di vista operativo, si prelevano 50 g della miscela reattiva poliolo/isocianato e si pongono all'interno del portacampione in cartone dello strumento. Il sistema inizia

l'acquisizione dei dati mostrando un grafico *on line* della costante di polarizzazione e della temperatura rispetto al tempo. Il grafico genera due funzioni di temperatura: una è quella del sensore sul piatto riscaldante, l'altra è quella della termocoppia. Le scansioni a 25° C e a 100° C sono state svolte con frequenza minima, quelle a 180° C a frequenza massima perché ad alta temperatura le scansioni fatte a minima frequenza possono presentare un'alterazione del segnale.

4.4 DSC

La calorimetria differenziale a scansione (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) permette di evidenziare la presenza di reazioni endo- o esotermiche, di osservare i passaggi di stato e le transizioni vetrose^{[7],[8]}.

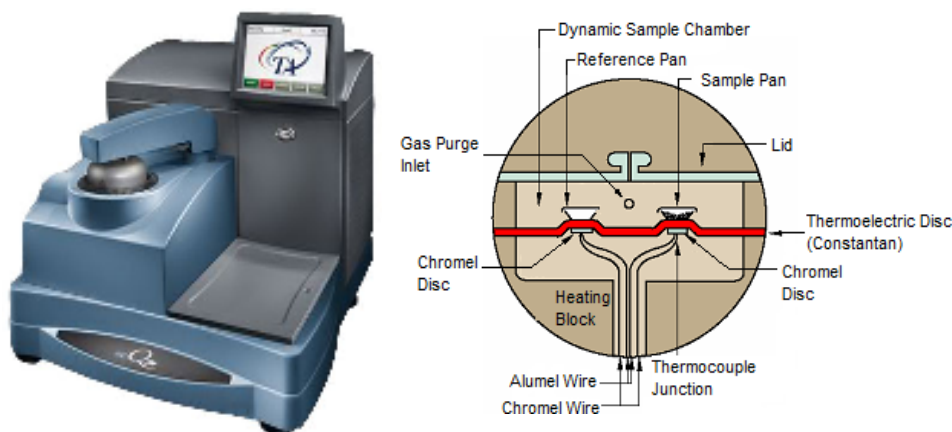


Figura 27. DSC TA Instruments Q200. A destra la sezione del forno.

La DSC è un metodo termico nel quale viene misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza tra i flussi termici nella sostanza ed in un riferimento mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura.

Esistono due tipologie di strumentazioni DSC: quella *a compensazione di potenza* e quella *a flusso di calore*. Nella prima il campione e il riferimento sono posti in due fornelli separati e, tramite un circuito di controllo, viene regolata la potenza di alimentazione dei due forni in modo da eguagliare le loro temperature. Nella DSC a flusso di calore, invece, il campione ed il riferimento sono posti nello stesso forno; il calore in questo caso fluisce all'interno di entrambi attraverso una piattaforma termoelettrica di costantana (o *disco di costantana*). La differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento viene misurata dalle termocoppie poste sotto i campioni. Il

flusso di calore differenziale è direttamente proporzionale alla differenza tra i segnali in uscita dalle termocoppie.

L'analisi viene effettuata su una quantità di miscela reattiva polioli/isocianato (10 ÷ 15 mg) che si pone poi in un *pan* di alluminio che viene chiuso ermeticamente (*Aluminum Hermetic Pan*) e sistemato nell'apposita sede all'interno della fornello.

CAPITOLO 5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

5.1 MATERIALI E FORMULAZIONI

Lo studio si basa sulle formulazioni per la realizzazione di materiali poliuretanici compositi prodotti con tecnologia di pultrusione.

Sono state valutate diverse formulazioni che, oltre a polioli ed isocianati, prevedono la presenza di altre specie, quali agente disidratante, distaccanti, catalizzatori e loro eventuali agenti bloccanti o chelanti, elencati nelle Tabelle II e III.

In Tabella II sono descritti i reagenti e gli additivi utilizzati nelle formulazioni.

Tabella II. Elenco e descrizione di reagenti e additivi utilizzati.

Polioli	
MISCELA DI POLIOLI GB-0	Miscela di poliolo propossilati di diversi per molecolari e funzionalità compresa tra 2 e 3; OHN= 427; Mw=474
POLIOLO A	Poliolo polietere propossilato; funzionalità nominale= 3; Mw= 200-300; OHN= 600-700
POLIOLO B	Poliolo polietere propossilato; funzionalità nominale= 2; Mw= 900-1200; OHN= 50-150
POLIOLO C	Poliolo polietere propossilato; funzionalità nominale= 3; Mw= 600-800; OHN= 200-300
POLIOLO D	Triolo; Mw= 80-120; OHN= 1600-1900
POLIOLO E	Poliolo polietere alcossilato con ossido di butilene; funzionalità nominale= 3; Mw= 600-700; OHN= 200-300
POLIOLO F	Poliolo polietere propossilato; funzionalità nominale =3; Mw =400-500; OHN =300-400
Additivi	
IMR-A	Miscela complessa di acidi grassi esterificati (70-90% C10) di proprietà Wurtz
IMR-B	Miscela complessa di alcoli (C12-C14) di proprietà Axel
Agente disidratante (WS)	Zeolite/Castor Oil 50/50 con Mw= 1000-3000; OHN= 50-200
Acidi	
Acido organico-A (OA-A)	Dialchil fosfato; Mw= 150-250; pka= 2.32
Acido organico-B (OA-B)	Acido acetico; Mw= 60; pka= 4.78
Isocianati	
Isocianato A	MDI polimerico; NCO= 30-32 %; viscosità= 200-300 mPa*s a 25° C; acidità (ISO)= 75;
Isocianato B	MDI polimerico; NCO= 30-32 %; viscosità= 200-300 mPa*s a 25° C; acidità (ISO)= 150
Isocianato C	MDI polimerico; NCO= 30-32 %; viscosità= 50-100 mPa*s a 25° C; acidità (ISO)= 150

I polioli sono caratterizzati da:

- M_w , peso molecolare medio;
- OHN, numero di ossidrili (*OH number*), espresso come mg equivalenti di KOH in un grammo di campione (determinato metodo analitico);
- funzionalità nominale, numero medio di ossidrili per ogni molecola di poliolo;

Gli isocianati invece, vengono descritti da:

- tipologia, in questo caso sono tutti a base di MDI polimerico;
- NCO%, corrisponde alla quantità di NCO in percentuale m/m presente nel campione. Viene determinata attraverso una retrotitolazione: i gruppi NCO vengono fatti reagire con un eccesso di una dialchil ammina, la quantità non reagita di quest'ultima viene titolata con HCl ^[12];
- funzionalità, è la quantità media di gruppi NCO contenuti in ogni molecola di un dato poliisocianato. Per gli isocianati aromatici di tipo MDI, quali quelli utilizzati in questo studio, la funzionalità è sempre uguale al numero di anelli aromatici;
- acidità (ISO), esprime la quantità di acido residuo, contenuto nell'isocianato, derivante dal processo produttivo (si veda Figura 5). Viene espressa come mg di KOH necessari per neutralizzare il contenuto acido.
- viscosità, espressa in mPa·s a 25° C;

In Tabella III sono descritti i catalizzatori che sono stati testati e gli agenti bloccanti e chelanti.

Il criterio di progettazione delle formulazioni impone di mantenere circa lo stesso valore M_c , peso molecolare tra ogni reticolazione (*molecular weight between cross-link*). così da poter valutare il solo effetto dei componenti a parità di reticolazione. Il metodo per il calcolo di M_c può essere consultato nell'Appendice 2.

Tabella III. Elenco e descrizione di catalizzatori, agenti bloccanti e chelanti utilizzati.

Catalizzatori	
CAT-1	Air Products. DBU bloccata con acido polimerico
CAT-2	King Industries. Complesso organo-metallico, molto selettivo verso la reazione tra NCO ed OH
CAT-3	King Industries. Complesso di Zr chelato
CAT-4	King Industries. Complesso di Al chelato
CAT-5	Air Products. DBU
CAT-6	King Industries. Miscela di catalizzatori metallici carbossilati
CAT-7	DOW Catalyst Group. DBU bloccata con un acido organico
CAT-11	Shepherd. Catalizzatore organometallico Bi-Neodecanoato (20% Bi), alto grado di acidità
CAT-12	Shepherd. Catalizzatore organometallico Bi-Neodecanoato (20% Bi), basso grado di acidità
CAT-13	Shepherd. Catalizzatore organometallico Zn-Neodecanoato (19% Zn)
CAT-14	Shepherd. Miscela di catalizzatori organometallici Bi/Zn-Neodecanoato (8%Bi/8%Zn)
CAT-15	Shepherd. Combinazione di catalizzatori organometallici Bi/Zr/Zn (1/5/10).
CAT-16	Momentive. Diottilstagno ditioglicolato
CAT-17	Momentive. Dibutilstagno ditioglicolato
Agenti bloccanti, Chelanti	
Agente ritardante -1 (DAA-1)	Acido polimerico; OHN calcolato (mg KOH/g)= 210
Acetilacetone (HAcAc)	Sigma Aldrich. 2,4-Pentandione; Reagent Plus®. CAS#123-54-3
Tioglicerolo	Sigma Aldrich. 3-mercapto-1,2-propandiolo; purezza > 97%. CAS#96-27-5

5.2 CATALISI E PROFILO DI REATTIVITÀ

Ricercatori DOW hanno effettuato un vasto lavoro di screening per poter sostituire il dibutil stagno solfuro utilizzato nella produzione di fibre per moquette^[4], valutando prestazioni di catalizzatori organo metallici a base di Zn e Bi, DBU e DBU bloccata da un acido. E' emerso che la co-catalisi costituita da DBU/organometallo (per formare un complesso ammina-metallo) era l'approccio migliore per ottenere buoni valori di *open time* e di *cure time* del composto a base di stagno.

Sulla base della ricerca bibliografica^[12-14] si è deciso di studiare i seguenti derivati:

- sali di ammine terziarie ed effetti di acidi differenti,
- composti organometallici,
- sistemi co-catalitici con ammine terziarie (formazione di complessi),

Sono state contattate le aziende produttrici di catalizzatori (Appendice 1) per ottenere campioni delle ultime versioni di catalizzatore ad azione ritardante, riportati in Tabella III.

5.2.1 SALI DI AMMINE TERZIARIE

Il primo catalizzatore testato è CAT-1, un sale di 1,8-diazobisciclo(5,4,0) undec-7-ene (DBU) con un acido polimerico.

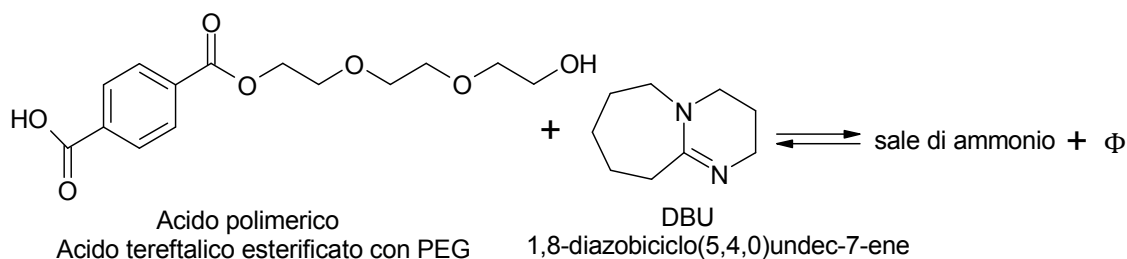


Figura 28. Reazione di equilibrio del CAT-1.

A bassa temperatura l'equilibrio è spostato verso i prodotti di reazione (la formazione del sale è molto esotermica). Superata la temperatura di attivazione, l'equilibrio si sposta verso la formazione dei reagenti e l'ammina terziaria liberata. Viene anche esaminato un acido polimerico, DAA-1, come un agente bloccante che può essere aggiunto per ritardare ulteriormente l'*open time* senza influire sul *cure time*. Una valutazione interna

di CAT-1 ha rivelato che la sua composizione è circa 50% DBU e 50% di una miscela di un monoestere dell'acido ftalico in PEG^[4]. Lo studio della composizione di DAA-1 ha evidenziato che contiene approssimativamente il 40% di acido tereftalico in PEG. È stato quindi verificato l'effetto dell'aggiunta di DAA-1 al CAT-1, cercando di ritardare ulteriormente la reazione.

