

POLITECNICO DI TORINO

I Facoltà di Ingegneria

Corso di studi in Ingegneria Aerospaziale



**SVILUPPO DI NUOVI MATERIALI A MATRICE
TERMOPLASTICA ESPANSA PER
APPLICAZIONI IN SCUDI TERMICI ABLATIVI**

Relatori:

Ing. Paolo Fino

Prof.ssa Laura Montanaro

Monografia di laurea di:

Guido Dellarole 155786

Anno accademico 2011/2012

Indice dei contenuti

RINGRAZIAMENTI.....	II
INTRODUZIONE.....	III
INDICE DEI CONTENUTI.....	IV
<i>CAPITOLO 1 - Storia dei materiali ablativi.....</i>	1
1.1 Storia e sviluppo dei sistemi di protezione termica.....	1
1.2 Il processo di ablazione.....	4
1.3 I materiali ablativi e le missioni d'impiego.....	5
1.3.1 I programmi Gemini ed Apollo e i bassi flussi termici.....	6
1.3.2 Le missioni verso Marte.....	8
1.3.3 La sonda Galileo e il programma Pioneer: i flussi termici intermedi.....	9
1.3.4 La missione Genesis: i compositi C/C.....	11
1.3.5 Gli LCA: PICA e SIRCA.....	13
1.3.6 I progetti del futuro: Orion e Curiosity.....	14
<i>CAPITOLO 2 – Espansione a foam dei materiali termoplastici.....</i>	17
2.1 Il progetto STEPS.....	17
2.2 I materiali termoplastici: caratteristiche e struttura.....	18
2.2.1 Il Noryl® 914.....	20
2.3 Processo di espansione a foam.....	20
2.3.1 La saturazione del materiale.....	22
2.3.2 I blowing agents.....	26
2.3.3 Il Desorption Time.....	28
2.3.4 L'espansione del materiale.....	29
2.4 La sonicazione.....	31
2.5 Salt roaming.....	31

CAPITOLO 3 – Attività sperimentale.....	35
3.1 Obiettivi dell'attività sperimentale.....	35
3.2 Materiali e metodologie.....	35
3.3 Trattamento in CO₂.....	39
3.4 Processo di espansione.....	42
3.5 Caratterizzazione del materiale termoplastico.....	44
3.5.1 Microscopia SEM.....	44
3.5.2 Analisi termogravimetrica (TGA).....	45
CAPITOLO 4 – Analisi dei risultati.....	47
4.1 Analisi dei risultati sperimentali.....	47
4.2 Trattamento in CO₂.....	47
4.2.1 Trattamento a P = 100 bar e T = 40 °C.....	48
4.2.2 Trattamento al variare della pressione.....	49
4.2.3 Trattamento al variare della temperatura.....	50
4.2.4 Trattamento in CO ₂ dei campioni caricati.....	51
4.2.5 Desorption Time.....	52
4.3 Processo di espansione.....	53
4.3.1 Processo di espansione a T=300 °C.....	54
4.3.2 Variazione della temperatura nel processo di espansione.....	55
4.3.3 Processo di espansione per campioni caricati.....	56
4.4 Microscopia SEM.....	57
4.5 Analisi TGA.....	59
CONCLUSIONE.....	62
APPENDICE.....	63
BIBLIOGRAFIA.....	64

Ringraziamenti

Giunto al termine di questo elaborato desidero ringraziare coloro che durante tutti questi mesi ed anni mi hanno sostenuto, incoraggiato ed aiutato. In primo luogo vorrei ringraziare l'ing. Paolo Fino e la prof.ssa Laura Montanaro per la loro disponibilità e fiducia, grazie ai quali ho avuto la possibilità di intraprendere questo percorso formativo. I miei più sentiti ringraziamenti vanno all'ing. Andrea Antonini (a cui vorrei associare i miei migliori auguri per la nuova "professione" di papà) che mi ha seguito durante tutta l'attività sperimentale e mi ha fornito consigli preziosi nella stesura di questo elaborato.

Un ringraziamento va ai miei genitori, Carlo ed Anna, i quali mi hanno sempre sostenuto (anche, e soprattutto, economicamente) durante questi primi tre anni al Politecnico, alle mie sorelle Gabriella (con Alberto) e Chiara per avermi "sopportato" ed ai miei "fratelli" Anthony ed Alex per essermi stati vicini in tutti questi anni.

Un particolare ringraziamento alla mia ragazza Cinzia che non mi ha mai fatto mancare la sua vicinanza ed il suo affetto e che è riuscita nell'intento di sorreggermi e tenermi alto il morale anche in questo ultimo periodo decisamente più "faticoso".

Un ringraziamento, altrettanto importante, va a Manuel con cui per tre anni ho condiviso gioie (molte) e dolori (pochi) e che ha reso decisamente meno faticosa questa vita universitaria; per quest'ultimo motivo ringrazio, infine, naturalmente anche Ilaria, Viola e Marco.

Guido

Introduzione

Nel corso degli ultimi anni l’Agenzia Spaziale Europea (ESA) e numerose altre organizzazioni mondiali hanno posto l’attenzione sullo sviluppo di nuove tecnologie nell’ambito dell’esplorazione spaziale; tra le diverse aree tecnologiche analizzate quella che ricopre un ruolo di fondamentale importanza, per il successo di una missione spaziale, riguarda lo studio e lo sviluppo dei materiali ablativi utilizzati per la protezione delle strutture durante le fasi di rientro in atmosfera.

Con gli obiettivi sempre più ambiziosi che ci si pone, tra cui la discesa sul pianeta Marte di una navicella con equipaggio umano a bordo entro il 2030 (nell’ambito del progetto Aurora), si è resa necessaria la ricerca di materiali ablativi innovativi che affianchino alla garanzia di una completa integrità strutturale una drastica diminuzione del peso, principale causa degli elevatissimi costi di lancio.

Il progetto STEPS è un piano di sviluppo dedicato al settore aerospaziale che coinvolge oltre ad imprese ed aziende (come Thales Alenia Space) anche centri universitari come il Politecnico di Torino; il progetto durante questi anni ha portato al raggiungimento dei risultati dai quali prende il via questo elaborato. Ad una iniziale ricerca di letteratura, descritta nei primi due capitoli del presente elaborato, sullo stato dell’arte dei materiali ablativi a partire dalle prime missioni che hanno previsto questo sistema di protezione termica, condotte durante la seconda metà del secolo scorso, e ad un’analisi dei *report* del progetto è seguita un’attività sperimentale condotta nei laboratori del Politecnico; nel terzo capitolo sono state quindi descritte le modalità e la strumentazione che hanno permesso di condurre la sperimentazione, nel successivo ed ultimo capitolo sono stati, invece, riportati ed analizzati i risultati ottenuti.

Partendo dal materiale ablativo a matrice termoplastica selezionato, il Noryl 914, è stato condotto uno studio sulla possibilità di espandere questo materiale al fine di ottenere una schiuma (*foam*) che associ alle ottime proprietà termiche delle buone proprietà meccaniche e che presenti una densità sensibilmente inferiore al materiale puro di partenza.

CAPITOLO 1

Storia dei materiali ablativi

1.1 Storia e sviluppo dei sistemi di protezione termica

Per i velivoli che viaggiano a velocità supersoniche ed ipersoniche, raggiunte in ambienti trans-atmosferici, il *Thermal Protection System* (TPS) è un sistema fondamentale che non permette margini d'errore, poiché è essenziale per proteggere la struttura del velivolo, ed il carico umano che esso trasporta, dalle elevatissime temperature raggiunte durante la fase del rientro. Minimizzare il peso ed i costi del TPS assicurando, allo stesso tempo, l'integrità del velivolo è la continua sfida che gli studiosi si pongono.

L'origine dei moderni sistemi di protezione termica può essere ricondotta alla nascita dei due maggiori sistemi tecnologici sviluppati durante la seconda guerra mondiale [1]: il missile tedesco V-2 (meglio conosciuto come *Aggregate 4*, così come era stato designato dai suoi progettisti guidati da Wernher von Braun) e la bomba atomica statunitense. Fu in questo periodo e nell'immediato dopo guerra che iniziarono a farsi sentire le problematiche legate al rientro atmosferico dei missili a lunga gittata (che, spesso, portavano al loro interno testate nucleari), i quali venivano completamente distrutti a causa dell'intenso calore provocato dalle forze di pressione, generatesi in conseguenza di onde d'urto, e dalle forze di attrito tra la struttura e gli strati sempre più densi dell'atmosfera terrestre. Era necessario, dunque, dotare i missili (e, successivamente, sonde, satelliti e velivoli spaziali) di un sistema che garantisse l'integrità della struttura e la buona riuscita della missione.

Le iniziali architetture dei missili prevedevano un corpo affusolato ed un “nose” a punta, ma numerosi esperimenti e tentativi fallirono; solo dopo due, fondamentali, innovazioni avvenute intorno agli anni '50 le problematiche legate al rientro poterono essere risolte con successo: la prima fu proposta all’*Ames Aeronautical Laboratory* dagli scienziati dell’allora NACA H. J. Allen e A. J. Eggers e consisteva nel non-intuitivo concetto dei “*blunt bodies*” (Fig. 1.1), ovvero corpi tozzi capaci di creare un’onda d’urto frontale, curva e distaccata dal veicolo, con una notevole diminuzione del calore generato; la seconda fu l’introduzione dei materiali ablativi che proteggevano il velivolo attraverso fenomeni termo-chimici: il calore veniva assorbito da uno strato superficiale di materiale che fondeva e sublimava, distaccandosi dal velivolo ed eliminando così l’elevata energia termica. La nuova teoria dei corpi tozzi, associata all’introduzione dei materiali ablativi, permise, quindi, di deviare, respingere e re-irradiare il calore e non assorbirlo.

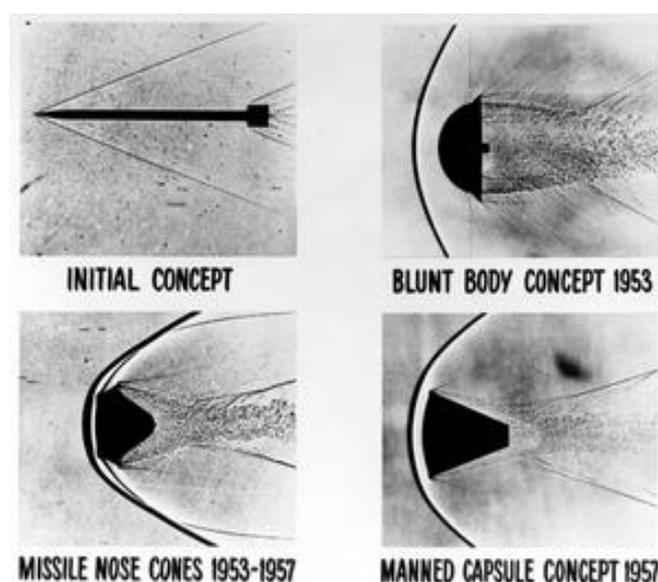


Fig1.1 – Teoria dei *Blunt Bodies* [2]

La richiesta del presidente Kennedy di raggiungere la luna con una missione con equipaggio umano a bordo nel 1961, provocò un notevole aumento dei finanziamenti destinati allo sviluppo dei TPS ablativi; allo stesso modo anche in ambito militare i veicoli trans-atmosferici sfruttarono queste innovazioni, benché la quantità di calore generata fosse notevolmente inferiore a quella che si sarebbe sviluppata sulle cellule di rientro delle missioni *Apollo*.

Nel 1955 la General Electric era impegnata nel progetto di un veicolo di rientro e nello studio di meccanismi di protezione termica alternativi: il raffreddamento attivo, che prevede

l'impiego di scudi termici costituiti da materiali resistenti alle alte temperature e che possiedono un circuito di raffreddamento dove circola un refrigerante o del carburante criogenico (proposto per il velivolo spaziale ipersonico X-30, il cui progetto, però, venne cancellato ancor prima dell'inizio della fase di sviluppo e adottato nei motori principali dello *Space Shuttle* e nel motore del lanciatore *Ariane 5*); il raffreddamento di traspirazione, in cui una parete porosa fa passare delle gocce di refrigerante che proteggono la parete stessa e assorbono gli elevati flussi termici; il raffreddamento radiativo che, grazie ad un rivestimento costituito da materiali ad alta emissività termica, permette di riflettere gran parte del calore.

Verso la fine degli anni '60 e durante il decennio successivo lo studio e lo sviluppo dei materiali ablativi crebbe notevolmente, salvo andare incontro ad un brusco periodo di declino intorno alla fine degli anni '70, quando i programmi relativi ai missili nucleari furono completati e il programma *Apollo* terminò, dopo una dozzina di voli di rientro dalla luna. La NASA spostò la sua attenzione sul programma *Space Shuttle* che sarebbe dovuto essere un nuovo sistema riutilizzabile in ogni sua parte, compreso il TPS.

La NASA continuò, però, ad utilizzare i TPS ablativi nelle missioni che prevedevano l'ingresso in ambienti ostili e poco conosciuti (come le missioni *Mars Viking*, *Pioneer-Venus*, *Galileo*, *Mars Pathfinder*, *Sturdust*, *Genesis*); fortunatamente i requisiti per la buona riuscita di queste missioni furono completamente soddisfatti grazie anche, e soprattutto, ai materiali ablativi e negli anni '90 l'agenzia spaziale americana investì una gran parte del budget messo a disposizione in una nuova famiglia di materiali ablativi: gli LCA (*Lightweight Ceramic Ablators*), materiali molto leggeri e dotati di proprietà termiche e ablativo notevolmente superiori agli ablativi tradizionali.

Negli ultimi 4 anni la NASA ha sviluppato *Orion*, un nuovo veicolo per l'esplorazione spaziale con equipaggio umano che dovrebbe prendere il posto dello *Space Shuttle* (anche se i possibili sostituti sono due) il cui programma è terminato con l'ultimo lancio verso la Stazione Spaziale Internazionale (ISS) nel 2011. *Orion* è stato progettato per missioni verso la luna, verso asteroidi e (presumibilmente, in futuro, nell'ambito del progetto *Aurora*) verso il pianeta Marte. Con questo progetto è stato dato un nuovo impulso alla ricerca e allo sviluppo di materiali ablativi sempre più leggeri, ma ugualmente efficaci, per ridurre i costi di produzione dei futuri scudi termici.

Negli ultimi anni la ricerca si è incentrata su materiali compositi a matrice polimerica termoindurente che, grazie alla loro grande flessibilità, alla leggerezza e alla facilità di

produzione, permettono di ottenere le proprietà desiderate, unite ad una massa contenuta e ad un'alta affidabilità. Gli studi più moderni hanno evidenziato una nuova possibilità, ossia l'utilizzo di materiali a matrice termoplastica, più facilmente lavorabili e deformabili e che possono essere sottoposti a più processi di lavorazione, senza per questo perdere le loro principali caratteristiche.

1.2 Il processo di ablazione

In fisica dello spazio si parla di *ablazione* quando, a causa dell'attrito atmosferico, un corpo durante il rientro in atmosfera subisce un processo di vaporizzazione ed erosione della superficie. Tuttavia l'evaporazione e la continua rimozione del materiale surriscaldato permettono al corpo di non subire forti variazioni di temperatura nella zone interne o non raggiunte dall'ablazione: il calore prodotto dall'attrito con l'aria viene rimosso e allontanato insieme al materiale vaporizzato.

Il sistema di protezione termica [3] per ablazione è forse il più efficace tra quelli esistenti: il processo inizia quando il calore generato dalle forze viscosi, nello strato limite sulla superficie dello scudo termico, è tale da raggiungere la temperatura di ablazione della matrice polimerica; a questa temperatura lo scudo termico va incontro ad un processo di *pirolisi* durante il quale si forma, sulla superficie, un rivestimento carbonioso (*char*) attraverso il quale percolano i gas (principalmente idrocarburi) formati in seguito alla degradazione termica della matrice polimerica.



Fig 1.2 – Apollo 10, scudo termico del modulo “Charlie Brown”

Il rivestimento carbonioso (Fig. 1.2), grazie alla sua elevata emissività, reirradia nello strato limite il calore che tenderebbe a penetrare all'interno del materiale; inoltre, la presenza di fasi rinforzanti, come fibre e micro particelle, ha la funzione di far da collante e di contrastare il fenomeno della *spallazione*, per cui lo strato carbonioso, meccanicamente debole, tenderebbe a staccarsi dalla superficie dello scudo termico, causando un'ingente perdita di massa contemporanea ad una minima perdita di energia che porterebbe al fallimento dell'intero sistema di protezione.

Questo meccanismo di ablazione, inoltre, ha il vantaggio di potersi regolare autonomamente: infatti, all'aumentare dello spessore di materiale carbonizzato, diminuisce la quantità di calore che riesce a penetrare in profondità, questo impedisce agli strati di materiale vergine di liquefarsi o vaporizzare, interrompendo, momentaneamente, il procedimento; una volta che le forze aerodinamiche e la pressione di stagnazione hanno ridotto lo spessore del *char*, la temperatura sale nuovamente fino alla temperatura di ablazione della matrice polimerica e il processo di pirolisi riprende.

All'interno dello strato limite il flusso di calore può essere suddiviso in tre componenti (Fig. 1.3): una convettiva, dovuta al movimento dei gas caldi presenti nell'atmosfera; una radiativa, generata dalle elevatissime temperature raggiunte per effetto diffusivo; un catalitica, dovuta allo svilupparsi di reazioni chimiche, endotermiche ed esotermiche, nello strato limite.

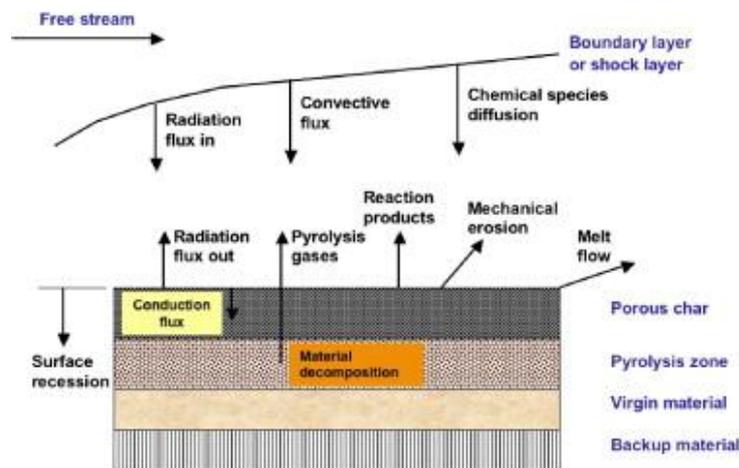


Fig. 1.3 – Meccanismo di ablazione [6]

1.3 I materiali ablativi e le missioni d'impiego

A causa delle molteplici ed estremamente variabili condizioni, in termini di flussi e pressioni di stagnazione (dai 21 W/cm² e 0.05 atm di Marte ai 35000 W/cm² e 7 atm di Giove),

dell'ambiente in cui si verifica il fenomeno del rientro, sono stati studiati e sviluppati numerosi e differenti materiali ablativi, classificabili in base alla loro densità (Fig. 1.4), o in base alla criticità dell'ambiente in cui si troveranno ad operare.

Di seguito saranno, invece, presentate diverse missioni esplorative [1] compiute nel corso degli ultimi cinquant'anni, raggruppate in base alla tipologia di materiale ablativo utilizzato per lo scudo termico del modulo di rientro, in modo tale da fornire una panoramica su quali materiali siano stati considerati i più adatti al fine di giungere ad una conclusione positiva della missione stessa.

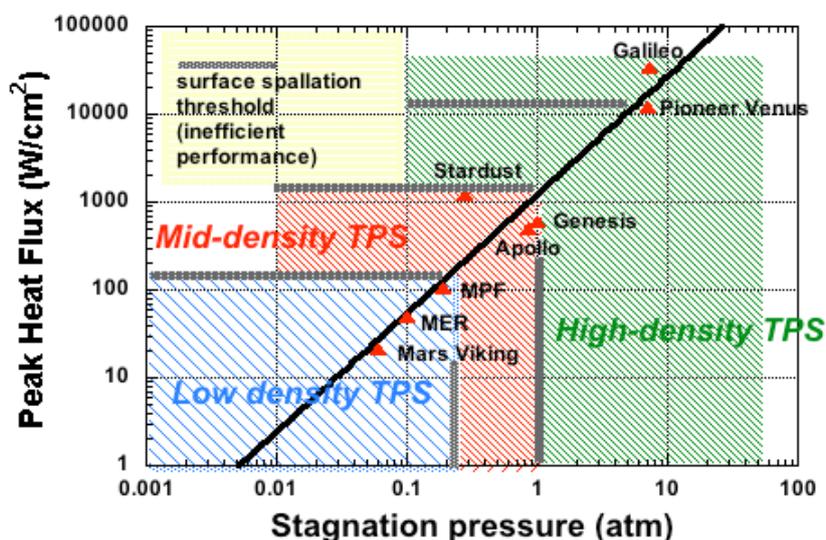


Fig 1.4 – Classificazione delle missioni in base alla densità dei rispettivi TPS ablativi [6]

1.3.1 I programmi Gemini ed Apollo e i bassi flussi termici

Quando il 25 maggio 1961 il presidente statunitense John F. Kennedy aveva annunciato, nel suo famoso discorso davanti ai deputati del Congresso, l'obiettivo dell'allunaggio del primo americano entro la fine del decennio corrente, fu necessario avviare programmi spaziali più vasti ed intensi, dato che obiettivi così ambiziosi non sarebbero stati realizzabili con il programma *Mercury* (che fu il primo programma statunitense a prevedere missioni spaziali con equipaggio umano, ma che non permetteva alcuna possibilità di manovrare e pilotare la capsula, fatto assolutamente indispensabile per le manovre di aggancio da eseguire nello spazio). Il programma venne pertanto seguito dal programma *Gemini*, la cui fase di pianificazione era già iniziata nel 1959.

