

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**UTILIZZO DI MATERIE PRIME SOSTENIBILI PER LA
PREPARAZIONE DI ESPANSI POLIISOCIANURICI A
MIGLIORATA REAZIONE AL FUOCO**

Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Michele Modesti

Correlatore: Dott. Ing. Alessandra Lorenzetti

Laureando: Giuliano Conte

ANNO ACCADEMICO 2014-2015

Alla mia famiglia

Riassunto

Il presente lavoro di tesi si propone di valutare gli effetti introdotti dall'aggiunta di ritardanti di fiamma nei poliisocianurati espansi rigidi (PIR) realizzati con polioli prodotti da materie prime sia tradizionali che alternative, maggiormente sostenibili. In particolare sono state studiate ed ottimizzate due formulazioni, una che utilizza un poliolo ricavato dall'olio di anacardo, già impiegato per la realizzazione di poliuretani espansi rigidi (PUR), la seconda con poliolo derivante dal riciclo chimico del polietilentereftalato (PET). Il poliolo bio-based è ottenuto dal cardanolo, composto principale del *Cashew nut shell liquid* (CNSL) un liquido oleoso ricavato dai gusci della'anacardo, secondo un brevetto proprietario della *AEP Polymers Srl*, mentre il poliolo dal PET di riciclo si ottiene mediante un processo di glicolisi. Per migliorare il comportamento al fuoco dei poliisocianurati realizzati si sono testati due additivi antifiamma, entrambi *halogen free*, l'innovativo ritardante di fiamma a base fosforo (IPA) e la grafite espandibile (EG). Allo scopo di valutare eventuali effetti sinergici tra i due antifiamma si è valutato il comportamento di ogni ritardante di fiamma singolarmente e successivamente la combinazione delle due cariche.

Per verificare l'impatto degli antifiamma citati sugli espansi si sono testate sia la stabilità termica, attraverso l'analisi termogravimetrica (TGA), sia la reazione al fuoco, attraverso i test dell'indice di ossigeno (LOI), del calorimetro a cono, del pannello radiante e i test su piccola fiamma. Noto che gli additivi influiscono anche sulle proprietà fisico-meccaniche dell'espanso, si sono valutate anche la conducibilità termica attraverso il conduttimetro, la morfologia cellulare attraverso la microscopia elettronica a scansione (ESEM) e le proprietà meccaniche con il dinamometro.

I test al fuoco condotti sugli espansi opportunamente addizionati di ritardanti di fiamma hanno permesso di mettere in evidenza un migliore comportamento al fuoco per le schiume realizzate con il poliolo da PET di riciclo rispetto alle altre schiume realizzate con altri polioli. L'azione dei ritardanti di fiamma sulla schiuma migliora la formazione del *char* carbonioso, che appare più compatto rispetto a quello delle altre schiume, fatto che si evidenzia soprattutto dai test del pannello radiante e del calorimetro a cono.

Le analisi all'ESEM hanno messo in luce che il diametro medio cellulare per gli espansi realizzati con il poliolo da PET di riciclo è minore rispetto a quello delle schiume ottenute dagli altri due polioli, si è notato anche un incremento del diametro negli espansi additivati di antifiamma rispetto al poliisocianurato vergine. Questa differenza ha avuto poi ripercussioni sulla conducibilità termica del materiale determinando una diminuzione di tale parametro per le schiume con il diametro più piccolo. L'elevata quantità di carica addizionata non determina però solamente un miglioramento delle proprietà dell'espanso da tutti i punti di vista si ha infatti un peggioramento delle proprietà meccaniche all'aumentare della quantità di carica solida presente nell'espanso poliisocianurico.

In tutte le prove condotte i poliisocianurati prodotti a partire dal poliolo da PET di riciclo hanno avuto risultati migliori rispetto alle altre schiume, indicando una futura ottimizzazione della formulazione.

Indice

Introduzione	1
CAPITOLO 1 - La chimica dei sistemi PIR-PUR	3
1.1 Poliuretani: generalità e reazioni chimiche	3
1.2 Poliisocianurati: generalità e reazioni chimiche	6
1.3 Materie prime per la produzione degli espansi	8
1.3.1 Polioli.....	8
1.3.2 Isocianati.....	9
1.3.3 Catalizzatori.....	10
1.3.4 Agenti espandenti	11
1.3.5 Tensioattivi	12
1.3.6 Ritardanti di fiamma.....	12
CAPITOLO 2 - Materie prime alternative.....	13
2.1 Gli oli vegetali.....	13
2.1.1 Il cardanolo e il polioli RDX	14
2.2 PET da riciclo.....	17
2.2.1 Polioli poliestere aromatici	18
CAPITOLO 3 - Comportamento al fuoco.....	21
3.1 Generalità.....	21
3.1.1 Combustione.....	22
3.1.2 Incendio.....	23
3.2 Comportamento al fuoco dei PIR.....	24
3.2.1 Processi di combustione dei polimeri	25
3.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma	27
3.3 Tipologie di ritardanti di fiamma	28
3.3.1 Ritardanti a base fosforo.....	28
3.3.2 Ritardanti a base alogeni.....	29
3.3.3 Ritardanti inorganici	30
3.3.4 Effetti sinergici	31
CAPITOLO 4 – Caratterizzazione chimica, fisica, meccanica, morfologica e termica	33

4.1	Caratterizzazione meccanica: prove di resistenza a compressione.....	33
4.2	Caratterizzazione fisica.....	34
4.2.1	Densità apparente.....	34
4.2.2	Conducibilità termica.....	35
4.3	Caratterizzazione morfologica. Microscopio elettronico a scansione (ESEM)	38
4.4	Spettroscopia di risonanza magnetica (NMR)	40
4.4	Analisi Termogravimetrica (TGA)	41
CAPITOLO 5 – Caratterizzazione del comportamento al fuoco.....		43
5.1	Generalità.....	43
5.2	Normativa italiana.....	44
5.2.1	D.M. 26 giugno 1984.....	44
5.2.2	D.M. 10 marzo 2005 e D.M. 15 marzo 2005.....	44
5.3	Normativa europea.....	45
5.4	Indice di ossigeno.....	48
5.5	Piccola fiamma.....	49
5.5.1	Descrizione dello strumento	49
5.5.2	Parametri determinabili dalla prova su piccola fiamma	50
5.5.3	Procedura di prova.....	50
5.6	Pannello radiante.....	51
5.6.1	Descrizione dello strumento	51
5.6.2	Parametri determinabili dal pannello radiante	54
5.6.3	Procedura di prova.....	55
5.7	Calorimetro a cono.....	55
5.7.1	Descrizione dello strumento	55
5.7.2	Parametri determinabili dal calorimetro a cono.....	57
5.7.3	Considerazioni sulla determinazione dei parametri.....	57
CAPITOLO 6 – Materie prime e preparazione degli espansi.....		63
6.1	Materie prime.....	63
6.1.1	Polioli.....	63
6.1.2	Isocianato.....	66
6.1.3	Catalizzatori.....	66

6.1.4	Agenti espandenti	67
6.1.5	Tensioattivo	67
6.1.6	Ritardanti di fiamma	67
6.2	Preparazione dei poliisocianurati	68
6.3	Formulazione dei sistemi poliisocianurici	71
6.3.1	Serie P	72
6.3.2	Serie B	73
6.3.3	Serie R	74
CAPITOLO 7 – Risultati della caratterizzazione meccanica, fisica e morfologica.....		75
7.1	Caratterizzazione meccanica. Prove a compressione.....	75
7.1.1	Serie P	75
7.1.2	Serie B	76
7.1.3	Serie R	77
7.2	Caratterizzazione fisica. Conducibilità termica	77
7.3	Caratterizzazione morfologica. Analisi ESEM.....	79
7.3.1	Microanalisi SEM-EDX	84
CAPITOLO 8 – Risultati della caratterizzazione termica		87
8.1	Riferimenti P1, B1, R1.....	87
8.1.1	Espanso P1.....	87
8.1.2	Espanso B1	88
8.1.3	Espanso R1	89
8.1.4	Confronto P1, B1, R1	89
8.2	Serie P	90
8.2.1	P-IPA	90
8.2.2	P-EG	92
8.2.3	P7.5	93
8.3	Serie B.....	94
8.2.1	B-IPA.....	94
8.2.2	B-EG.....	95
8.4	Serie R.....	97
8.4.1	R-IPA.....	97

8.4.2	R-EG	98
8.5	Confronto serie P, B, R	99
8.4.1	IPA	99
8.4.2	EG	100
CAPITOLO 9 – Risultati della caratterizzazione del comportamento al fuoco		103
9.1	Indice di ossigeno (LOI)	103
9.1.1	Serie P	103
9.1.2	Serie B	106
9.1.3	Serie R	108
9.1.4	Confronto serie P, B, R	109
9.2	Piccola fiamma	111
9.3	Pannello radiante	112
9.4	Calorimetro a cono	113
9.4.1	Confronto P1, B1, R1	114
9.4.2	Confronto P1, P20IPA, P20EG	117
9.4.3	Confronto B1, B20IPA, B20EG	119
9.4.4	Confronto R1, R20IPA, R20EG	121
9.4.5	Confronto P20IPA, B20IPA, R20IPA	123
9.4.6	Confronto P20EG, B20EG, R20EG	126
Conclusioni		129
Appendice A		131
Riferimenti bibliografici		137

Introduzione

Gli espansi rigidi poliuretanic (PUR) e poliisocianurici (PIR) sono dei materiali che trovano applicazione in moltissimi settori: il più importante è senza dubbio quello dell'isolamento termico, sia nel campo dell'edilizia che nell'industria della refrigerazione.

