

# Le formulazioni poliuretaniche

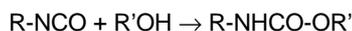
di Giuseppe Vairo, Giuliano Guidetti  
e Francesca Pignagnoli

Il grande vantaggio offerto dai poliuretani risiede nella loro versatilità, sia in termini di proprietà del prodotto finito, sia per quanto concerne le caratteristiche di lavorabilità, per la facilità di produzione e applicazione. Attraverso l'appropriata selezione di isocianato e poliolo, le caratteristiche dei prodotti realizzati possono variare dalla soffice morbidezza delle schiume flessibili a bassissima densità, alla straordinaria resistenza alle sollecitazioni di flessione ed allo scivolamento dei sistemi poliuretanici microcellulari espansi ad acqua per soles da scarpe, o alle eccellenti proprietà di isolamento termico delle schiume rigide.

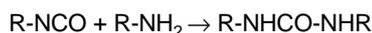
Il termine poliuretano (PU) indica una famiglia di polimeri derivanti dalla reazione di poliaddizione fra un poliisocianato e un poliolo. Il primo brevetto che li riguarda risale al 1937 e i primi prodotti commerciali appaiono sul mercato dopo la seconda guerra mondiale: Igamid U e Perlon U, fibre artificiali. Negli anni seguenti, man mano che cresceva la disponibilità delle principali materie prime, il poliuretano si affermava sempre più nei settori delle fibre, degli elastomeri, nei coating e soprattutto nelle schiume flessibili, rigide e semi-rigide.

## La chimica del poliuretano

Il nome stesso poliuretano sta ad indicare che il mattone base del polimero è il legame uretanico che si forma fra il gruppo funzionale NCO dell'isocianato e il gruppo OH del poliolo. La chimica del PU è essenzialmente quella degli isocianati, del gruppo NCO e della sua elevata attitudine a reagire con composti contenenti idrogeni acidi, nel nostro caso ossidrilici:



Un'altra reazione importantissima è quella fra isocianato ed acqua:



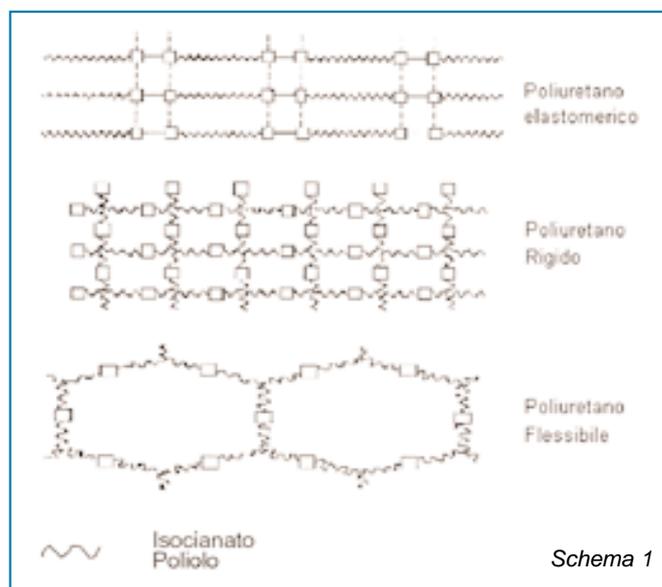
L'importanza di tale reazione risiede nella formazione di legami ureici e nella generazione di  $CO_2$ , che agisce da espandente: fatto fondamentale, visto che la porzione prevalente della produzione di poliuretano è costituita da polimero espanso, dalle schiume poliuretaniche nelle loro molteplici manifestazioni. La straordinarietà di questa classe di polimeri sta nel fatto che si

G. Vairo, G. Guidetti, F. Pignagnoli, Sistemi Poliuretanici - Dow Italia - Correggio (RE). GVairo@dow.com



riescono a realizzare materiali dalle caratteristiche completamente diverse, giocando opportunamente con i monomeri, con le loro funzionalità ed il loro peso molecolare.

Le diverse strutture sono schematizzate nello Schema 1. Facciamo ora una breve carrellata sui monomeri.