Il programma *Gemini* è stato il secondo programma di volo umano nello spazio intrapreso dagli Stati Uniti, condotto durante il periodo 1963-1966, il suo scopo fu quello di sviluppare

le tecniche per i viaggi spaziali avanzati, utilizzati poi durante il programma *Apollo* per portare l'uomo sulla luna; le capsule Gemini, a differenza delle Mercury, potevano alterare la loro orbita ed erano, inoltre, anche in grado di agganciarsi ad altre navicelle.

Il programma *Apollo*, che si svolse tra il 1961 e il 1975 e fu il terzo programma spaziale di voli umani, fu, al tempo

“.. *No single space project in this period will be more impressive to mankind, or more important in the long-range exploration of space..*” (J.F.K, Washington 25/05/1961)

(“.. *il progetto spaziale più impressionante per l'umanità, e più importante per l'esplorazione dello spazio..*”)

e fu raggiunto durante la missione *Apollo 11* quando, il 20 luglio 1969, gli astronauti Neil Armstrong e Buzz Aldrin sbarcarono sulla Luna, mentre Michael Collins rimase in orbita lunare. *Apollo 11* fu seguita da ulteriori sei missioni, l'ultima nel dicembre 1972 e, ad oggi, questi sono stati gli unici uomini a mettere piede sul nostro satellite.

Il TPS delle navicelle Gemini, così come il CSM (*Command/Service Module*) dell'*Apollo* era stato fabbricato con due materiali: il *DC-325* e l'*Avcoat-5026* (Fig 1.5) che appartenevano alla classe degli ablativi per bassi flussi termici (massimo 200 W/cm^2 e 0.2 atm di pressione di stagnazione); si tratta, solitamente, di materiali costituiti da una matrice polimerica e da particelle e fibre di rinforzo (necessarie anche per contrastare il fenomeno della spallazione) molto efficaci anche a basse temperature, che, assorbendo il calore, effettuano un rapido cambiamento di stato dello strato superficiale indotto dal flusso che investe il veicolo durante il rientro, garantendo la sopravvivenza della struttura. L'impiego di questi due ablativi è, però, limitato a flussi non superiori ai 100 W/cm^2 e a temperature inferiori ai 1700°C che possono essere paragonabili alle condizioni di rientro in atmosfera terrestre ad una velocità di circa 11 Km/s .

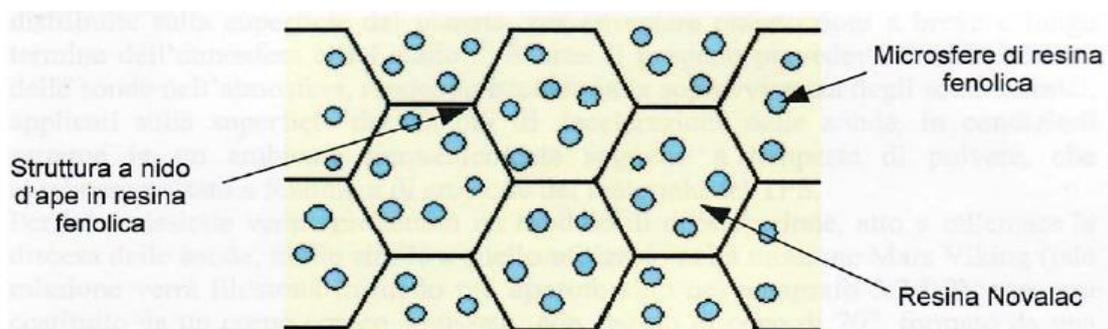


Fig 1.5 – Struttura dell'ablativo per bassi flussi Avcoat-5026

1.3.2 Le missioni verso Marte

Nel corso degli ultimi decenni sono state numerose le missioni verso Marte intraprese dalle agenzie spaziali mondiali per studiarne la geologia, l'atmosfera e la superficie.

Gran parte delle missioni sono, però, risultate degli insuccessi a causa di vari inconvenienti tecnici; anche per questo motivo il pianeta conserva il suo fascino ed il suo mistero, anche se le probabilità di trovare tracce di vita attuale sono estremamente ridotte; tuttavia, se fosse confermata la presenza di acqua, come alcune missioni sembrano aver confermato, aumenterebbero le probabilità di trovare tracce di vita passata.

Il primo atterraggio sul suolo marziano avvenne nel 1971 quando le sonde gemelle sovietiche *Mars 2* e *Mars 3* entrarono nell'atmosfera del pianeta ad una velocità di circa 4 Km/s, rilevando flussi termici e temperature relativamente basse, persero però i contatti con la Terra pochi minuti dopo.

In seguito fu creato dalla statunitense NASA il programma *Viking* (1975) che prevedeva due satelliti orbitanti con un modulo di atterraggio, la missione ebbe esito positivo e nel 1976 le sonde raggiunsero il suolo; il *Viking 1* rimase operativo per sei anni mentre il *Viking 2* per tre: grazie alla loro attività si ebbero le prime foto a colori della superficie marziana.

A queste prime, ma fondamentali missioni verso il “pianeta rosso”, seguirono numerosi altri tentativi: i moduli sovietici *Phobos 1* e *2* furono inviati per lo studio di Marte e delle sue due lune, ma entrambi si rivelarono fallimentari; dopo il fallimento nel 1992 del *Mars Observer*, la NASA nel 1996 inviò il *Mars Global Surveyor*: la missione di mappatura fu un completo successo e si concluse nel 2001. Un mese dopo il lancio del *MGS* (nell'ambito del programma *Discovery*) la NASA lanciò il *Mars Pathfinder* che trasportava il rover *Sojourner*: questa missione fu un completo successo e inviò sulla Terra numerose immagini (Fig. 1.6).



Fig 1.6 – Suolo marziano fotografato dal rover *Sojourner* [1]

Nel 2003 l'ESA lanciò il *Mars Express Orbiter* assieme al modulo di discesa *Beagle 2* che venne, però, presto dichiarato perso. La NASA invece inviò i due rover gemelli *Spirit* (MER-A) e *Opportunity* (MER-B) che raggiunsero il suolo marziano con successo nel gennaio 2004 nell'ambito della missione Mars Exploration Rover; tra le scoperte principali si ha la prova definitiva dell'esistenza di acqua allo stato liquido nel passato.

Quasi tutte le missioni fin qui tentate per l'ingresso nell'atmosfera marziana (estremamente rarefatta) hanno fatto registrare picchi di flussi termici non troppo elevati (dai 21 W/cm² delle sonde *Viking* ai 100 W/cm² del *Mars Pathfinder*), tali da poter considerare come sufficienti le prestazioni fornite dai materiali ablativi per bassi flussi; gli scudi termici erano, infatti, quasi totalmente prodotti con l'ablativo *SLA-561*, composto da una struttura fenolica a celle a nido d'ape riempite con silicone che conferisce miglioramenti prestazionali, soprattutto agli shock termomeccanici e alle vibrazioni. La discreta diminuzione di densità del polimero (grazie alle fibre e alle particelle contenute al suo interno) fornisce, inoltre, un notevole vantaggio dal punto di vista termico: solitamente, infatti, minore è la densità dell'ablativo, minore è la conducibilità termica, quindi minore è la temperatura raggiunta nello strato di materiale vergine che ritarderà, pertanto, il fenomeno dell'ablazione; in alternativa, a parità di temperatura raggiunta, sarebbe anche possibile diminuire lo spessore dello scudo termico, alleggerendo la struttura e diminuendo notevolmente i costi.

1.3.3 La sonda Galileo e il programma Pioneer: i flussi termici intermedi

Galileo (Fig.1.7) è stata la prima sonda inviata dalla NASA verso il pianeta Giove con l'obiettivo di avviare un primo contatto con il pianeta più grande del sistema solare; dedicata all'astronomo del rinascimento Galileo Galilei, venne lanciata il 18 ottobre 1989 dallo *Space Shuttle Atlantis*; giunse su Giove il 7 dicembre 1995 dopo un viaggio durato 6 anni, attraverso l'ausilio gravitazionale di Venere e della Terra (la così detta "fionda gravitazionale").

Galileo, prima di raggiungere con successo il pianeta, effettuò il primo flyby di un asteroide e ne scoprì il primo satellite; il 21 settembre 2003, dopo aver trascorso 14 anni nello spazio e 8 anni di servizio nel sistema gioviano, la missione venne terminata. L'orbiter fu inviato nell'atmosfera di Giove ad una velocità di circa 50 Km/s (ancora oggi la velocità più alta mai registrata da un oggetto artificiale), per ottenere dati sulla composizione dei differenti strati dell'atmosfera, con il serio rischio di fallire: la sonda, infatti, aprì il paracadute circa un minuto più tardi del previsto, con conseguente perdita nella rilevazione dei dati nell'atmosfera

superiore; dopo vari controlli delle registrazioni, venne determinato che il problema era stato provocato probabilmente da un collegamento errato nel sistema di controllo del paracadute, l'apertura fu quindi da attribuire alla fortuna.

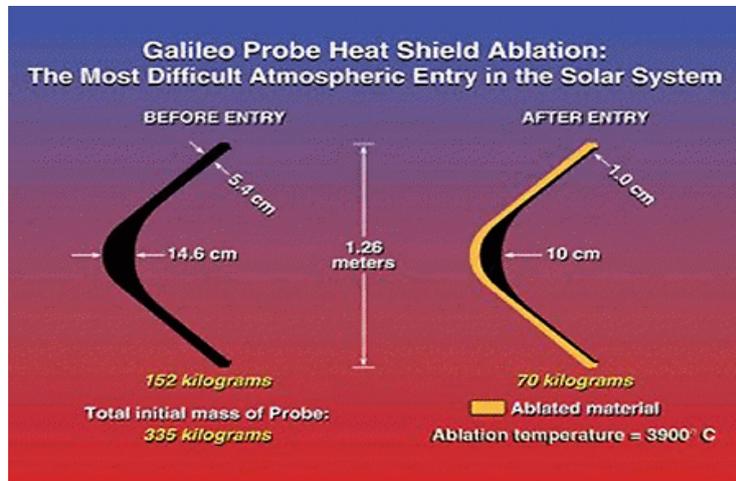


Fig 1.7 – Fenomeno di ablazione sullo scudo termico della sonda *Galileo*

Il Programma *Pioneer* fu, invece, un progetto costituito da una serie di missioni spaziali destinate all'esplorazione dei pianeti del sistema solare ed extra-solare; all'interno del programma una delle missioni più importanti fu quella che avrebbe dovuto portare un orbiter intorno al pianeta Venere (*Pioneer Venus Orbiter*) e lanciare quattro sonde all'interno della sua atmosfera (*Pioneer Venus Multiprobe*): nessuna di queste sonde era in grado di inviare immagini fotografiche e non vennero progettate per l'analisi del suolo, l'obiettivo era di studiare la struttura e la composizione dell'atmosfera sulla superficie, la natura e la composizione delle nubi. Il modulo era racchiuso tra un cono sporgente e uno scudo termico protettivo ed entrò nell'atmosfera con un piccolo angolo d'ingresso, poiché per resistere alle forze generate dall'altissima densità dell'atmosfera venusiana (la densità di Venere è, infatti, la più elevata tra i pianeti del sistema solare ed è composta al 95% da biossido d'azoto) fu necessario seguire una traiettoria il meno inclinata possibile. L'ingresso in atmosfera avvenne a circa 11,5 km/s e, per via anche dell'elevatissima pressione atmosferica (circa 92 atm), l'ambiente di riscaldamento incontrato fu molto critico, con picchi di flusso superiori ai 4000 W/cm², e portò alla completa distruzione dello scudo termico e del modulo stesso poco dopo aver inviato i primi, significativi dati dell'alta atmosfera venusiana.

Sia per il TPS della sonda *Galileo*, sia per quello del modulo *Pioneer Venus* (Fig. 1.8) fu utilizzato il carbonio fenolico, un ablativo per flussi intermedi (tra i 200 ed i 1100 W/cm²); il carbonio fenolico è costituito da strati di tessuto in fibra di carbonio impregnati con resina

fenolica che, durante il rientro, decompone, formando una schiuma carboniosa, la quale solidifica dando origine ad uno strato carbonioso poroso, con ottime proprietà isolanti. Per contrastare il fenomeno della spallazione, che porterebbe al fallimento del TPS, sono inseriti, nella matrice, additivi polimerici e fibre nano e micrometriche.

Il carbonio fenolico presenta una densità maggiore rispetto ai materiali ablativi per bassi flussi, ed è questo uno dei motivi per i quali esso riesce a sopportare condizioni più critiche rispetto agli ablativi per bassi flussi, ma che, allo stesso tempo, lo rende inadatto all'utilizzo in ambienti poco sollecitati: l'aumento della densità, infatti, induce un aumento della conducibilità termica del materiale e, se i flussi termici che sollecitano la struttura non sono tali da indurre il processo di ablazione, questo comporta un aumento notevole della temperatura interna e il fallimento del TPS.

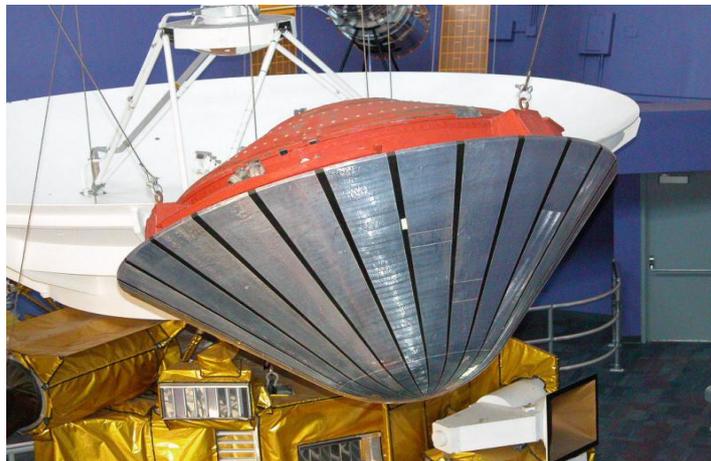


Fig. 1.8 – Modulo *Pioneer Venus*

1.3.4 La missione Genesis: i compositi C/C

All'interno del programma *Discovery* la missione *Genesis* costituisce il primo tentativo di raccogliere un campione di vento solare e per la prima volta di riportare sulla Terra una sonda mandata oltre l'orbita lunare; all'interno della sonda erano presenti tre gruppi di raccoglitori, destinati a raccogliere tipi diversi di vento solare ed esposti in base alle osservazioni del Sole; ogni gruppo era costituito da una griglia di *wafer* ultrapuri di silicio, oro, zaffiro, diamante ed altri materiali.

Dopo la fase di raccolta, il raccoglitore sarebbe stato inserito in una capsula di ritorno e la sonda avrebbe fatto ritorno sulla Terra e, durante le prime fasi di rientro, tutto procedette come previsto. Un atterraggio con il paracadute avrebbe potuto danneggiare i campioni nel

momento dell'impatto con il suolo terrestre, quindi la missione era progettata per un recupero a mezz'aria della capsula contenente i campioni: ad una altezza di circa 33 km, un paracadute avrebbe rallentato la discesa, mentre ad una altezza di 7 km sarebbe stato spiegato un paracadute secondario per rallentare ulteriormente la velocità e stabilizzare la discesa per permettere ad un elicottero di recuperarla in volo e riportarla in sicurezza a terra.

L'8 settembre 2004 la capsula entrò nell'atmosfera (mentre la sonda era stata deviata su un'orbita verso il Sole per evitare un ingresso nell'atmosfera), ma a causa di un difetto di progettazione in un sensore di decelerazione, non venne attivato il paracadute e la discesa venne rallentata solo dall'attrito con l'aria. Non fu possibile effettuare il recupero con l'elicottero e la capsula si schiantò nel deserto dello Utah; la capsula si ruppe nell'impatto, ma solo alcuni wafer contenenti alcuni campioni furono ritrovati distrutti, altri erano fortunatamente intatti

Per permettere alla sonda di resistere alle elevatissime temperature dell'ambiente in cui si sarebbe trovata ad operare e alla fase critica del rientro atmosferico, essa fu dotata di un TPS in composito C/C, un ablativo per alti flussi termici (oltre i 1100 W/cm^2) capace di dissipare elevate quantità di calore e che presenta una temperatura di ablazione molto elevata, in quanto ha bisogno di molta energia per rompere i forti legami che lo costituiscono, per questo motivo il TPS deve essere accompagnato da un aggiuntivo isolante termico per proteggere la struttura nella fase precedente il raggiungimento della temperatura di ablazione. Questa tipologia di materiali presentano un minor grado di ablazione e possono essere sfruttati per tempi più lunghi; sono costituiti da fibre di carbonio (o grafite) immerse in una matrice di carbonio (o grafite), essi presentano una densità relativamente bassa ed una resistenza meccanica a trazione e compressione molto elevata.

I compositi C/C possono avere geometrie di impacchettamento diverse a seconda delle direzioni in cui sono intrecciate le fibre di carbonio, e, in funzione della necessità di ottenere un miglioramento delle proprietà meccaniche lungo una determinata direzione, possono essere aggiunte fibre di rinforzo solo nella direzione utile. Il processo di fabbricazione dei compositi C/C con finalità di protezione termica deve essere estremamente accurato, poiché piccoli difetti nella formazione e nella disposizione delle fibre potrebbe comportare difficoltà nella dissipazione del calore e un peggioramento delle proprietà meccaniche.

1.3.5 Gli LCA: PICA e SIRCA

Negli ultimi anni del secolo scorso gli ingegneri dei centri di ricerca della NASA hanno studiato e caratterizzato una nuova famiglia di materiali ablativi: i *Lightweight Ceramic Ablators* (LCA), materiali a bassissima densità (tra gli 0.1 e i 0.35 g/cm³) che resistono fino a temperature di circa 2700°C e svolgono, quindi, operazioni in ambienti estremamente critici; questi materiali sono costituiti da una base in fibra di carbonio o di silice rivestita con un sottile strato di resina polimerica; la resina, tradizionalmente usata come agente legante, crea uno strato durevole e molto resistente sulla superficie dello scudo termico.

Grazie alla loro bassa densità ed alla loro durata la famiglia dei materiali LCA è destinata a svolgere un ruolo fondamentale nelle moderne e future missioni spaziali che prevedano l'ingresso in un'atmosfera planetaria; questi materiali stanno rapidamente diventando lo standard industriale nella produzione di scudi termici per velivoli spaziali.

Il primo progetto che sfruttò i materiali ablativi LCA sullo scudo termico fu la missione *Stardust*: la sonda fu costruita e lanciata dalla NASA nel febbraio 1999 e viaggiò in un'orbita oltre quella terrestre ma intersecante con essa; ha raccolto dallo spazio alcune molecole e frammenti provenienti dalla cometa *Wild 2*, grazie ad uno speciale materiale a bassissima densità chiamato aerogel; una volta catturate le particelle, una speciale capsula riportò a terra i campioni raccolti, essa rientrò nell'atmosfera terrestre sfiorando la velocità di 13 Km/s che provocò picchi di flusso vicini ai 1200 W/cm², la sonda, invece, fu deviata per evitare che rientrasse anch'essa sulla Terra e posta in orbita eliocentrica; la missione è terminata nel marzo 2011, quando la sonda ha esaurito tutto il combustibile.

Lo scudo della sonda è stato progettato per proteggere il veicolo durante il viaggio verso la cometa ed è costituito da tre sezioni, due per proteggere i pannelli solari ed il terzo per difendere la struttura principale della sonda; sullo scudo della capsula di rientro (Fig. 1.9) fu utilizzato il PICA (*Phenolic Impregnated Carbon Ablator*) materiale appartenente alla famiglia degli LCA che possiede una capacità ablativa molto efficiente per flussi di calore elevati e caratteristiche anisotrope, poiché le fibre dei substrati che lo compongono tendono ad allinearsi lungo una direzione preferenziale. Lo scudo termico della sonda era in grado di sopportare un flusso di picco di 1200 W/cm², inoltre, la conduttività termica di questo materiale è inferiore a quella degli altri materiali ablativi per flussi di calore elevati, questo lo rende molto più competitivo per operare in condizioni operative critiche.



Fig. 1.9 – Capsula di rientro della sonda *Stardust*

Un secondo materiale ablativo appartenente alla classe degli LCA fu utilizzato sulle sonde inviate su Marte, all'interno del programma spaziale *New Millennium*, il SIRCA (*Silicone Impregnated Reuseable Ceramic Ablator*), un ablativo sviluppato dal centro di ricerca della NASA che venne utilizzato sul *Backshell* nelle sonde *Mars Pathfinder* e *Mars Exploration Rover* e come materiale primario della sonda della missione *Deep Space 2*: l'obiettivo era di inviare su Marte due sonde che sarebbero dovute essere i primi oggetti a penetrare sotto la superficie di un altro pianeta, esse attraversarono l'atmosfera marziana e giunsero al suolo ad una velocità di circa 644 km/h; le sonde raggiunsero Marte apparentemente senza incidenti, ma le comunicazioni non vennero mai stabilite dopo l'atterraggio.

Il SIRCA è un materiale isolante, che può fornire protezione termica attraverso il processo di ablazione, caratterizzato da una bassa densità (tra 0.20 e 0.35 g/cm³) e da un'alta porosità (le micrografie SEM di questo materiale mostrano questo elevato livello di porosità), è composto da un substrato infiltrato con resina fenolica. È, inoltre, l'unico materiale che può essere fabbricato in qualunque forma e applicato direttamente al veicolo, senza ulteriori trattamenti (a differenza delle mattonelle dello *Space Shuttle*).