Si riportano in Tabella IV le formulazioni base sulle quali si sono analizzati gli effetti di diverse quantità di catalizzatore CAT-1 e dell'agente ritardante DAA-1.

Le tabelle da qui a seguire mostrano la composizione delle formulazioni in parti in peso, unità indicata con pbw.

Tabella IV. Formulazioni base con diverse quantità di CAT-1 e DAA-1.

Codice formulazione	POLYOL BLEND	Agente Disidratante	CAT-1	DAA-1	CAT-1+DAA-1	Mc	OHN	ISOCIANATO A
GB1-0 (RIFERIMENTO)	92	5	0	0	0	476	407	101,8
GB1-0.2	92	5	0,2	0	0,2	476	407	101,8
GB1-0.4	92	5	0,4	0	0,4	476	407	101,8
GB1-0.8	92	5	0,8	0	0,8	476	407	101,8
GB1-1	92	5	1	0	1	476	407	101,8
GB1-1.2	92	5	1,2	0	1,2	476	407	101,8
GB1-0.46 (1:0.15)	92	5	0,4	0,06	0,46	476	407	101,8
GB1-0.8 (1:1)	92	5	0,4	0,4	0,8	476	407	101,8

Per la determinazione dell'*open time* si eseguono delle letture di viscosità sulle miscele reattive con viscosimetro Brookfield (Figura 29). In questo lavoro l'*open time* sarà definito arbitrariamente come il tempo necessario alla miscela di reazione per raggiungere una viscosità di 10000 cP.

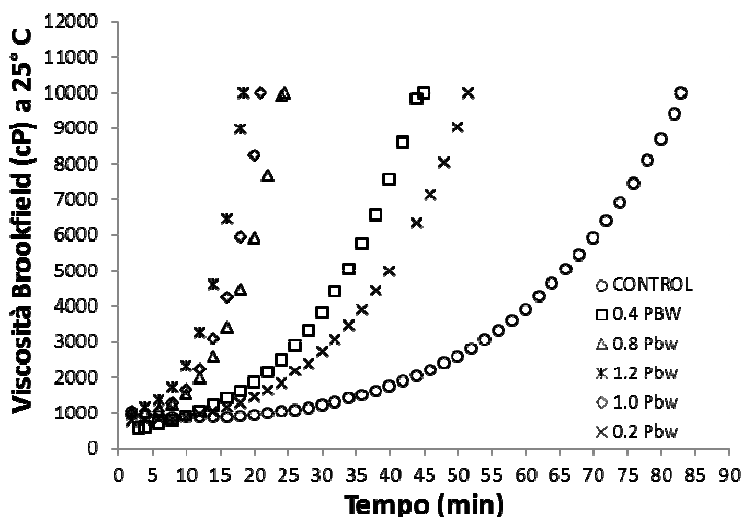


Figura 29. Andamento della viscosità Brookfield per le formulazioni con diverse quantità di CAT-1.

L'effetto sull'*open time* dell'aggiunta di diverse quantità del catalizzatore CAT-1 alla formulazione di riferimento (GB1-0) viene analizzato anche attraverso il metodo di misura del *no flow time* a 25° C.

In Figura 30 sono rappresentati i valori di *open time* ottenuti con le due tecniche, i valori sono riportati in Tabella V.

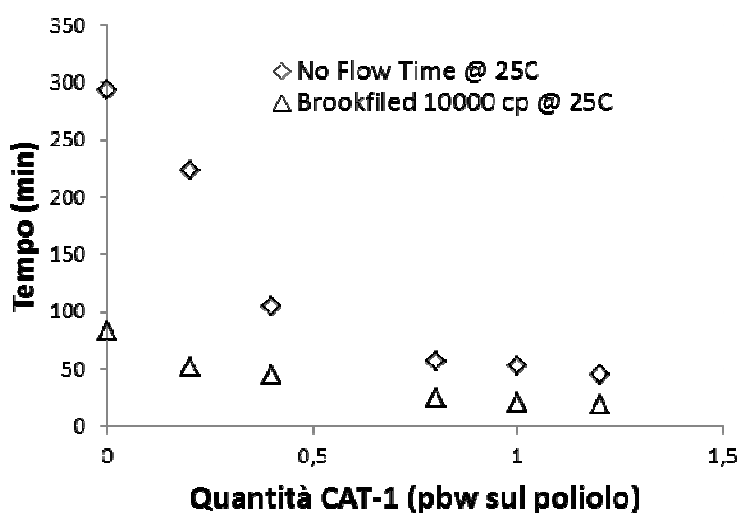


Figura 30. Valori di *open time* misurati con le due tecniche per le formulazioni con diverse quantità di CAT-1.

Tabella V. Valori di gel time e open time ottenuti con tecniche diverse.

	QUANTITA' DI CAT-1 (pbw sul poliolo)					
	0	0,2	0,4	0,8	1	1,2
Open time 25° C Brookfield a 10000cP (min)	83	51,5	45	24,5	21	18,5
Open time 25° C No flow time (min)	293,4	223,4	104,3	56,3	52,9	45
Gel time a 180° C Heated plate (min)	2,9	1,2	0,9	0,5	0,5	0,4

Anche se è dichiarato che l'ammina DBU alle basse temperature è bloccata con il monoestere dell'acido ftalico la sola aggiunta di 0,2 pbw di CAT-1 al poliolo riduce l'open time del sistema indicativamente della metà. Si è osservato, come atteso, che la reticolazione è maggiore quando il materiale smette di fluire (*no flow time*) rispetto a quando si raggiunge una viscosità Brookfield di 10000 cP.

La riduzione dell'open time con la concentrazione di CAT-1 non è lineare con una forte diminuzione da 0 a 0,2 pbw. Oltre questo valore la correlazione diventa abbastanza lineare. La stessa cosa si osserva a 180° C (Figura 31).

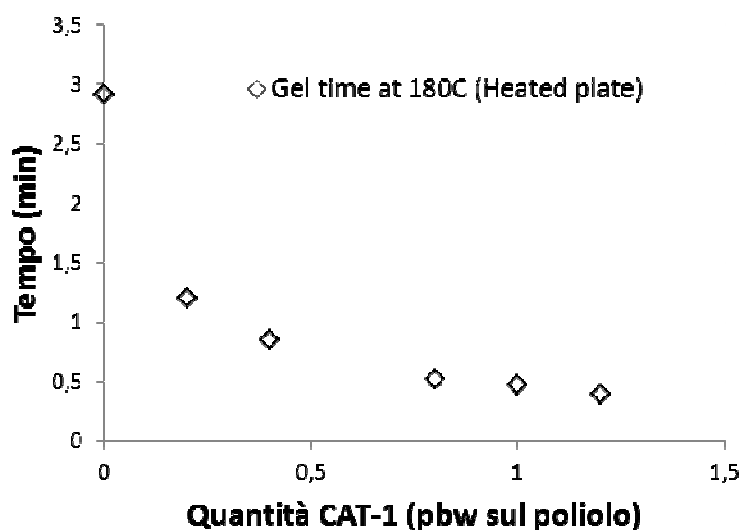


Figura 31. Gel time a 180° C delle formulazioni con diverse quantità di CAT-1.

Per maggiore chiarezza si riportano i valori ottenuti di open time a 25° C e di gel time a 180° C in Tabella V.

Il livello ottimale di CAT-1 per questa formulazione sembra essere nell'intervallo tra 0,2 e 0,4 pbw; il punto centrale della curva rappresenta il miglior compromesso tra open time sufficientemente lungo (misurato come tempo per arrivare a 10000 cP di viscosità con

Brookfield e come *no flow time*) e breve *cure time* (misurato come *gel time* ad alta temperatura con heated plate), come indicato in Figura 32.

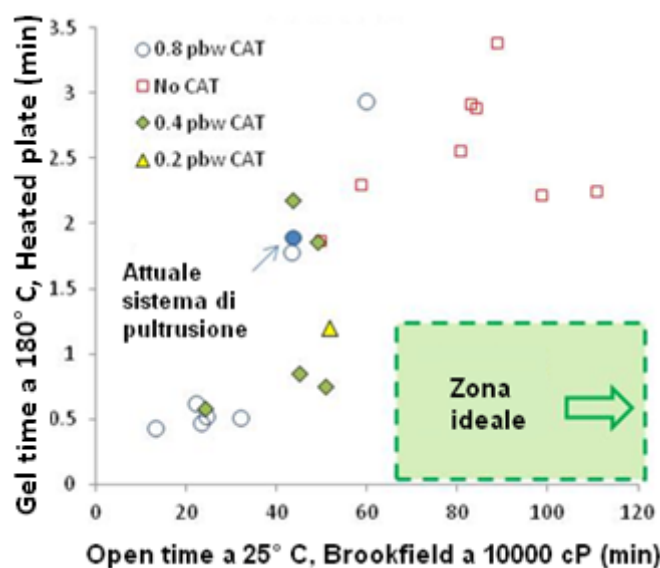


Figura 32. Mappa di reattività per differenti formulazioni con diverse quantità di CAT-1.

Si è studiato anche l'effetto di un'ulteriore aggiunta dell'agente ritardante (DAA-1) al CAT-1. Per fare questo si è utilizzata come riferimento la formulazione contenente 0,4 pbw di CAT-1 (GB1-0,4 in Tabella IV) e sono state preparate due miscele di catalizzatore con diverso rapporto di CAT-1 e DAA-1. La prima preparazione impiegava 87% di CAT-1 e 13% DAA-1, la seconda utilizzava 50% di CAT-1 e 50% di DAA-1. I due componenti sono stati miscelati manualmente prima di essere addizionati al poliolo, ottenendo le formulazioni GB1-0,46 e GB1-0,8 precedentemente elencate in Tabella IV. Durante la miscelazione si è percepita una buona quantità di calore, fattore indicativo di una ulteriore formazione di sale tra la DBU presente nel CAT-1 e l'acido presente nel DAA-1. La reattività è stata monitorata utilizzando solamente una piastra riscaldante a diverse temperature come mostrato in Figura 33. Nella condizioni operative studiate l'aggiunta ulteriore di DAA-1 al CAT-1 non ha nessun effetto significativo sulla reattività.

Tabella VI. Valori di open time a 25° C e gel time a 180° C dopo aggiunta di DAA-1.

	RAPPORTO CAT 1: DAA-1		
	0,4:0,0	0,4:0,15	0,4:0,4
Open time 25° C No flow time (min)	104,3	97,9	72,7
Gel time a 180° C Heated plate (min)	0,9	0,7	0,9

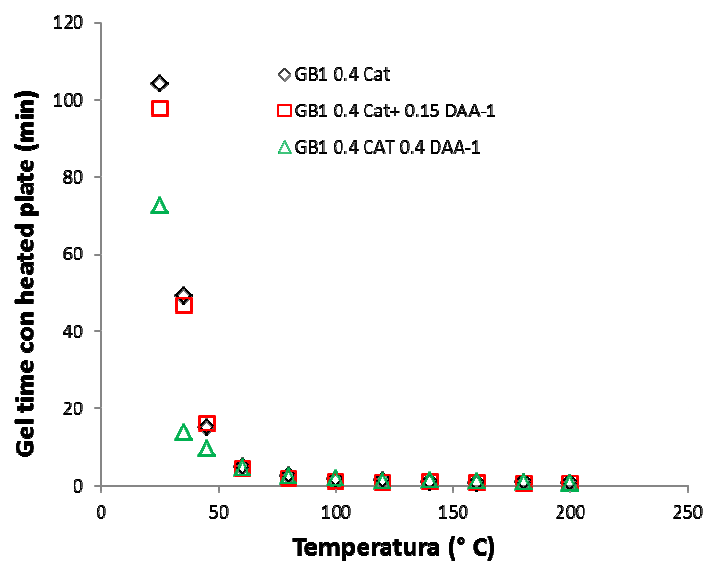


Figura 33. Effetto dell'aggiunta di DAA-1 alle formulazioni a diverse temperature.