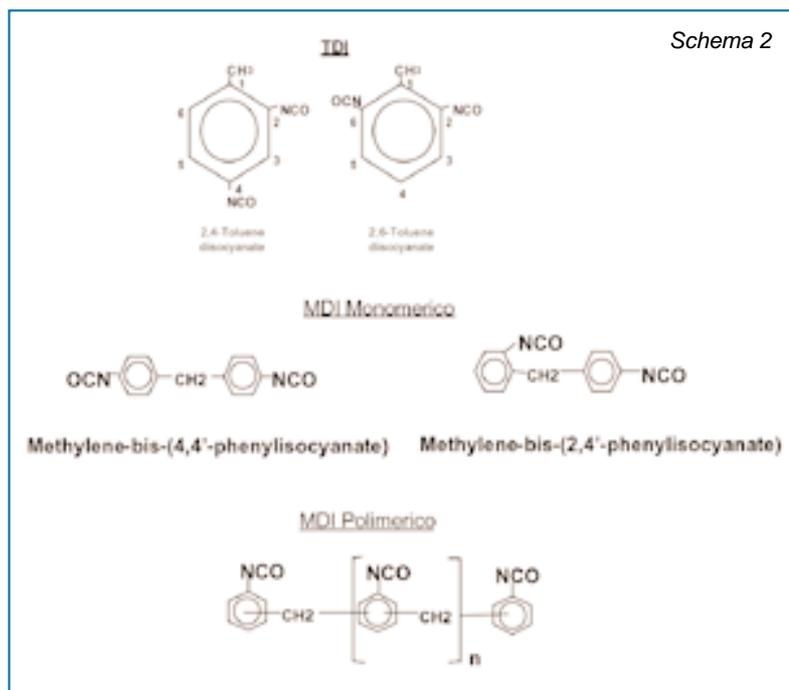


## I monomeri

### Isocianati

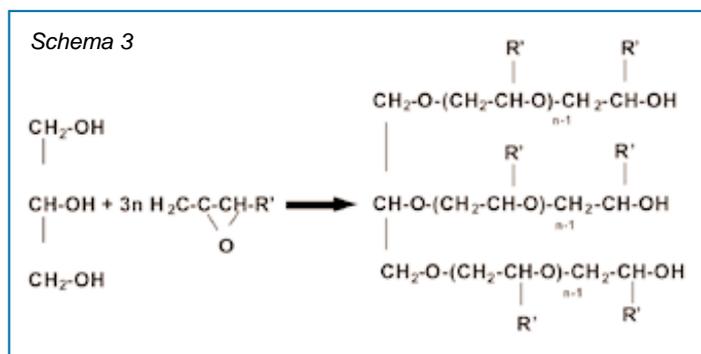
Gli isocianati possono essere aromatici, alifatici, cicloalifatici, policiclici. Quelli di gran lunga più importanti dal punto di vista commerciale sono gli aromatici di- e poli-funzionali (Schema 2):

- toluendiisocianato, TDI
- difenilmetanodiisocianato, MDI (difunzionale e polifunzionale).



### Polioli

La famiglia dei polioli è molto vasta, ed è soprattutto su questa varietà che il formulatore può giocare per creare materiali dalle caratteristiche desiderate. Bisogna distinguere innanzitutto fra polioli polieteri e polioli poliesteri (in seguito polieteri e poliesteri). I polieteri derivano dalla reazione fra uno starter contenente idrogeni attivi (glicoli, trioli, ...) con ossido di etilene e/o propilene. Nella pratica si ottengono prodotti con funzionalità da 2 a 8 (in ragione dello starter) e pesi molecolari fino a 6.000 g/mol (Schema 3). I poliesteri derivano dalla condensazione di un di- o poli-acido (adipico, aromatici ecc.), con glicoli o trioli (monoetilenglicole MEG, dietilenglicole DEG, butandiolo BD, trimetilolpropano TMP). Anche per questa classe di prodotti,



funzionalità e peso molecolare sono variabili in un ampio intervallo. Storicamente i poliesteri sono stati i primi prodotti impiegati nello sviluppo dei polimeri poliuretani, ma successivamente sono stati superati in importanza dai polieteri.

### Altri componenti

Insieme alle materie prime principali, le formulazioni per poliuretano possono comprendere diversi additivi, che permettono di

modificare opportunamente la struttura del polimero a livello molecolare, morfologico e di struttura macroscopica. Tali additivi, nella grande maggioranza dei casi, vengono formulati insieme ai polioli; si tratta di catalizzatori, agenti espandenti, tensioattivi, coloranti, ritardanti di fiamma, plastificanti, cariche ecc.

### Tecnologia

La trasformazione delle materie prime nel polimero e quindi nei manufatti finali prevede l'utilizzo di apposite macchine, presse, stampi. La diversità delle applicazioni genera un'altrettanto ampia varietà di tecnologie, che tuttavia hanno alcune caratteristiche comuni, ad esempio le macchine devono essere in grado di dosare e miscelare due o più componenti liquidi (isocianato, poliolo formulato ed eventualmente altri additivi).