I poliuretani sono dei composti organici e, come tali, sono soggetti a combustione; la loro struttura cellulare (da cui il nome di espansi, o schiume), inoltre, rende particolarmente critica questa attitudine. In presenza di un incendio, infatti, i PUR si degradano sviluppando fumi più o meno tossici, aggiungendo questo problema a quelli, già di per sé gravi, dovuti alla propagazione della fiamma. È evidente, quindi, come sia importante conoscere la reazione al fuoco di tali materiali, intesa come grado di partecipazione ad un incendio in atto. Per stabilirla esistono attualmente numerosi test, sia italiani che internazionali, e ciascuno di essi si focalizza su determinati aspetti legati alla combustione.

Negli ultimi anni si è assistito ad un continuo aumento del costo del petrolio e di conseguenza anche dei suoi derivati; se si associa tale problema all'impoverimento delle riserve di questa materia prima si spiega la crescente attenzione verso un maggiore utilizzo di materie prime legate a fonti alternative che incrementino la sostenibilità delle produzioni rispetto ai processi convenzionali. Nel presente lavoro di tesi in particolare si sono utilizzati dei polioli ad alto contenuto biorinnovabile, a base di olio ottenuto dai gusci anacardo, forniti dalla *AEP Polymers Srl* e polioli ottenuti dal riciclo chimico del polietilentereftalato (PET), largamente impiegato nell'industria del packaging, forniti dalla *COIM*.

Studi precedenti hanno dimostrato la possibilità di realizzare schiume poliuretaniche prodotte con polioli ottenuti interamente da fonti alternative, che presentano proprietà fisico-meccaniche paragonabili a quelle degli espansi realizzati a partire dai tradizionali polioli di origine petrolchimica.

Per migliorare inoltre la reazione al fuoco degli espansi poliisocianurici si sono introdotti due additivi antifiamma, entrambi *halogen-free*, in grado di soddisfare le esigenze di sicurezza, legate alla protezione dal fuoco e alla salvaguardia della salute dai rischi derivanti dai prodotti di emissione dovuti alla degradazione termica.

Per verificare l'impatto degli additivi citati sull'espanso si testeranno sia la stabilità termica attraverso l'analisi TGA sia la reazione al fuoco attraverso i test dell'indice di ossigeno, delle prove su piccola fiamma e con pannello radiante e del calorimetro a cono. Poiché tali additivi influiscono anche sulle proprietà dell'espanso, si valuteranno anche la conducibilità termica

attraverso il conduttimetro, la morfologia cellulare con la microscopia ESEM e le proprietà meccaniche con il dinamometro.

Il Capitolo 1 riguarda la chimica di base dei poliuretani e poliisocianurati, riportando le reazioni chimiche caratteristiche e le materie prime necessarie alla loro realizzazione.

Il Capitolo 2 descrive le caratteristiche dei precursori dei polioli utilizzati e i processi di sintesi.

Nel Capitolo 3 si introducono i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri ed ai principali sistemi impiegati per l'inibizione, ovvero il ricorso a ritardanti di fiamma.

Nel Capitolo 4 si riportano le prove normate e i relativi strumenti necessari per valutare resistenza a compressione, densità apparente, conducibilità termica, la morfologia dell'espanso e la stabilità termica.

Dopo una panoramica sulla normativa concernente la classificazione della reazione al fuoco dei materiali da costruzione, nel Capitolo 5 si esaminano i test impiegati per la caratterizzazione del comportamento al fuoco ovvero l'indice di ossigeno (LOI), le prove su piccola fiamma e pannello radiante e il calorimetro a cono.

Con il Capitolo 6 incomincia la sezione sperimentale della tesi. In particolare, nel presente capitolo si documenta la preparazione degli espansi poliisocianurici rigidi descrivendo la procedura utilizzata nella realizzazione degli stessi e riportando le formulazioni delle schiume sintetizzate.

Nel Capitolo 7 si presentano le misure di resistenza a compressione, conducibilità termica e si riportano i risultati ottenuti dalla caratterizzazione morfologica degli espansi realizzati.

Nel Capitolo 8 si presentano i termogrammi ottenuti per gli espansi in atmosfera ossidante necessari per valutare la stabilità termica dell'espanso, e le microanalisi effettuate sui residui delle analisi.

Infine, nel Capitolo 9 si presentano i risultati ottenuti per il comportamento al fuoco, ovvero l'indice di ossigeno, le prove su piccola fiamma e pannello radiante e le analisi al calorimetro a cono.

Capitolo 1

La chimica dei sistemi PIR-PUR

Gli espansi rigidi poliuretanicici (PUR) e poliisocianurici (PIR) sono ampiamente impiegati come isolanti termici nell'edilizia abitativa, industriale e nel trasporto in regime di freddo grazie alla loro alta stabilità termica, ottima stabilità dimensionale e bassa conduttività termica. Le proprietà delle schiume rigide dipendono dalla natura del poliolo, dell'isocianato e dal rapporto molare del gruppo NCO e OH.

La chimica alla base di questi materiali è riportata nel capitolo che segue ^(1,2-4).

1.1 Poliuretani: generalità e reazioni chimiche^(2-4, 6,7)

I poliuretani sono una classe di polimeri caratterizzati dal seguente legame caratteristico:

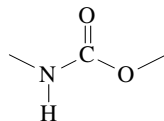


Figura 1.1 Legame uretano.

Esso prende il nome di legame uretano o carbammato, e si ottiene dalla reazione tra un isocianato (funzione caratteristica: -NCO) e un poliolo (funzione caratteristica: -OH), secondo lo schema riportato in Figura 1.2:

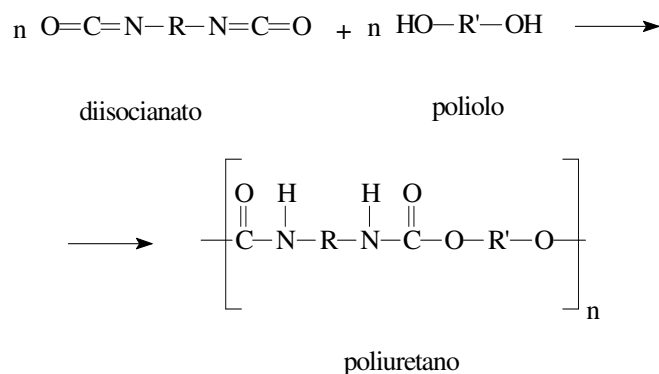


Figura 1.2 Reazione che porta alla formazione di poliuretani.

Ricordando che per funzionalità di una molecola si intende il numero di gruppi reattivi presenti nella stessa, è chiaro che i reagenti, per poter dar luogo ad un polimero, devono avere

funzionalità pari o superiore a due. A seconda della funzionalità, poi, si ottengono strutture lineari ($f=2$), ramificate o reticolate ($f>2$).

La reazione citata nella Figura 1.2 è esotermica e libera 24 [kcal/mol]; avviene facilmente anche a temperatura ambiente e la sua velocità dipende da diversi fattori, quali ad esempio il tipo di reagenti e di catalizzatori usati.

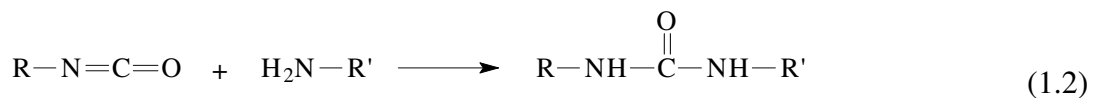
Occorre tener presente che l'isocianato reagisce, oltre che con i polioli, anche con composti contenenti altri gruppi funzionali, generalmente caratterizzati da idrogeni attivi (ossia legati ad atomi fortemente elettronegativi quali ossigeno/azoto).