5.2.2 CATALIZZATORI ORGANOMETALLICI

E' stato condotto un esperimento di valutazione del range catalitico ottimale utilizzando catalizzatori organometallici commerciali Shepherd^[13]. In Tabella VII sono elencate le formulazioni che sono state testate. Sono stati testati i catalizzatori zinco neodecanoato (Zn-NDA), nelle formulazioni GB24, e bismuto neodecanoato (Bi-NDA) nelle serie di formulazioni GB17 e GB18. Inoltre si sono preparate miscele Bi-NDA e Zn-NDA in diversi rapporti per testarne gli effetti sul profilo di reattività.

Tabella VII. Formulazioni testate con catalizzatori organometallici.

Codice Formulazione	GB-0	Agente disidratante	CAT-13	CAT-14	CAT-15	CAT-12	CAT-11	Isocianato A
Zn-NDA								
GB24-0,01	92	5	0,01	0	0	0	0	X
GB24-0,1	92	5	0,1	0	0	0	0	x
Zn-NDA e Bi-NDA								
GB25-0,01	92	5	0	0,01	0	0	0	X
GB25-0,05	92	5	0	0,05	0	0	0	X
Miscela Bi/Zr/Zn 1:5:10								
GB16-0,1	92	5	0	0	0,1	0	0	X
GB16-0,5	92	5	0	0	0,5	0	0	X
Bi-NDA								
GB17-0,01	92	5	0	0	0	0,01	0	X
GB17-0,05	92	5	0	0	0	0,05	0	X
Bi-NDA alta acidità								
GB18-0,01	92	5	0	0	0	0	0,01	X
GB18-0,05	92	5	0	0	0	0	0,05	X
Miscela Co-Catalitica Zinco e Bismuto (pre-miscelati)								
GB19-0,1Zn-0.01Bi	92	5	0,1	0	0	0,01	0	X
GB19-0,01Zn-0.05Bi	92	5	0,01	0	0	0,05	0	X
GB19-0,055Zn0.03Bi	92	5	0,055	0	0	0,03	0	X
GB19-0.01Zn-0.01Bi	92	5	0,01	0	0	0,01	0	X
GB19-0.1Zn-0.05Bi	92	5	0,1	0	0	0,05	0	X

L'*open time* di ogni formulazione è stato misurato utilizzando solamente il metodo manuale (*no flow time*) ed il *gel time* è stato misurato, come in precedenza, utilizzando la piastra riscaldante a 180° C.

I risultati sono riportati in Figura 34.

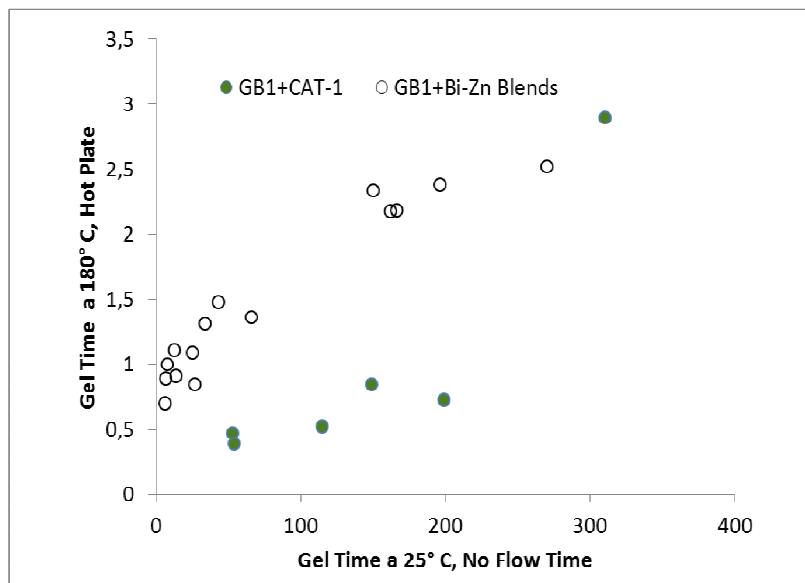


Figura 34. Mappa di reattività per sistemi contenenti catalizzatori organometallici (Zn e Bi) confrontati con i riferimenti.

Si può osservare che nessuna delle combinazioni organometalliche è in grado di dare un *gel time/open time* bilanciato se confrontato con il riferimento (GB1+CAT-1).

5.2.3 CO-CATALISI AMMINA/ORGANOMETALLO

Come detto in precedenza, è stato svolto un ampio lavoro in DOW riguardo lo studio dell'effetto sinergico di ammine terziarie e co-catalizzatori organometallici al fine di sostituire il solfuro di dibutilstagno nella sintesi di fibre per moquette. Sono state trovate diverse ammine in grado di formare un complesso con bismuto e zinco che danno una prestazione migliore rispetto alla sola ammina terziaria. La formazione del complesso migliora l'equilibrio *open time/gel time* nella fabbricazione di moquette. In particolare, nel lavoro svolto in DOW, l'ammina DBU combinata con zinco 2-etilesanoato era il sistema che meglio si avvicinava alle esigenze applicative.

La lista di esperimenti è in Tabella VIII.

Si è studiato il sistema co-catalitico impiegando, assieme allo Zn-NDA, sia l'ammina DBU salificata dall'acido (CAT-1) sia la sola ammina DBU (CAT-5). Il primo effetto studiato era l'aggiunta diretta di CAT-1 e CAT-13 sotto i livelli indicati in Tabella VIII.

Tabella VIII. Formulazioni testate con sistemi co-catalitici DBU-organo Zinco.

Codice formulazione	GB-0	Agente disidratante	CAT-1	CAT-5	CAT-13	Rapporto m/m miscela CAT-13/CAT-1	Isocyanate A	Rapporto molare DBU/Me
Riferimenti								
GB1-0	92	5	0	0	0	0	X	0
GB1-0.2	92	5	0,2	0	0	0	X	0
GB1-0.4	92	5	0,4	0	0	0	X	0
GB1-0.8	92	5	0,8	0	0	0	X	0
CAT-1 (DBU bloccata) e CAT-13 (Zn-NDA) aggiunti direttamente al poliolo								
GB20-0,2	92	5	0,2	0	0,01	0	X	22,6350 4
GB20-0,8	92	5	0,8	0	0,01	0	X	90,5401 7
Combinazione CAT-1 (DBU bloccata) e CAT-13 (Zn-NDA) miscelati prima di essere aggiunti al poliolo								
GB21-0,05 Zn-0.4 DBU	92	5	0,4	0	0,05	0,12 5	X	9,1
GB21-0,1 Zn-0.4 DBU	92	5	0,4	0	0,1	0,25	X	4,5
GB21-0,4 Zn0.4 DBU	92	5	0,4	0	0,4	1	X	1,1
GB21-0,8 Zn-0.4 DBU	92	5	0,4	0	0,8	2	X	0,6

L'aggiunta di 0,01 parti in peso di CAT-13 a due campioni di polioli già contenenti rispettivamente 0,2 e 0,8 pbw di CAT-1, comportano un leggero aumento dell'*open time* (Tabella IX e Figura 35). In ogni caso, non è stato possibile confermare la formazione del complesso tra DBU e Me con nessun mezzo.

Tabella IX. Valori di *Open time* e *gel time* ottenuti per formulazioni con aggiunta diretta dei due catalizzatori al poliolo.

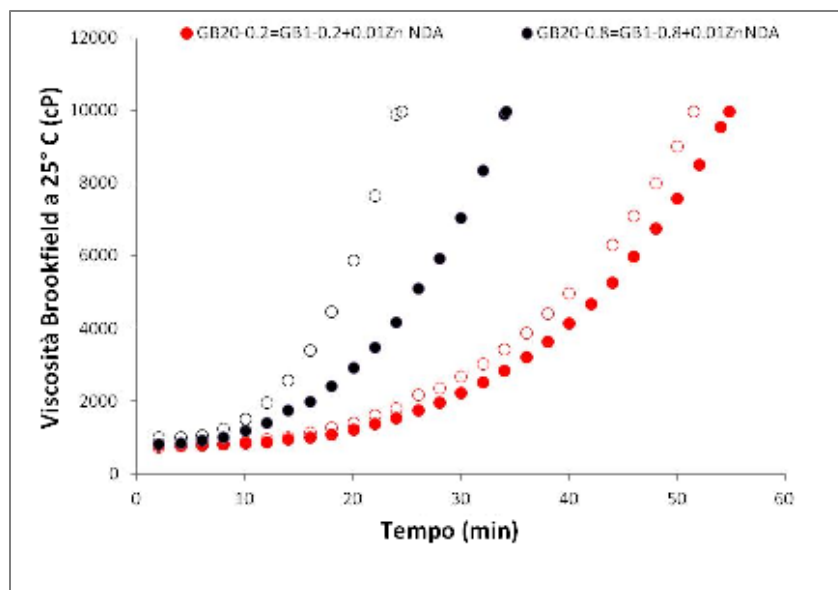


Figura 35. Andamenti della viscosità per sistemi co-catalitici

Il secondo esperimento ha previsto la premiscelazione di CAT-1 e CAT-13 in un contenitore di plastica prima dell'aggiunta al poliolo. A tal fine, sono state preparate quattro miscele di catalizzatori coprendo un ampio range del rapporto molare DBU:metallo (Tabella VIII). E' stata percepita una piccola quantità di calore miscelando i due componenti, probabile indice di un'ulteriore reazione di DBU con l'acido contenuto in CAT-13 (acido neodecanoico). Sorprendentemente nessuna delle combinazioni di catalizzatore genera risultati migliori rispetto al solo CAT-1.

Due miscele di catalizzatori, aventi rapporto in peso 1:1 e 2:1 CAT-1/CAT-13, sono state riscaldate a 60° C in una stufa per 2 ore e, successivamente, raffreddate a temperatura ambiente. Dopodichè, questi sistemi co-catalitici sono stati aggiunti al poliolo ed è stata

	Riferimento			
	GB1-0.2	GB1-0.8	GB20-0.2	GB20-0.8
CAT-13 (pbw)	0,00	0,00	0,01	0,01
CAT-1 (pbw)	0,20	0,80	0,20	0,80
Open Time a 25° C Brookfield a 10000 cP (min)	51,5	24,5	54,8	34,1
Gel time a 180° C Hot Plate (min)	0,7	0,5	0,8	0,5

monitorata la reattività. Si è verificato che il pre-riscaldamento non aiuta a bloccare ulteriormente l'ammina DBU come si può interpretare dai risultati in Tabella X.

Finora non vi era evidenza della formazione del complesso, eccetto la percezione di calore dissipato durante la miscelazione dei due catalizzatori. Fattori come la viscosità della miscela di catalizzatori (regolabile con l'aggiunta di carrier) e la concentrazione del catalizzatore devono essere considerati durante la prossima serie di esperimenti.

Tabella X. Valori di gel time e open time ottenuti in formulazioni contenenti CAT-1 e CAT-13 miscelati prima dell'aggiunta al poliolo.