1.3.6 I progetti del futuro: Orion e Curiosity

All'interno del programma *Constellation*, che prevede la creazione di una nuova generazione di veicoli spaziali con equipaggio, il progetto senza dubbio più imponente è quello che riguarda la capsula *Orion* che, insieme con *Earth Departure Stage* ed il modulo lunare *Altair*, dovrebbe sostituire il programma *Space Shuttle* e dare il via ad una nuova era di missioni spaziali con equipaggio verso la stazione spaziale internazionale, verso la Luna e, all'interno del programma *Aurora*, verso il pianeta Marte. Il veicolo *Orion* sarà costituita da due



componenti principali: un modulo per l'equipaggio (*Crew Module*) simile al modulo di comando *Apollo*, in grado di ospitare da quattro a sei astronauti, e un modulo di servizio (*Service Module*) di forma cilindrica che contiene i sistemi primari di propulsione e i rifornimenti. Il modulo dell'equipaggio sarà riutilizzabile fino a 10 volte, permettendo la costituzione di una flotta; tuttavia, al giorno d'oggi, sono tuttora in corso dibattiti sulla fattibilità del programma stesso. Nel settembre 2006 la NASA selezionò la *Boeing* per lo sviluppo di uno scudo termico per *Orion* (Fig. 1.10), in grado di resistere ai rientri atmosferici terrestri sia nelle missioni destinate alla stazione spaziale che nelle missioni lunari. Il materiale selezionato fu il PICA e la *Boeing* venne incaricata di portare a termine un progetto preliminare di scudo termico e di fornire i dati e i modelli del materiale. Lo scudo termico progettato combina le

caratteristiche ablativo degli scudi termici del Programma *Apollo* con le recenti tecniche perfezionate per lo scudo termico degli Shuttle, l'innovazione più grande è sicuramente nei metodi di saldatura tra il materiale ablativo e la base dello scudo. A differenza del sistema di protezione termico dello Shuttle, che deve contrastare temperature di punta di circa 1.250 °C, quello della navetta *Orion* dovrà essere in grado di sostenere temperature fino a 2.700 °C.



Fig. 1.10 – TPS del modulo *Orion*

Un nuovo programma, *Mars Science Laboratory* (MSL) prevede un rover, nominato *Curiosity*, che verrà lanciato nel novembre 2011 verso Marte; questo rover trasporterà gli strumenti scientifici più avanzati rispetto a qualunque altra missione sul “pianeta rosso” ed

analizzerà campioni del terreno e di roccia, con lo scopo di investigare sulla passata e presente capacità di Marte di sostenere la vita. L'atterraggio su Marte del rover *Curiosity*, a causa dell'atmosfera troppo rarefatta per l'impiego efficace di paracadute e sistemi di aereo frenaggio, avverrà attraverso un nuovo sistema di alta precisione per il rientro, che viene effettuato attraverso uno scudo termico di tipo ablativo costituito dal materiale ablativo PICA. Lo scudo termico (Fig. 1.11) rallenterà la velocità del veicolo spaziale dalla velocità di 6 km/s fino a circa Mach 2 (2450 km/h) tramite l'ablazione dello scudo nell'atmosfera marziana, una volta ridotta la velocità sarà possibile aprire il paracadute.

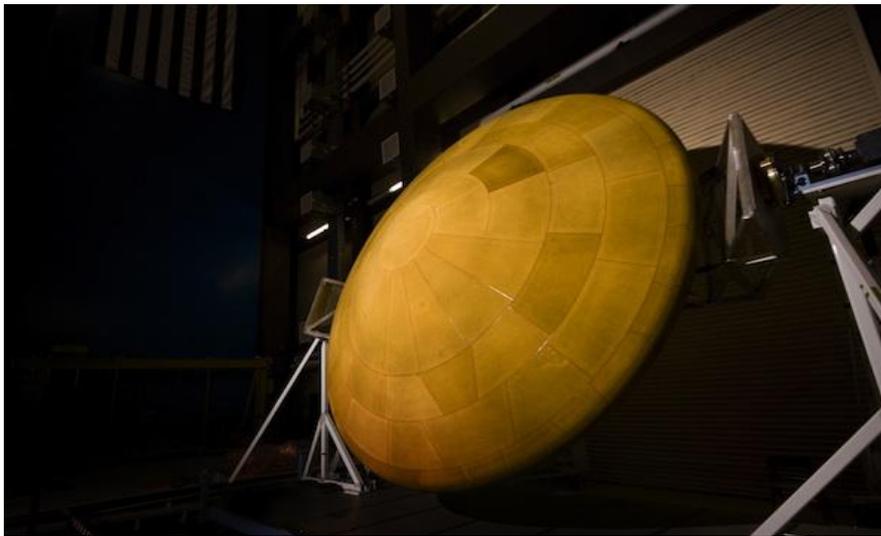


Fig. 1.11 – Scudo termico del lander *Curiosity*

CAPITOLO 2

Espansione a foam dei materiali termoplastici

2.1 Il progetto STEPS

Negli ultimi anni l'Europa ha avviato una nuova politica fortemente incentrata sulle applicazioni spaziali e sullo sviluppo di nuove tecnologie per l'osservazione della Terra e l'esplorazione dell'universo. L'Italia ha confermato la sua leadership nel campo dell'esplorazione planetaria partecipando attivamente alla programmazione ed allo sviluppo della missione *ExoMars*, progetto dell'ESA in collaborazione con la NASA, nell'ambito del Progetto *Aurora*, che prevede l'invio nel 2016 di un orbiter e nel 2018 di due rovers su Marte, con l'obiettivo di studiare l'ambiente biologico della superficie e cercare eventuali tracce di vita, oltre ad aumentare la conoscenza dell'ambiente e della geofisica in previsioni di future missioni con equipaggio.

In linea con gli obiettivi di sviluppo tecnologico richiesti, la Regione Piemonte nell'ambito delle proprie politiche di sostegno all'innovazione e di sviluppo del distretto aerospaziale, ha siglato con *Thales Alenia Space*, il progetto STEPS (*Sistemi e Tecnologie per l'Esplorazione Spaziale*): si tratta di un'iniziativa di ricerca e sviluppo dedicata alle tecnologie per l'esplorazione in cui *Thales Alenia Space* è impegnata in prima linea con un gruppo di partners comprendente il Politecnico di Torino, l'Università di Torino, l'Università del Piemonte Orientale ed altre piccole imprese della regione Piemonte; il contratto, della durata

di tre anni, prevede lo sviluppo di nuove tecnologie e competenze strategiche per l'esplorazione robotica ed umana dell'universo.

Una delle problematiche principali che il progetto si pone di migliorare riguarda l'ambiente di rientro ed il sistema di protezione termica di tipo ablativo, lo scopo è quello di sintetizzare nuovi materiali sempre più leggeri ma che conservino, allo stesso tempo, proprietà termiche e meccaniche eccellenti; la riduzione della densità permetterebbe, infatti, una drastica riduzione della percentuale in massa necessaria alla realizzazione di uno scudo termico sicuro ed affidabile e, quindi, una netta riduzione dei costi di lancio strettamente legati al peso.

La ricerca, in questo campo, ha indirizzato la sua attenzione verso l'uso dei materiali polimerici a matrice termoplastica caricati con nano particelle di varia natura; questi materiali sono più facilmente formabili rispetto alle più utilizzate resine termoindurenti anche se più deboli meccanicamente (l'aggiunta di particelle all'interno della matrice è finalizzato proprio all'aumento delle proprietà meccaniche), ma possono essere successivamente sottoposti ad un processo di espansione: questo processo permetterebbe un'ulteriore diminuzione della densità con una contenuta perdita in termini di proprietà meccaniche.

In questo capitolo si tratterà in modo più approfondito il processo e le differenti possibili modalità di espansione a *foam*, offrendo dati sperimentali ed osservazioni nel corso del successivo.

2.2 I materiali termoplastici: caratteristiche e struttura

Le materie plastiche [4] [5] sono prodotti sintetici ottenute da materie di base quali gas naturali e carbone, dalle conversioni dei quali derivano dei composti chimici che possono essere suddivisi in tre categorie: termoindurenti, elastomeri e termoplastici.

I fattori che determinano l'appartenenza di un materiale ad una determinata tipologia sono il tipo e la conformazione della struttura di base e le forze chimiche leganti; di seguito sarà presentata una descrizione delle caratteristiche dei materiali termoplastici, della loro capacità di agire come ablativi e delle modalità con cui essi possono essere espansi al fine di alleggerirne ulteriormente la struttura.

Comunemente con il termine termoplastici si definiscono quei materiali plastici che rammolliscono in presenza di calore e si solidificano raffreddandosi, solitamente la loro struttura (Fig. 2.1) è formata da molecole disposte secondo una catena lineare o ramificata, legate tra loro da forze che ne determinano il comportamento. Le proprietà meccaniche dei

materiali termoplastici sono strettamente legate alla temperatura di esercizio, poiché queste forze variano notevolmente a seconda della temperatura; questi materiali si dividono in due gruppi: i termoplastici amorfi (es: PS) e quelli semi-cristallini.

Con il termine “amorfo” si intende una struttura molecolare isotropa (che, cioè, è indipendente dall’orientamento), i termoplastici amorfi allo stato naturale sono privi di colorazione e si presentano trasparenti. I termoplastici semi-cristallini sono, invece, costituiti da molecole orientabili (anisotropia) ed hanno, quindi, una struttura cristallina, ma, a determinate temperature, presentano una struttura amorfa; la forza fisica di coesione è decisamente maggiore nella fase cristallina ed i termoplastici semi-cristallini a temperatura ambiente sono stabili e rigidi.

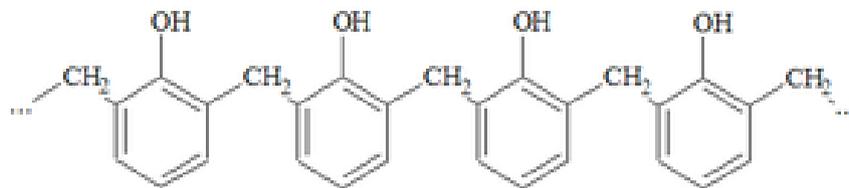


Fig. 2.1 – Struttura “a catena” tipica di un polimero termoplastico

I materiali termoplastici sono caratterizzati da una definita temperatura di transizione vetrosa (T_g) al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso; al di sotto di questa temperatura, infatti, i movimenti traslazionali dell’intera molecola vengono meno e la bassa energia presente è appena sufficiente per permettere la vibrazione degli atomi attorno alle posizioni di equilibrio; la T_g rappresenta la temperatura limite tra uno stato amorfo vetroso ed uno stato amorfo più “gommoso” caratterizzato da un’elevata viscosità. La transizione vetrosa, non essendo una transizione termodinamica, ma cinetica, non presenta nessuna variazione della disposizione degli atomi o delle molecole nello spazio (come avviene, invece, al passaggio tra solido cristallino e liquido), inoltre, a valori di temperatura maggiori della T_g i polimeri termoplastici possiedono elasticità e capacità di subire deformazioni plastiche senza andare incontro a fratture, questo è il motivo principale che li rende così importanti in previsione futura: questi polimeri possono essere, infatti, portati a temperature paragonabili alla T_g , lavorati e formati a questa temperatura e, successivamente, raffreddati e riportati al loro stato iniziale senza per questo perdere nessuna delle loro proprietà.

Un'altra temperatura caratteristica, tipica dei polimeri, è la temperatura di rammollimento (T_m), in corrispondenza della quale un materiale che non abbia un punto di fusione definito inizia a modificare il proprio stato di aggregazione da solido a liquido

2.2.1 Il Noryl® 914

Nell'ambito del progetto STEPS il materiale termoplastico selezionato su cui condurre la sperimentazione è stato il Noryl 914, una miscela polimerica formata da una matrice di PPO/PS (Polifenilenoossido/Polistirene) ed cariche di varia natura, prodotta per miscelazione alla temperatura di 290 °C per circa 90 secondi. Oltre a provini puri, cioè privi di cariche, sono stati prodotti provini contenenti all'interno percentuali differenti di polveri nanometriche (le polveri selezionate nelle fasi precedenti del progetto sono state molteplici, ma quelle che hanno fornito i risultati migliori e che saranno usate, quindi, anche durante la fase di sperimentazione sono in particolare: la sepiolite, la cloisite ed il carburo di silicio) al fine di valutare quale fosse l'influenza degli infiltranti sulle proprietà meccaniche e termiche del polimero; ciò che è emerso dagli studi effettuati sulle cariche selezionate è stato che una percentuale maggiore all'interno della matrice del materiale produce un aumento delle caratteristiche termo-meccaniche e favorisce il processo di ablazione.

Il PPO, utilizzato nell'ambito di questa sperimentazione, ha una temperatura di rammollimento (T_m) di circa 290 °C ed una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di circa 210 °C, questa caratteristica lo rende adatto per operare in ambienti con temperature fino a circa 175 °C e, per ovviare alla sua difficile lavorazione allo stato fuso (perché è estremamente viscoso), è impiegato in miscela con il polistirene .

Il PPO è, inoltre, un ottimo materiale ablativo, la sua degradazione, infatti, ha inizio intorno ai 400 °C con un'ingente perdita di massa e fino a 1000 °C si ha la trasformazione in strato carbonioso (il *char*) che è tanto più spesso quanto più è elevata la temperatura nell'ambiente circostante.

2.3 Processo di espansione a foam

Nell'ambito del programma varato dall'ESA, insieme con le agenzie spaziali mondiali, un obiettivo quanto mai fondamentale è l'abbattimento dei costi di sviluppo e di produzione dei complessi sistemi che devono essere mandati nello spazio. Si pone, dunque, in primo piano, la necessità di ridurre la massa del veicolo spaziale ed, in particolare, del sistema di protezione

termica che ne costituisce una percentuale significativa; purtroppo una riduzione della massa potrebbe comportare un degrado delle proprietà termiche e meccaniche dei materiali, compromettendone l'affidabilità, ed aumentare notevolmente il rischio di fallimento della missione. Ed è in quest'ottica che, negli ultimi anni, è stata puntata l'attenzione su materiali polimerici a matrice nano composita di ultima generazione: essi, infatti, permettono di ridurre lo spessore del sistema di protezione termica senza per questo diminuire la sicurezza del veicolo. Un'ulteriore passo in questa direzione è stato fatto con l'introduzione di un nuovo processo che mira a realizzare nuove strutture sempre più leggere: l'*espansione a foam*.

Principalmente usato in ambito biomedico [6], questo processo permette di trasformare un componente in materiale polimerico in una vera e propria schiuma con elevate proprietà e con buone caratteristiche termiche e meccaniche; le schiume polimeriche sono, infatti, ampiamente utilizzate per le loro proprietà vantaggiose quali la bassa conducibilità termica (caratteristica tipica dei materiali porosi), la leggerezza e la elevata resistenza agli urti.

Una schiuma solida (*foam*) è una struttura formata dalla dispersione di un gas in un mezzo continuo solido, le particelle della fase gassosa portano alla creazione di porosità, all'interno del materiale stesso, che possono essere aperte, chiuse o semi-chiuse e sono dette "celle"; in ambito aerospaziale i materiali che possono subire questo processo sono, pertanto, i materiali a matrice termoplastica (o termoindurente) destinati a costituire lo scudo termico del veicolo trans-atmosferico.

Il processo di espansione a *foam* è stato applicato principalmente ai materiali termoplastici, poiché essi possono essere lavorati a temperature superiori quella di transizione vetrosa e poi raffreddati senza per questo perdere le loro caratteristiche; la fase finale del processo, quando si ha l'effettiva espansione del materiale, avviene, infatti, a temperature paragonabili alla relativa T_m .

Sebbene esistano diversi e molteplici metodi di espansione, tutti prevedono una prima fase caratterizzata dalla saturazione del materiale con uno o più *blowing agents*, in condizioni di temperatura e pressione che variano in base al polimero prescelto, ed una seconda fase di rilascio della pressione che comporta la nascita e la crescita delle celle. Le più comuni metodologie che si seguono per i processi di espansione sono due: la prima, denominata *batch foaming* (o *single-step*), che può essere condotta secondo una modalità continua o non continua (la differenza risiede nel numero di fasi che caratterizzano il processo di espansione), prevede che le fasi di saturazione e rilascio della pressione vengano effettuate già a

temperature leggermente superiori alla T_g , così da facilitare la penetrazione del *blowing agent* più in profondità grazie alla minor viscosità del materiale; la seconda, chiamata *two-steps*, invece, prevede una fase di saturazione e di rilascio della pressione a temperature decisamente più basse (tali, cioè, da garantire che il materiale sia allo stato solido, ma il gas si trovi nella condizione desiderata) ed una seconda fase, condotta alla T_m , durante la quale il materiale espande, favorendo lo sviluppo e la crescita delle bolle di gas al suo interno. È questo secondo procedimento, detto anche *solid-state foaming process*, che sarà considerato e descritto in questa sezione e nella successiva relativa alla sperimentazione.

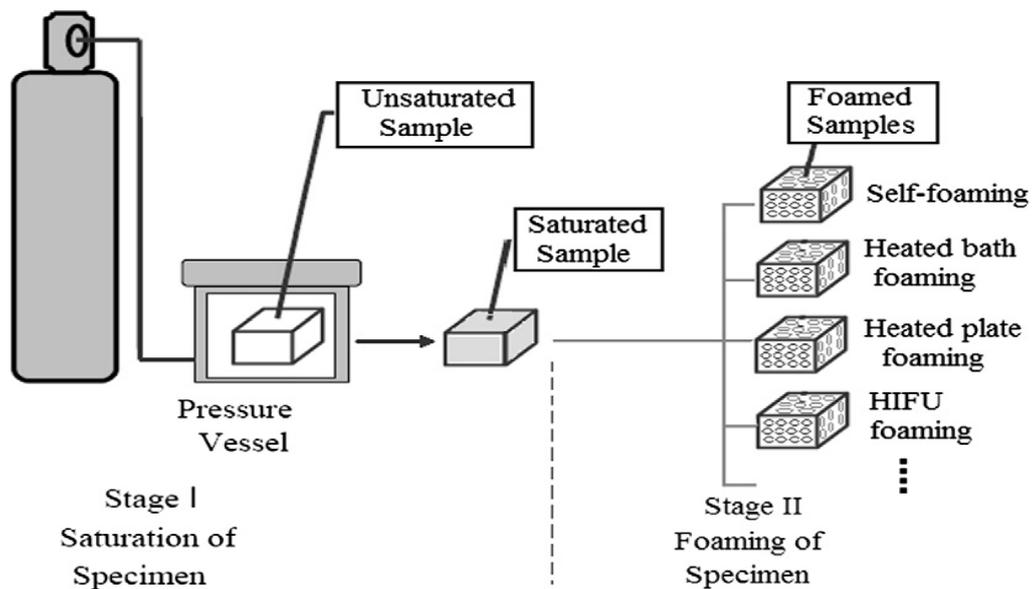


Fig. 2.2 – Schema del *solid-state foaming process*

2.3.1 La saturazione del materiale

La prima fase di questo processo di espansione, come si evince in numerosi *report* letterari [6] [7], consiste nella saturazione del materiale polimerico con un gas prescelto (che può essere Anidride Carbonica, Argon o Azoto): il materiale viene posizionato all'interno di una camera pressurizzata con chiusura stagna e posto all'interno di una stufa ad una temperatura accuratamente scelta, inferiore alla T_g del polimero; all'interno della camera viene insufflato il gas ad una determinata pressione che verrà mantenuta costante per tutto il tempo necessario che può variare da alcune ore a diversi giorni. I tre parametri che influenzano maggiormente la quantità di gas che riesce a penetrare all'interno del polimero sono la pressione di saturazione (*saturation pressure*), il tempo di saturazione (*saturation time*) e la temperatura di saturazione (*saturation temperature*).

Per *saturation pressure* (Fig. 2.3) si intende la pressione alla quale il materiale che dovrà essere espanso è sottoposto durante la fase di saturazione e, tanto più essa è elevata, tanto sarà maggiore la quantità di gas assorbita all'interno della matrice. All'aumentare della pressione di saturazione e, quindi, della quantità di gas presente nell'ambiente operativo, aumenta il numero di celle che si vengono a formare e le dimensioni delle stesse saranno funzione della percentuale di gas penetrata all'interno della matrice: una percentuale più elevata permette la nascita di un numero maggiore di celle, ma, al tempo stesso, impedisce loro di crescere considerevolmente, poiché lo spazio disponibile risulta diminuito, al contrario, una percentuale minore di gas assorbito porterà alla nascita di un numero inferiore di celle ma dalle dimensioni più grandi. Al variare delle dimensioni delle celle si ha una conseguente variazione delle caratteristiche del materiale: celle più piccole, infatti, provocano una notevole diminuzione della densità, una più omogenea distribuzione delle stesse e non comportano svantaggi in termini di proprietà meccaniche, caratteristica quest'ultima fondamentale per raggiungere gli obiettivi prefissati; sono queste schiume, microcellulari, ad interessare nell'ambito delle applicazioni di sistemi di protezione termica ablativi.