Importante è la reazione con l'acqua (1.1):



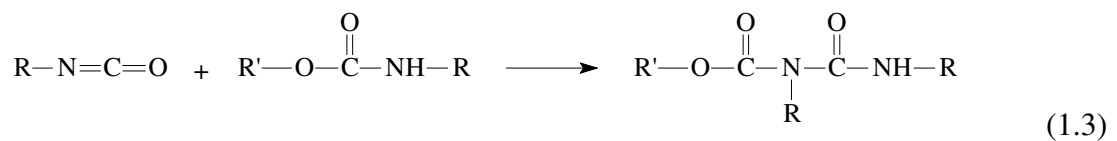
L'acqua viene definita espandente chimico poiché l'anidride carbonica che si sviluppa nella reazione (1.1) è sfruttata per espandere la schiuma poliuretanic. La reazione dell'isocianato con l'acqua sviluppa 47 [kcal/mol] e questo calore contribuisce all'evaporazione dell'espandente fisico, essenziale per la realizzazione della struttura cellulare.

Anche l'ammina che si forma è in grado di reagire nel sistema e come illustrato nella reazione (1.2) si ottiene urea disostituita.

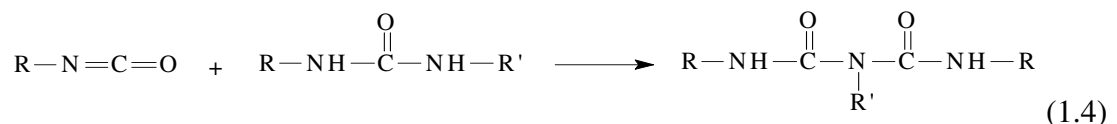


Si riportano di seguito altre reazioni secondarie del gruppo isocianato (1.3-1.6).

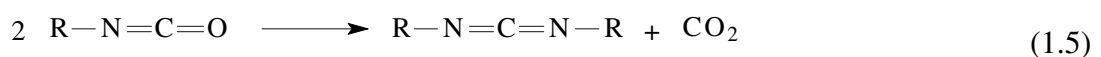
- Con l'uretano a dare allofanato:



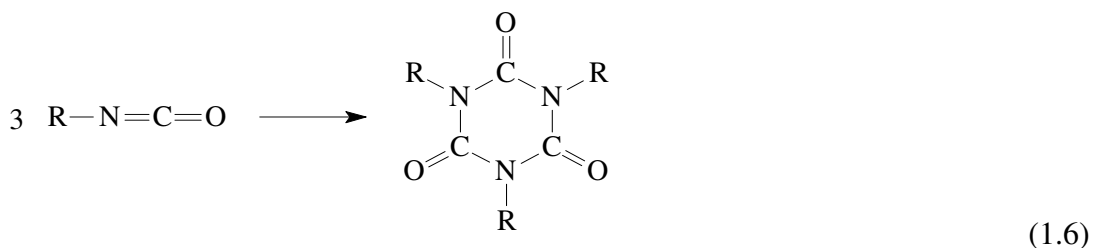
- Con l'urea disostituita a dare biuretto:



- Di dimerizzazione, a dare carbodimmide:



- Di ciclotrimerizzazione, a dare isocianurato:



La resistenza alla termo-degradazione non è la stessa per i vari legami: essa risulta inferiore per allofanato e biureto, che si decompongono rispettivamente a 106°C e 135°C, mentre è superiore per il legame uretano (200°C), ma soprattutto per l'isocianurato⁽³⁾. Quest'ultimo si decompone a temperature superiori ai 270°C e di conseguenza la reazione che porta ad esso può essere sfruttata quando interessano schiume con migliori proprietà di stabilità termica.

Un riepilogo delle principali reazioni coinvolte nella chimica dell'isocianato è riportato in Figura 1.3:

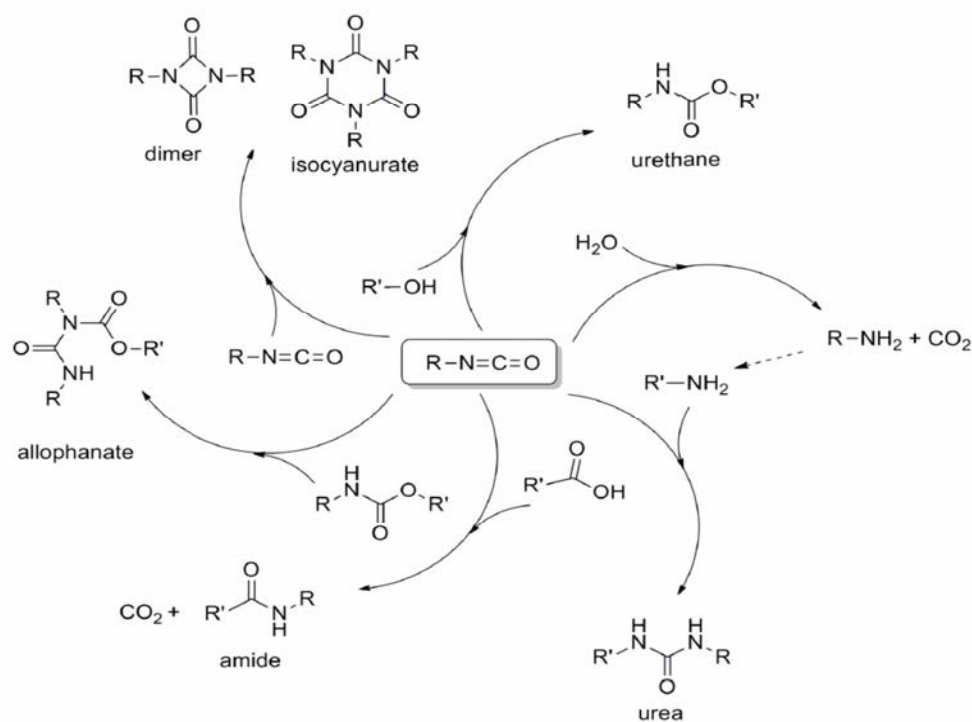


Figura 1.3 Reazioni tipiche nella chimica dell'isocianato nei PU^(5,6).

1.2 Poliisocianurati: generalità e reazioni chimiche⁽⁵⁾

I poliisocianurati (PIR), sono una classe di polimeri caratterizzati, come visto sopra, dalla struttura isocianurica, rappresentata in Figura 1.4.

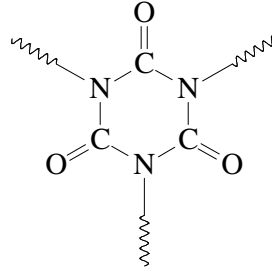
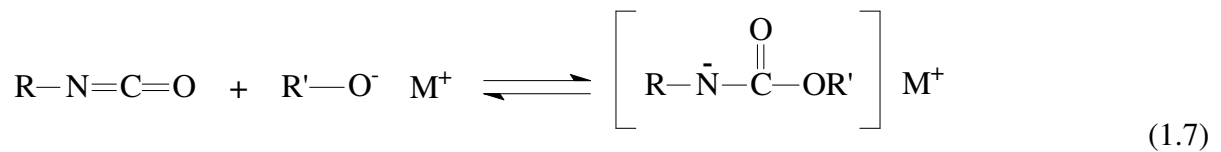


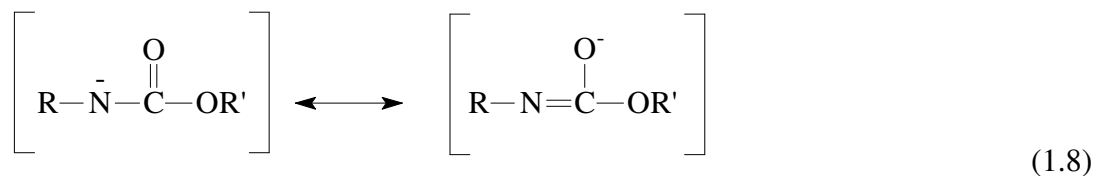
Figura 1.4 Anello isocianurico.

Questa si ottiene, come visto sopra, per ciclotrimerizzazione di isocianati in presenza di opportuni catalizzatori. Il meccanismo e la cinetica dipendono dalla struttura dell'isocianato, dagli altri reagenti e dal catalizzatore utilizzato.

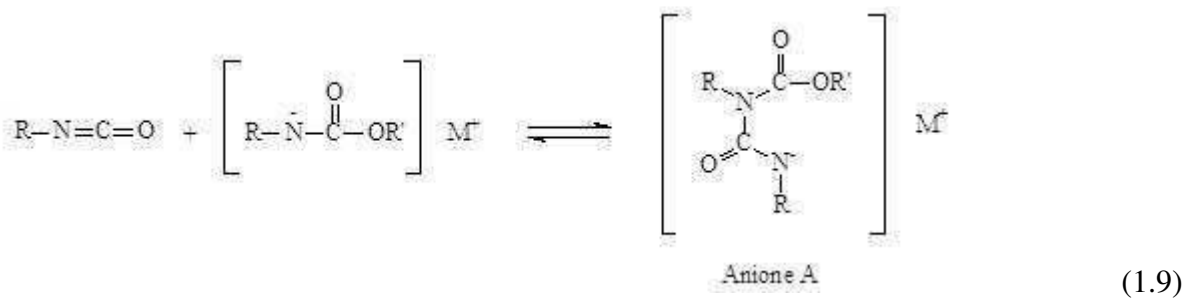
Nel meccanismo di trimerizzazione di un generico isocianato R-NCO catalizzatore si somma al doppio legame azoto-carbonio dell'isocianato per produrre un anione uretano (1.7).