### Il formulatore

Risulta evidente da quanto detto finora che nel mondo del poliuretano è fondamentale la figura del formulatore (Schema 4). Spesso le aziende trasformatrici non formulano, per mancanza di know-how o di capacità impiantistiche e pertanto richiedono prodotti pronti all'uso: è questo il business delle aziende che producono sistemi poliuretani, che in gergo vengono denominate Systems Houses: le maggiori Systems Houses fanno parte in genere delle aziende produttrici di materie prime di base.



### Le applicazioni

#### C.A.S.E.

L'acronimo C.A.S.E. indica Coatings, Adhesives, Sealants and Elastomers e in queste quattro categorie rientrano innumerevoli prodotti: in questa sede limiteremo l'analisi solo agli elastomeri microcellulari per calzature.

#### Elastomeri microcellulari per calzature

Gli elastomeri poliuretani microcellulari vengono impiegati nel settore della calzatura per la produzione di soles. Si definisce elastomero (ASTM D 883) un materiale che, sottoposto ad una deformazione "sostanziale" a temperatura ambiente, una volta cessata la stessa, recupera "con forza" le sue dimensioni originali.

Nella gomma vulcanizzata, lo stiramento dei "gomitoli" polimerici rende possibile l'allungamento del materiale. Inoltre, tale allungamento è reso reversibile dalla presenza di centri di reticolazione costituiti dai ponti di zolfo. Nel poliuretano la reversibilità della deformazione ha un meccanismo diverso ed è data da interazioni *secondarie*. Vediamo come si generano tali interazioni. Gli ingredienti classici di un elastomero poliuretano sono:

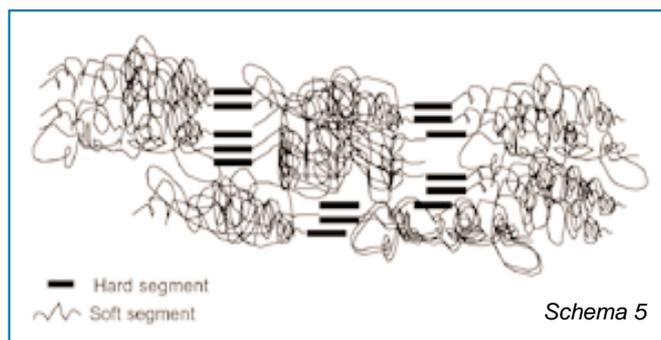
- un diisocianato;
- un poliolo a catena lunga (da 1.000 g $\text{mol}^{-1}$  in su);
- un estensore di catena (glicoli o diammine corti).

La lunga catena del poliolo costituisce il *segmento soft* del polimero mentre isocianato ed estensore ne costituiscono il *segmento hard* (Schema 5). La morfologia del polimero è tale per cui si crea una matrice soft in cui sono immersi microdomini di segmenti hard: è l'interazione di tipo secondario fra le microfasi hard e soft che agisce come centro di reticolazione "fisico".

**Principi base** - La tecnologia del PU per footwear è quella del quasi-prepolimero che prevede la sintesi di un prepolimero (l'isocianato viene fatto reagire con il poliolo base, ottenendo un prepolimero con funzionalità NCO libera) contenente solo una parte del poliolo, che successivamente reagirà con il restante poliolo formulato con estensori ed additivi. Il lavoro del formulatore consiste nel mettere a punto e produrre non solo il formulato poliolicco ma anche di sintetizzare il prepolimero. Al termine della catena produttiva il cliente utilizzerà un *sistema* pronto all'uso, bi-componente, molto spesso *tailor-made* in base alle sue esigenze. L'isocianato di partenza è sempre MDI e il prepolimero (componente A) può essere base poliuretano o poliesteri. Il componente B è costituito da uno o più polioli base, formulati con estensore di catena, acqua, catalizzatori (amminici e/o metallici), tensioattivi ed, eventualmente, altri additivi. L'estensore di catena è un glicole corto, in genere MEG, DEG o BD, la cui reazione con il gruppo NCO genera i segmenti hard della catena polimerica. I poliesteri hanno pesi molecolari 1.500-3.000 g $\text{mol}^{-1}$ , funzionalità variabili da 2 a 3 ed essenzialmente si tratta di poliadiptati. I poliuretani arrivano fino ai 6.000 g $\text{mol}^{-1}$ , copolimeri di PO ed EO, con un'elevata percentuale di ossidril primari terminali di catena. Gli elastomeri da footwear vengono chiamati microcellulari in ragione della struttura cellulare dovuta alla presenza di un espandente. La quasi totalità di casi prevede come unico espandente l'acqua, anche se persistono sacche di utilizzo per gli HFC.