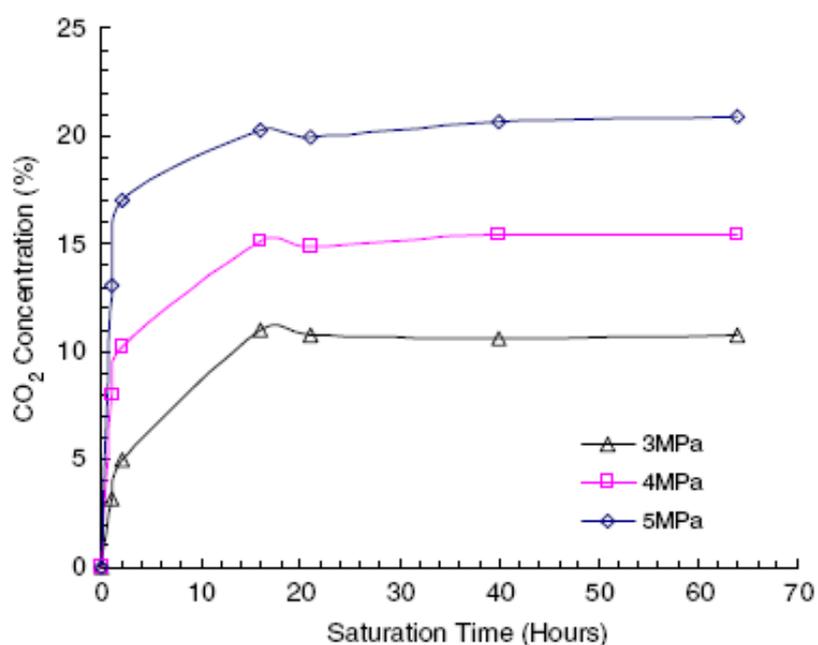


Fig. 2.3 – Concentrazione di CO₂ assorbita al variare di pressione e tempo di saturazione nel PLA (polilattato) [6]

Per *saturation time* si intende, invece, il tempo durante il quale il materiale rimane “immerso” in condizioni di pressione e temperatura desiderate; il tempo di saturazione, così come il parametro della pressione, influisce direttamente sulla quantità e sulla dimensione delle celle:

un tempo più lungo di mantenimento in pressione produce un considerevole aumento del numero di celle presenti all'interno della matrice e, quindi, influenza anche le dimensioni delle stesse. Il tempo di saturazione può variare da alcune ore, a giorni, ad intere settimane, ogni materiale, infatti, possiede un diverso limite di saturazione oltre il quale il gas non riesce più a penetrare all'interno della matrice. Se la matrice è completamente satura (*fully foamed*), le celle si presentano omogenee e di dimensioni paragonabili, se, invece, il materiale non è completamente saturo (*partially foamed*) le celle variano la loro dimensione tra quelle penetrate più in profondità (più grandi) e quelle più esterne (più piccole) in conseguenza del fatto che una zona del materiale avrà già raggiunto il livello di saturazione (Fig. 2.4).

L'aumento della concentrazione di gas all'interno della matrice ed il conseguente aumento del numero e delle dimensioni delle celle, comporta una variazione delle caratteristiche meccaniche del materiale ed, in particolare, una considerevole diminuzione del modulo elastico ed una variazione della durezza e della tenacità in funzione della percentuale di gas penetrato all'interno della matrice.

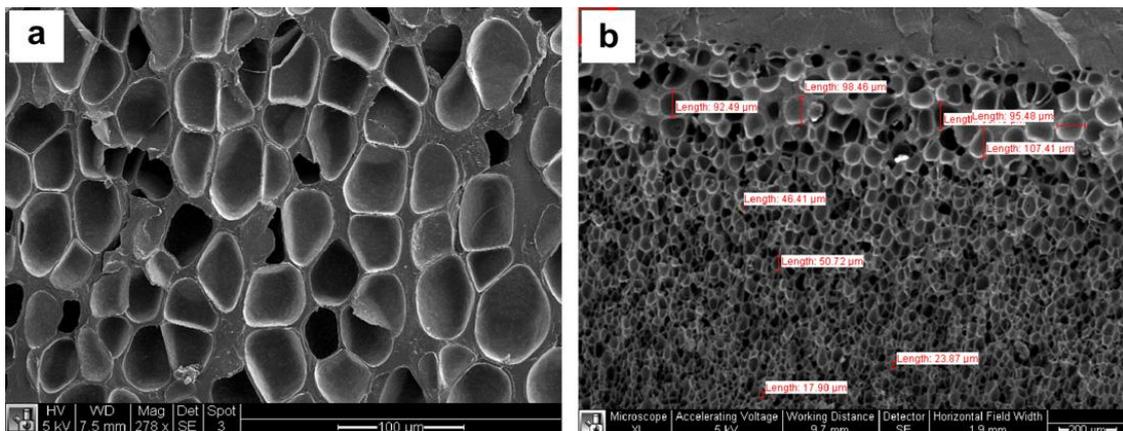


Fig. 2.4 – Confronto tra provino di PMMA *fully foamed* (a) e *partially foamed* (b) [7]

Con *saturation temperature*, infine, si intende la temperatura a cui avviene il trattamento in camera di pressione, è un parametro fondamentale, poiché la temperatura dell'ambiente incide notevolmente sul valore della diffusività, pertanto lavorare a temperature maggiori può, in determinati casi, comportare un netto miglioramento nei valori di gas assorbito da parte della matrice, favorito anche da una diminuzione (anche se non così consistente, poiché le temperature in camera di pressione sono relativamente basse) della viscosità del materiale.

Nella figura 2.5 è riportata un'immagine che paragona 5 provini di uno stesso materiale (Polimetilmetacrilato - PMMA) sottoposti ad un processo di saturazione (con CO₂ supercritica) alla pressione di 75 bar ed alla temperatura di 40 °C.

Il primo provino mostra come si presenta il materiale polimerico in condizioni ambiente; il provino numero 1 è stato sottoposto ad un processo completo di *solid-state foaming* (quindi una prima fase sotto pressione allo stato solido ed una seconda fase di espansione a temperature paragonabili alla temperatura di transizione vetrosa per circa 10 s) per quattro ore e mostra un'area *non-foamed* che copre circa il 35% dell'area totale; la percentuale di area non interessata dalla penetrazione del gas si riduce all'aumentare del tempo di saturazione e passa dal 16% del provino numero 2, sottoposto al medesimo processo per circa otto ore, al 6% del provino numero 3, rimasto in camera di pressione per 10 ore (Fig. 2.6), allo 0% (quindi saturo) del provino numero 4, sottoposto al processo per un tempo di circa 30 ore.

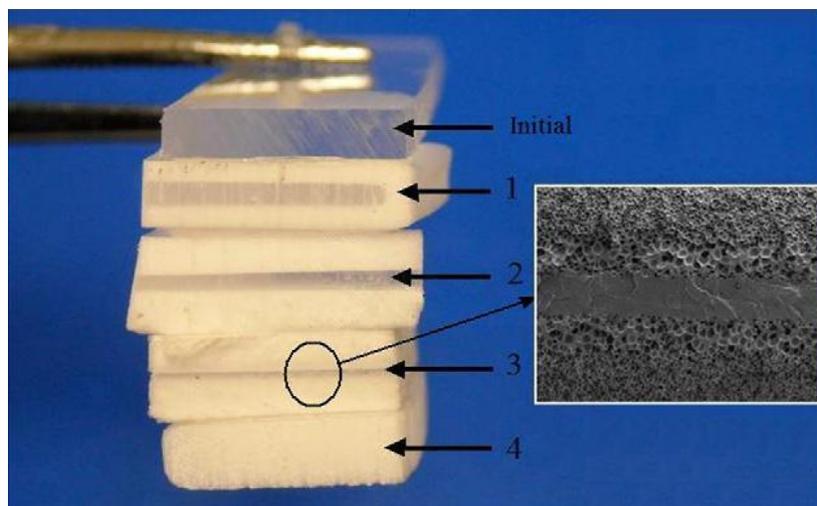


Fig. 2.5 – Confronto tra provini di PMMA parzialmente (1-2-3) e completamente saturati (4) e micrografia SEM. [7]

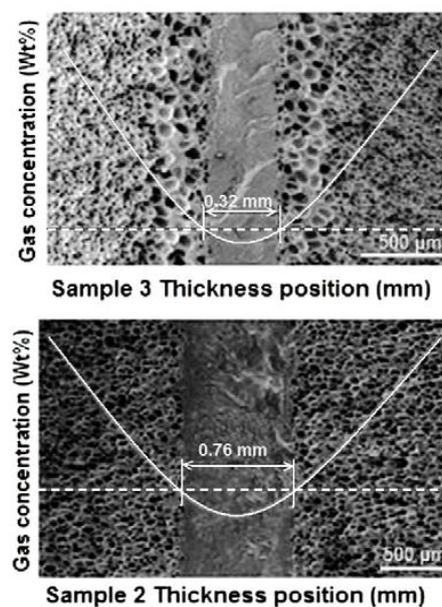


Fig. 2.6 – Area *non-foamed* dei provini 2 e 3 di PMMA [7]

2.3.2 I blowing agents

Con il termine *blowing agent* [8] [11] si intende una sostanza che, da sola o in combinazione con altre, è capace di produrre una struttura cellulare in un materiale plastico o in una massa gommosa; in questo senso il termine comprende: gas compressi che si espandono quando la pressione viene rilasciata, favorendo la crescita di bolle all'interno della matrice, solidi solubili che percolano lasciando porosità più o meno omogenee, liquidi (come gli idrocarburi) che vaporizzando sviluppano cellule ed agenti chimici che si scompongono o reagiscono sotto l'influsso del calore per sviluppare gas. Gli agenti chimici di espansione vanno dai semplici sali, come il bicarbonato di sodio o l'ammonio, ad agenti complessi che liberano nitrato, dei quali l'azobisforammide (ABFA) ne è il più importante esponente.

I *blowing agents* più comunemente usati fino a pochi anni fa erano i composti *clorofluorocarburi* (CFCs), ottenuti dagli idrocarburi quali metano ed etano per sostituzione degli atomi di idrogeno con atomi di alogeni (Cl, F, Br) ed appartenenti alla famiglia degli alogenuri alchilici, noti anche con il nome commerciale di FREON®; uno studio condotto su questi composti ha evidenziato come essi siano gravemente dannosi per l'ambiente ed, in particolare, per l'ozono. Con il Protocollo di Montreal, con il quale l'Unione Europea, nel 1989, ha varato un piano internazionale volto a diminuire e proibire l'uso di sostanze che minacciano lo strato di ozono, e dal gennaio del 2010 è stato vietato l'uso dei composti CFCs ed essi saranno definitivamente banditi dal gennaio 2015.

Per questo motivo negli ultimi anni si sono sperimentati *blowing agents* alternativi [5]:

- gli *idroclorofluorocarburi* (HCFCs) presentano più idrogeno, meno cloro e sono quindi meno pericolosi per lo strato di ozono, ma sono stati anch'essi scartati poiché sono più tossici rispetto ai CFCs a causa della presenza di idrogeno;
- gli *idrofluorocarburi* (HFCs) sono totalmente privi di cloro, quindi non sono dannosi per l'ozono, ma sono poco utilizzati poiché, a causa degli alti contenuti di carbonio, contribuiscono all'effetto serra;
- gli *idrofluoroeteri* (HFEs) sono molecole polimeriche, relativamente poco dannose e poco tossiche, ma che essendo più pesanti dell'aria, in caso di perdite tendono ad accumularsi negli strati inferiori e possono quindi causare asfissia.

Nessuna di queste sostanze, tuttavia, possiede i requisiti di sicurezza, è stato dunque necessario porre l'attenzione su un'altra categoria di gas, i così detti gas inerti quali l'azoto, l'argon e l'anidride carbonica; proprio quest'ultima fornisce la miglior resa nel processo di

espansione a foam e non presenta controindicazioni, poiché non è infiammabile né tossica ed è vantaggiosa anche da un punto di vista economico. L'anidride carbonica (CO₂), però, presenta due problematiche principali: una bassa solubilità, parametro fondamentale nel processo di espansione (ad esempio nel PS è di circa 3,5 % in peso a 150 °C e 100 bar, ma è necessaria un acquisto in termini di peso di almeno 5-6 wt% al fine di ottenere una crescita adeguata delle celle) ed una elevata diffusività, dovuta alla piccola "taglia" delle sue molecole che, da un lato, è un vantaggio poiché esse riescono a penetrare più in profondità all'interno della matrice, dall'altro è uno svantaggio poiché le molecole possono fuoriuscire molto velocemente dalla matrice dopo il processo di saturazione.

Per ovviare a queste due problematiche sono stati introdotti [12] all'interno della matrice del materiale polimerico degli infiltranti per favorire la nucleazione delle bolle di gas e diminuire la possibilità che queste fuoriescano dal materiale prima che esso venga espanso in forno e si è notato che l'utilizzo di CO₂ in condizione supercritica (Fig. 2.7) favorisce la solubilità e, al contempo, contrasta la diffusività del gas stesso all'interno della matrice. L'anidride carbonica si trova in condizione supercritica per temperature maggiori della $T_c=304\text{K}$ per pressioni maggiori della relativa $P_c=7,38\text{ MPa}$ e, una volta immessa in camera di pressione, può essere rimossa attraverso un semplice sistema di depressurizzazione.

La solubilità della scCO₂, inoltre, dipende dalla pressione e dalla temperatura dell'ambiente di lavoro all'interno della camera pressurizzata; una variazione di uno di questi due parametri può comportare una notevole variazione in termini di densità del materiale polimerico.

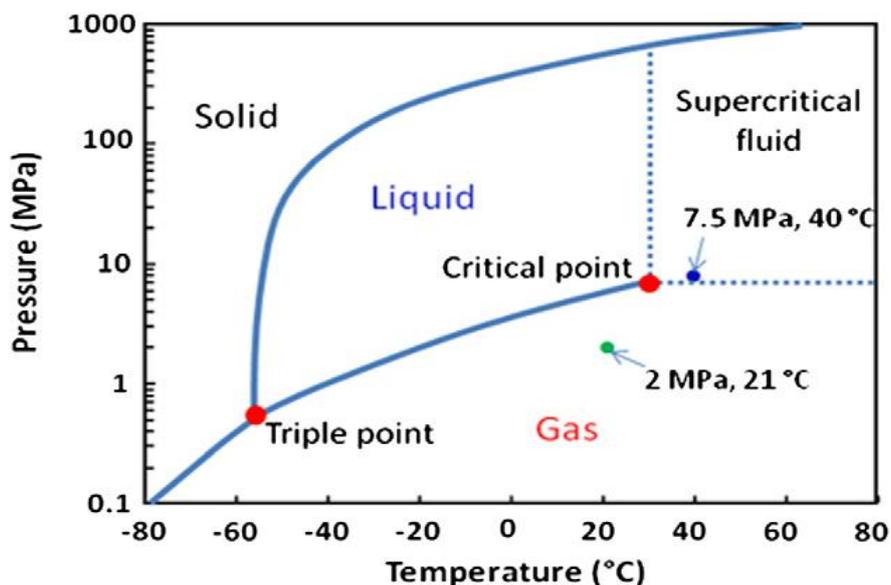


Fig. 2.7 – Diagramma di stato dell'anidride carbonica [7]

Un fluido si trova in condizione supercritica quando la sua temperatura è superiore alla temperatura critica (al di sopra della quale una sostanza non può trovarsi allo stato liquido) e la sua pressione è superiore alla pressione critica (al di sopra della quale una sostanza non può trovarsi allo stato gassoso); in queste condizioni le proprietà del fluido sono in parte analoghe a quelle di un liquido (densità) ed in parte analoghe a quelle di un fluido (viscosità). Inoltre, poiché in un fluido supercritico la solubilità tende ad aumentare con la densità ed essa aumenta con l'aumentare della pressione, ne deriva che la solubilità tende ad aumentare con la pressione e questa caratteristica rende la scCO₂ il più utilizzato tra i *blowing agents*.

2.3.3 Il Desorption Time

Con il termine *Desorption time* (tempo di “desorbimento”) [6] ci si riferisce al tempo intercorso tra la depressurizzazione della camera e l'estrazione del materiale contenuto in essa e l'immissione in forno che comporta l'inizio della seconda fase nel processo di *foaming*.

Questo parametro ha un ruolo fondamentale nel processo di espansione, poiché la differenza di concentrazione di CO₂ presente all'interno del materiale, con l'aumento del tempo di attesa di immissione in forno, può essere sensibilmente differente; nei primi 15 minuti intercorsi dopo la depressurizzazione la densità del materiale si riduce significativamente, poi si stabilizza (Fig. 2.8).

Se si dà inizio alla seconda fase del processo in tempi molto veloci, quindi con un *desorption time* molto breve, la concentrazione di gas sarà molto alta negli strati superficiali del materiale, questo comporterà una maggior espansione delle celle in superficie e, quindi, si verranno a creare dei passaggi molto ampi che daranno luogo alla fuoriuscita del gas racchiuso in profondità, poiché la quantità minore di gas penetrata in profondità troverà spazi più ampi verso l'esterno.

Se, invece, la seconda fase del processo ha inizio dopo tempi di attesa estremamente lunghi si otterrà, ugualmente, un effetto negativo poiché la quantità di CO₂ presente nella matrice diminuirà sensibilmente a causa della fuoriuscita continua del gas.

La densità finale più bassa la si può ottenere dando inizio alla fase di espansione dopo tempi di “desorbimento” compresi tra i 15 ed i 45 minuti.

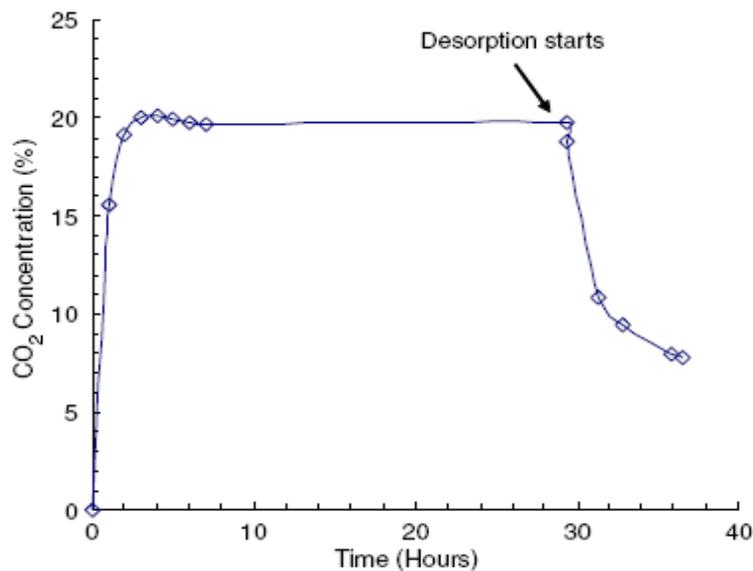


Fig. 2.8 – Curva di assorbimento e di “desorbimento” di CO₂ del PLA a 5MPa [6]

2.3.4 L’espansione del materiale

La seconda fase del processo di espansione prevede l’inserimento del materiale polimerico, dopo aver concluso il processo di saturazione, in forno affinché possa aver luogo l’effettiva espansione.

Fondamentali, anche in questa fase, sono i parametri di processo a cui il materiale viene sottoposto, essi possono portare ad ottenere materiali *foamed* sensibilmente differenti nella struttura e nella densità finale; i parametri operativi che devono essere stabiliti sono, in questo caso, la temperatura a cui avverrà l’espansione del materiale (*foaming temperature*) ed il tempo effettivo di permanenza in temperatura (*foaming time*).

La *foaming temperature* alla quale è condotta la fase d’espansione deve essere sempre leggermente superiore alla temperatura di rammollimento (T_m) del polimero che viene leggermente modificata dalla presenza al suo interno del gas, essa agisce principalmente sulle caratteristiche della matrice, rendendo il materiale meno viscoso (facilitando quindi il movimento del gas all’interno della matrice) e sulle proprietà del gas stesso che, nel caso della CO₂, consiste nella diminuzione della solubilità e nell’aumento della diffusività rispetto alla matrice polimerica; proprio questa variazione rende la *foaming temperature* una proprietà fondamentale, poiché essa produce effetti antitetici rispetto alla *saturation pressure*: all’aumentare della temperatura si avrà, quindi, una diminuzione del numero di celle, poiché la minor viscosità del materiale faciliterà la nascita di “bolle” di espansione ma, al tempo

stesso, permetterà ad una grande quantità di gas di fuoriuscire dal materiale portando ad un aumento delle dimensioni delle celle stesse. Pertanto, a seconda della *foaming temperature* a cui sarà condotta l'espansione, si potranno ottenere schiume con celle di grandi dimensioni che possiedono migliori proprietà di isolamento a discapito delle proprietà meccaniche, oppure schiume con un numero maggiore di celle di piccole dimensioni che comporteranno vantaggi dal punto di vista strutturale ma miglioramenti più attenuati delle proprietà di isolamento termico ed acustico; inoltre, poiché le dimensioni delle celle presenti all'interno della schiuma possono variare sensibilmente, si possono ottenere *foam* a celle aperte (la crescita incontrollata delle "bolle", infatti, porta ad una rottura delle pareti cellulari) o a celle chiuse (che possiedono caratteristiche differenti). È necessario, dunque, trovare il giusto compromesso in base all'obiettivo che si intende perseguire.

Con *foaming time* si intende, invece, il tempo effettivo in cui il materiale rimane immerso nell'ambiente alla temperatura di espansione stabilita, questo parametro è di estrema importanza, poiché un tempo di permanenza in temperatura troppo breve può comportare un risultato insoddisfacente, in quanto può succedere che il materiale non sia completamente espanso e che la zona interessata sia solo quella superficiale, mentre un tempo di espansione troppo lungo comporta dapprima un'espansione, seguita subito dopo da un "collasso" della struttura, dovuto all'eccessiva riduzione della viscosità. Pertanto anche il *foaming time* è un parametro fondamentale all'interno del processo di espansione e deve essere stabilito in base alle caratteristiche del materiale prescelto (Fig. 2.9).