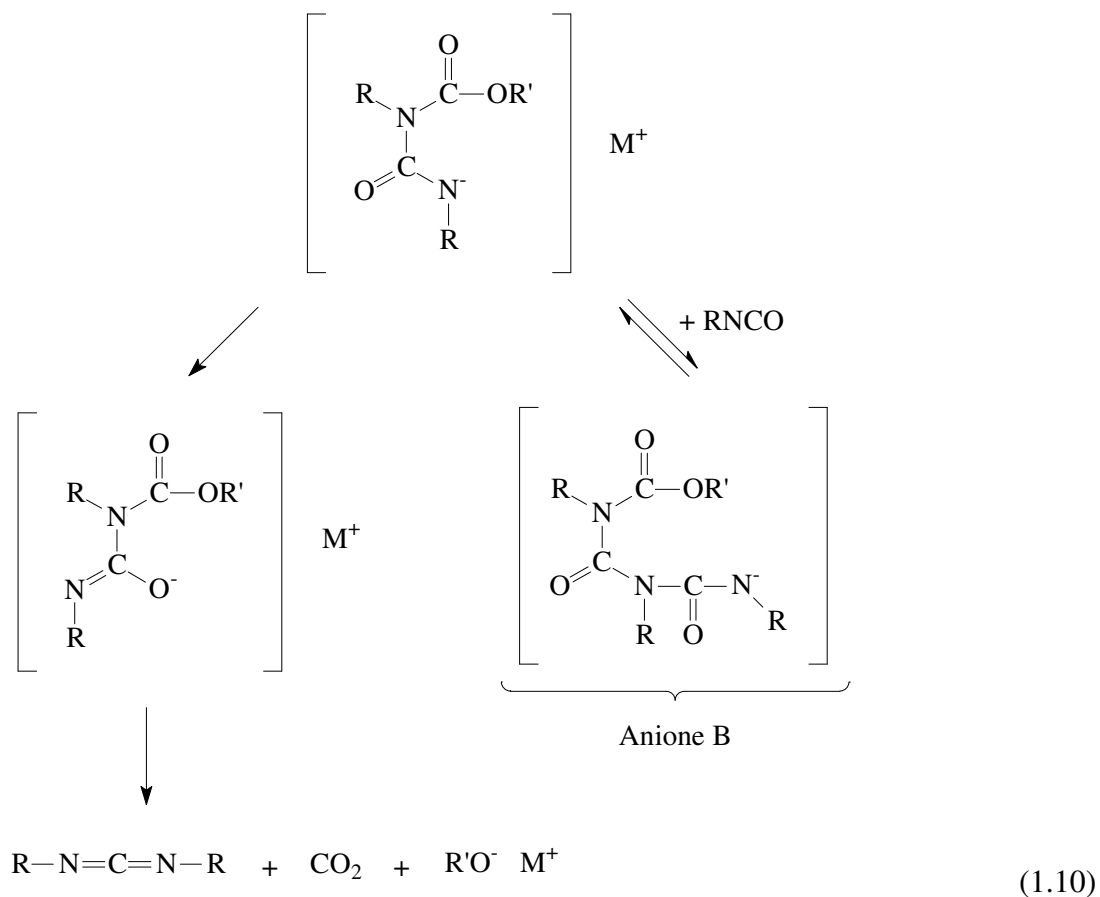
L'anione è stabilizzato dalla delocalizzazione della carica elettronica sull'ossigeno (1.8).



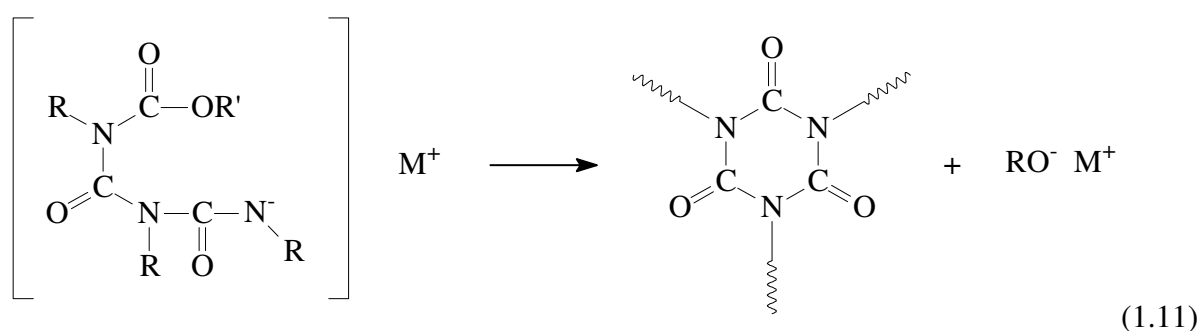
Una molecola di isocianato aggiunge l'anione uretano producendo il nuovo anione A (1.9).



L'anione A può convertirsi in carbodimide o reagire con una molecola di isocianato (1.10).



L'anione B si converte nel più stabile anello isocianurato liberando il catalizzatore (1.11).



Di solito la quantità di carbodimide formata a partire dall'anione A è trascurabile, a meno che la reazione venga condotta ad alta temperatura o che il catalizzatore e/o l'isocianato siano stericamente impediti. In realtà il meccanismo sopra riportato è stato sintetizzato, in quanto avvengono molte altre reazioni fra le sostanze della miscela reagente e ciò porta alla sintesi di un polimero di composizione chimica assai complessa.

1.3 Materie prime per la produzione degli espansi

In questo paragrafo verranno elencate e brevemente descritte le materie prime impiegate nella preparazione degli espansi rigidi poliuretanic e poliisocianurici e la funzione specifica svolta.

1.3.1 Polioli (°)

I polioli sono componenti essenziali dal momento che concorrono in gran parte nel determinare le caratteristiche finali del prodotto.

Quello che accomuna tutti i polioli è la presenza di gruppi ossidrilici reattivi anche se la reattività dei gruppi –OH è strettamente legata alla natura dell'atomo di carbonio al quale sono legati e in particolare essa è massima per gli atomi di carbonio primari e ridotta per i secondari.

I polioli per schiume rigide appartengono a due principali famiglie, al cui interno si differenziano vari prodotti:

- alifatici;
- aromatici.

Alla famiglia dei polioli alifatici appartengono i poliesteri, i polieteri, alcuni amminici e alcuni polioli derivati da oli vegetali, tra cui quelli derivati dall'olio di soia, mentre alla famiglia dei polioli aromatici appartengono i polioli di Mannich, i poliesteri aromatici, alcuni polioli a base di novolacche e amminici, e infine i polioli derivati dall'olio dell'anacardo.

La natura del poliolo ha un forte effetto sulle proprietà fisico-meccaniche, termiche e di resistenza al fuoco dei PUR.

I polioli si differenziano tra loro per il peso molecolare, per la struttura e la funzionalità: in particolare il peso molecolare PM e la funzionalità f , definita come il numero di legami –OH per mole di poliolo, sono essenziali nel determinare la natura degli espansi realizzati.

Al fine di realizzare schiume rigide, si utilizzano polioli caratterizzati da basso peso molecolare (inferiore ai 1500 dalton), elevata funzionalità (nel range 3÷8), e numero di ossidrilici superiore a 200 [mg KOH/g]: essi consentono l'ottenimento di elevata rigidità e di un elevato grado di legami intermolecolari.

Il numero di ossidrilici è espresso in termini di milligrammi di idrossido di potassio equivalenti per un grammo di poliolo:

$$n_{OH} = \frac{56100 \cdot f}{PM} \quad (1.12)$$

I polioli aromatici, caratterizzati dalla presenza del nucleo aromatico avente bassa mobilità e elevata rigidità, hanno un forte contributo nel conferire rigidità ai poliuretani prodotti, anche con funzionalità ridotte ($f = 2.3 \div 2.9$).

In genere l'aumento del numero di ossidrilici porta ad un innalzamento della stabilità dimensionale, ma contemporaneamente un aumento della friabilità dell'espanso; inoltre, a parità di numero di ossidrilici e di funzionalità, i polioli con strutture aromatiche possiedono una superiore stabilità termica rispetto agli alifatici.