	Riferimento						
	GB1-0,4	GB21-0,05Zn	GB21-0,1Zn	GB21-0,4Zn	GB21-0,8Zn	GB21-0,4Zn dopo t e Φ	GB21-0,8Zn dopo t e Φ
CAT-1	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
CAT-13	0,00	0,5	0,10	0,40	0,80	0,40	0,80
Open Time a 25° C No flow Time (min)	148,9	52,0	20,6	3,1	0,5	1,2	0,4
Gel time a 180° C Hot Plate (min)	0,9	0,5	0,6	0,4	0,3	0,7	0,4

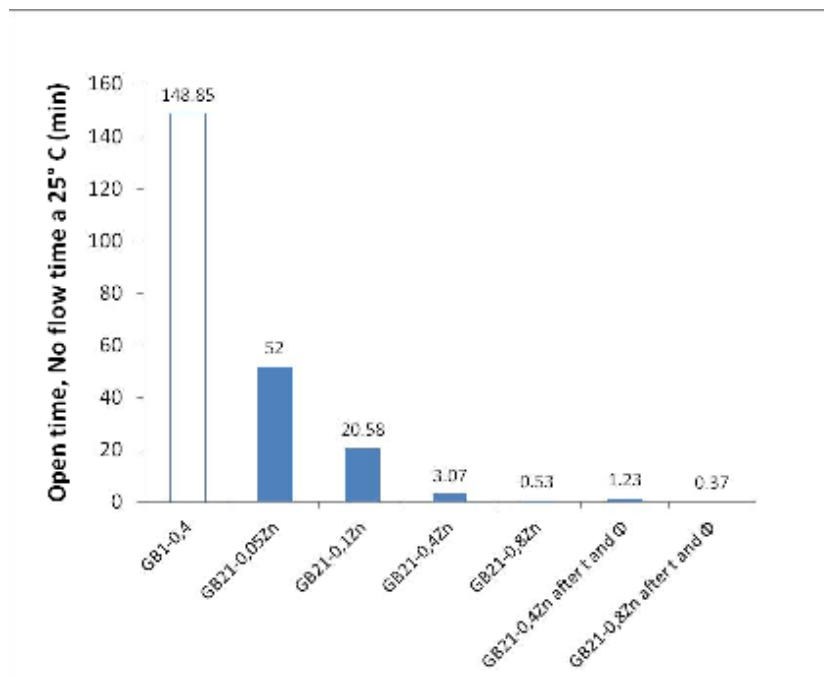


Figura 36. Open time delle formulazioni contenenti CAT-1 e CAT-13.

5.3 IMPATTO DI ALTRI COMPONENTI SULLA REATTIVITÀ

5.3.1 EFFETTO DEL DISTACCANTE INTERNO

Un componente chiave nelle formulazioni per la pultrusione è il distaccante interno, meglio conosciuto come *internal mold release* (IMR), la cui tipologia e composizione influenzano notevolmente la forza necessaria per far scorrere il profilo nello stampo. In questa sezione si è studiato l'effetto sulla reattività dell'aggiunta di due differenti IMR, IMR A e IMR B, alla formulazione di base.

Per comprendere la natura chimica di questi due agenti distaccanti si è condotto un lavoro di deformulazione ^[4]. IMR-A sembra essere una miscela complessa di esteri di acidi grassi. Lo spettro ¹³C NMR è molto affollato, ciò non consente l'assegnazione univoca delle risonanze ad ogni picco impedendone quindi l'identificazione e/o la quantificazione. In ogni caso si identifica la presenza di acidi grassi C10 (85%) eventualmente combinati con 15% di ossido di etilene (EO). IMR-B sembra contenere alcoli grassi C12-C14 etossilati. La presenza di alcoli grassi è stata confermata utilizzando LC-MS.

In Tabella XI sono riportate le formulazioni contenenti IMR A e IMR B.

Tabella XI. Formulazioni con due differenti IMR a diverse quantità di catalizzatore.

Codice formulazione	POLYOL BLEND	Agente Disidratante	IMR-A	IMR-B	CAT-1	Mc	OHN	ISOCIANATO A
GB2-0	92	5	5	0	0	476	387	101,5
GB2-0.4	92	5	5	0	0,4	476	387	101,5
GB2-0.8	92	5	5	0	0,8	476	387	101,5
GB3-0	92	5	0	5	0	476	387	101,5
GB3-0.4	92	5	0	5	0,4	476	387	101,5
GB3-0.8	92	5	0	5	0,8	476	387	101,5

E' interessante vedere come la sola aggiunta del distaccante in assenza di CAT-1 aumenti notevolmente la reattività. Ad un livello di catalisi di 0,4 pbw l'aggiunta del distaccante praticamente non modifica la reattività, mentre ad un contenuto più elevato di

catalizzatore l'aggiunta del distaccante influisce in modo diverso sulla reattività a seconda del tipo di IMR. Il distaccante IMR-A provoca un leggero ritardo nel profilo di reattività, ben visibile anche dall'andamento della viscosità nel tempo (Figura 37). Il distaccante IMR-B ha un marcato effetto ritardante sulla reattività che contribuisce positivamente ad aumentare l'*open time*.

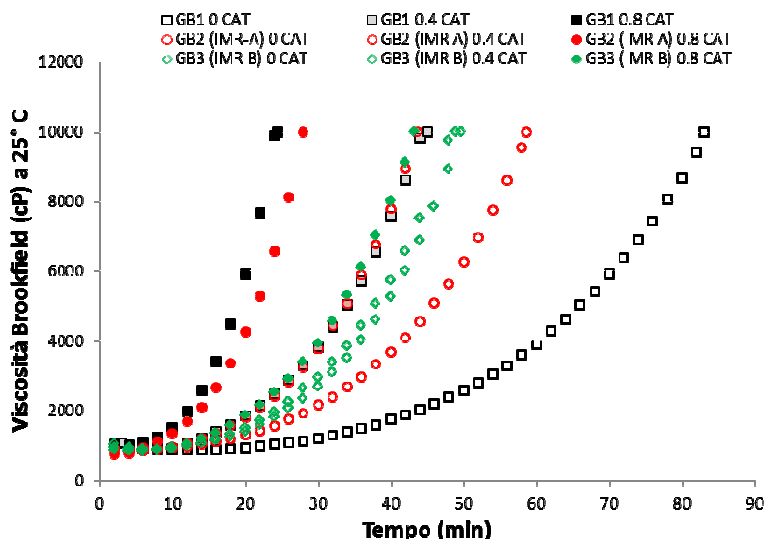


Figura 37. Andamento della viscosità nel tempo per le miscele contenenti IMR con diverse quantità di catalizzatore.

I valori ottenuti con le diverse tecniche sono riportati in Tabella XII.

Tabella XII. Impatto sulla reattività di due diversi distaccanti.

	GB1 (SENZA IMR)			GB2 (IMR A)			GB3 (IMR B)		
	QUANTITA' DI CAT-1 (pbw sul poliolo)			QUANTITA' DI CAT-1 (pbw sul poliolo)			QUANTITA' DI CAT-1 (pbw sul poliolo)		
	0,0	0,4	0,8	0,0	0,4	0,8	0,0	0,4	0,8
<i>Open time</i> 25° C Brookfield a 10000cP (min)	83,0	45,0	24,5	58,7	43,6	28,0	49,7	49,0	43,3
<i>Open time</i> 25° C No flow time (min)	293,4	104,2	56,3	188,3	123,8	75,6	113,6	106,5	89,7
<i>Gel time</i> a 180° C Heated plate (min)	3,01	0,85	0,55	2,30	2,18	1,12	1,87	1,86	1,78

5.3.2 INFLUENZA DEL TIPO DI ISOCIANATO

Si è studiato l'effetto del tipo di isocianato sulla reattività nella formulazione poliolica di base (la serie GB1). La Tabella XIII descrive le formulazioni realizzate.

Tabella XIII. Formulazioni utilizzate per lo studio degli effetti di due isocianati differenti.

Codice formulazione	POLYOL BLEND	Agente Disidratante	CAT-1	Mc	OHN	ISOCIANATO B	ISOCIANATO C
GB1-0/ISO B	92	5	0	476	407	102	0
GB1-0.4/ISO B	92	5	0,4	476	407	102	0
GB1-0.8/ISO B	92	5	0,8	476	407	102	0
GB1-0/ISO C	92	5	0	476	407	0	102
GB1-0.4/ISO C	92	5	0,4	476	407	0	102
GB1-0.8/ISO C	92	5	0,8	476	407	0	102

L'Isocianato B mostra un leggero ritardo nel profilo di reattività se confrontato con l'Isocianato A, utilizzato nella formulazione di base (Tabella IV). E' interessante notare che la viscosità della miscela di reazione subito dopo la fase di miscelazione risulta essere più elevata rispetto alla viscosità dei due singoli componenti. Ad esempio la viscosità dell'Isocianato A è approssimativamente di 250 cP a 25° C, mentre la viscosità della formulazione poliolica GB1 è intorno a 500 cP a 25° C, ma la miscela di reazione al tempo zero ha viscosità iniziale nel range 1000-1200 cP come evidenziato da Figura 35. L'Isocianato C, avente una viscosità di 50-70 cP a 25° C, se miscelato con la formulazione GB1 genera una miscela con viscosità intorno a 500 cP; la metà del valore di viscosità per il sistema GB1/Isocianato A. Sorprendentemente la reattività del sistema GB1/Isocianato C è il doppio rispetto al sistema GB1/Isocianato A.

Durante questi esperimenti è stato osservato che la miscela di reazione GB1/Isocianato A tende a separare con il tempo, mentre il sistema GB1/Isocianato C no, probabilmente a causa dell'elevata compatibilità tra isocianato e poliolo. Questa elevata compatibilità potrebbe spiegare la spiccata reattività osservata per la combinazione GB1/Isocianato C.

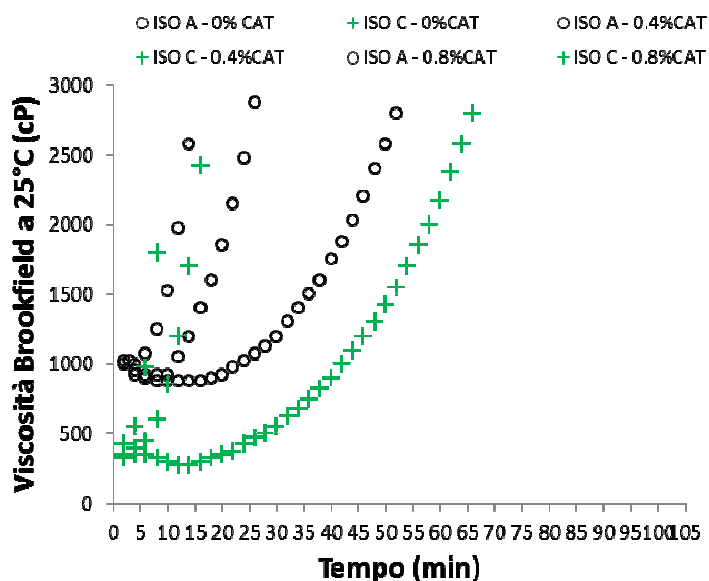


Figura 38. Curve isoterme di viscosità degli isocianati A e C, con diverse quantità di catalizzatore.

Per confronto, si riportano in Figura 39 gli andamenti di viscosità delle miscele reattive con i tre isocianati e con diverse quantità di catalizzatore.

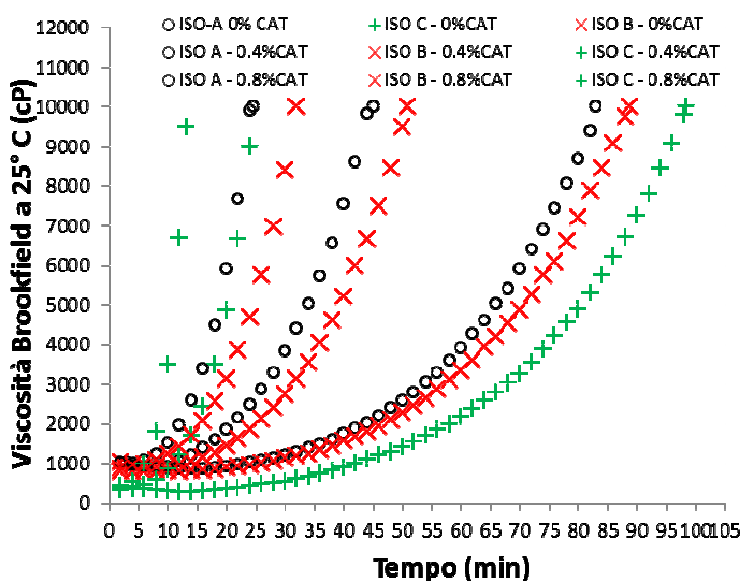


Figura 39. Curve isoterme di viscosità della miscela reattive con i tre isocianati.