**Tecnologia** - La reazione fra i componenti isocianato e poliolo nell'applicazione footwear avviene quasi esclusivamente attraverso l'utilizzo di macchine a bassa pressione (pompe e linee massimo a 20 bar). I componenti liquidi vengono miscelati per azione di un rotore (macchine da colata) o di una vite (macchine ad iniezione), in grado di ruotare a velocità variabile da 1.500 a 18.000 rpm. La miscela reagente viene quindi colata o iniettata in stampi che possono essere posti su un carosello mobile. Le temperature degli stampi possono variare da 25 a circa 65 °C, ed i tempi di ciclo dai 2 ai 15 minuti. Anche le dimensioni delle macchine sono molto variabili: si parte dai 2 fino ai 100 stampi montati su carosello. Le soles possono essere monodensità, oppure costituite da un *outsole* a densità circa 1.000 g $\text{dm}^{-3}$  ed un *midsole* da 350-450 g $\text{dm}^{-3}$  (si parla di bi-densità).

**Mercato** - In questo settore il mercato è ancora dominato dalla gomma e dai materiali termoplastici, ma il poliuretano è in forte crescita specie nei mercati emergenti (essenzialmente Middle e Far East) e attualmente copre il 14% (circa 1,8 milio-



ni di paia) della produzione mondiale. La peculiarità del PU rispetto agli altri materiali per la produzione di soles è principalmente la sua versatilità. Gli stilisti ed i produttori hanno un potenziale enorme per creare forme uniche con ottime proprietà di comfort, resistenza all'abrasione e durata. Inoltre la natura liquida dei componenti permette la produzione di soles di ogni forma usando stampi semplici e relativamente poco costosi.

**Proprietà e formulazioni** - A differenza di altre applicazioni nel settore della calzatura è preponderante l'utilizzo di sistemi a base poliesteri (circa l'80% del totale), questo sia per ragioni storiche ed economiche sia per le differenti caratteristiche del materiale (Tabella 1). Il poliesteri è preferibile nelle calzature sportive e di sicurezza, grazie alla resistenza all'abrasione ed agli olii, mentre il poliuretano è da preferire dove sia necessaria la resistenza a flessione a basse temperature (Tabella 2).

### Schiume poliuretatiche flessibili

Con l'espressione "schiume poliuretatiche flessibili" si intendono quelle schiume che, se sottoposte a deformazione, tendono a ripristinare la loro forma originale. Tali schiume si ottengono attraverso la reazione tra polioli lineari o lievemente ramificati, con un peso molecolare relativamente elevato (2.000-6.000 g $\text{mol}^{-1}$ ,

e isocianati quali TDI, MDI. Qualora a tali polioli vengano formulati glicoli a basso peso molecolare, si ottengono schiume semi-rigide. Se l'espansione di tali schiume crea un manufatto stampato con una superficie compatta e struttura cellulare che vada ingrossandosi verso l'interno del manufatto, si parla di schiume semi-rigide a pelle integrale o *autopellanti*. Tutte queste schiume presentano una struttura cellulare aperta e mostrano un alto livello di permeabilità all'aria. A seconda del me-

**Tabella 1 - Proprietà di PU a base poliesteri e poliuretano**

Proprietà	PU base poliesteri	PU base poliuretano
Resistenza all'idrolisi	-	++
Resistenza ai microrganismi	-	++
Resistenza a olii/solventi	+	-
Proprietà meccaniche	++	+
Resistenza alla fatica dinamica:		
+ 20° C	++	++
- 20° C	+	++
Finitura	+	+

**Tabella 2 - Proprietà tipiche di un sistema poliuretano**

Densità	kg/m <sup>3</sup>	500-600
Durezza	(DIN 53505) Shore A	55-60
Resistenza a trazione	(DIN 53543) N/mm <sup>2</sup>	4,5-5,5
Allungamento a rottura	(DIN 53543) %	450-550
Resistenza a lacerazione	(DIN 53543) N/mm	5,5-6
Resistenza alla fatica dinamica ("Ross flex" a -20 °C)	(ASTM 1052) Kcycles	>100

todo produttivo e del campo di applicazione è possibile distinguere tra schiume flessibili per stampaggio o per blocco. Nello Schema 6 sono riportate le maggiori applicazioni delle schiume flessibili, semi-rigide e autopellanti.