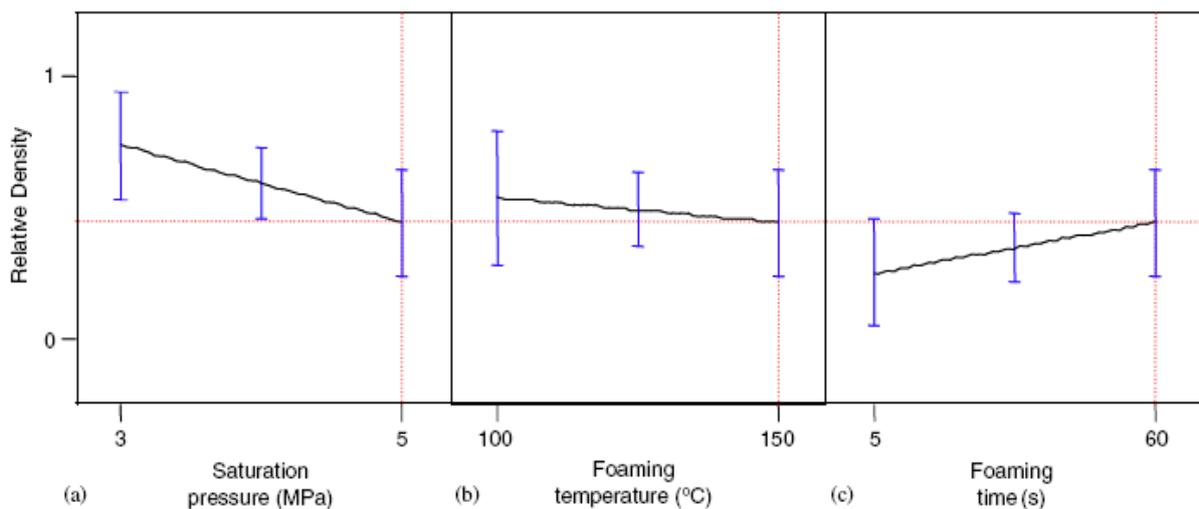


Fig. 2.9 – Variazione della densità del materiale in funzione della saturation pressure (a) della foaming temperature (b) e del foaming time (c) [6]

2.4 La Sonicazione

Un processo moderno per produrre una struttura a celle aperte, nel caso in cui la struttura a celle chiuse del polimero non fosse ritenuta soddisfacente, o per ottenere un aumento della porosità è noto come *ultrasonic sonication* [9], ossia la sonicazione. Il termine sonicazione si utilizza, generalmente, per descrivere l'uso di onde acustiche, in particolare ultrasoniche, per vari scopi ed in vari ambiti: per velocizzare i processi chimici di dissoluzione ed in biomedicina per estrarre enzimi e proteine per lisi di membrane cellulari o batteri. Nel corso degli ultimi anni (i primi *report* sono datati 2008) è stato effettuato il tentativo di utilizzare questa tecnica per produrre, appunto, una struttura a celle aperte partendo da una a celle chiuse.

Questo procedimento prevede l'irradiazione, in un polimero sottoposto a processo di *foaming*, di onde ultrasoniche in un *range* che varia tra i 20 ed i 30 kHz; attraverso il controllo del campo di onde acustiche a cui la miscela polimerica è sottoposta è possibile controllare la quantità di energia che attraversa il materiale (è infatti possibile modificare la posizione dei ventri e dei nodi di un'onda acustica stazionaria) ed è quindi possibile fornire ad ogni singola bolla di gas un'energia tale da farla entrare in risonanza (ossia fornirle una sollecitazione periodica di frequenza pari all'oscillazione propria), questo fenomeno produce una progressiva variazione del volume della bolla, alternando una fase di espansione ad una fase di compressione, che comporta un continuo assottigliamento delle pareti cellulari fino a provocarne la rottura ed ottenere, dunque, la struttura a celle aperte desiderata.

2.5 Salt foaming

Una seconda, modernissima, tecnica per ottenere un composito polimerico con porosità elevata e con buone proprietà meccaniche prevede l'introduzione all'interno della matrice di particelle solubili che, nella maggior parte dei casi, sono particelle di sale in grado di assorbire acqua che porterà al rilascio di "bolle gassose" una volta che la matrice sarà sottoposta al processo di espansione: la tecnica è nota con il nome di *salt foaming* [10] e permette un eccellente controllo della grandezza dei pori ed una porosità complessiva più omogenea.

Il processo, testato ad esempio sulla miscela polimerica composta da acido poli-DL-acido lattico (PDLLA) e policaprolattone (PCL), combina un processo termico con un successivo percolamento del sale attraverso la matrice e prevede quattro *steps*:

- la prima fase consiste nell'ottenere una miscela omogenea di polimero e sale: dopo che le particelle del composto salino (spesso NaCl) sono state setacciate, affinché abbiano le stesse dimensioni, vengono aggiunte ad una soluzione polimerica (cloroformio o cloruro di metile) e miscelate ;
- il passo successivo prevede il *solvent casting*, ossia un processo di formatura a cui segue l'allontanamento del solvente, utilizzato per favorire il processo, per evaporazione;
- la terza fase prevede il riscaldamento della miscela polimero-sale fino alla temperatura di rammollimento (T_m) per assicurare la fusione totale dei cristalli e del polimero;
- il processo si conclude con l'eliminazione della particelle saline dalla matrice attraverso un risciacquo.

La porosità finale ottenuta dipende dall'ammontare di sale disciolto in soluzione e dalle dimensioni dei cristalli di sale: essi vengono ottenuti attraverso una setacciatura con maglie che possono variare dai 106 a 1180 μm e vengono conservati in un luogo fresco ed asciutto prima di essere utilizzati; il polimero, invece, viene sottoposto ad un processo di macinazione; sono state condotte sperimentazioni con particelle polimeriche di dimensioni differenti, al fine di valutare quale sia il rapporto tra le dimensioni dei cristalli di sale e di particelle di polimero che permette di ottenere strutture altamente porose e, allo stesso tempo, strutturalmente integre.

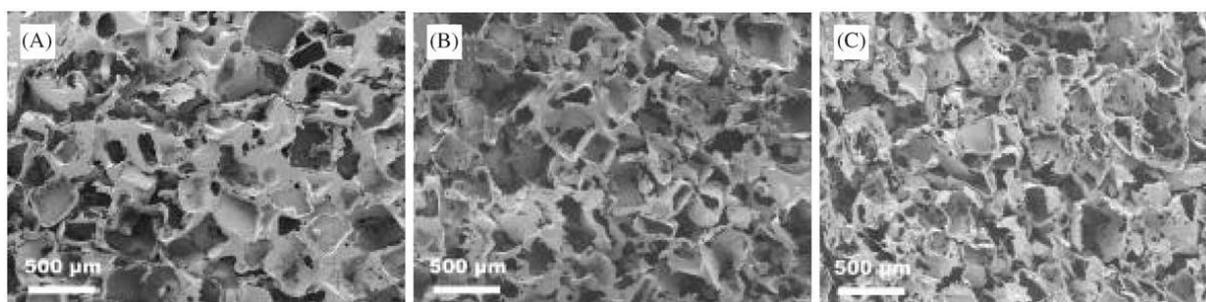


Fig. 2.9 – Miscela di PDLLA e sale (dimensioni dei cristalli: 250-425 μm) con porosità al 77,2% (A), al 90,0% (B) ed al 95,7% (C) [10]

Non tutti i polimeri possono essere trattati attraverso questo procedimento, è possibile percorrere questa via solo per quei polimeri che possono essere ridotti in particelle.

La miscela di PDLLA-PCL precedentemente preparata è stata triturrata e successivamente miscelata con particelle di sale NaCl in quantità variabile tra il 60 % ed il 90 % in volume (o tra il 70 % ed il 95 % in peso). Il processo di stampaggio è stato condotto a 35 bar di

pressione ed una temperatura superiore alla T_m del materiale ed il successivo percolamento delle particelle di sale dalla matrice polimerica è stato effettuato con un continuo, leggero mescolamento con acqua demineralizzata per quattro/cinque giorni, cambiando l'acqua ogni due ore per le prime dieci ore, poi per due/tre volte al giorno. I risultati di questa sperimentazione hanno evidenziato come più le dimensioni dei cristalli di sale sono ridotte, più la porosità finale del materiale è elevata (tra il 60 e l'80 %); è possibile, però, ottenere percentuali di porosità considerevolmente più elevate, ma è necessario trovare il giusto compromesso tra grandezza delle particelle di polimero e grandezza dei cristalli di sale, al fine di ottenere una struttura stabile ed integra. In particolare si ha una degradazione della struttura e la possibilità che essa venga distrutta quando:

- si producono miscele con alti contenuti in volume di sale (~90 %) ;
- quando le particelle del polimero sono più grandi delle particelle di sale, anche se si hanno percentuali di sale in volume più basse;

si ottengono, invece, strutture adatte quando le particelle di sale sono più grandi o al limite uguali alle particelle del polimero (Fig. 2.9)

Polymer particle size (μm)	Salt particle size (μm)	Salt content (wt%)	Salt content (vol%)	Scaffold stability during leaching	Porosity (%)
0-250	250-425	81.0	70	++	79.3
0-250	250-425	87.9	80	++	85.5
0-250	250-425	94.3	90	±	
250-425	425-500	73.2	60	++	73.5
250-425	425-500	81.0	70	++	80.6
250-425	425-500	87.9	80	++	85.0
250-425	425-500	94.3	90	-	
250-425	500-710	87.9	80	++	81.9
250-425	710-1000	87.9	80	+	80.1
425-500	500-710	73.2	60	++	75.1
425-500	500-710	81.0	70	++	78.3
425-500	500-710	87.9	80	++	85.1
425-500	500-710	94.3	90	±	
425-500	710-1000	87.9	80	+	84.4
500-710	710-1000	73.2	60	+	74.1
500-710	710-1000	81.0	70	±	
500-710	710-1000	87.9	80	±	
500-710	710-1000	94.3	90	--	
500-710	0-250	73.2	60	--	
500-710	250-425	73.2	60	--	

Fig. 2.9 – stabilità della struttura al variare delle dimensioni dei cristalli e delle particelle: ++ indica solidità della struttura, -- indica distruzione totale della struttura [10]

A prescindere dalla grandezza delle particelle, a contenuti di sale inferiori al 60 % in peso è impossibile il percolare delle particelle di sale attraverso la struttura composita, poiché la poca interconnettività dei pori impedisce al sale di fuoriuscire; è, inoltre, impossibile ottenere strutture porose intatte con contenuti in sale superiori al 90 % in peso.

Questo processo, però, comporta alcuni svantaggi come l'uso di solventi organici e tempi estremamente lunghi per l'evaporazione del solvente (da giorni a settimane), inoltre, possono essere sottoposti a *salt foaming* solo strutture in materiale polimerico relativamente sottili.

CAPITOLO 3

Attività Sperimentale

3.1 Obiettivi dell'attività sperimentale

Dopo aver analizzato dettagliatamente la letteratura scientifica a disposizione e descritto nei capitoli precedenti quale siano le condizioni ottimali per condurre il *solid-state foaming*, il lavoro è stato completato da una fase sperimentale mirata a comprendere quali siano i limiti di assorbimento di CO₂ per la miscela polimerica termoplastica PPO/PS Noryl 914 e se questa quantità sia sufficiente al fine di ottenere strutture stabili e a densità decisamente inferiore del corrispettivo materiale non espanso; l'obiettivo che ci si pone, all'interno del progetto STEPS, è quello di passare da una densità nominale di circa 1,18 g/cm³ per il materiale vergine ad una densità di circa 0,50 g/cm³ a processo completato, pertanto saranno descritte nel corso di questo capitolo le modalità e le differenti condizioni operative che hanno condotto ad avvicinarsi ai risultati desiderati.

3.2 Materiali e metodologie

La sperimentazione che ha seguito la ricerca di letteratura è stata condotta sul materiale polimerico Noryl 914, una miscela di polifenilenossido e polistirene (PPO/PS) le cui caratteristiche principali sono state descritte nel capitolo precedente.

Quando il PPO viene esposto ad elevate temperature esso subisce un complesso processo di degradazione termica: tra i 430°C ed i 500°C si ha un forte processo esotermico di perdita di massa dovuta alla volatilizzazione dei prodotti fenolici ed acqua; tra i 500°C ed i 1000°C si ha una lenta formazione di carbone amorfo (che andrà a costituire il *char*) accompagnato da sviluppo di metano, monossido di carbonio ed idrogeno, più è alta la temperatura di pirolisi è più è elevata la quantità di carbonio nel residuo finale. Per la sua elevata T_g , per le buone caratteristiche di isolante termico e per la lenta degradazione termica, il PPO è stato dunque selezionato come materiale base per i materiali ablativi.

La sperimentazione è stata condotta su provini di PPO vergine e, successivamente, su provini caricati con micro e nano particelle, ottenuti dopo un processo di lavorazione con stampi delle dimensioni di 50x50x3 mm; i campioni in materiale polimerico così ottenuti sono poi stati successivamente troncati (Fig.3.1) in quattro provini più piccoli (dalle dimensioni simili) al fine di ottimizzare il processo e poter condurre molteplici prove.



Fig. 3.1 – Troncatrice e sue componenti

Tutti i provini sono stati pesati (con una bilancia di precisione avente incertezza $\Delta = \pm 0,001$ g) e misurati con un calibro ($\Delta = \pm 0,05$ mm) ed un micrometro ($\Delta = \pm 0,01$ mm) (Fig. 3.2) durante i periodi di trattamento in CO₂ e nelle fasi successive il processo di espansione, al fine di monitorare costantemente l'evoluzione del materiale polimerico sia per quanto concerne il peso sia per quanto riguarda le dimensioni in modo tale da poter valutare la variazione della densità attraverso misure sperimentali di massa e di volume. Si parla, in questo caso, di

densità geometrica ed è valutata dal rapporto tra massa (m) e volume (V) secondo la relazione:

$$\rho = m / V$$

Questo tipo di misurazione è molto facile da applicare per provini che abbiano una forma regolare. I valori di densità ottenuti saranno successivamente confrontati con la densità teorica che, per la miscela polimerica termoplastica PPO/PS, è di circa $1,18 \text{ g/cm}^3$.



Fig. 3.2 – Bilancia di precisione (A), calibro (B) e micrometro (C) utilizzati per le misurazioni

Prima di essere posti nella camera di pressione i provini sono stati essiccati al fine di eliminare dall'interno della matrice eventuali tracce di liquido come il vapore acqueo o la miscela acqua-olio utilizzata nella troncatrice.

I tre principali parametri relativi alla prima fase del processo sono stati stabiliti all'inizio di ogni prova al fine di poter confrontare successivamente le differenze generate dalla variazione dei parametri stessi; è stato possibile regolare la *saturation pressure* attraverso l'utilizzo di una bombola di CO_2 collegata ad un booster pneumatico (Fig. 3.3) tramite un riduttore di pressione, un dispositivo in grado di fornire "a valle" un valore di pressione predefinito e costante a fronte di un valore "a monte" differente; la *saturation temperature*, la temperatura

raggiunta all'interno della camera in pressione (Fig. 3.4), è stata monitorata grazie ad una stufa in grado di mantenere stabile la temperatura impostata.



Fig. 3.3 – Booster pneumatico utilizzato per innalzare la pressione



Fig. 3.4 – Camera a pressione a tenuta stagna all'interno della quale sono state create le condizioni operative

Il *saturation time* non è stato, invece, stabilito a priori, ma è stato aggiornato ad intervalli regolari di circa ventiquattro ore, esclusi i fine settimana in cui le condizioni dell'ambiente venivano mantenute costanti per circa settantadue ore senza interruzioni, ed è stato possibile prolungarlo a seconda della quantità di gas assorbito dai provini di PPO (in rapporto alla massima quantità di CO₂ che il materiale può assorbire).

Questa quantità è stata determinata ad intervalli regolari giornalieri attraverso una semplice ed intuitiva relazione, infatti:

$$\% \text{ CO}_2 \text{ assorbita} = [(massa_t - massa_0) / massa_0] * 100$$

Dove per $massa_t$ si intende la massa del provino dopo il periodo di trattamento in CO_2 e con $massa_0$ si intende, invece, la massa del provino prima dell'immissione in camera di pressione, dopo il processo di essiccamento.

3.3 Trattamento in CO_2

La prima fase prevista nel processo di *solid-state foaming* è il trattamento del materiale in ambiente tale da favorire la penetrazione delle particelle di gas (che, come si evince dalla letteratura, può essere scelto tra i cosiddetti gas inerti come ad esempio l'Argon o l'Anidride carbonica) all'interno della matrice: nella sperimentazione condotta in laboratorio il *blowing agent* utilizzato è stato la CO_2 in condizione supercritica. L'uso della CO_2 si è rivelato vantaggioso sotto più punti di vista: un primo vantaggio rispetto agli altri gas è quello di raggiungere uno stato supercritico per valori di pressione e temperatura facilmente raggiungibili (essendo la pressione necessaria di poco superiore 73,8 bar e la temperatura di almeno 32°C); un secondo vantaggio deriva dal fatto che in condizioni di supercriticità la diffusività del gas aumenta (ed essa aumenta ulteriormente all'aumentare della temperatura), in modo tale da favorire il processo di assorbimento e rendendo più omogenea la distribuzione del gas stesso all'interno della matrice polimerica.

Poiché, come è stato descritto precedentemente, prima di procedere con il processo di espansione è necessario che il materiale abbia assorbito una determinata quantità di gas, il trattamento in CO_2 si è rivelato la fase che nell'ambito dell'attività ha coperto i periodi più lunghi; pertanto il primo obiettivo è stato quello di valutare come i parametri possano influenzare la velocità di assorbimento e la quantità di gas assorbita, al fine di ottimizzare il procedimento.

Le prove condotte sono state quattro, ognuna delle quali caratterizzata da valori dei parametri differenti:

- **$P = 100 \text{ bar}$ e $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$** : in camera di pressione sono stati introdotti dieci differenti provini di PPO semplice (Fig. 3.5) precedentemente classificati ed ordinati numericamente al fine di facilitare gli *steps* successivi del processo. Per ogni singolo campione sono stati raccolti i dati relativi alla sua massa in grammi (g) ed alle sue

dimensioni in millimetri (mm), questi dati sono stati elaborati per ottenere la densità iniziale del materiale, già nota, e pari a $\sim 1.18 \text{ g/cm}^3$ seguendo un metodo geometrico per il calcolo della stessa.



Fig. 3.5 – Campioni di PPO semplice usati durante la sperimentazione

I provini sono stati mantenuti in queste condizioni per circa dodici giorni al termine dei quali si è verificato che il materiale ha quasi raggiunto il limite di saturazione; ogni ventiquattro ore circa (escludendo i periodi relativi ai week-end), inoltre, i provini sono stati estratti per valutarne il peso e per verificare come varia la quantità di CO_2 nel *desorption time*, ossia il tempo (successivo all'estrazione dall'ambiente di lavoro) durante il quale il materiale perde rapidamente una determinata quantità in percentuale di gas prima di passare ad una fase che prevede una perdita di gas più graduale e costante. Il tempo stimato per raccogliere questi dati è di circa 60 minuti ad ogni estrazione, dopodiché i provini sono stati rimessi in camera di pressione e le condizioni sono state riportate ai valori stabiliti.

- **$P = 115 \text{ bar}$ e $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$** : in questo modo si è cercato di valutare quali fossero, sul processo di assorbimento, le conseguenze dovute ad un aumento della pressione; in linea con i report letterari ci si aspetta che un incremento della pressione comporti una velocità di assorbimento più rapida e che le bolle all'interno della matrice siano più numerose e dalle dimensioni ridotte. Queste condizioni sono state mantenute per circa otto giorni, le analisi del peso dei provini sono state effettuate quasi giornalmente.

- **$P = 100 \text{ bar}$ e $T = 50 \text{ °C}$** : in questo caso sono stati otto i provini sottoposti a trattamento in CO_2 : due di essi sono stati mantenuti in pressione per circa sette giorni, altri due campioni per circa dieci giorni tre ulteriori per circa quattordici giorni totali ed uno per un tempo di circa diciassette giorni. Queste differenze nel trattamento sono state stabilite al fine di valutare quali fossero le migliori condizioni (ossia la percentuale in peso di CO_2) per favorire il successivo processo di espansione. In linea con gli studi teorici, si è supposto che un aumento della temperatura avrebbe dovuto favorire l'assorbimento di gas da parte della matrice del materiale, aumentando così la velocità di penetrazione del gas.
- **$P = 100 \text{ bar}$ e $T = 60 \text{ °C}$** : anche in questo caso l'obiettivo è stato quello di accertare che un ulteriore aumento della temperatura comportasse un miglioramento della velocità di assorbimento del gas all'interno della matrice del polimero. In questa prova, oltre a sei provini di materiale vergine (un campione è stato mantenuto in pressione per tre giorni, un secondo provino per quattro giorni gli altri quattro sono stati trattati per circa sette giorni) sono stati introdotti dei provini carichi con nano e micro particelle: due provini carichi al 7,5 wt% (*percentage weight*, percentuale in peso) con Cloisite, due al 7,5 wt% con carburo di silicio (SiC) micrometrico, un provino caricato al 7,5 wt% con SiC nanometrico ed, infine, uno caricato al 7,5 wt% con Sepiolite; in questo modo si è cercato di valutare quale fosse l'influenza delle cariche all'interno della matrice in termini di assorbimento di CO_2 .