5.3.3 EFFETTO DI UN RETICOLANTE

E' stata studiata l'aggiunta di un agente reticolante (POLIOLO D, glicerina) alla formulazione di base e la sua influenza sulla reattività del sistema. Una piccola quantità di glicerina contribuisce a diminuire il valore di M_c (aumenta la densità di reticolazione), di conseguenza, aumentano le proprietà finali della resina quali la resistenza all'impatto e la rigidità.

Le formulazioni realizzate sono descritte in Tabella XIV.

Tabella XIV. Formulazioni contenenti un agente reticolante.

Codice formulazione	POLYOL BLEND	Agente Disidratante	IMR-A	IMR-B	POLIOLO D	CAT-1	Mc	OHN	ISOCIANATO A
GB5-0.8	92	5	0	5	3	0,8	448	450	122
GB6-0.8	92	5	5	0	3	0,8	448	430	122

L'effetto dell'aggiunta di 3 pbw di reticolante alle formulazioni già contenenti 5 pbw di IMR (GB5 e GB6) provoca un aumento dell'*open time* del 40-50% a 25° C, misurato con viscosimetro Brookfield (Figura 40).

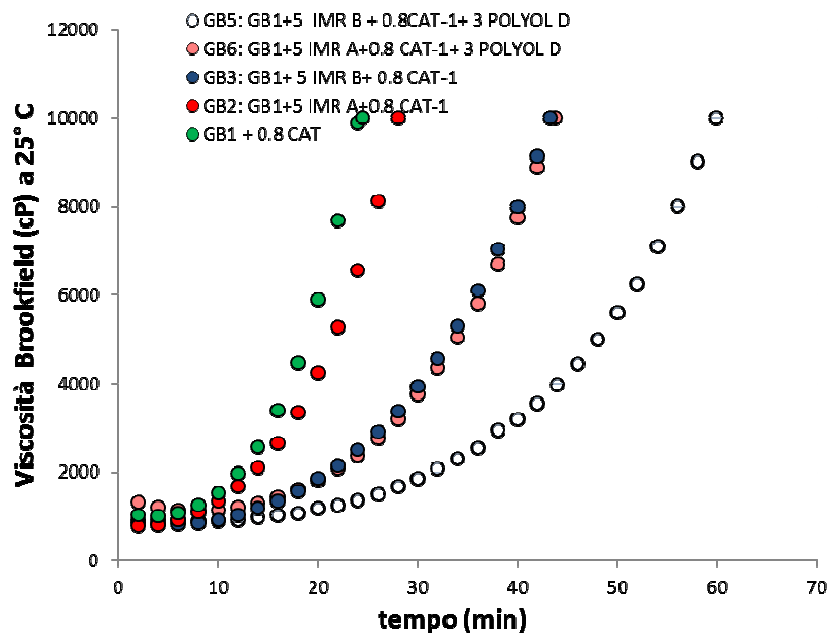


Figura 40. Confronto tra gli andamenti di viscosità delle formulazioni con e senza reticolante (tutte le formulazioni contengono 0,8 pbw di CAT-1).

Lo stesso andamento è stato confermato misurando il *no flow time*, ma in questo caso l'aumento è del 25%. Il *gel time* a 180° C subisce anch'esso un aumento Tabella XV.

Tabella XV. Valori di *open time* a 25 e *gel time* 180° C ottenuti con e senza agente reticolante.

	GB1	GB2	GB6	GB3	GB5
		(GB1+IMR A)	(GB1+IMR A +POLIOLO D)	(GB1+IMR B)	(GB1+IMR B +POLIOLO D)
<i>Open time</i> 25° C Brookfield a 10000cP (min)	24,5	28,0	43,7	43,3	59,8
<i>Open time</i> 25° C No flow time (min)	56,3	75,6	71,0	89,7	120,0
<i>Gel time</i> a 180° C Heated plate (min)	0,6	1,1	1,9	1,8	2,9

5.3.4 EFFETTO DI DIVERSI TIPI DI POLIOLI

La combinazione (POLYOL BLEND, Tabella IV) di polioli corti propossilati (POLIOLO A) e polioli lunghi propossilati (POLIOLO B) è stata la struttura base per la formulazione poliolica utilizzata in molte applicazioni che richiedono un lungo *open time* (ad esempio pultrusione e RTM) ed un buon rapporto tenacità/rigidità. Questi polioli propossilati inizializzati con glicerina contengono gruppi ossidrilici secondari che reagiscono più lentamente rispetto agli ossidrili primari. Si sono studiati due effetti:

- L'effetto legato all'aumento del peso molecolare del poliolo corto utilizzando POLIOLO C e POLIOLO F. Le formulazioni GB7 e GB8 sono state progettate per avere approssimativamente lo stesso valore Mc (Tabella XVI), utilizzando GB1 come riferimento, con l'aspettativa di ottenere anche le stesse proprietà finali della resina.
- L'effetto legato all'impiego di un poliolo di nuova concezione alcossilato con ossido di butilene (POLIOLO E). Quest'ultimo è un poliolo alcossilato inizializzato con ossido di butilene (BO) avente 7 molecole di BO per ogni molecola di glicerina. E' importante considerare che l'alcossidazione con l'ossido di butilene dovrebbe anche aumentare l'idrofobicità del poliolo rispetto al POLIOLO A (3 ossido di propilene/glicerina) ed al POLIOLO F (6,2 ossido di propilene/glicerina). Questa può essere una via conveniente per ridurre la

formazione di gas e quindi di bolle quando il materiale deve seguire un *curing* in condizioni di elevata umidità atmosferica relativa (es. *filament winding*).

La formulazione GB9 è stata preparata utilizzando 70 pbw di POLIOLO E e 25 pbw di POLIOLO A. Questa miscela genera valori di Mc e OHN simili alle controparti GB8 e GB9.

Tabella XVI. Formulazioni utilizzate per lo studio della reattività con diversi polioli.

Codice formulazione	POLIOLO A	Agente Disidratante	POLIOLO F	POLIOLO C	POLIOLO E	CAT-1	Mc	OHN	ISOCIANATO A
Effetto di polioli ad elevato peso molecolare (POLIOLO F), H105, Rapporto iso/Pol = 0.946									
GB7-0	0	5	95	0	0	0	470	366	94
GB7-0.8	0	5	95	0	0	0,8	470	366	94
Effetto di polioli ad elevato peso molecolare (POLIOLO C), H105, Rapporto Iso/Pol = 0.920									
GB8-0	30	5	0	65	0	0	478	352	92
GB8-0.8	30	5	0	65	0	0,8	478	352	92
Polioli alcossilati con BO (POLIOLO E), H105, Rapporto Iso/Pol = 0.930									
GB9-0	25	5	0	0	70	0	474	362	93
GB9-0.8	25	5	0	0	70	0,8	474	362	93

Le letture di viscosità con viscosimetro Brookfield a 25° C mostrano che le formulazioni GB7 e GB8, in assenza di catalisi, non presentano notevoli differenze rispetto alla corrispondente formulazione di base GB1, questo è indice del fatto che una variazione della dimensione relativa dei polioli nella miscela a pari livello di Mc, e non incide significativamente sulla reattività (Figura 41). Al contrario, nel caso delle formulazioni della serie GB9, si ha un notevole ritardo dovuto alla presenza del POLIOLO E alcossilato con ossido di butilene.

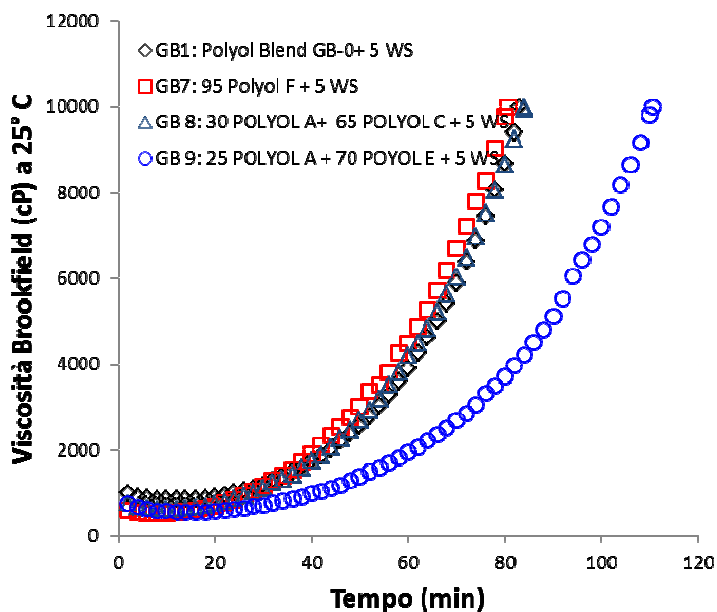


Figura 41. Andamento della viscosità per formulazioni contenenti diversi tipi di polioli in assenza di catalisi.

Le stesse misure sono state effettuate per le formulazioni con 0,8 pbw di CAT-1 (Figura 42). In questo caso però l'effetto della catalisi vanifica la diminuzione di reattività dovuta al poliolo a base di BO ed i profili di viscosità in questo caso sono praticamente coincidenti in tutti e tre i casi. Al momento non si dispone di una spiegazione al comportamento osservato.

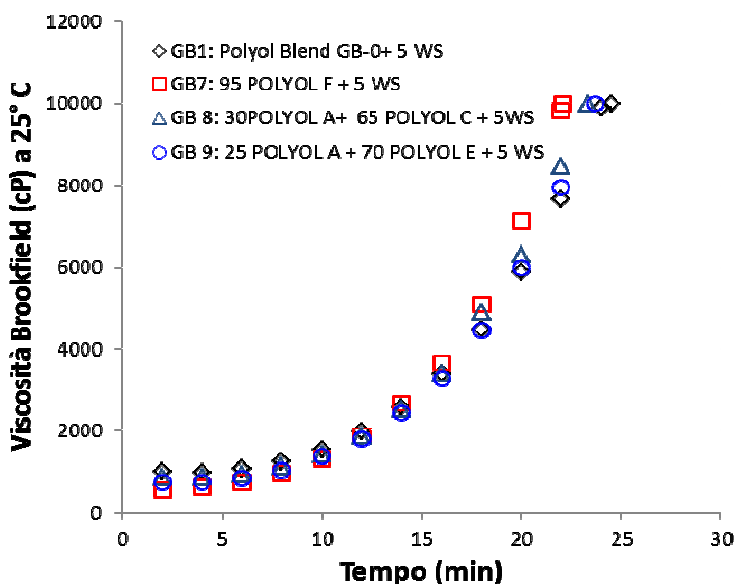


Figura 42. Profili isotermici di viscosità per formulazioni con differenti polioli contenenti 0,8 pbw di catalisi.

In Tabella XVII sono riportati i valori di *open time* ottenuti con le diverse tecniche a 25° C e di *gel time* a 180° C per le formulazioni senza catalisi.

Tabella XVII. Valori di open time e gel time per le formulazioni non catalizzate contenenti diversi polioli.

	GB1	GB7	GB8	GB9
<i>Open time</i> 25° C Brookfield a 10000cP (min)	83,0	80,7	84,1	110,7
<i>Open time</i> 25° C No flow time (min)	293,0	126,7	177,1	240,0
<i>Gel time</i> a 180° C Heated plate (min)	2,5	2,6	2,9	2,3

Di seguito invece, in Tabella XVIII, sono specificati a valori ottenuti per le stesse formulazioni ma contenenti 0,8 pbw di CAT-1. In questo caso non è stato possibile effettuare la misura anche con viscosimetro Brookfield, dal momento che si disponeva di una quantità limitata di alcuni componenti.

Tabella XVIII. Valori di open time e gel time per le formulazioni con 0,8 pbw di CAT-1 contenenti diversi polioli.