1.3.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale maggiormente utilizzato nella produzione di espansi PIR-PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI). La struttura dell'MDI oligomero è riportata nell'equazione (1.13):



L'indice n è compreso fra 1 e 3. L'MDI oligomero ($n > 0$) è preferito a quello monomero ($n = 0$), per diverse ragioni:

- a temperatura ambiente è liquido anziché solido, e quindi più facilmente processabile;
- è più economico;
- ha una funzionalità maggiore e quindi è più adatto alla produzione di resine termoindurenti.

La concentrazione di gruppi reattivi nell'isocianato si calcola mediante l'equazione 1.14.

$$\%_{NCO} = \frac{42 \cdot \text{funzionalità}}{PM} \cdot 100 \quad (1.14)$$

Conoscendo tale indice, i numeri di ossidrilici dei polioli presenti e la quantità d'acqua utilizzata, è possibile calcolare la quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione di polimerizzazione (1.15).

$$g(MDI) = \left(\frac{\sum g_{polioli}}{100} \cdot nOH_i + \frac{g_{H_2O}}{100} \cdot 6220 + \frac{g_{c_3H_8O_3}}{100} \cdot 1829 \right) \cdot \frac{7.5}{\%_{NCO}} \cdot I \quad (1.15)$$

Nella pratica di laboratorio la quantità di MDI utilizzato differisce da quella stechiometrica: infatti se ne impiega una quantità in eccesso per assicurare la completa reazione dei polioli, e in alcuni casi per ottenere isocianurati.

Della differenza tra la quantità stechiometrica e quella reale tiene conto l'indice di isocianato (I), espresso dalla relazione seguente (1.16):

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \times 100 \quad (1.16)$$

1.3.3 Catalizzatori

I catalizzatori impiegati nella produzione degli espansi servono a regolare la velocità di crescita delle schiume e ad ottenere il completamento delle varie reazioni che avvengono all'interno dell'espanso poliuretano: le reazioni principali nella realizzazione di un espanso poliuretano sono la reazione tra polioli ed isocianato (vedi Figura 1.2), la quale forma il reticolo del polimero, e quella tra isocianato ed acqua, che contribuisce all'espansione della schiuma, nonché alla formazione del reticolo mediante legami ureici (vedi equazione 1.1). Nella produzione di un espanso poliuretano vengono utilizzate più tipologie di catalizzatori, al fine di ottimizzare i tempi caratteristici dell'espanso (tempo di crema, di filo e di fuori impronta), e per accelerare in certe applicazioni la formazione di isocianurati.

Le reazioni vengono accelerate da ammine terziarie alifatiche con basso ingombro sterico, quali la dimetilcicloesilammina, e da alcuni composti dello stagno, quali l'ottoato di stagno.

L'azione dei catalizzatori è indirizzata verso una specifica reazione:

- I catalizzatori di *blow* riducono il tempo di crema, accelerando lo sviluppo di anidride carbonica e quindi l'espansione della schiuma;
- I catalizzatori di *gel* abbassano il tempo di filo e di fuori impronta, accelerando la formazione del polimero. Tendenzialmente hanno una lieve influenza sul tempo di crema;
- I catalizzatori di trimerizzazione aumentano la resa di isocianurato, e vengono utilizzati soltanto per indici di isocianato superiori a 130.

È necessario cercare un compromesso tra la lavorabilità del materiale e un accorciamento dei tempi produttivi in funzione delle proprietà desiderate per l'espanso: infatti, riducendo il tempo di crema, resta a disposizione un tempo inferiore ai fini dell'omogeneizzazione della miscela, tuttavia se questo tempo aumenta l'espansione della schiuma è contrastata dalla reticolazione in atto, e la densità finale non sarà ottimale.

Agendo invece sui catalizzatori di polimerizzazione, un aumento dei tempi oltre i 120 secondi generalmente comporta una scarsa ritenzione dell'espandente fisico all'interno della schiuma, e l'ingresso dell'aria con un innalzamento della conducibilità termica; una riduzione del tempo di filo invece provoca una maggiore competizione con la reazione tra acqua ed isocianato, con conseguente maggiore ritenuta dell'espandente fisico e una minore densità.

1.3.4 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti sono i responsabili della particolare struttura cellulare dei polimeri espansi. Durante la polimerizzazione essi danno luogo a bolle di gas che rigonfiano la miscela, formando appunto delle celle. A seconda del meccanismo di formazione delle bolle di gas, gli espandenti si suddividono in due categorie distinte: gli espandenti chimici e quelli fisici.

Gliespandenti chimici sono sostanze che producono gas in seguito alla reazione chimica con un componente del formulato. L'esempio più importante è quello dell'acqua (reazione 1.1); altri esempi di espandenti chimici sono gli acidi carbossilici o derivati, come ad esempio l'acido formico.

Gliespandenti fisici, invece, sono sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gasliquefacibili a bassa temperatura e/o pressione che evaporano a causa del calore liberato durante la polimerizzazione; rientrano in questa categoria di espandenti i clorofluorocarburi (CFC), vietati dal protocollo di Montreal del 1987, gli idroclorofluorocarburi (HCFC), attualmente non più utilizzabili, gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC).

Le prime due generazioni di agenti espandenti fisici possedevano ottime caratteristiche dal punto di vista della lavorabilità e della sicurezza, data la loro intrinseca non infiammabilità e non tossicità, tuttavia possedevano un elevato impatto di distruzione dell'ozono atmosferico (ODP) e inoltre erano causa di un considerevole effetto serra (GWP).

La terza generazione di espandenti fisici, gli HFC, presenta un ODP pari a 0, mentre invece possiede ancora un notevole effetto serra, inoltre il loro costo relativamente elevato tende a limitarne l'impiego.

Gli idrocarburi (HC), quali il pentano e l'n-pentano, presentano minimi valori degli indici ODP e GWP, di contro però, sono intrinsecamente infiammabili; richiedono inoltre tensioattivi specifici.

I criteri chiave per la scelta dell'agente espandente sono i seguenti⁽⁴⁾:

- Conducibilità termica dell'espandente. Fattore importante soprattutto nel caso di materiali isolanti dallo spessore limitato;
- Facilità di utilizzo. Espandenti infiammabili (ad esempio i pentani) richiedono condizioni di sicurezza adeguate mentre espandenti basso bollenti richiedono un adeguato controllo della pressione e della temperatura;
- Solubilità dell'espandente nella matrice. Varia considerevolmente ma dovrebbe essere la minore possibile per garantire una pressione del gas nelle celle abbastanza alta ed una ridotta plasticizzazione della matrice, onde evitare problemi strutturali.

1.3.5 Tensioattivi

I tensioattivi vengono aggiunti alla formulazione degli espansi principalmente per la loro capacità di ridurre la tensione superficiale del poliolo favorendo così l'emulsione e la compatibilità tra i reagenti e regolando la crescita dell'espanso. Impiegare tensioattivi di tipo siliconico permette di non influenzare in maniera significativa il comportamento al fuoco del polimero. I surfattanti sono introdotti in quantità variabili tra lo 0.5% e l'1% sulla massa totale dei reagenti e la mancanza di un'adeguata quantità provoca una struttura cellulare irregolare, caratterizzata da celle di grandi dimensioni. È stato dimostrato che una quantità eccedente non comporta alterazioni della struttura cellulare. I tensioattivi sono importanti nel prevenire il collasso dell'espanso durante la crescita, e stabilizzano la struttura fino a che la schiuma si auto-sostiene. La scelta del tensioattivo concorre nel determinare la percentuale di celle chiuse dell'espanso ed aumenta la resistenza meccanica della schiuma. In Figura 1.5 è riportata la struttura di un tensioattivo.

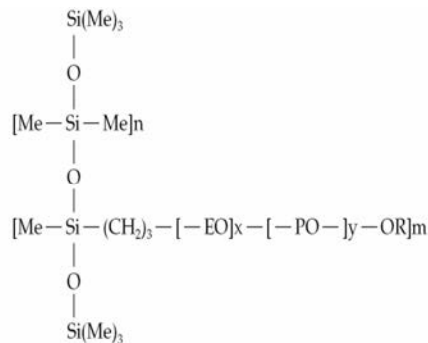


Figura 1.5 Struttura di un tensioattivo.

1.3.6 Ritardanti di fiamma

Le schiume poliuretatiche e poliisocianuriche sono intrinsecamente combustibili e necessitano pertanto l'utilizzo di sostanze che vadano ad interferire nel processo di combustione. I ritardanti di fiamma servono a contrastare il processo di combustione di un polimero e possono agire in fase gas e/o solida, secondo svariati meccanismi:

- diluizione della miscela gassosa tramite gas inerti;
- raffreddamento della fiamma mediante reazioni endotermiche;
- inibizione delle reazioni di propagazione chimica della fiamma;
- formazione di *char*;
- intumescenza;
- fusione del materiale.