Tabella 3.1 – Tabella riassuntiva delle prove sperimentali

n° prova	quantità di campioni	T (°C)	P (bar)	tempo (ore)
I°	10	40	100	285,75
II°	4	40	115	184,15
III°	2	50	100	160,85
	2	50	100	233,85
	3	50	100	322,00
	1	50	100	416,00
IV°	1	60	100	71,00
	1	60	100	94,00
	4	60	100	155,00
	6 (con cariche)	60	100	250,75

Tutte le prove sono state effettuate seguendo le stesse modalità: inizialmente i provini sono stati misurati ed inseriti in una camera a pressione a tenuta stagna, immessa in stufa e collegata al booster; la pressione è stata innalzata gradualmente da 0 a 100 bar nel tempo di circa sessanta minuti, riscontrando una fase più critica nella salita per valori dei parametri intorno al punto critico. Dopo che la pressione ha raggiunto il valore di pressione stabilita è stata mantenuta tale per tutto il tempo del trattamento, eccetto che per il periodo durante il quale sono state effettuate le rilevazioni del peso dei provini; per effettuare queste misurazioni la pressione è stata ridotta fino alle condizioni ambiente ed è stata, successivamente, ristabilita.

Nella tabella 3.1 si riassumono le condizioni operative imposte per il trattamento in CO₂ per ciascun gruppo di campioni, in particolare sono riportati i parametri di temperatura e di pressione che hanno caratterizzato le diverse prove sperimentali condotte ed il tempo totale durante il quale il materiale è stato immerso in CO₂.

3.4 Processo di espansione

La seconda fase del processo di *foaming* prevede l'effettiva espansione dei provini all'interno di un forno (Fig. 3.6); la sperimentazione è mirata a valutare i parametri che influenzano maggiormente l'espansione, comportando al termine una minor densità del materiale.



Fig. 3.6 – Forno (montato in differente configurazione) utilizzato per il processo di espansione

I due parametri principali da valutare sono, in particolare: la *foaming temperature* ed il *foaming time*; la temperatura a cui il materiale è stato espanso era paragonabile alla temperatura di rammollimento, che per il PPO vale 290 °C, i valori di temperatura più utilizzati sono stati compresi tra i 300 °C ed i 325 °C. Sono stati fatti dei tentativi anche per T=200°C ed a T=350°C, ma entrambi questi valori estremi di temperatura non hanno portato a risultati positivi e soddisfacenti, in particolare il provino espanso ad una T=200 °C non ha comportato una effettiva espansione del materiale polimerico, mentre quello espanso a T=350 °C ha condotto ad una parziale fusione del campione stesso, evidenziando le caratteristiche filamentose proprie del materiale. La maggior parte delle prove è stata condotta a T=300 °C, poiché questa è stata considerata come la temperatura ottimale a cui espandere il PPO ma, poiché la presenza del gas all'interno della matrice abbassa la temperatura di rammollimento del materiale, risultati decisamente positivi si sono riscontrati anche per temperature di espansione T=270 °C; ulteriori prove sono state condotte a temperature T=320 °C leggermente superiori.

Il secondo parametro da valutare è il *foaming time*: poiché si è riscontrato dalla letteratura che l'aumento del tempo di espansione produce effetti negativi sulla densità finale del materiale, la maggior parte dei test sono stati effettuati per tempi relativamente brevi $t_m=15$ s, alternati a prove condotte per tempi più lunghi, rispettivamente per tempi medi $t_m=25$ s, $t_m=40$ s e $t_m=60$ s,

Tutti i valori di temperatura e di tempo sono caratterizzati da una certa incertezza dovuta principalmente al fatto che tutte queste procedure sono state eseguite manualmente e che il forno possiede una sua inerzia caratteristica.

Per evitare che durante la fase del trattamento ad elevate temperature il materiale si espandesse troppo in altezza, con una conseguente formazione di bolle dalle dimensioni troppo grandi all'interno della matrice, durante le prove è stato applicato un peso, variabile, al fine di favorire l'espansione nel piano; poiché le superfici di ogni singolo campione erano diverse l'una dall'altra (durante la fase di troncamento risultava difficile, infatti, ottenere precisamente campioni caratterizzati dalle stesse dimensioni) come conseguenza di ciò anche la pressione esercitata è risultata differente durante ogni prova, per questo motivo le pressioni simili sono state mediate anche in questo caso per ottenere un singolo valore della pressione che rappresentasse tutte le prove condotte secondo un certo criterio.

Affinché la temperatura all'interno del forno fosse il più possibile stabile ed uniforme le prove sono state effettuate dopo qualche ora dall'effettivo raggiungimento della temperatura desiderata (con gradienti di salita pari a circa 10°C/min). I tempi di permanenza dei campioni in forno sono stati rilevati con un cronometro e, per quanto possibile, si è cercato di seguire le stesse modalità per ogni processo di espansione: il provino è stato posto tra due piastrine metalliche (precedentemente inserite in forno al fine di raggiungere la temperatura stabilita), sulla piastra superiore è, stato poi posto il peso.

Un ulteriore parametro che è stato tenuto in considerazione durante la sperimentazione è stato il *desorption time*, ossia il tempo intercorso tra l'estrazione del materiale dalla camera di pressione e l'effettiva immissione in forno per procedere con l'espansione; la maggior parte dei provini sono stati espansi dopo un tempo variabile tra i venti ed i trenta minuti, altri dopo circa 60 minuti di attesa. Questo parametro è molto importante poiché per tempi relativamente lunghi la quantità di CO₂ presente all'interno della matrice sarebbe potuta calare notevolmente, mentre per tempi relativamente brevi l'espansione avrebbe potuto interessare prevalentemente gli strati superficiali del materiale, portando alla formazione di bolle gassose dalle dimensioni troppo elevate, provocando la fuoriuscita del gas verso l'esterno.

3.5 Caratterizzazione del materiale termoplastico

In questo paragrafo si introducono le modalità e gli strumenti di misura per condurre una caratterizzazione del materiale polimerico a matrice termoplastica utilizzato durante la sperimentazione.

3.5.1 Microscopia SEM

Il microscopio ottico a scansione SEM (*Scanning Electron Microscope*) (Fig. 3.7) è un tipo di microscopio elettronico che non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni; la risoluzione dell'immagine sul monitor è legata alle dimensioni del fascio di elettroni. Poiché dal campione vengono emesse numerose particelle, tra cui gli elettroni secondari, essi vengono rilevati e convertiti in impulsi elettrici; il fascio viene fatto passare sul campione in una zona ben definita, riga per riga, in modo sequenziale ed invia al monitor una immagine in bianco e nero, tridimensionale con caratteristiche simili a quelle di una moderna

fotografia. Il microscopio SEM ha un potere risolutivo dell'ordine dei nanometri, ma necessita di condizioni operative estremamente precise, in particolare il campione deve essere posto in una condizione di alto vuoto ($\sim 10^{-5}$ torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio; nel caso dell'osservazione di materiali isolanti, la loro superficie deve essere resa conduttiva attraverso un processo di *sputtering*, in caso contrario il rischio è quello della nascita di cariche elettrostatiche che disturbano la rilevazione degli elettroni secondari.

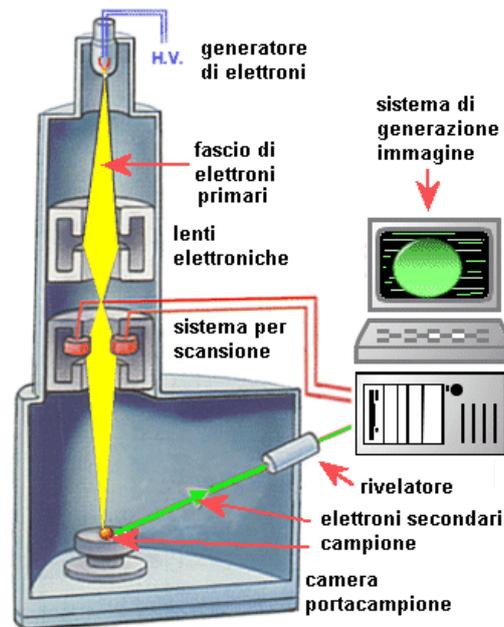


Fig. 3.7 – Sezione schematica di un SEM

3.5.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termica termogravimetrica (TGA) (Fig. 3.8) permette di misurare in modo continuo le variazioni di massa di un campione posto in atmosfera controllata, in funzione della temperatura o del tempo; la strumentazione utilizzata per la termogravimetria è composta da quattro elementi: una bilancia di precisione, che possiede un range operativo compreso tra 5-20 mg (anche se per esigenze specifiche ci sono bilance che arrivano fino a 100 g); un forno, che opera solitamente tra temperatura ambiente ed i 1500 °C, con velocità di riscaldamento che può essere variata da pochi decimi di grado a 200 °C/minuto; un sistema di gas di spurgo il quale assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso analizzato, solitamente vengono utilizzati Argon o Azoto per prevenire l'ossidazione del campione, mentre può essere insufflato ossigeno se si vogliono studiare i fenomeni di ossidazione, inoltre

un'atmosfera inerte favorisce lo sviluppo dei gas di decomposizione; infine un computer per il controllo dello strumento.



Fig. 3.8 – Apparecchiatura utilizzata per l'analisi TGA

Le modalità con cui la prova viene svolta sono piuttosto semplici: una variazione di massa del campione produce, infatti, una deflessione del giogo della bilancia che va che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi, la conseguente variazione di corrente del fotodiode viene amplificata, misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione. Le informazioni ottenibili con il metodo termogravimetrico sono limitate rispetto ad altri metodi termici: questo tipo di analisi è perciò limitato allo studio dei fenomeni di decomposizione, di ossidazione, di perdita del solvente di cristallizzazione di sostanze polimorfe.

CAPITOLO 4

Analisi dei risultati

4.1 Analisi dei risultati sperimentali

Al termine dell'attività sperimentale condotta in laboratorio e descritta nel capitolo precedente, in questa sezione verranno analizzati e rielaborati i dati rilevati nel corso dell'attività. I dati, i parametri di trattamento in CO₂ e quelli del processo di espansione, relativi ad ogni singolo campione, sono riportati in appendice. L'analisi dei dati è stata riportata prevalentemente in modo grafico, in modo tale da facilitarne la lettura e la visualizzazione; inoltre, poiché i campioni sono leggermente differenti tra loro per caratteristiche (a causa di impurità presenti all'interno della matrice) e per dimensioni (poiché il processo di troncamento non consente di produrre provini aventi le medesime dimensioni) i valori di pressione e di tempo rilevati sono stati mediati, al fine di creare "gruppi" di dati che rappresentassero campioni sottoposti a parametri simili di processo di espansione.

4.2 Trattamento in CO₂

Il primo obiettivo in questa prima fase del processo di *solid-state foaming* è stato quello di valutare i parametri di pressione e temperatura che favoriscano l'assorbimento del gas all'interno della matrice termoplastica e che, quindi, comportino una maggior velocità di assorbimento, in modo da minimizzare il tempo necessario per raggiungere il valore limite di saturazione.

4.2.1 Trattamento a P = 100 bar e T = 40 °C

La prima prova condotta ha permesso di valutare quale fosse il tempo necessario per raggiungere il limite di saturazione per matrice della miscela polimerica PPO/PS. I parametri stabiliti sono tali da permettere alla CO₂ di presentarsi nel suo stato supercritico; in queste condizioni ci si trova vicini al punto critico e questo ha comportato durante le fasi di riempimento problematiche relative al passaggio di stato del gas.

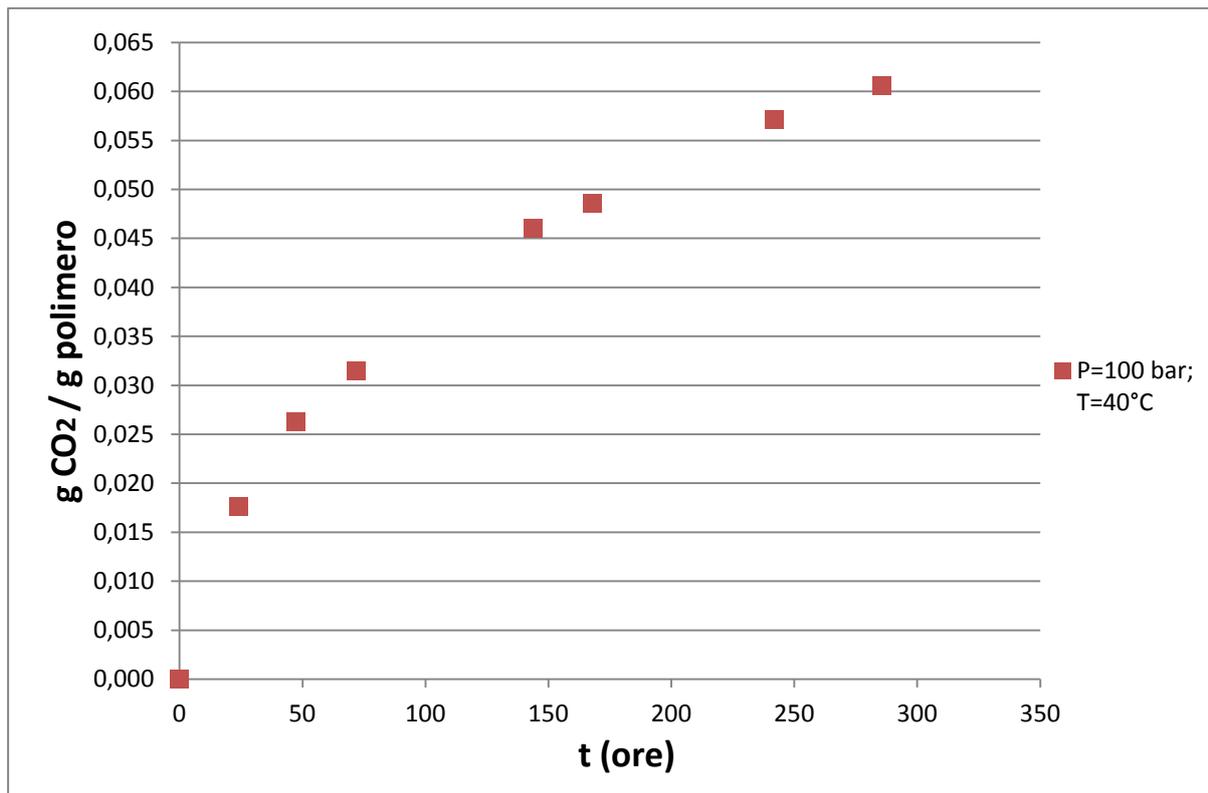


Fig. 4.1 – Rapporto tra g CO₂ e g polimero in funzione del tempo di permanenza in camera

L'andamento fin Fig. 4.1 mostra come il materiale tende ad un limite di saturazione pari a circa il 6,5% in peso di gas; inoltre, si nota come nelle prime ore del processo la matrice assorba la maggior quantità di gas, prima di subire un rallentamento e stabilizzarsi in prossimità di un valore asintotico (che rappresenta il limite di saturazione del materiale per questi parametri).

Poiché per ogni campione il rapporto g CO₂ / g polimero varia leggermente, i punti riportati nel grafico rappresentano una media aritmetica dei valori dei differenti campioni (i valori relativi ad ogni singolo provino sono riportati in Appendice) che sono stati sottoposti a questo trattamento.

4.2.2 Trattamento al variare della pressione

Nell'ambito della seconda prova si è cercato di valutare quali fossero le conseguenze, sul trattamento in CO₂, dovute ad un aumento della pressione; il valore è stato quindi innalzato ad un valore di P = 115 bar, il valore della temperatura è, invece, rimasto stabile a T = 40°C.

I provini sono stati lasciati in queste condizioni per un tempo minore rispetto ai precedenti, poiché si è notato che non c'erano grandi variazioni rispetto alla prova condotta a 100 bar, anche se, presumibilmente, l'andamento non si dovrebbe discostare molto per tempi maggiori.

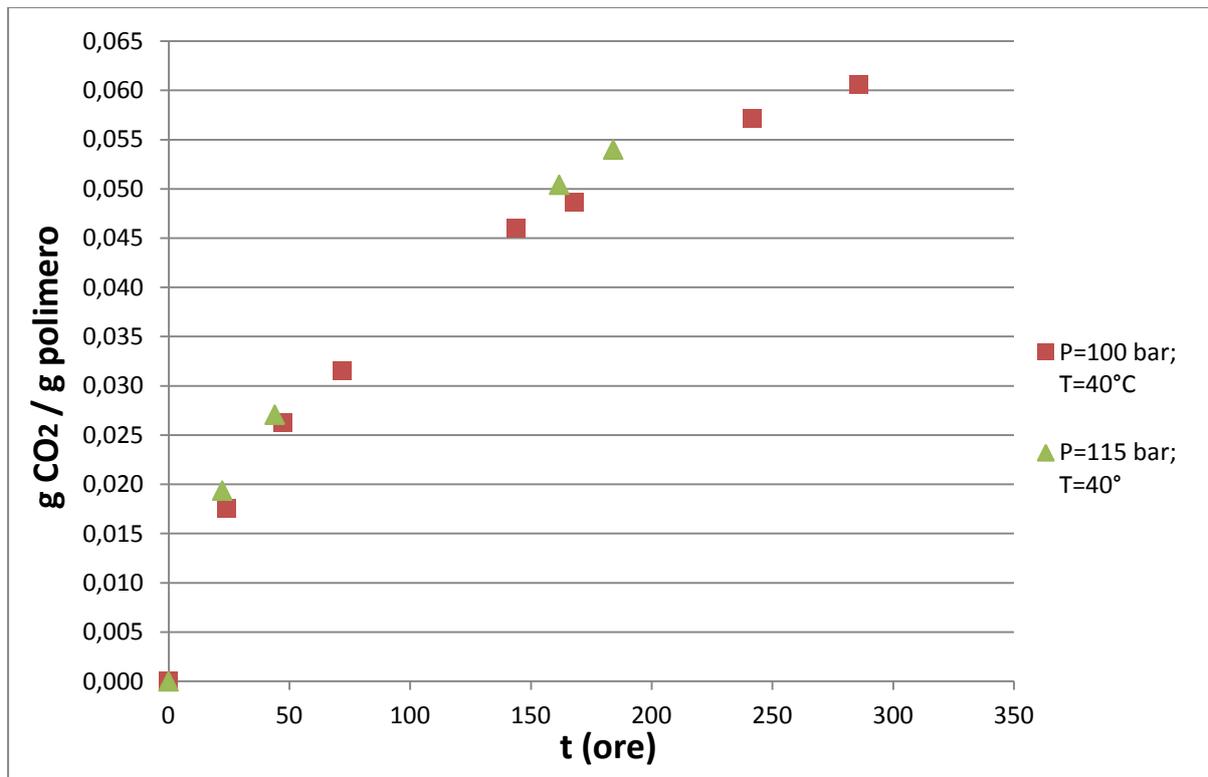


Fig. 4.2 – Confronto fra il rapporto tra g CO₂ e g polimero in funzione del tempo al variare della *saturation pressure*

In figura 4.2 è rappresentato il confronto tra i due andamenti al variare della pressione: è possibile notare come un aumento della pressione influisca positivamente, anche se non in modo significativo, sulla velocità di assorbimento. Si ipotizza che se il materiale fosse stato mantenuto in queste condizioni operative per tempi più lunghi, l'andamento si sarebbe lentamente stabilizzato fino ad assumere un valore asintotico di saturazione paragonabile al precedente. L'aumento della pressione non ha, però in definitiva comportato un aumento sostanziale della velocità del processo.

4.2.3 Trattamento al variare della temperatura

Il passo successivo ha, invece, permesso di valutare l'influenza del parametro temperatura sul trattamento del materiale in CO₂; l'aumento della temperatura dovrebbe teoricamente comportare un aumento della diffusività del gas all'interno della matrice, favorendo quindi il processo di assorbimento. Sperimentalmente si è osservato che la variazione di temperatura influenza in modo più significativo il trattamento rispetto ad una variazione della sola pressione.