	GB1	GB7	GB8	GB9
<i>Open time</i> 25° C No flow time (min)	56,3	50,4	50,9	58,8
<i>Gel time</i> a 180° C Heated plate (min)	0,5	0,6	0,5	--

5.3.5 EFFETTO DI ACIDI ORGANICI

Analogamente a quanto è stato fatto con il DAA-1, si è studiato l'effetto sulla reattività dell'aggiunta di due diversi tipi di acidi organici (OA-A ed OA-B) alla miscela reattiva. In questo caso la formulazione di riferimento è stata preparata con 60 pbw di POLIOLO A, 30 pbw di POLIOLO B e 5 pbw di agente disidratante. Gli acidi sono stati aggiunti direttamente al poliolo a 1pbw e 5pbw. E' stato aggiunto anche CAT-1 a 0,4 e 0,8 parti in peso. In Tabella XIX sono elencate le formulazioni testate.

Tabella XIX. Descrizione delle formulazioni contenenti due diversi acidi organici.

Codice formulazione	POLIOLIO A	POLIOLIO B	Agente Disidratante	Acido Organico-A	Acido Organico-B	CAT-1	Mc	OHN	ISOCIANATO A
Effetto dell'acido organico A, 1pbw, H105, Rapporto Iso/Pol = 1.17									
RIFERIMENTO PER GB10 E GB11	60	30	5	0	0	0	440	543	117
GB10-0	60	30	5	1	0	0	447	452	117
GB10-0.4	60	30	5	1	0	0,4	447	452	117
GB10-0.8	60	30	5	1	0	0,8	447	452	117
Effetto dell'acido organico A, 5pbw, H105, Rapporto Iso/Pol = 1.15									
GB11-0	60	30	5	5	0	0	473	445	115
GB11-0.4	60	30	5	5	0	0,4	473	445	115
GB11-0.8	60	30	5	5	0	0,8	473	445	115
Effetto dell'acido organico B, 1pbw, H105, Rapporto Iso/Pol = 1.17									
RIFERIMENTO PER GB12 E GB13	60	30	5	0	0	0	440	455	117
GB12-0	60	30	5	0	1	0	461	460	117
GB12-0.4	60	30	5	0	1	0,4	461	460	117
GB12-0.8	60	30	5	0	1	0,8	461	460	117
Effetto dell'acido organico B, 5pbw, H105, Rapporto Iso/Pol = 1.15									
GB13-0	60	30	5	0	5	0	560	478	115
GB13-0.4	60	30	5	0	5	0,4	560	478	115
GB13-0.8	60	30	5	0	5	0,8	560	478	115

I valori di *open time* e di *cure time* ottenuti (Tabella XX) si sono confrontati con quelli della formulazione di riferimento (controllo) e di GB1 con 0,4 CAT-1, senza acidi.

A 25 ° C, i grafici mostrano che l'aggiunta di acido riduce drasticamente l'*open time* rispetto al riferimento ed alla formulazione GB1-0,4 (Figura 43 e Figura 44). Aumentando la quantità di acido l'*open time* si riduce. Inoltre l'aggiunta progressiva del catalizzatore ovviamente riduce ulteriormente l'*open time* ad una data temperatura.

Tabella XX. Valori di open time (min) a 25° e di cure time (min) ottenuti a diverse temperature con formulazioni contenenti acidi.

T (° C)	Dialchil fosfato (OA-A) 1pbw				Dialchil fosfato (OA-A) 5pbw		
	GB10-CO	GB10-0	GB10-0,4	GB10-0,8	GB11-0	GB11-0,4	GB11-0,8
25	275,0	98,0	73,3	51,7	42,9	39,7	37,7
60	112,8	22,9	12,5	9,9	9,5	7,7	8,8
80	33,2	8,2	5,4	3,2	4,1	3,2	5,0
100	12,9	3,6	2,9	2,9	2,8	2,2	2,8
140	4,3	2,6	1,9	2,1	1,6	1,4	1,1
200	2,0	1,3	1,3	1,6	0,7	0,7	0,7
T (° C)	Acido acetico (OA-B) 1pbw				Acido acetico (OA-B) 5pbw		
	GB12-CO	GB12-0	GB12-0,4	GB12-0,8	GB13-0	GB1-0,4	GB13-0,8
25	240,1	93,1	41,6	27,2	30,5	19,9	13,5
60	119,0	41,2	7,1	3,5	5,3	4,4	3,7
80	46,9	6,6	3,8	2,1	2,6	2,5	1,9
100	14,6	4,3	1,8	1,6	2,0	1,7	1,9
140	4,4	2,4	1,8	1,7	1,2	1,0	1,2
200	2,0	1,5	0,8	0,5	1,0	0,7	0,8

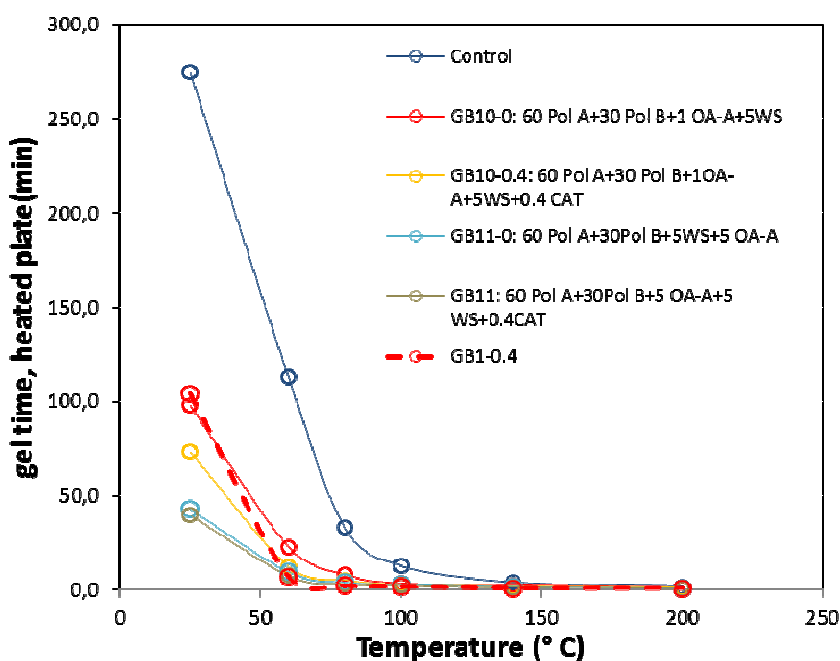


Figura 43. Valori di gel time ottenuti con heated plate alle diverse temperature per le formulazioni contenenti OA-A.

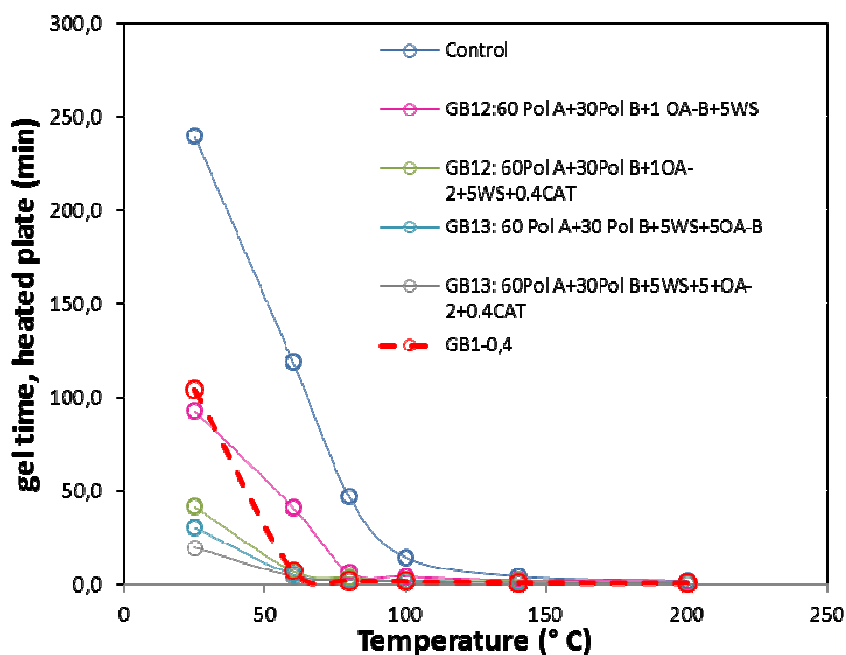


Figura 44. Valori di gel time ottenuti con heated plate alle diverse temperature per le formulazioni contenenti OA-B.

Se confrontati con il GB1 si può notare che a bassa temperatura i sistemi contenenti acidi tendono ad essere più rapidi, ma oltre i 60° C i campioni tendono ad reagire più lentamente. La formulazione ottimale dovrebbe muoversi nella direzione opposta: dovrebbe avere lungo *open time* a bassa temperatura seguito da una rapido *curing*.

5.3.6 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI ACETIL ACETONE ALL'ISOCIANATO

L'utilizzo di acetil acetone (HAcAc) come agente chelante è ampiamente descritto in letteratura^[4,17]. È anche noto che l'isocianato polimerico contiene tracce di ioni Fe^{3+} derivanti dal processo produttivo (per lo più dall'acciaio del quale è costituito l'impianto stesso)^[18]. Lo scopo di questa parte di lavoro è stato quello di studiare l'effetto dell'aggiunta di HAcAc all'isocianato con l'intenzione di complessare gli ioni Fe^{3+} .

HAcAc è stato aggiunto direttamente all'isocianato miscelando manualmente. Sulla base di specifiche Dow per l'isocianato A si è ipotizzato una concentrazione media di Fe^{3+} di 12 ppm^[18]. Si sono considerate 3 mol di HAcAc per 1 mole di Fe^{3+} . In Figura 45 è riportato il calcolo della quantità di HAcAc necessario a complessare il Fe^{3+} presente in 100g di isocianato.

$$3 * \frac{100g HAcAc}{mol} * \frac{0.0012g Fe^{3+}}{100g Iso} * \frac{1 mol}{55.85g Fe^{3+}} = g \frac{HAcAc}{100g Iso}$$

Figura 45. Formula utilizzata per il calcolo della quantità di HAcAc necessaria per complessare il Fe in 100 g di isocianato.

E' stato aggiunto all'isocianato un buon eccesso di HAcAc, come mostrato in Tabella XXI.

Tabella XXI. Formulati testati con isocianato contenente diverse quantità di HAcAc.

Codice formulazione	GB-0	Agente disidratante	CAT-1	Isocianato A	HAcAc/Iso, g/100 g	HAcAc/Fe, mol/mol
GB1-0.8	92	5	0,8	X	0	0
GB27-0.8-0.125	92	5	0,8	X	0,125	58
GB27-0.8-0.25	92	5	0,8	X	0,25	116
GB27-0.8-0.50	92	5	0,8	X	0,5	232
GB27-0.8-0.625	92	5	0,8	X	0,625	290

I risultati indicano che vi è un modesto aumento dell'*open time* direttamente correlato all'aggiunta di HAcAc senza alcun effetto apparente sul *cure time* (Tabella XXII).

Tabella XXII. Valori di *gel time* e *open time* ottenuti per sistemi con HAcAc.

Formulazione	GB27-0.8-0.000	GB27-0.8-0.125	GB27-0.8-0.250	GB27-0.8-0.500	GB27-0.8-0.625
CAT-1 (pbw)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
HAcA/Iso A (g/100g)	0,00	0,125	0,25	0,50	0,63
<i>Gel time</i> a 25° C No flow Time (min)	115,00	122,33	126,42	139,57	136,46
<i>Gel time</i> 180° C Heated Plate (min)	0,525	0,535	0,55	0,655	0,625

Sono necessari altri esperimenti per valutare altri eventuali effetti dell'utilizzo di HAcAc, come per esempio l'aggiunta del chelante direttamente al poliolo o miscelato precedentemente con il catalizzatore.