I diversi ritardanti di fiamma si possono usare anche in combinazione tra loro, in maniera tale da sfruttare eventuali effetti sinergici

Capitolo 2

Materie prime alternative

Nel Capitolo 2 si descrive la chimica di base e l'impatto ambientale dei precursori dei polioli utilizzati, il cardanolo e PET di riciclo, trattandone la chimica di base.

2.1 Gli oli vegetali

Il mercato è da tempo orientato verso l'uso di materiali eco-sostenibili dal basso impatto ambientale, che consentano di ridurre la dipendenza dal petrolio con lo scopo principale di sostituire i polimeri di origine petrolchimica mediante derivati di origine rinnovabile.

Gli oli vegetali e i loro derivati sono usati nella chimica dei polimeri grazie alla loro natura rinnovabile di anno in anno, alla relativa facilità nel reperirli in svariati ambienti geografici, al loro basso costo e al basso impatto ambientale. Uno svantaggio di questi oli è la loro variabilità intrinseca legata alla tipologia di pianta da cui sono ricavati, nonché alla stagione, alla provenienza geografica, alle condizioni di crescita e allo specifico raccolto.

I costituenti principali degli oli vegetali sono i trigliceridi (detti anche triacilgliceroli), prodotto di esterificazione della glicerina con tre molecole di acidi grassi: questi ultimi costituiscono il 95% in peso delle molecole dei trigliceridi e il loro contenuto è caratteristico di ogni tipologia di olio vegetale.

Si usa la terminologia di *olio* per trigliceridi che sono allo stato liquido a temperatura ambiente.

La chimica dei poliuretani è particolarmente interessata agli acidi grassi insaturi, caratterizzati dalla presenza di doppi legami carbonio-carbonio in catena, che consentono la realizzazione di polimeri termoindurenti sfruttando i gruppi funzionali già presenti nelle molecole, oppure introducendo gruppi funzionali in catena mediante modifica chimica, ad esempio per idrolisi o alcolisi, con vantaggi dal punto di vista industriale nonché di sostenibilità ambientale.

Il grado di insaturazione è il parametro che maggiormente influisce sulle proprietà dell'acido grasso e quindi del trigliceride; in Tabella 2.1 si riportano le percentuali degli acidi grassi presenti nei principali oli vegetali utilizzati.

Tabella 2.1 Composizione di acidi grassi in vari oli vegetali⁽¹³⁾.

Acido grasso	Ricino	Soia	Lino	Girasole
	[%]	[%]	[%]	[%]
Oleico	5	24	22	42
Linoleico	4	53	17	47
Ricinoleico	87.5	-	-	-
Linolenico	0.5	7	52	1
Palmitico	1.5	12	5	6
Stearico	0.5	4	4	4

Gli oli più utilizzati nello sviluppo di poliuretani sono stati finora l'olio di ricino^(9,10), già contenente gruppi ossidrilici senza necessità di modifiche chimiche, l'olio di girasole, di lino e l'olio di soia⁽¹¹⁾.

Recentemente sono stati introdotti nel mercato dei prodotti chimici derivati dall'olio di anacardo distillato^(12, 14), il cardanolo, mediante i quali sono stati realizzati polioli di tipo aromatico.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati dei polioli ricavati da cardanolo, sviluppati secondo ricette proprietarie della AEP Polymers.

2.1.1 Il cardanolo e i polioli RDX

Il cardanolo è una miscela di alchil-fenoli che si ottiene dalla distillazione del *Cashew nut shell liquid* (CNSL), un sottoprodotto oleoso dell'industria manifatturiera legata al trattamento del frutto dell'anacardo (*Anacardium occidentale L.*), la cui coltivazione è molto diffusa nelle aree sub-tropicali e in particolare India e Brasile.

Il CNSL è un olio alchilfenolico contenuto nel mesocarpo spugnoso del guscio della noce dell'anacardo, e rappresenta quasi il 25% del peso totale delle noci che è di circa 6 [g]; viene ottenuto come sottoprodotto da processi di lavorazione meccanici per l'uso alimentare del gheriglio di anacardo. Rappresenta inoltre una fonte di inquinamento in quanto i residui delle noci di anacardo attualmente vengono bruciate o disperse nell'ambiente, per cui il suo sfruttamento non solo non ha alcuna ripercussione sulle risorse destinate all'alimentazione umana, ma consente di ridurre la quantità di rifiuti immessa nell'ambiente. L' *AEP Polymers* ha recuperato questi scarti e portato sul mercato prodotti ambientalmente sostenibili, realizzando un risparmio energetico a basso costo e svincolandosi dalla sintesi del petrolio per realizzare materiali di uso comune. Il prodotto ottenuto, a differenza di altri prodotti derivanti da fonti vegetali, è in grado di sostituire efficacemente e senza alcun impatto sulla catena

alimentare, molecole funzionalmente simili, derivate dal petrolio, in numerose applicazioni tipiche dell'industria delle materie plastiche.

I componenti principali del CNSL sono riportati nella Figura 2.1.

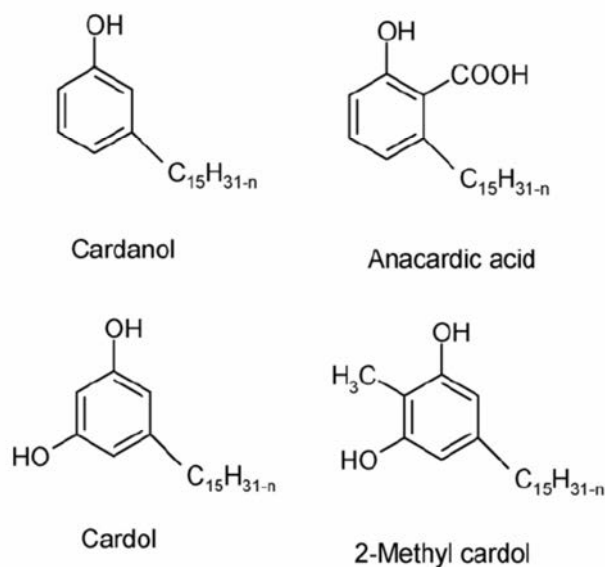


Figura 2.1 *Composti principali presenti nel CNSL*⁽⁸⁾.

I composti dell'estratto oleoso della noce dell'anacardo sono dunque aromatici, e caratterizzati dalla presenza di una catena contenente 15 atomi di carbonio ad elevato grado di insaturazione. Il cardanolo è il composto prevalente nel CNSL, con una percentuale del 50%; seguono l'acido anacardico al 28-30%, il cardolo al 9-10% e il rimanente è composto da altri fenoli quali il metil-cardolo.

A seguito della distillazione, l'acido anacardico viene decarbossilato e forma cardanolo con elevate rese: il distillato tecnico di CNSL è costituito essenzialmente da cardanolo, presente all'80% circa, dall'8% di cardolo e altri fenoli di minore importanza.

Secondo il brevetto della *AEP Polymers*, la produzione dei polioli derivati dal cardanolo avviene secondo i seguenti step:

- Recupero del CNSL dalla lavorazione meccanica delle noci di anacardo;
- Distillazione del CNSL, con aumento della percentuale relativa di cardanolo nella miscela costituita in partenza da cardanolo saturo, monoene di cardanolo, diene, triene di cardanolo;
- Condensazione del cardanolo o della miscela di derivati del cardanolo con un'aldeide, un acetale, o con un fenolo ed un'aldeide; le aldeidi utilizzate sono alchiliche o acriliche. Il cardanolo ottenuto può venire idrogenato o meno. Si sono ottenuti dei polioli secondo differenti modalità di svolgimento della reazione di condensazione:
 - Condensazione in presenza di un solvente alogenato e di un catalizzatore di Lewis: "poliolo I";

- Condensazione in presenza di paraformaldeide in presenza di dietanolammina: “poliolo II”;
- Epossidazione del “poliolo II” mediante peracido o epicloridrina: “poliolo III”;
- In presenza di un azide, vi è un ulteriore reazione di cicloaddizione di un alchino in presenza di catalizzatori a base di rame: “poliolo IV”;
- Funzionalizzazione dei gruppi fenolici –OH mediante epicloridrina, ottenimento di anelli ossiranici e apertura dei suddetti anelli: “poliolo V”;
- Funzionalizzazione dei gruppi fenolici –OH mediante epicloridrina, epossidazione della struttura polifenolica mediante peracidi con ottenimento di anelli ossiranici; successiva apertura degli anelli ossiranici mediante un azide e ulteriore reazione di cicloaddizione di un alchino in presenza di catalizzatori a base di rame: “poliolo VI”.