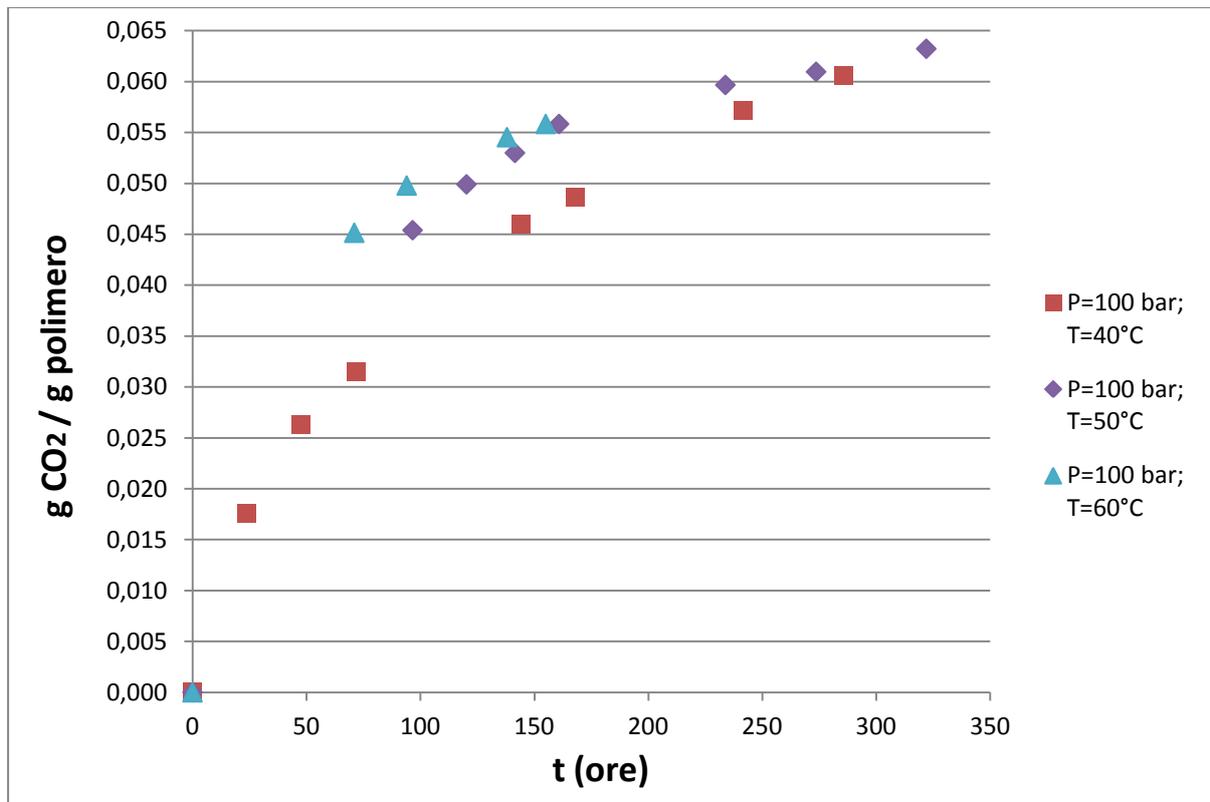


Fig. 4.3 - Confronto fra il rapporto tra g CO₂ e g polimero in funzione del tempo al variare della *saturation temperature*

Come si può notare in figura 4.3 l'aumento della temperatura aumenta sensibilmente la velocità di assorbimento del gas, diminuendo il tempo necessario a raggiungere le percentuali di assorbimento limite. Il grafico rappresenta i punti di tre prove consecutive condotte a diverse temperature: la prima si riferisce alla prova citata; la seconda si riferisce ad una prova condotta ad una T = 50°C e si nota come sia richiesto meno tempo (in termini di ore) per raggiungere uno stesso valore del rapporto: g CO₂ / g polimero.

Ad una temperatura ancora superiore $T = 60^{\circ}\text{C}$ i valori si spostano verso velocità di assorbimento maggiori per la prime 150 ore, prima di convergere verso una salita più lenta e stabile paragonabile a quella rilevata per temperature inferiori. L'aumento di temperatura dovrebbe implicare un aumento del limite di saturazione ma, poiché le differenze di temperatura sono relativamente contenute, questa variazione non è immediatamente osservabile. Anche in questo caso sono stati mediati i valori di ogni campione.

4.2.4 Trattamento in CO_2 dei campioni caricati

Seguendo modalità analoghe a quelle precedenti, per valori dei parametri $P = 100$ bar e $T = 60^{\circ}\text{C}$, è stata condotta un'analisi anche su campioni contenenti cariche micro e nanometriche (due campioni caricati al 7,5wt% con Cloisite e due al 7,5wt% con $\text{SiC}\mu$, un campione caricato al 7,5wt% con Sepiolite) al fine di valutare quale sia l'influenza della cariche nel processo di assorbimento.

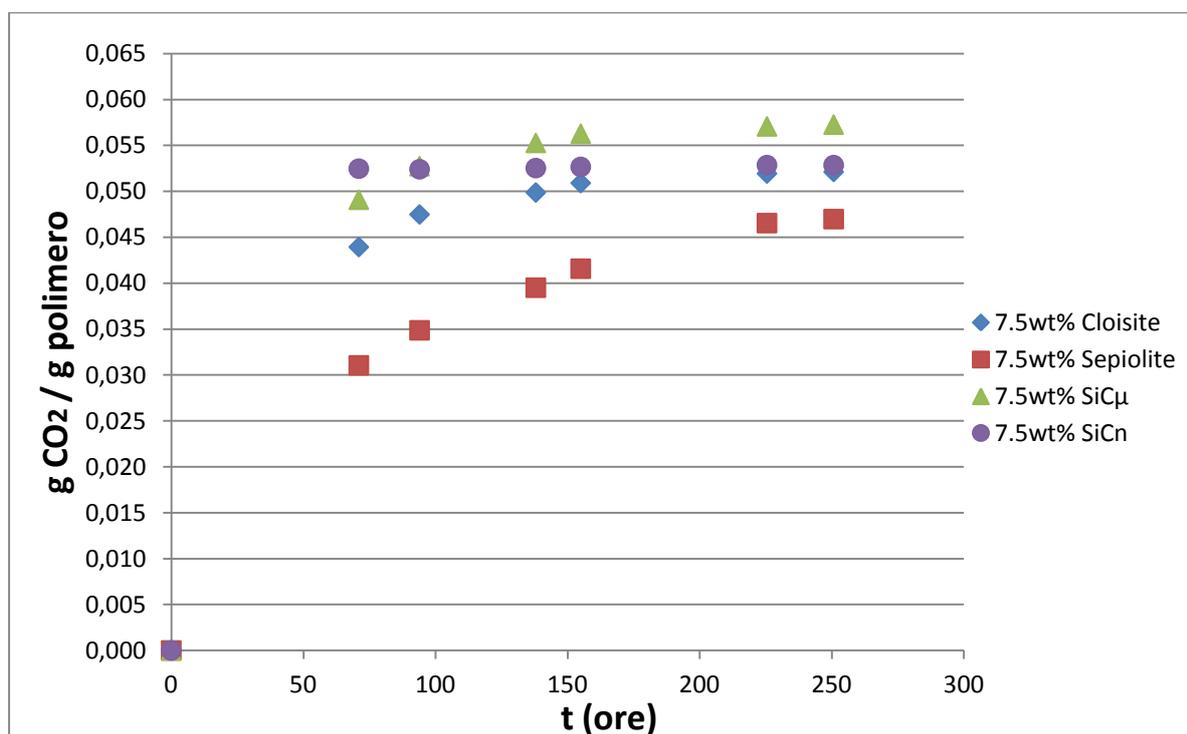


Fig. 4.4 - Confronto fra il rapporto tra g CO_2 e g polimero in funzione del tempo al variare della natura della carica

L'assorbimento di CO_2 per i provini sottoposti a trattamento ha un andamento analogo a quello dei campioni di materiale vergine.

Ad eccezione del campione caricato al 7,5 wt% con particelle di SiC nanometriche che raggiunge molto rapidamente il limite di saturazione e rimane stabile nel tempo, i provini caratterizzati da una diversa natura delle cariche seguono l'andamento atteso, con una velocità di assorbimento iniziale più rapida che tende ad un valore asintotico di saturazione; sia il valore della velocità che il valore limite di saturazione sono diversi secondo la natura delle cariche stesse che caratterizzano il campione.

4.2.5 Desorption Time

Oltre ad aver effettuato un'analisi sui parametri che influiscono direttamente sul processo di assorbimento, è stato valutato il così detto "tempo di desorbimento" ossia la variazione della quantità di gas presente all'interno della matrice in funzione del tempo di permanenza in condizioni ambiente.

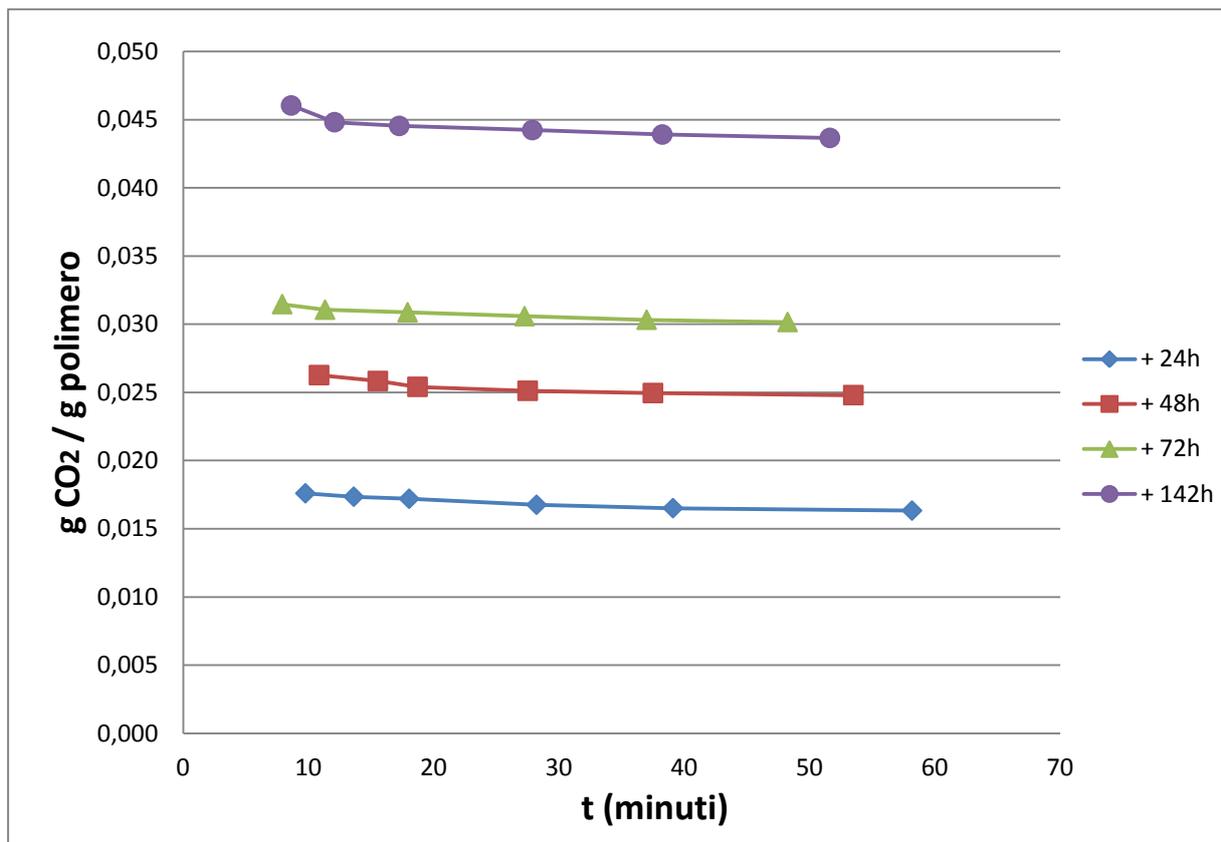


Fig. 4.5 – Rappresentazione grafica della perdita di gas nel *desorption time*

Poiché una grande quantità di gas assorbito si trova negli strati più superficiali del materiale, una volta posto al di fuori delle condizioni operative con cui è stato effettuato il trattamento in CO₂ è normale aspettarsi che uscirà rapidamente. È possibile valutare, in percentuale, quale sia la velocità di fuoriuscita del gas valutando la variazione della massa totale (polimero + gas) ad intervalli di tempo regolari; durante la sperimentazione i provini sono stati analizzati in media dopo tempi rispettivamente di dieci, quindici, venti, quaranta e sessanta minuti; la prima misurazione non poteva essere rilevata istantaneamente, poiché mediamente il tempo per estrarre i provini dalla stufa e dalla camera di pressione è tra i sei e gli otto minuti.

In figura 4.5 si può notare come la velocità di fuoriuscita del gas sia massima nei primi quindici minuti dopo l'estrazione, poi decresce nel corso del tempo. Si è poi rilevato che, se il campione viene lasciato in condizioni ambiente per tempi relativamente lunghi (circa ventiquattro ore) esso perde quasi completamente la quantità di gas assorbito durante il trattamento.

Nelle fasi successive della sperimentazione si è verificato, però, come questo parametro non influenzi in modo determinante i risultati finali

4.3 Processo di espansione

La seconda fase del processo di *foaming* prevede l'effettiva espansione dei campioni polimerici, con l'inserimento degli stessi in un forno a temperature preimpostate e per tempi prestabiliti; inoltre, al fine di evitare una eccessiva crescita dei provini in altezza e secondo quello che è presente in letteratura, si è applicato un peso, sulla superficie del campione, tale da generare una pressione: poiché le superfici, misurate precedentemente, si sono rivelate differenti tra un campione e l'altro si è cercato di applicare il peso in modo da poter condurre la sperimentazione nelle medesime condizioni per ogni "gruppo" di provini.

La maggior parte delle prove è stata condotta ad una T=300 °C, temperatura che si trova al di sopra della temperatura di rammollimento del materiale; sono state effettuate ulteriori prove a temperature differenti che, come vedremo, non hanno prodotto grandi differenze nei risultati.

Considerato che il forno possiede una sua inerzia e poiché la procedura seguita è stata effettuata manualmente i valori ottenuti e riportati, in termini di *foaming temperature* e di *foaming time*, possiedono una certa incertezza.

Nei paragrafi successivi saranno mostrati i risultati ottenuti al variare della temperatura di espansione

4.3.1 Processo di espansione a T=300 °C

Il grafico riportato in figura 4.6 mostra una panoramica sui valori di densità raggiunti per i campioni espansi a T=300 °C, in funzione del rapporto g CO₂ / g polimero al variare dei parametri operativi di tempo e pressione. Al fine di ottimizzare la disposizione dei punti sul grafico i campioni sono stati suddivisi in “gruppi” ciascuno comprendente quei provini sottoposti a condizioni di espansioni simili.

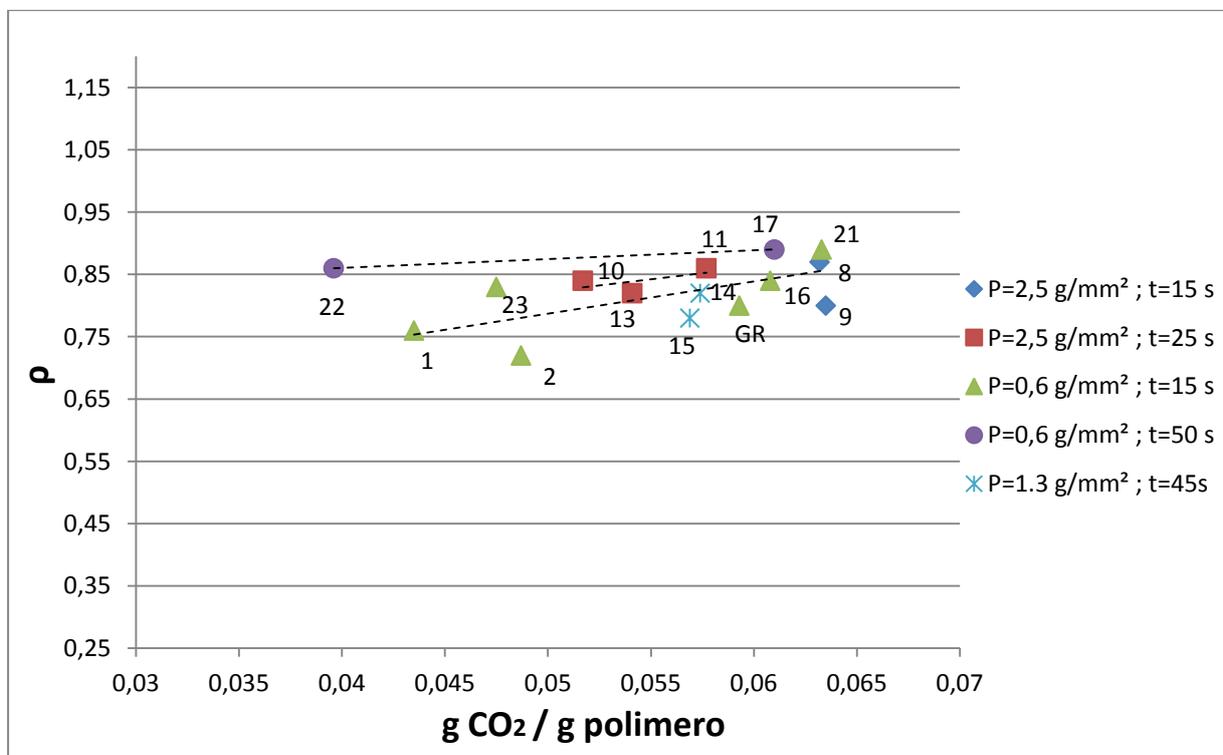


Fig. 4.6 – Valori della densità al variare della concentrazione di CO₂, a T=300 °C al variare delle condizioni di espansione, per ogni campione

Come si può osservare dal grafico la maggior parte dei campioni presenta, a processo concluso, una densità compresa tra i 0,75 g/cm³ e i 0,85 g/cm³; i provini che hanno mostrato i risultati migliori (n°1 e n°2 in figura) hanno raggiunto valori di densità di circa 0,72 g/cm³. Le condizioni operative che hanno fornito i risultati migliori e che sono state quindi utilizzate per

molti campioni, corrispondono ad una pressione di circa $0,6 \text{ g/cm}^2$ e ad un tempo di espansione di 15 s:

- in generale per valori di contenuto di CO_2 paragonabili, non sembra che ad un aumento del contenuto in CO_2 corrisponda una diminuzione della densità, anzi sembra l'opposto, anche se in modo non molto evidente (linee di tendenza crescenti);
- si è verificato che per pressioni applicate crescenti si riscontra un aumento della densità;
- si è, inoltre, riscontrato un aumento della densità all'aumentare del tempo di espansione;

Se si impone un tempo di espansione troppo elevato, infatti, si rischia di andare incontro ad un collasso della struttura e ad un conseguente aumento della densità, se, invece, si impongono valori di pressione troppo elevati, il rischio è quello di contrastare l'effettiva espansione del materiale.

Sul grafico sono state, inoltre, riportate le linee di tendenza che caratterizzano ogni "gruppo" di campione selezionato.

4.3.2 Variazione della temperatura nel processo di espansione

In figura 4.7 si riporta una panoramica sui valori di densità raggiunti dai campioni espansi a temperature differenti; le ulteriori prove sono state condotte a temperature inferiori rispetto alla precedente ($T=270 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T=280 \text{ }^\circ\text{C}$) e per temperature superiori ($T=320 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T=325 \text{ }^\circ\text{C}$)

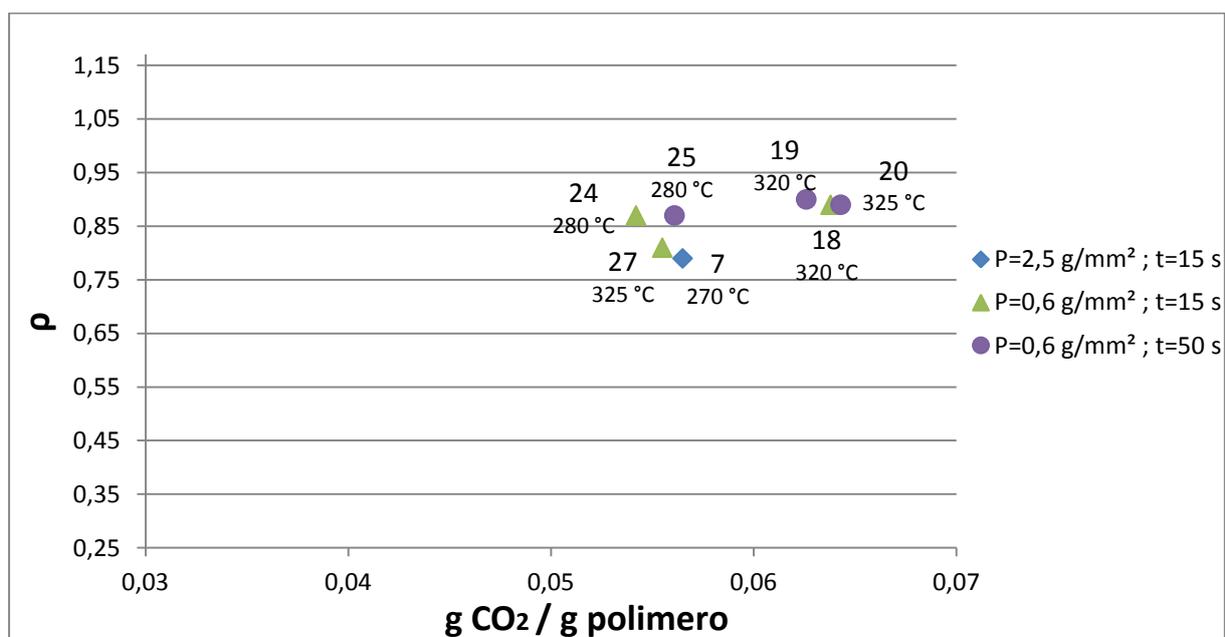


Fig. 4.7 – Valori della densità al variare della concentrazione di CO_2 , al variare delle condizioni di espansione, per ogni campione

È stato effettuato un tentativo anche per $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ma il provino si è parzialmente fuso, lasciando dei filamenti tipici del materiale sulla superficie.

Si può notare come la variazione della *foaming temperature*, in questo intervallo, non varia di molto il comportamento del materiale.