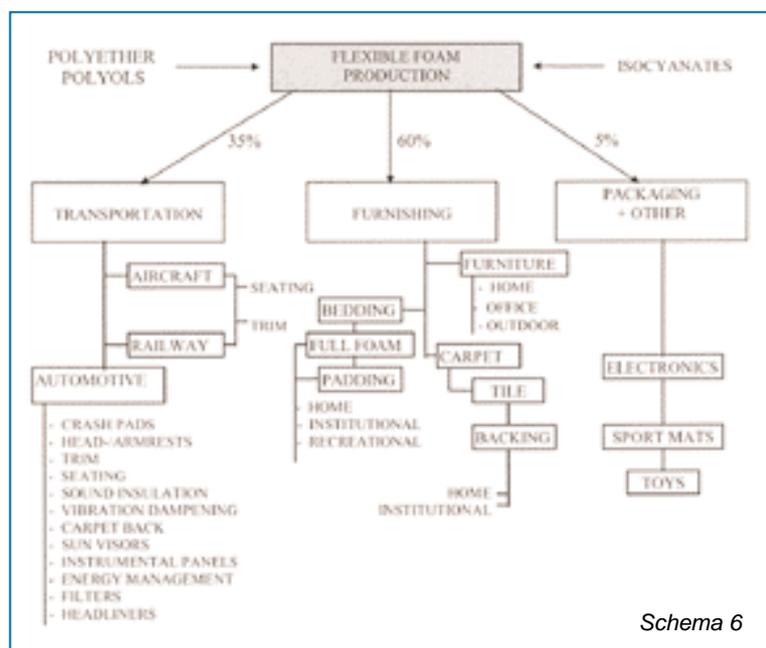
**Principi base** - Nel paragrafo precedente abbiamo accennato a come le schiume poliuretaniche flessibili possano essere suddivise in flessibili, semi-rigide, semi-rigide a pelle integrale. Il modello morfologico delle schiume flessibili è analogo a quello degli elastomeri, e cioè prevede la presenza di una certa quantità di *hard segment* disperso all'interno di una fase continua di polimeri *soft segment*. La natura degli *hard segment*, nel caso delle schiume flessibili, deriva in maggior parte dalla formazione di poliuree ottenute dalla reazione dell'acqua con gli isocianati. Nel caso delle schiume semi-rigide a pelle integrale è necessario sottolineare una sostanziale differenza rispetto a quanto sopra esposto: l'acqua non viene utilizzata come agen-

lene ecc.) e l'eventuale aggiunta di additivi (cariche inorganiche, additivi anti fiamma), è possibile ottenere schiume flessibili per blocco per un'ampia gamma di applicazioni.

**Schiume flessibili per stampaggio** - La produzione per stampaggio di manufatti in schiume flessibili avviene attraverso l'immissione dei componenti opportunamente miscelati all'interno di uno stampo pre-trattato con agente distaccante. A differenza delle formulazioni per blocchi, le formulazioni per schiume flessibili per stampaggio utilizza una maggiore varietà di isocianati. Infatti per ottenere determinate caratteristiche particolari è possibile utilizzare TDI 80, miscele di TDI e MDI, oppure possono essere utilizzati prepolimeri a base di MDI e MDI modificati. Per la produzione di schiume poliuretaniche flessibili per stampaggio i polioli base utilizzati sono in genere trioli a elevato peso molecolare (4.800-6.000 g $\text{mol}^{-1}$ ), terminati con ossido di etilene ad elevata percentuale di ossidril primari.

La formulazione contiene oltre ad acqua anche la catalizzatori amminici e tensioattivi per la stabilizzazione della struttura cellulare.