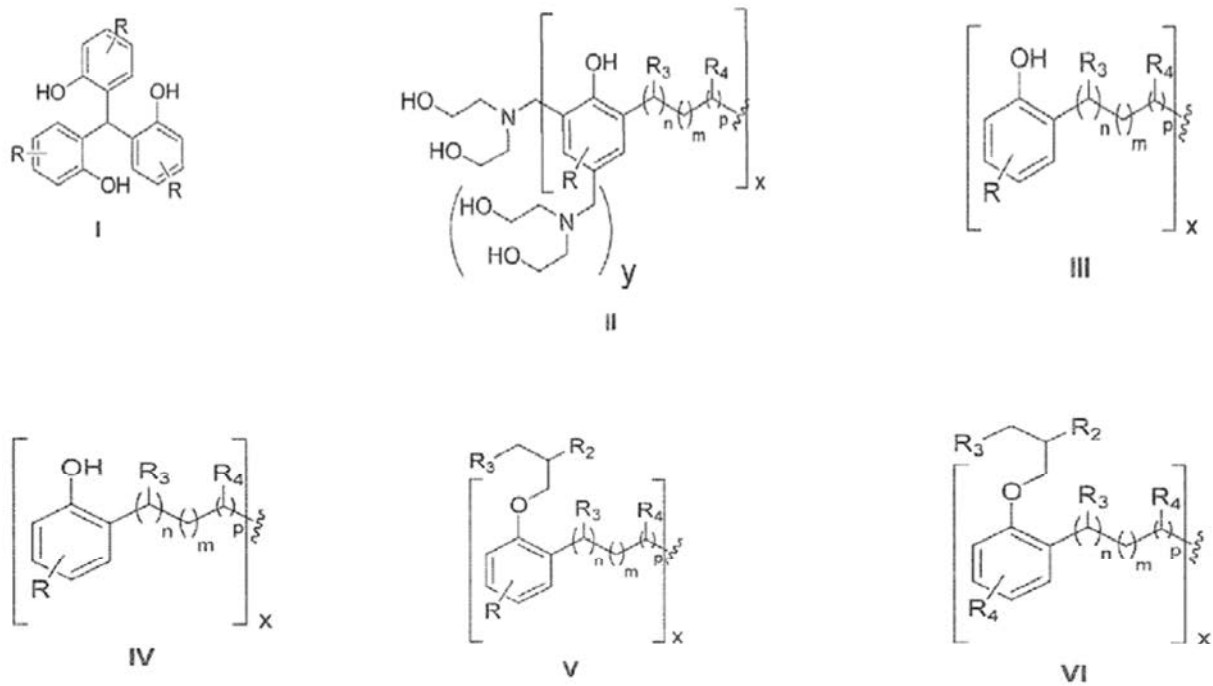


Figura 2.2 Struttura dei polioli derivati dal cardanolo, dove i sostituenti R_i sono costituiti da catene alchiliche, fenoliche, o da composti dell'azoto quali azidi⁽¹⁵⁾.

2.2 PET da riciclo

Il polietilentereftalato (PET) è un polimero termoplastico, ottenuto per policondensazione tra l'acido tereftalico e il glicole etilenico.

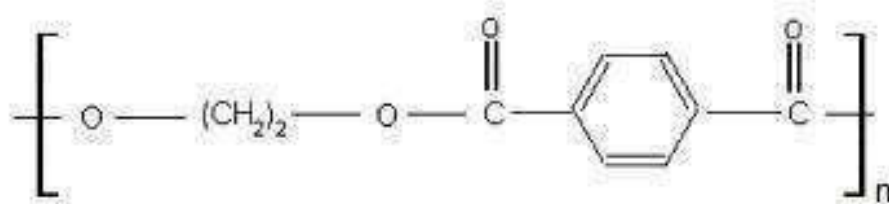


Figura 2.3 Polietilentereftalato.

L'industria del PET rappresenta circa il 18% della produzione mondiale di polimeri, dietro al polietilene e al polipropilene (¹⁶). Il PET trova la sua maggior applicazione nell'industria del packaging grazie alle sue proprietà di trasparenza, leggerezza, resistenza meccanica, chimica e permeabilità selettiva nei confronti dei gas.

Il continuo aumento dell'impiego di materie plastiche da parte dell'industria ha creato negli anni il problema della gestione di enormi quantità di rifiuti non biodegradabili. L'aumento di consapevolezza verso le tematiche ambientali da parte della società e le misure legislative sempre più stringenti hanno portato ad un incremento di interesse verso il riciclo delle materie plastiche.

Il riciclo delle materie plastiche migliora e ottimizza la gestione dei rifiuti, riduce la dipendenza da petrolio, diminuisce la produzione di gas serra e consente un risparmio di energia.

Il riciclo del PET può essere di tipo:

- primario (riuso del materiale di scarto),
- riciclo secondario o meccanico,
- riciclo terziario o chimico
- riciclo quaternario per il recupero di energia attraverso l'incenerimento.

Il riciclo chimico è un processo che porta alla totale depolimerizzazione del PET in monomeri o parziale in oligomeri o altre sostanze chimiche da impiegare nuovamente nell'industria. Il riciclo chimico del PET può essere condotto nei seguenti modi: glicolisi, metanolisi, idrolisi e amminolisi (¹⁷).

2.2.1 Polioli poliesteri aromatici

L'uso dei poliesteri nelle schiume rigide era poco diffuso nell'industria sino alla loro introduzione negli anni 80 quando è stata scoperta l'efficacia dei polioli poliesteri aromatici negli espansi poliisocianurici (PIR), in cui l'elevata reticolazione della struttura del trimero può compensare la bassa funzionalità del poliolo poliesteri, inoltre i poliesteri aromatici conferiscono alla schiuma una migliore reazione al fuoco (⁴).

I polioli provenienti dal PET, provengono da un processo di glicolisi a cui segue una riesterificazione con di-acidi o reazione con ossidi alchilenici.

La glicolisi è un processo di depolimerizzazione che si ottiene per transesterificazione tra il gruppo estereo del PET e un diolo in eccesso (generalmente glicole etilenico o glicole propilenico) al fine di ottenere il monomero bis 2 idrossil-etil tereftalato (BHET).

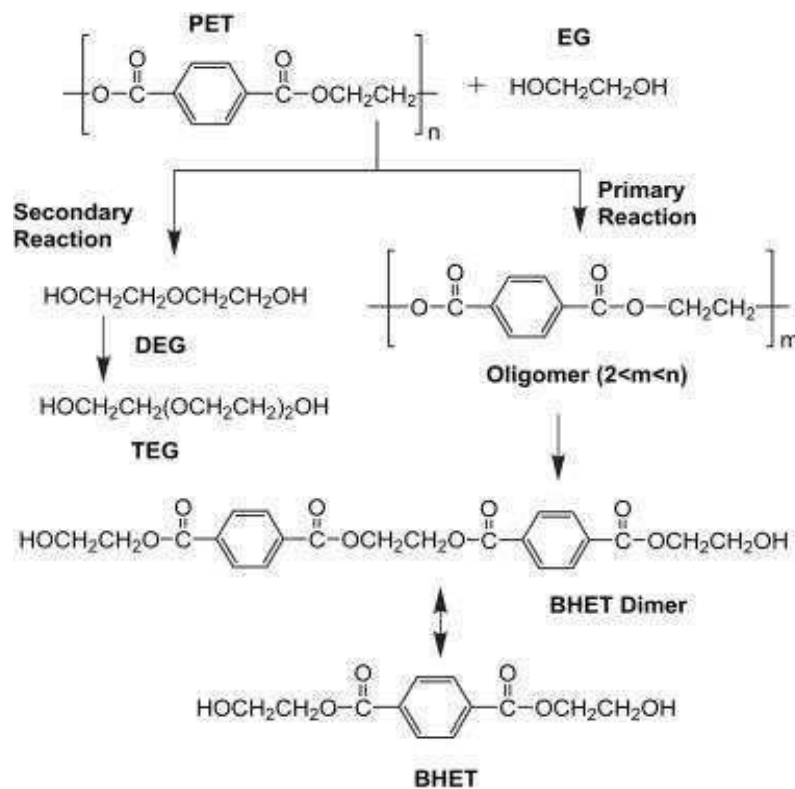


Figura 2.4 Processo di depolimerizzazione del PET (¹⁸).

Per la sintesi di polioli poliesteri si impiegano acidi bifunzionali (acido adipico), glicoli (glicole etilenico o dietilenglicole) e ramificatori di catena (glicerina). Il reattore è di tipo discontinuo agitato. Le materie prime sono riscaldate in atmosfera inerte sino a 150-220°C, l'acqua originatasi dalla reazione di condensazione è rimossa attraverso una distillazione azeotropica operante tra 150 e 220°C (¹⁶).