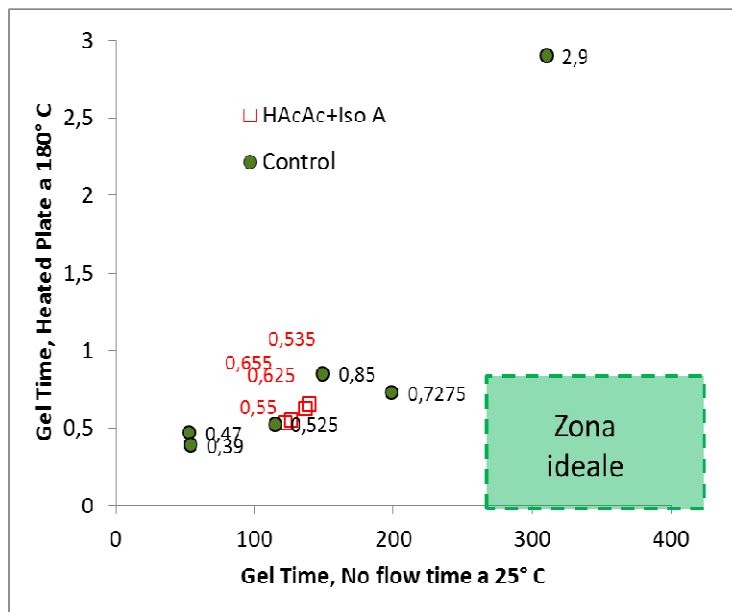


Figura 46. Valori di gel time ottenuti a 180° C e a 25° C.

5.3.7 EFFETTO DEL TIOGLICEROLO

E' stato studiato l'impiego di un mercaptano, il tioglicerolo, come agente chelante. I mercaptani sono noti per reagire con gli isocianati per formare tiocarbammati^[19]. Non sono esattamente note le dinamiche per le quali la miscela mercaptano/catalizzatore organometallico provoca un effetto ritardante sulla reattività. Si ipotizza^[20] che il mercaptano sostituisca alcuni o tutti leganti del catalizzatore metallico, inibendo così l'effetto catalitico sulla reazione ossidrilica / isocianato. I leganti mercaptanici reagiscono con i gruppi isocianato liberi formando prima i legami tiocarbammici. Si ritiene che una volta che i gruppi mercaptanici sono stati consumati, la reazione ossidrilica/isocianato diventi quindi la reazione predominante.

Tra i mercaptani, l'opera di Frish e Engen^[14] raccomanda l'utilizzo di tioglicerolo poiché può fornire un lungo *open time* con meno odore rispetto ad altri tioli. La preparazione del complesso è stata eseguita secondo le indicazioni Frisch & Engen come segue:

1. Aggiungere il catalizzatore organometallico al poliolo con buona agitazione.
2. Aggiungere il tioglicerolo sotto buona agitazione.
3. Coprire il contenitore e porlo al riparo dalla luce (la luce catalizza reazioni collaterali formando radicali liberi).
4. Lasciare reagire per 4 ore in stufa a 70 ° C.

5. Far raffreddare e utilizzare.

Secondo Engen e O'Connell^[20] il rapporto molare tioglicerolo: metallo consigliato è nell'intervallo da 10 a 50. Sulla base di ciò è stato proposto un lavoro di screening, come illustrato nella Tabella XXIII.

Tabella XXIII. Descrizione delle formulazioni testate con tioglicerolo.

Codice formulazione	GB-0	Agente disidratante	Tioglicerolo	CAT-13	Tiolo/Me, mol/mol
GB28-0.05ZM//0.0	92	5	0	0,05	0,0
GB-29 0.05ZM//0.25	92	5	0,25	0,05	15,9
GB-30 0.05ZM//0.5	92	5	0,5	0,05	31,8
GB31-0.05 ZM //0.75	92	5	0,75	0,05	47,7
GB32-0.05 ZM//1.0	92	5	1	0,05	63,6
GB33-0.05 ZM//2.0	92	5	2	0,05	127,2

I risultati ottenuti sembrano indicare un leggero ritardo del profilo di reattività che si traduce in un *open time* maggiore rispetto al riferimento (Tabella XIV, Figura 47).

Tabella XIV. Valori di gel time e open time ottenuti a 25° C e a 180° C.

Formulazione	GB28	GB29	GB30	GB31	GB32	GB33
CAT-13 (pbw)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Tioglicerolo (pbw)	0	0,25	0,50	0,75	1,00	2,00
Tiolo/Met (mol/mol)	0,00	15,90	31,80	47,70	63,60	127,20
Gel time a 25° C No flow Time (min)	188,9	259,8	243,8	252,7	242,1	240,1
Gel time a 180° C Heated Plate (min)	2,0	2,3	2,1	2,4	2,4	2,2

E' necessario un lavoro più approfondito per poter comprendere il potenziale di questo tipo di approccio, quando si aumenta la quantità del catalizzatore metallico.

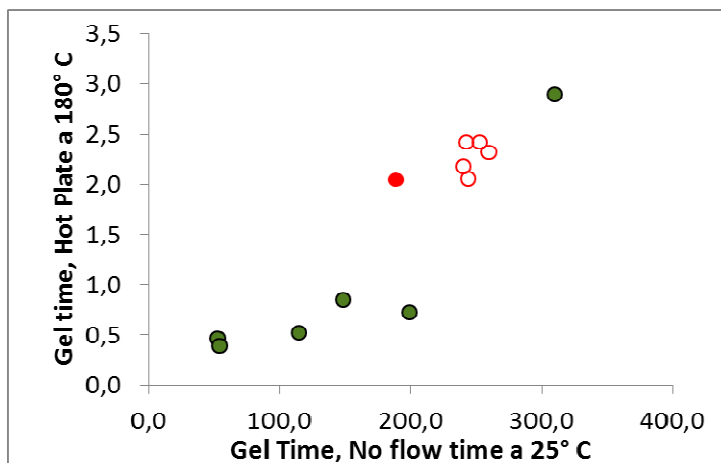


Figura 47. Mappa di reattività ottenuta per formulazioni contenenti tioglicerolo.

CAPITOLO 6 CONCLUSIONI

Si è studiato l'effetto di diversi reagenti su una formulazione poliuretanicica di base a due componenti. E' stata generata una mappa reattività sulla base di misure sperimentali di *gel time* e *open time*. I risultati di questo lavoro dovrebbero aiutare a definire una prima serie di prodotti per applicazioni come pultrusione, RTM e *filament winding*.

Il *no flow time* ed il tempo per raggiungere una viscosità di 10000 cP, con viscosimetro Brookfield, sono stati considerati come sostituti dell'*open time*. Il metodo manuale con piastra riscaldante a 180° C è stato considerato un sostituto per la determinazione dei valori di *gel time*.

I risultati ottenuti riguardo alla parte catalitica sono elencati di seguito:

- L'aggiunta di 0,2 parti in peso di CAT-1 dimezza l'*open time* a 25° C rispetto alla formulazione senza catalizzatore. Una ulteriore aggiunta di catalizzatore diminuisce progressivamente l'*open time*, ma in misura minore (quasi lineare).
- L'aggiunta dell'acido polimerico DAA-1 al catalizzatore CAT-1 non ha contribuito ad aumentare ulteriormente l'*open time* della formulazione.
- I profili di reattività ottenuti con bismuto neodecanoato (CAT-12), zinco neodecanoato (CAT-13) e la combinazione di questi, sono in tutti i casi più rapidi rispetto al riferimento.
- Non è stato possibile confermare la formazione di complessi tra zinco e CAT-1 come suggerito dalla letteratura. I risultati ottenuti dalle misure su sistemi aventi co-catalisi DBU/zinco provano che questi sistemi hanno un profilo di reattività più rapido rispetto al riferimento. E' richiesta una ricerca più approfondita per comprendere il rapporto ottimale DBU/zinco e l'eventuale formazione del complesso.
- L'utilizzo di HAcAc come agente chelante nell'isocianato consente di ridurre leggermente la reattività del sistema. E' necessario un lavoro più approfondito per verificare le conseguenze dell'aggiunta di HAcAc al poliolo e l'eventuale chelazione del catalizzatore organometallico.

- L'uso del tioglicerolo come agente bloccante, impiegato in un sistema contenente zinco, contribuisce ad aumentare il *gel time* della formulazione mantenendo l'*open time*. E' richiesto un lavoro più approfondito per capire se l'ulteriore aggiunta di zinco permette di ridurre il tempo il *cure time* senza comportare variazioni sull'*open time*.

I principali risultati riguardanti gli effetti dei componenti delle formulazioni sono riassunti di seguito:

- L'aggiunta di IMR influenza profondamente la reattività rispetto alla formulazione di riferimento. In assenza di catalizzatore, l'aggiunta di IMR riduce l'*open time*. Quando si utilizza IMR-A, la riduzione dell'*open time* è del 30% rispetto al riferimento. Quando si utilizza IMR-B, la riduzione dell'*open time* è circa 40% rispetto al riferimento. Se si aggiungono 0,4 pbw di CAT-1 si ha un minimo impatto dell'aggiunta del IMR sulla reattività della formulazione. A 0,8 pbw di CAT-1 l'aggiunta di IMR-A ritarda leggermente la reattività rispetto al controllo. Sorprendentemente l'IMR-B aumenta notevolmente l'*open time* rispetto al riferimento. Il *cure time* viene influenzato nello stesso modo.
- L'utilizzo dell'Isocianato C dimezza l'*open time* rispetto a se si utilizza l'Isocianato A o l'Isocianato B. La reattività dell'Isocianato B è leggermente ritardata rispetto all'Isocianato A. Il sistema GB1/Isocianato C è stabile fino al raggiungimento del *gel time*, mentre i sistemi GB1/Isocianato A e GB1/Isocianato B tendono a presentare una separazione delle fasi prima di raggiungere il *gel time*. La viscosità iniziale del sistema GB1/Isocianato A è il doppio rispetto alla viscosità iniziale del sistema GB1/Isocianato C.
- L'aggiunta di una piccola quantità di glicerina (3 pbw) ha aumentato considerevolmente l'*open time* rispetto alla formulazione di riferimento; viene aumentato anche il *cure time*.
- L'uso di un poliolo alcossilato con BO aumenta l'*open time* in assenza di catalizzatore. Tuttavia non si sono notate variazioni rispetto al riferimento quando vengono aggiunti 0,8 pbw di CAT-1 al sistema.

APPENDICE 1

RISULTATI DELLA RICERCA BIBLIOGRAFICA RIGUARDO CATALIZZATORI COMMERCIALI

1.1 SALI DI AMMINE TERZIARIE

TOSOH CO.

TOYOCAT® DB è il nome di una famiglia che racchiude una serie di catalizzatori a base di ammine terziarie specificatamente designate per applicazioni C. A. S. E. La raccomandazione dello staff tecnico TOSOH Co. sono le seguenti:

- TOYOCAT® DB 30: catalizzatore fortemente termosensibile attivato a 50-60° C o oltre. La composizione riportata nel MSDS è: >65% ammina terziaria coperta da segreto commerciale e <35% 1,2,4-triazolo (CAS# 288-88-0).
- TOYOCAT® DB41: catalizzatore fortemente termosensibile attivato a 50-60° C o oltre. La composizione descritta nel MSDS è: >25% ammina terziaria coperta da segreto commerciale, >25% 2,2'-ossibisetanolo (DEG) (CAS# 111-46-6), <25% acido organico con nome depositato.
- TOYOCAT® DB60: catalizzatore fortemente termosensibile attivato a 90° C o oltre. La composizione descritta nel MSDS è: <25% ammina terziaria coperta da segreto commerciale, >25% etandiolo (EG) (CAS# 107-21-1), <25% acido organico con nome depositato.