Come abbiamo precedentemente accennato le schiume flessibili devono presentare una struttura cellulare aperta. Infatti, qualora non lo fosse assisteremmo ad una deformazione dei manufatti stampati. Tale deformazione è dovuta ad un ritiro che avviene a causa della diversa velocità di diffusione che esiste tra i gas contenuti nella cella della schiuma e l'atmosfera esterna alla cella. La CO<sub>2</sub> contenuta nella cella diffonde rapidamente all'esterno causando una depressione interna alle celle con una conseguente deformazione dei manufatti. Dal punto di vista formulativo risulta evidente quanto questo aspetto dell'apertura cellulare sia importante. Le schiume flessibili, siano esse ottenute per blocco o per stampaggio presentano una buona capacità di isolamento acustico. Ciò ha contribuito al loro largo utilizzo per applicazioni di insonorizzazione nel settore dei trasporti. Tappetini retro-schiumati, tettucci interni per l'abitacolo sono solo alcuni esempi di applicazioni nel settore dell'insonorizzazione degli autoveicoli. Relativamente alle schiume semi-rigide abbiamo anticipato che la loro peculiarità consiste nella presenza di glicoli a basso peso molecolare che aumentando la presenza di *hard segment* conferiscono alle schiume una portanza più elevata ed una maggiore capacità di assorbimento di energia in caso di urto. I manufatti realizzati con tali schiume sono generalmente ottenuti per retro-stampaggio di fogli di PVC o ABS. Cruscotti e paraurti di autoveicoli sono solo un esempio di tali applicazioni.



Schema 6

te espandente poichè non si otterrebbe la formazione di pelle. Ed è per questo che in questa tecnologia si utilizzano agenti espandenti basso bollenti quali HFC ed idrocarburi. La presenza di glicoli a basso peso molecolare è quindi necessaria per sopprimere all'assenza delle poliuree come *hard segment*.

**Schiume flessibili e semi-rigide** - La produzione di schiume flessibili può essere effettuata attraverso lo stampaggio o la produzione in blocco.

**Schiume flessibili a "blocco"** - Storicamente la prima e più semplice tecnologia per la produzione di schiume flessibili è il blocco. Tale processo consiste nel produrre in modo continuo o discontinuo grandi blocchi di schiume di poliuretano flessibile. La realizzazione dei manufatti finali avverrà tramite il taglio di tali blocchi nelle forme e nelle dimensioni desiderate.

Di grande importanza dal punto di vista produttivo, sia per i volumi in gioco che per la grande diffusione di tale tecnologia, sono le schiume poliuretane da blocco a normale ed a elevata resilienza. Attraverso l'utilizzo di polioli di diverso peso molecolare, oppure di diversa struttura (mixfeed, terminati con ossido di etilene ecc.) e l'eventuale aggiunta di additivi (cariche inorganiche, additivi anti fiamma), è possibile ottenere schiume flessibili per blocco per un'ampia gamma di applicazioni.

**Schiume semi-rigide a pelle integrale** - Le schiume semi-rigide a pelle integrale basano la loro espansione sull'utilizzo di agenti espandenti fisici, sostanze cioè che non intervengono nell'espansione attraverso una reazione chimica, ma espandono in quanto l'esotermicità della reazione è sufficiente a determinare un cambio del loro stato fisico da liquido a gas. Se correttamente selezionati tali agenti espandenti possono anche indurre il fenomeno della formazione della pelle, cioè della condensazione dell'espandente nelle celle più vicine allo stampo, che provoca un *addensamento* della struttura cellulare. I polioli base utilizzati nelle schiume semi-rigide a pelle integrale sono sostanzialmente gli stessi usati nelle schiume flessibili per stampaggio. I catalizzatori sono essenzialmente amminici

in quanto i catalizzatori metallici presentano una elevata tendenza alla formazione di una struttura cellulare chiusa. L'assenza di acqua, e quindi dell'apporto degli *hard segment* ad essa collegati, viene compensato con l'introduzione di glicoli a basso peso molecolare quali MEG, DEG, BD ecc.

Allo scopo di eliminare totalmente la presenza di cloro negli espandenti fisici, si utilizzano gli idrofluorocarburi HFC-134a, HFC-245fa o HFC-365mfc. Negli anni più recenti sono state proposte sul mercato delle schiume semi-rigide a pelle integrale totalmente espanse ad acqua. I componenti isocianato dei sistemi a pelle integrale sono prevalentemente basati sulla tecnologia del quasi-prepolimero.

Le maggiori applicazioni del PU a pelle integrale sono per il settore dei trasporti: volanti, appoggiatesta, braccioli, selle da bicicletta. Nel settore dell'arredamento vengono largamente impiegati per la produzione di braccioli e di basamenti per poltrone da ufficio.

*I formulati poliuretanic espansi rigidi*

**Definizioni e principi base** - La schiuma rigida poliuretanic è un materiale bifase con struttura cellulare a celle chiuse costituito da una matrice polimerica termoindurente altamente reticolata e da una fase gassosa che rappresenta in genere più del 95% del volume totale del prodotto. Tipico del settore delle schiume rigide per il conseguimento delle proprietà fisico meccaniche desiderate è l'utilizzo di polioli a funzionalità medio alta (in genere >3, con starter tipo saccarosio, sorbitolo, combinati con glicerina o acqua) e catena corta (pesi molecolari nel range 200-1.000 g/mol<sup>-1</sup>). A seconda degli indici di reazione (rapporto di equivalenti) tra l'isocianato, tipicamente difenilmetanoidisocianato polifunzionale (PMDI), e il polyol blend si distinguono poliuretani e poliisocianurati (Indici >1,8).