4.3.3 Processo di espansione per campioni caricati

Oltre ai campioni di PPO puro sono stati sottoposti a processo di espansione anche i provini contenenti le cariche; le prove sono state condotte a $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e per tutti i campioni sono state mantenute le stesse condizioni di espansione in termini di tempo e pressione. I valori di densità ottenuti sono riportati in figura 4.8

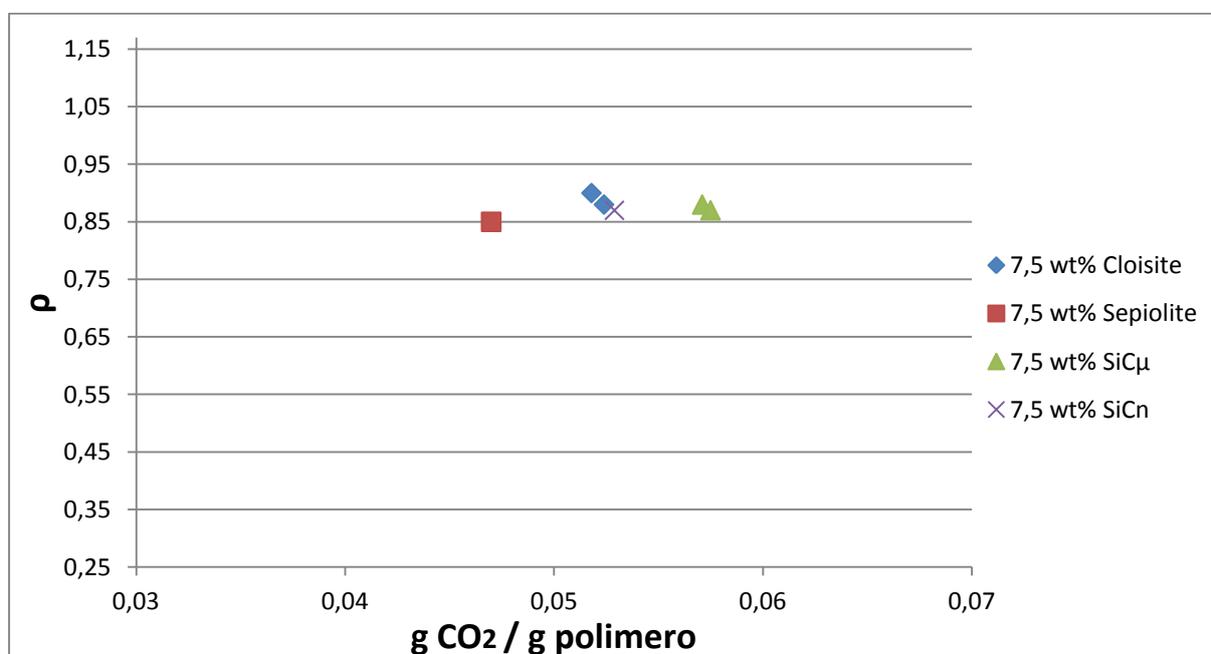


Fig. 4.8 – Valori della densità al variare della concentrazione di CO_2 a $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ per $t_m=15\text{ s}$ sottoposti ad una pressione $p_m=0,6\text{ g/mm}^2$

Sono stati sottoposti a processo di espansione due provini caricati al 7,5 wt% con Cloisite, due campioni caricati al 7,5 wt% con particelle di carburo di silicio di dimensioni dell'ordine dei μm ($\text{SiC}\mu$), un campione caricato al 7,5 wt% con Sepiolite ed un provino caricato al 7,5 wt% con particelle di carburo di silicio di dimensioni dell'ordine dei nm (SiCn). Il campione caricato con Sepiolite risulta quello che ha subito l'espansione maggiore, pur avendo assorbito (in termini di $\text{g CO}_2 / \text{g polimero}$) la minor quantità di gas rispetto agli altri provini. Tutti i campioni, in ogni caso, sembrano espandersi fino a raggiungere un valore di densità compreso

in un *range* tra 0,85 g/cm³ e 0,90 g/cm³, senza grandi differenze rispetto al materiale puro; inoltre, i campioni caricati con Cloisite mostrano bolle evidenti sulla superficie.

4.4 Microscopia SEM

Dopo aver condotto il processo di *solid-state foaming* l'attività sperimentale è proseguita con l'osservazione dei campioni con il microscopio ottico a scansione; è stato raccolto un frammento di campione relativo al PPO non sottoposto a trattamento in CO₂ (n°5), uno relativo al PPO puro sottoposto a processo completo (n°2), ed un frammento relativo al campione di PPO caricato al 7,5 wt% con Cloisite (C1). Alcune delle immagini relative ai campioni sono riportate in seguito, così da permettere di fare un confronto.

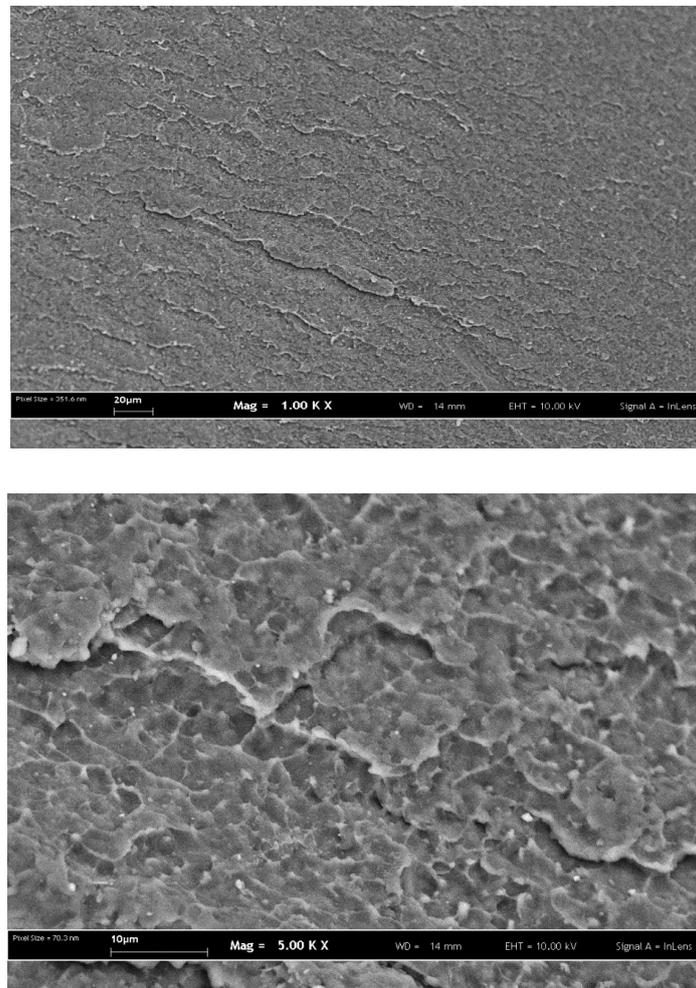


Fig. 4.9 – Microscopia SEM (1000x e 5000x) del campione di PPO puro non sottoposto a trattamento in CO₂

In figura 4.9 sono riportate alcuni esempi delle micrografie (1000x e 5000x) del campione di PPO non sottoposto a trattamento in CO₂, si può notare come la zona osservata è sostanzialmente priva di impurità ed imperfezioni.

In figura 4.10 è riportata, a titolo di esempio, la micrografia (500x) del provino di PPO puro sottoposto a trattamento in CO₂ ed al successivo processo di espansione.

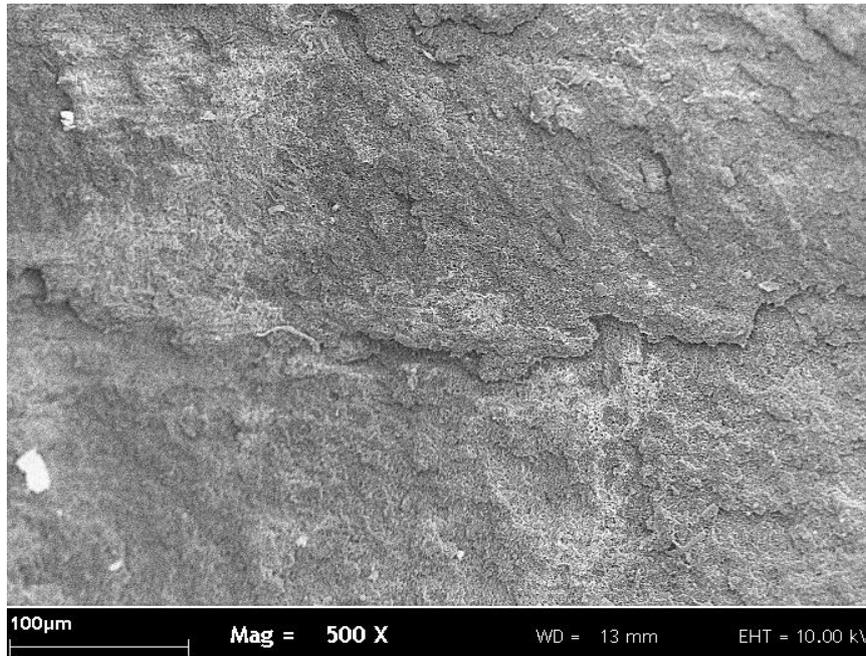


Fig. 4.10 - Microscopia SEM (500x) del campione di PPO puro sottoposto a processo completo

Si può osservare come il campione sottoposto a trattamento in CO₂, rispetto al precedente, mostri una notevole quantità di bolle all'interno della matrice polimerica; il gas, dopo essere penetrato all'interno del materiale ha generato queste porosità durante l'espansione; la dimensione delle bolle è di circa 1-2 µm.

In Fig. 4.11, infine, è riportata una immagine del campione caricato al 7,5 wt% con Cloisite che presenta un comportamento differente rispetto a quelli precedenti; infatti macroscopicamente il campione presenta bolle di dimensioni molto grandi, ma microscopicamente le bolle sono molto difficili da vedere.

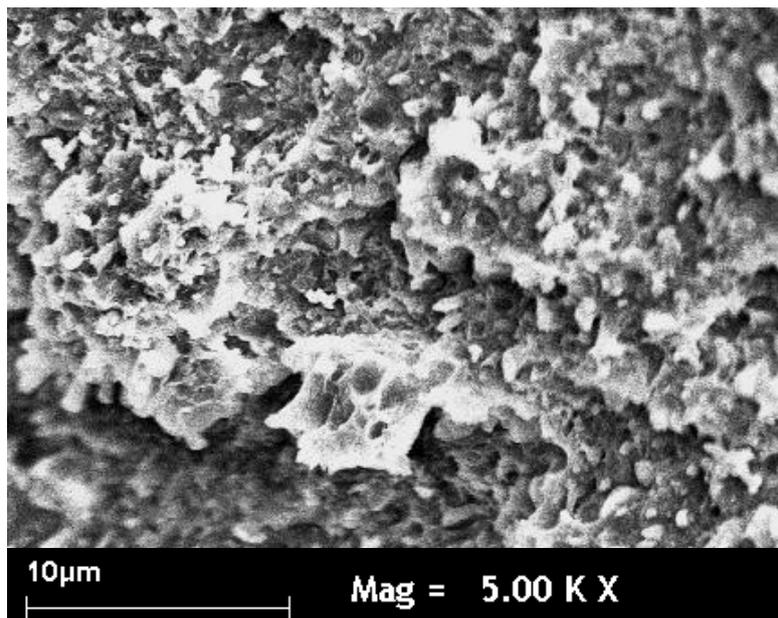


Fig. 4.11 – Microscopia (5000x) del campione di PPO caricato al 7,5 wt% con Cloisite

4.5 Analisi TGA

La prova di analisi termogravimetrica è stata effettuata su un campione di PPO tal quale (non sottoposto a trattamento in CO₂) e su di un campione di PPO semplice sottoposto ad un completo processo di *solid-state foaming*.

La prova è stata condotta con un profilo di salita della temperatura da 25 °C a 1500 °C a 20 °C/min in atmosfera inerte di Argon.

In questo paragrafo saranno analizzati i grafici di perdita di massa (in percentuale) e della velocità con cui avviene tale perdita, valutata attraverso la derivata della curva di perdita di massa.

Nella figura 4.12 è riportato il grafico della perdita di massa percentuale del polimero PPO in funzione della temperatura; in figura 4.14, invece, è stato riportato il grafico della derivata prima della perdita di massa che corrisponde alla velocità con cui questo processo avviene.

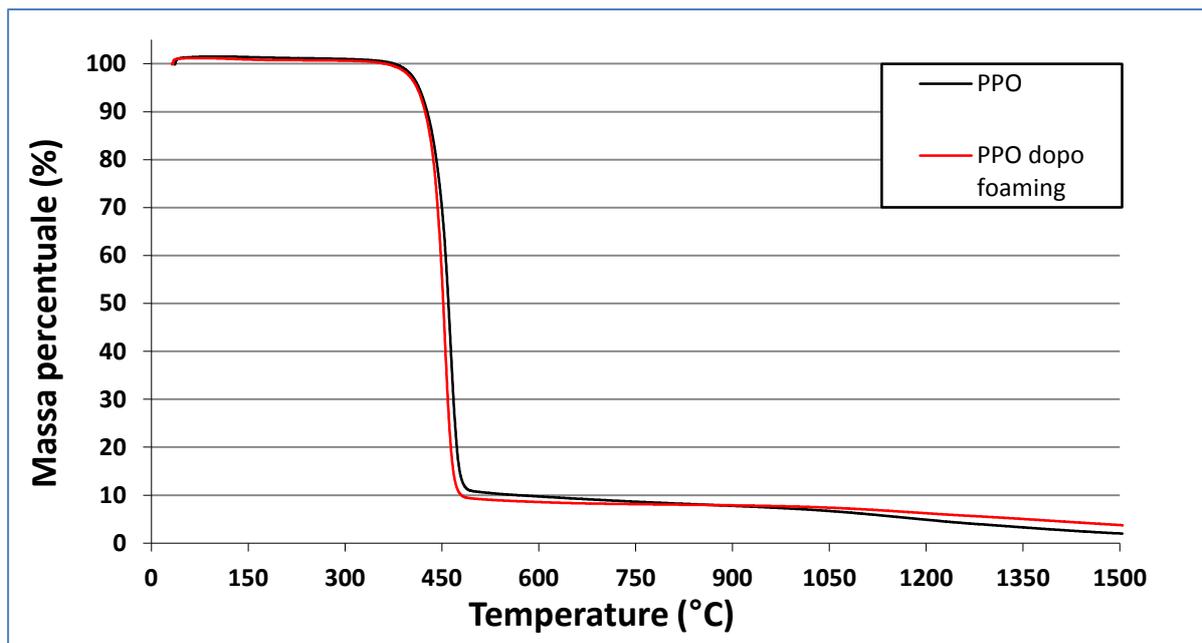


Fig. 4.12 – Perdita di massa del polimero PPO tal quale e del campione sottoposto a processo di *foaming*

Analizzando il diagramma si nota come il residuo finale aumenti di qualche punto percentuale per il campione sottoposto a processo di *foaming*; inoltre si nota come sia il polimero tal quale, sia quello sottoposto a processo perdano il 90 % della loro massa tra temperature comprese tra i 350 °C ed i 460 °C circa.

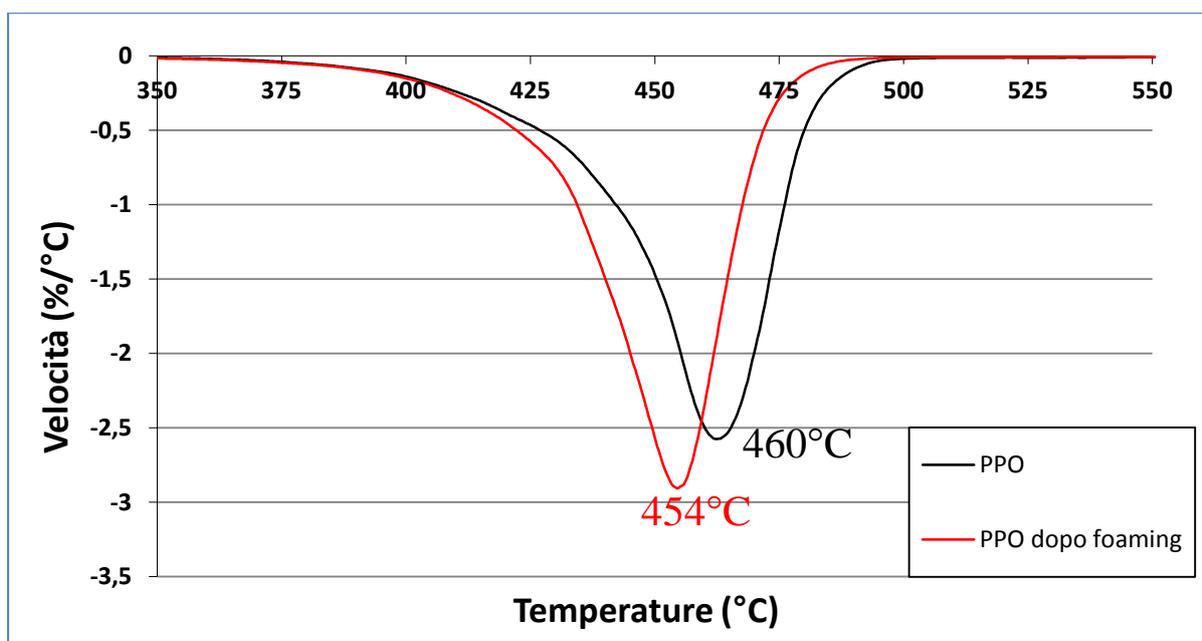


Fig. 4.13 – Velocità di perdita di massa del polimero PPO tal quale e del campione sottoposto a processo di *foaming*

Come si può notare dal diagramma i due campioni presentano all'incirca lo stesso andamento con un aumento graduale della velocità di perdita della massa fino ad un massimo (con segno negativo perché la massa viene persa durante la prova) ed una successiva diminuzione verso lo zero. Il picco si attesta per valori di temperatura pari a $T=460\text{ }^{\circ}\text{C}$ per il PPO non trattato e per $T=454\text{ }^{\circ}\text{C}$ per il campione sottoposto a processo.

Il PPO sottoposto al processo di *solid-state foaming*, dunque, anticipa leggermente l'inizio della decomposizione e la fine della degradazione, ma da luogo ad un residuo lievemente maggiore.

Conclusione

È stata condotta un'attività sperimentale sulla miscela polimerica PPO/PS caratterizzata da un processo di espansione allo stato solido attraverso il quale si è cercato di abbassare il valore della densità del materiale vergine; l'obiettivo di raggiungere una densità pari a circa 0.50 g/cm^3 a partire dalla densità nominale del materiale vergine pari a circa 1.18 g/cm^3 non è stato raggiunto, ma ci si è avvicinati ottenendo valori della densità pari a circa 0.80 g/cm^3 , con due campioni che hanno raggiunto valori ancora più bassi (0.72 g/cm^3).

Lo studio, teso in modo particolare all'analisi dell'influenza delle condizioni operative sul processo, ha quindi evidenziato quali tra i parametri presi in considerazione, tra cui i tempi, le temperature e le pressioni agenti relativi alle due fasi del processo, avessero un'influenza maggiore e comportassero risultati migliori.

È stato valutato sperimentalmente quale sia il limite di saturazione della CO_2 all'interno della matrice polimerica presa in esame e quali condizioni favoriscano un aumento della velocità di assorbimento, al fine di velocizzare un processo altrimenti estremamente lungo.

Mettendo a confronto tutte le condizioni di espansione testate durante l'attività si è osservato che i valori di densità migliori, al termine del processo, sono stati ottenuti per tempi di espansione brevi ($t_m=15 \text{ s}$), esercitando pressioni relativamente basse (valori intorno agli $0,6 \text{ g/cm}^2$) e per temperature di espansione pari a $T=300^\circ\text{C}$.

In futuro si potrà cercare di abbassare ulteriormente la densità del materiale agendo sui parametri operativi, in particolare provando ad effettuare il processo di espansione a temperature più elevate, ma tali da non comportare la fusione del materiale; potrà inoltre essere approfondita un'analisi e l'attività sperimentale riguardante i campioni caricati con polveri di natura diversa.

Bibliografia

- [1] NASA, *All missions*, <http://www.nasa.gov/missions/index.html>
- [2] Brauer, Karl O., *Landing Systems for Space Vehicles*, February 1976
- [3] G. Degli Antonini, *Indagine preliminare sui materiali ablativi per una missione su Marte: il progetto STEPS*, Dip. di Scienze dei Materiali ed Ing. Chimica, Facoltà di Ingegneria, Politecnico di Torino, Italia, 2009
- [4] L. Montanaro, S. Toppan, A. Borsarelli, *I materiali per l'Ingegneria*, vol. 1 e 2, Celid 1999
- [5] Wikimedia Foundation, *L'enciclopedia libera*, <http://it.wikipedia.org>
- [6] X. Wang, W. Li, v. Kumar, *A method for solvent-free fabrication of porous polymer using solid-state foaming and ultrasound for tissue engineering applications*, Journal of Biomaterials n° 27 (2006) 1924–1929, 2006
- [7] C. Zhou, P.K. Wang, W. Leei, *Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming*, Composites Science and Technology: Part B n°42 (2011) 318–325, 2010
- [8] Y. Sato, T. Takikawa, M Yamane, S. Takishima, H. Masuoka, *Solubility of carbon dioxide in PPO and PPO/PS blends*, Journal of Polymer Science: Fluid Phase Equilibria 194–197 (2002) 847–858, 2001
- [9] C. Torres-Sanchez, J. R. Corney, *Morphological and biological characterization of density engineered foams fabricated by ultrasonic sonication*, Journal of Polymer Science (2011) n°46
- [10] Q. Hou, D.W. Grijpma, J. Feijen, *Porous polymeric structures for tissue engineering prepared by a coagulation, compression moulding and salt leaching technique*, Journal of Biomaterials n°24 (2003) 1937–1947
- [11] E. Reverchon, S. Cardea, *Production of controlled polymeric foams by supercritical CO₂*, Journal of Supercritical Fluids, n°40, 144-152, 2007
- [12] C. Zeng, X. Han, L.J. Lee, K.W. Koelling, D.L. Tomasko, *Polymer-Clay nanocomposite foams prepared using carbon dioxide*, Advanced Materials, vol. 15, n°20, 2003