1.2 CATALIZZATORI ORGANOMETALLICI

KING INDUSTRIES, SISTEMI METALLICI K-KAT® (SENZA STAGNO E MERCURIO)

Sono descritti come composti organometallici utilizzati nei sistemi poliuretanic con applicazioni in rivestimenti, adesivi, elastomeri e nel settore aerospaziale; questi catalizzatori si avvicinano al profilo di reattività dei classici catalizzatori a base di mercurio. I composti metallici sono a base di Bismuto, Alluminio e Zirconio. Sistemi raccomandati:

- K-KAT XK-604: miscela di catalizzatori metallici carbossilati con buon profilo di reattività a temperatura ambiente (profilo di gelificazione “hockey stick” simile a quello ottenibile con catalizzatori a base di mercurio). Per sistemi con bassa esotermicità o per *curing* a temperatura ambiente. Da aggiungere al poliolo.
- K-KAT 614: complesso metallico. Fornisce un eccellente profilo *snap cure* in sistemi fortemente esotermici nei quali la maturazione avviene ad elevate temperature. Catalizzatore selettivo nei confronti di reazioni tra OH e NCO (minima formazione di schiuma). Da aggiungere al poliolo.
- K-KAT 6212: catalizzatore a base di un complesso di Zr chelato. Molto selettivo (riduce la reazione con l’acqua, bassa formazione bolle) con buon profilo *snap cure*. Provoca l’aumento dell’*open time* con l’aggiunta del 2,4-pentandione (HAcAc). Da aggiungere all’isocianato (sensibile all’acqua).

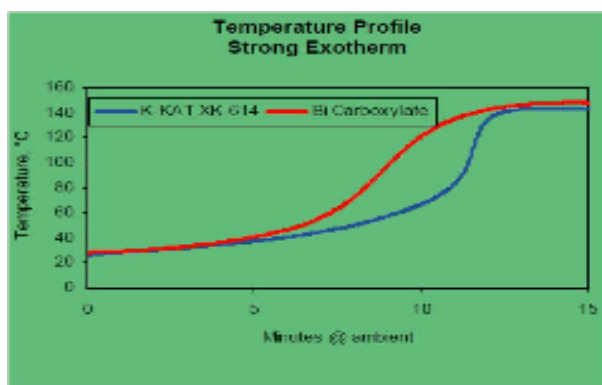


Figura g. Profili di reazione *snap cure* di K-KAT 614 e di Bi-carbossilato per una reazione poliuretanica fortemente esotermica (per gentile concessione di King Industries).

SHEPHERD CHEMICAL COMPANY

BiCAT® è una famiglia di catalizzatori organometallici per la sintesi di poliuretani, è stata sviluppata come alternativa ai catalizzatori organo-mercurio utilizzati nelle sintesi C. A. S. E. negli anni '80. I catalizzatori consigliati dalla Shepherd sono i seguenti:

- Catalizzatore Bismuto Neodecanoato: BICAT 8108 (20% Bi, elevata acidità libera), BICAT 8106 (20% Bi, bassa acidità libera), basso tempo di induzione, buona selettività NCO-OH.

- Catalizzatore Zinco Neodecanoato: BICAT ZM (19% Zn), reazione più lenta rispetto all'utilizzo di catalizzatori di Bismuto e Stagno, catalizzatore molto efficiente nella reticolazione, superfici dei materiali sintetizzati non appiccicose.
- Combinazione di catalizzatori: BICAT 8M (8% Zn, 8% Bi), BICAT 3184 (Bi/Zr/Zn, 1/5/10), combina lungo *gel time* con un'efficiente reticolazione e superfici non appiccicose.

Ricerche interne Shepherd supportano il fatto che il metallo neodecanoato (Me NDA) abbia una struttura cosiddetta *paddle wheel*. Inoltre è stato osservato che una combinazione di due o più metalli si avvicina maggiormente alla curva di un classico catalizzatore di Hg rispetto a quella di due catalizzatori metallici miscelati.

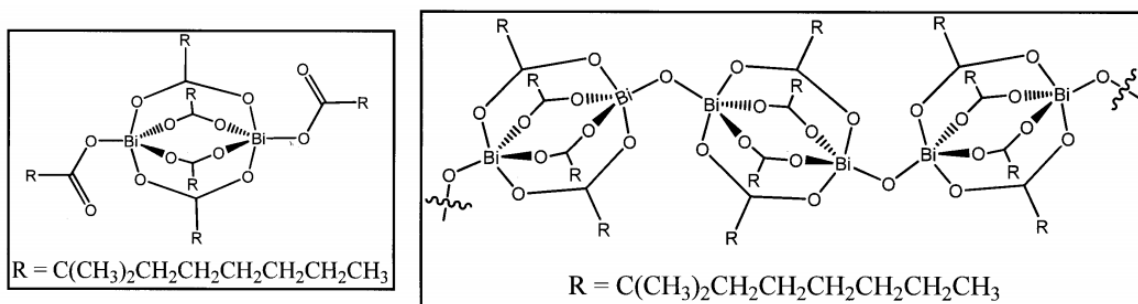


Figura h. Struttura *paddle wheel* proposta per Bi-neodecanoato (per gentile concessione di Shepherd Chemical Co.)

MOMENTIVE

E' stato suggerito di provare il gruppo di catalizzatori a base di Stagno tioglicolato FOMREZ UL-6 (Dibutilstagno ditioglicolato) e FOMREZ UL-29 (Diottilstagno ditioglicolato). Questi composti aumentano la stabilità idrolitica rispetto allo stagno carbossilato. La struttura del tioglicolato offre lunghi *open times* specificamente a temperatura ambiente e a temperature di processo inferiori a 50° C. UL-29 ha la più elevata azione ritardante nella serie di catalizzatori FOMREZ a base di stagno.

VERTELLUS SPECIALTY MATERIALS

Vertellus raccomanda la sua famiglia di catalizzatori COSCAT®, che consiste in composti organo-bismuto e organo-zinco sviluppati per sistemi poliuretanicici a due componenti. Questi prodotti sono designati per uguagliare le prestazioni dei composti organo-mercurio, avendo un lungo *open time* ed essendo altamente selettivi nei confronti

della reazione isocianato-ossidrile, a differenza della reazione isocianato-acqua. La raccomandazione di Vertellus era quella di testare i seguenti catalizzatori:

- COSCAT® 83: composto organo-bismuto per sistemi poliuretanicici a due componenti, velocità di reazione da bassa a moderata con bassa tendenza a formare schiuma in sistemi con ridotto contenuto di acqua. Per applicazioni quali elastomeri e composti per colata.
- COSCAT® 8330R: composto organometallico specificamente sviluppato per fornire un'alternativa funzionale ai catalizzatori a base di mercurio. Non genera schiuma in presenza di bassi livelli di umidità.
- COSCAT® Z-22R: composto organo-zinco, è stato sviluppato come co-catalizzatore per essere utilizzato con la serie COSCAT® organo-bismuto. Viene raccomandata una miscela con rapporto 1:1 (metallo/metallo), dove però è possibile modificare il rapporto per adattare la velocità di reazione. Non genera schiuma in presenza di bassi livelli di umidità.

APPENDICE 2

CALCOLO DEL PESO MOLECOLARE PER RETICOLAZIONE MC

Il peso molecolare per reticolazione è stato calcolato per determinazione teorica. L'assunzione fatta per il calcolo è che la quantità stechiometrica di isocianato reagisca con gruppi ossidrilici ed acqua per formare uretano ed urea e che un eccesso di isocianato reagisca formando allofanati e biuretici secondo Broennum, Th.; "SPI Conference", 1991 pag. 243.

$$\text{MwPerCross Link} = \frac{(\text{TotalOHlink} + \text{TotalNCO})}{\left(\begin{aligned} &\text{TotalOHlink} * \frac{(\text{AvgOHFunctionality} - 2)}{(\text{AvgOHFunctionality} * \text{AvgPolyolH2OEquivalentWeight})} \\ &+ \frac{\text{TotalISO}}{\text{IsoIndex}} * \frac{(\text{AvgISOFunctionality} - 2)}{\text{AvgISOEquivalentWeight} * \text{AvgISOFunctionality}} \\ &+ \frac{\text{TotalISO} * (1 - 1/\text{IsoIndex}) * (\text{AvgISOFunctionality} - 1)}{\text{AvgISOEquivalentWeight} * (\text{AvgISOFunctionality} + 1)} \end{aligned} \right)}$$

APPENDICE 3

PROCEDURE SPERIMENTALI

Procedura per la determinazione del *gel time* con metodo manuale su piastra riscaldante:

- Si pesano 40 g di poliolo al quale viene aggiunta una quantità di isocianato in eccesso, tale da avere il rapporto iso/pol imposto dalla specifica del formulato.
- La miscela reattiva viene quindi miscelata per 30 secondi con l'utilizzo di un miscelatore a colonna. Questo viene programmato ad una velocità di 2000 rpm vuoto, cioè in assenza della miscela (la velocità di miscelazione effettiva sarà inferiore considerando la resistenza fisica provocata dalla miscela stessa). Alla miscelazione segue una fase di pulizia del miscelatore che prevede il suo funzionamento a vuoto per 5 secondi.

Procedura per la misura del *gel time* attraverso letture di viscosità con viscosimetro Brookfield (fino a T=45° C):

Il procedimento è lo stesso per ogni miscela di poliolo formulato e isocianato.

- Si pesano circa 45g di poliolo al quale viene aggiunta una quantità di isocianato in eccesso, tale da ottenere il rapporto iso/pol imposto dalla specifica del formulato.
- La miscela reattiva viene quindi miscelata per 30 secondi con l'utilizzo di un miscelatore a colonna. Questo viene programmato ad una velocità di 2000 rpm vuoto, cioè in assenza della miscela (la velocità di miscelazione effettiva sarà inferiore considerando la resistenza fisica provocata dalla miscela). Alla miscelazione segue una fase di pulizia del miscelatore che prevede il suo funzionamento a vuoto per 5 secondi. Il momento in cui termina la pulizia del miscelatore viene considerato il tempo zero (t_0).

BIBLIOGRAFIA

- [1] George Woods, *The ICI Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons, 1987.
- [2] Gum, Riese, Ulrich, *Reaction Polymers*, Hanser, 1992.
- [3] Ron Herrington, Kathy Hock, *Dow polyurethanes Flexible foams*, 1997.
- [4] The Dow Chemical Company, *Internal Analytical Reports*.
- [5] Gao et al., *Study of Gelation Using Differential Scanning Calorimetry*. Journal of Thermal Analysis, Vol.49 (1997) 303-310.
- [6] Nahm S., *Use of Dynamic Mechanical Analysis in Thermoset Resin Development (For Composites Applications)*. Composites 2001 Convention. Composites Fabricators Association, October 3-6 2001, Tampa FL, USA.
- [7] L. Núñez-Regueira, C. A. Garcia-Fernández, S. Gómez-Barreiro, *Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset*, 2005.
- [8] TA Instruments Thermal, *A review of DSC Kinetics Methods*.
- [9] 16. Zukas X. W., Tessier N., *Thermal Analysis For Pultrusion Process Modelling*. 23rd International SAMPE Symposium, April 6-9, 1987.
- [10] Jaroslav M. Wasikiewicz, Stephen G. Yeates, *Determination of Gel Point of Epoxy Thermosets via Electric Resistance Measurements*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 295, 511-514.
- [11] K. de Caba, P. Guerrero, A. Eceiza, I. Mondragon, *Kinetic and rheological studies of an unsaturated polyester cured with different catalyst amounts*, 1995.
- [12] P. Driessen, *MDI Training polyurethanes*, 1999.
- [13] Eckert N., Hart R., *Bismuth as an alternative polyurethane catalyst*, The Shepherd Chemical Company, 4900 Beech st. Norwood, OH 45122

- [14] Kurt C. Frisch, Jr., Paul T. Engen, *Novel delayed-action catalyst/co-catalyst system for C.A.S.E. applications.*
- [15] Dippy, J.F.J., Hughes, S.R.C., Rozanski, A. (1959), 498. *The dissociation constants of some symmetrically disubstituted succinic acids*, J. Chem. Soc.: 2492.
- [16] Brown, H.C., et al., in Baude, E.A. and Nachod, F.C., *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York, 1955.
- [17] King Industries K-KAT Catalyst ® Brochure.
- [18] Isocyanate-A Dow Specifications.
- [19] H.J. Saunders and K.C. Frisch, *Polyurethane Chemistry and Technology*, Part 1-1962, Interscience.
- [20] WO 96/20967 assigned to *Minnesota Mining and Manufacturing Company (US)*.