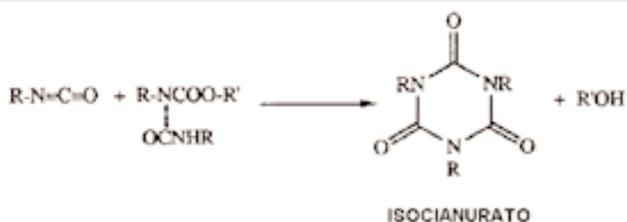


Figura - Struttura tipo trimero

Le schiume di tipo poliisocianurato contengono strutture cicliche di reazione di tre molecole di isocianato (vedi Figura) dette "trimero", che presentano particolari proprietà di ridotta infiammabilità, resistenza termica e stabilità dimensionale.

Nei poliisocianurati (PIR), dove il trimero conferisce già determinate proprietà si utilizzano di preferenza polioli poliesteri e funzionalità medio basse. Le normative sull'eliminazione progressiva delle sostanze depletive per la fascia d'ozono (CFCs e HCFCs), con tempistiche che differiscono a seconda delle diverse aree geografiche, e le discussioni in atto sulle sostanze che contribuiscono all'effetto serra stanno caratterizzando la progressiva evoluzione degli agenti espandenti verso molecole più "verdi", quali gli HFC-134a, HFC-245fa, HFC-365mfc, HC isomeri del pentano e isobutano e la CO<sub>2</sub>. Si distinguono poliuretani espansi rigidi a bassa densità con un range di densità applicate tipiche 35-60 kg/m<sup>3</sup>, e ad alta densità con densità tipiche 200-600 kg/m<sup>3</sup>, in base alle applicazioni finali.

Tabella 3 - Proprietà tipiche di una schiuma flessibile per sedili di autovetture

Proprietà	Metodo	Unità di misura	
Densità	ASTM D 3574	kg/m <sup>3</sup>	45
Allungamento a rottura	ASTM D 3574	%	120
Resistenza alla lacerazione	ASTM D 3574	N/cm	1,95
Deformaz. permanente al 50%	ASTM D 3574	%	7,8
Fatica dinamica I3	ASTM D 3574	Perdita di spessore %	2,3
Resilienza	ASTM D 3574	%	59

**Applicazioni principali** - Le principali applicazioni delle schiume rigide possono essere così schematizzate:

- **Pannelli per l'edilizia.** Vengono impiegati diversi tipi di prodotti isolanti con poliuretano espanso rigido: i principali sono i pannelli "sandwich" prefabbricati con rivestimento flessibile da intercapedine e quelli con rivestimento metallico utilizzati come elementi portanti a costituire parete, copertura, o partizione interna. Rispetto ai tradizionali sistemi di costruzione e di prefabbricazione i pannelli autoportanti con rivestimenti metallici presentano vantaggi come la leggerezza, la facilità di montaggio, la modularità e la validità estetica, oltre a quello fondamentale di essere elemento costruttivo composito già completo di strato isolante.
- **Impianti idraulici e chimici.** Sono utilizzate nell'isolamento termico di serbatoi, tubazioni, scaldabagni domestici e industriali. Sono spesso impiegate nell'isolamento dei grossi serbatoi petroliferi e delle condotte per il trasporto del greggio.
- **Applicazioni in loco.** Diversamente da tutti gli altri materiali isolanti, il poliuretano può anche essere applicato direttamente in loco. Si distinguono due categorie di applicazioni: quella *per colata*, dove la schiuma viene colata all'interno di intercapedini per l'isolamento di tubi o serbatoi, e la più diffusa a *spruzzo* che consente di rivestire qualunque superficie di uno strato di isolante continuo, omogeneo e ben aderente. In questo caso la schiuma può essere poi coperta con coppi o tegole e, se è prevista l'esposizione diretta agli agenti atmosferici, protetta con apposite vernici.
- **Industria del freddo.** Le schiume rigide sono il materiale più diffuso per frigoriferi industriali, celle frigorifere, display freezers, espositori, *portable coolers*, container refrigerati, camion refrigerati e sono utilizzate in tutti i frigoriferi e freezer domestici. Il poliuretano conferisce infatti la rigidità strutturale necessaria e offre proprietà di scorrevolezza necessarie al riempimento delle cavità di strutture molto sofisticate con svariati scomparti.
- **Industria navale e diporto.** Grazie alle loro proprietà le schiume rigide sono in grado di aumentare il livello di inaffondabilità, la leggerezza, la resistenza agli urti di imbarcazioni, surf, salvagenti e boe.
- **Imitazione legno e strutturale.** Schiume rigide ad alta densità vengono utilizzate per realizzare elementi che imitano le caratteristiche estetiche di materiali quali il legno come ad esempio cornici, elementi decorativi, parti di mobili, travi ed elementi tecnici per l'industria dell'hi-fi. Il poliuretano rigido per queste applicazioni offre ottime caratteristiche di verniciabilità e la possibilità di ottenere facilmente profili molto complessi. Esistono centinaia di sistemi espansi rigidi commerciali a marchio VORACOR e VORATEC sviluppati da Dow per rispondere alle esigenze specifiche delle diverse applicazioni finali.

**Tecnologia** - La tecnologia di produzione spazia dall'utilizzo di macchine "schiumatrici" a bassa pressione a macchine ad alta pressione, dalla produzione in discontinuo con stampi o presse, a quella in continuo. Mentre la produzione in continuo consente produttività molto elevate con utilizzo di materiali a reattività rapide, come ad esempio i laminatori da pannello sandwich che producono 500-1.000 m<sup>2</sup> di pannello finito all'ora, la produzione in discontinuo consente grande flessibilità e l'ottenimento di configurazioni complesse. I tempi di permanenza in pressa sono legati sia alle sovrappressioni di stampaggio (date dall'espansione alle densità utilizzate e dall'esotermicità del processo di polimerizzazione), che alla velocità di "maturazione" del polimero finale, cioè al tempo di raggiungimento della rigidità necessaria a mantenere dimensionalmente stabile il manufatto.

**Proprietà** - La caratteristica principale dei poliuretani espansi rigidi è il basso valore di *conduttività termica* dovuto sia alla loro struttura cellulare che al conglobamento nelle celle dell'agente espandente utilizzato. Infatti tra i materiali disponibili commercialmente, la schiuma rigida poliuretanica è quella dotata delle caratteristiche isolanti migliori. L'utilizzo combinato con rivestimenti impermeabili, come ad esempio quelli metallici, determina inoltre un sostanziale mantenimento nel tempo dei valori iniziali di conduttività, che ad esempio per una schiuma da pannello sono tipicamente dai 18 ai 24 mW/mK a 10 °C a seconda dell'espandente utilizzato. Un'altra caratteristica peculiare del poliuretano espanso rigido è la capacità di *aderire*, in fase di

espansione a quasi tutti i rivestimenti o supporti di schiumatura e di costituire così una *struttura sandwich* con eccellenti prestazioni meccaniche. Va ricordato inoltre che la schiuma poliuretanica offre eccellenti *prestazioni meccaniche* e ottime resistenze a severe temperature di esercizio con ottime stabilità dimensionali. Ovviamente le proprietà fisico meccaniche sono influenzate dalla densità. A differenza dei materiali termoplastici, i poliuretani possono essere impiegati in un intervallo di temperature molto ampio che va dai -200 °C, tipici di applicazioni criogeniche, ai +150 °C riscontrabili nel campo delle tubazioni per trasporto fluidi. I poliuretani sono materiali organici e combustibili. Il loro comportamento al fuoco può essere comunque modificato grazie all'utilizzo di additivi antinfiamma e/o di indici elevati tipici dei poliisocianurati. In campo edilizio le normative al fuoco si stanno evolvendo sempre più e richiedono test sui manufatti in scala reale che simulino condizioni di incendio per valutare infiammabilità, fumi e tempo di fuga. La schiuma poliuretanica rigida ha un ridotto assorbimento d'acqua, prevalentemente per fenomeni di capillarità, normalmente limitato agli strati superficiali del materiale, e ridotto praticamente a zero nel caso di utilizzo di rivestimenti impermeabili. Nelle schiume non rivestite o con rivestimenti permeabili, la permeabilità all'acqua è inversamente proporzionale alla densità. A densità superiori a 100 kg/m<sup>3</sup> il poliuretano espanso rigido si comporta come impermeabile ed è utilizzabile anche per applicazioni nautiche. A seconda delle applicazioni finali, altre proprietà sono di volta in volta richieste e ottenute con opportune formulazioni.