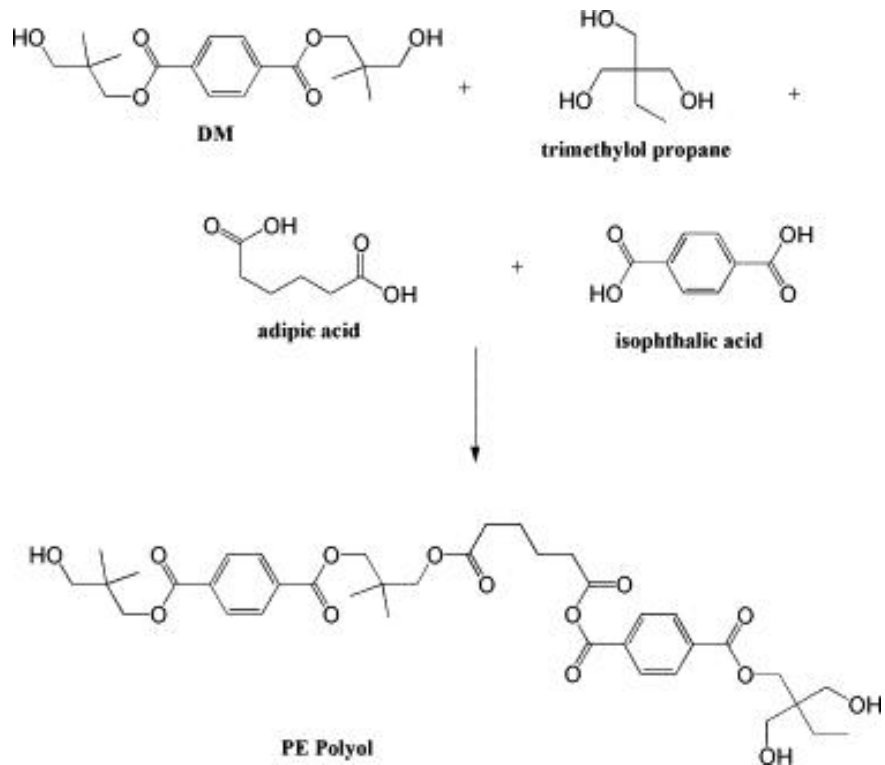


Figura 2.5 Tipico schema di reazione di un poliolo poliesteri (¹⁶).

La reazione è controllata attraverso misure di viscosità, acidità e numero di ossidrilie e continua finchè l'acidità non scende sotto un mg di KOH/g. I poliesteri hanno bassa funzionalità compresa tra due e tre, solitamente vicina a due e un numero di idrossile compreso tra 200 e 330 mgKOH/g (⁴).

Capitolo 3

Comportamento al fuoco

Le schiume poliisocianurate, e più in generale quelle poliuretatiche, sono altamente infiammabili a causa della loro struttura cellulare. Inoltre questi materiali bruciando rilasciano fumi densi (ridotta visibilità) e gas molto tossici come acido cianidrico e monossido di carbonio. Lo studio della stabilità termica e dei processi di degradazione permette di determinare le condizioni ottimali di impiego dei poliuretani e pone le basi per il miglioramento delle loro *performance*.

Nel Capitolo 3 si desiderano pertanto introdurre i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri ed ai principali sistemi impiegati per l'inibizione, ovvero il ricorso a ritardanti di fiamma.

3.1 Generalità

Qualsiasi sostanza organica, in particolari condizioni di temperatura e concentrazione di ossigeno, brucia. La presenza della fiamma dà luogo a tutta una serie di trasformazioni chimico-fisiche che costituiscono il cosiddetto comportamento al fuoco. Esso dipende, oltre che dal tipo del materiale, anche da diversi altri fattori quali il tipo di innesco, la forma e la posizione dell'oggetto rispetto alla fiamma, l'umidità relativa. In particolare, il comportamento al fuoco può essere valutato sotto due diversi aspetti:

- la *reazione al fuoco*, ossia il grado di partecipazione di un materiale combustibile ad un incendio in atto;
- la *resistenza al fuoco*, ossia la capacità di un materiale strutturale di conservare stabilità, tenuta e isolamento richiesti per un determinato tempo prefissato.

I polimeri cellulari, in genere, presentano un comportamento al fuoco decisamente critico a causa della bassa densità e della bassa inerzia termica: tutto ciò comporta il raggiungimento in tempi brevi di temperature elevate e di conseguenza un'elevata velocità di degradazione del polimero stesso.

Altro aspetto rilevante del comportamento al fuoco è l'infiammabilità dei gas, sia dei prodotti che si sviluppano durante la pirolisi, sia di eventuali espandenti infiammabili impiegati, quali ad esempio il pentano.

3.1.1 Combustione

La combustione è una reazione chimica di ossidazione che comporta lo sviluppo di luce e calore. Tre sono gli elementi necessari per la combustione:

- una (o più) sostanza combustibile;
- una (o più) sostanza comburente;
- una fonte di innesco.

L'insieme di queste tre componenti costituisce il cosiddetto *triangolo del fuoco*. Se manca anche solo uno di questi elementi la combustione non avviene. In certi casi, per combustibili solidi, può anche essere assente la fonte di innesco se si supera una certa temperatura, che viene detta temperatura di autoaccensione, o autoignizione: in tal caso, però, è proprio il gradiente termico a fungere da innesco.

Durante la combustione le molecole di ossigeno si combinano con gli atomi di una sostanza combustibile, tipicamente con il carbonio e con l'idrogeno, sviluppando composti detti *prodotti di combustione* quali gas combustibili, gas non combustibili, particelle solide (fuliggine) e residui carboniosi (*char*)⁽¹⁹⁾.

Sono necessarie alcune precisazioni:

- possono bruciare solo materiali in fase gas: per solidi o liquidi è necessario un preventivo passaggio in fase vapore;
- una miscela gassosa può bruciare solo se la concentrazione di gas combustibile è compresa nel cosiddetto intervallo di infiammabilità. Al di fuori di tale intervallo la combustione non si può mantenere, o per difetto di combustibile (sotto il limite inferiore di infiammabilità) o per difetto di comburente (sopra il limite superiore);
- esistono due temperature significative ai fini della combustione: la prima prende il nome di *flash point* e corrisponde alla temperatura minima in cui un solido sviluppa una quantità di gas tale da formare una miscela infiammabile con l'aria; in presenza di innesco tale miscela dà luogo alla combustione. La seconda si definisce *temperatura di autoaccensione* o *ignizione* o *autoignizione* ed è quella oltre la quale la combustione si avvia anche senza innesco.

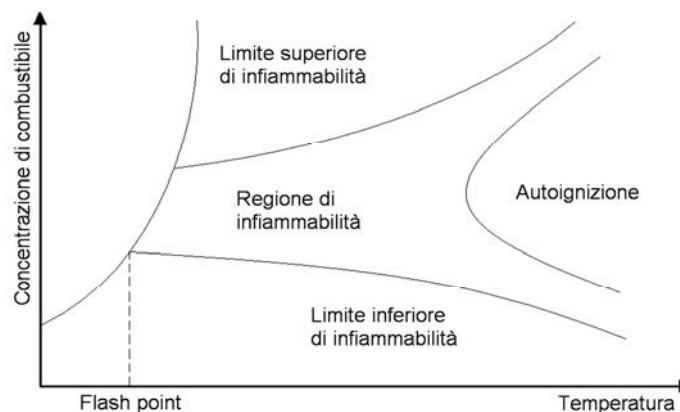


Figura 3.1 Limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti⁽²¹⁾.

Si desidera inoltre ricordare che nel caso dei poliuretani rigidi espansi il polimero si decompone prima di fondere essendo termoindurente: questa decomposizione può essere un processo esotermico tale da innalzare la temperatura al di sopra del *flash point* e sviluppare una quantità di gas combustibili sufficiente a raggiungere il limite inferiore di infiammabilità⁽²⁰⁾. Considerando inoltre che esso è un processo irreversibile, si intuisce come la temperatura di decomposizione iniziale rappresenti spesso la temperatura massima ammessa.

3.1.2 Incendio⁽¹⁹⁾

Si definisce incendio una qualsiasi combustione che sfugge al controllo dell'uomo. Esso è un fenomeno complesso e quindi difficilmente schematizzabile. Tuttavia la dinamica dell'incendio si può descrivere in quattro fasi caratteristiche:

- ignizione;
- propagazione;
- incendio generalizzato;
- declino.

Nella fase di *ignizione* una sorgente termica riscalda il combustibile in presenza del comburente. La temperatura del materiale cresce innescandone la degradazione termica con conseguente rilascio di sostanze gassose infiammabili (*pirolisi*). Come descritto nel paragrafo §3.1.1, in presenza di innesco e all'interno dei limiti di infiammabilità (o anche in assenza d'innesco quando raggiunta la temperatura di ignizione) s'innescano la combustione. In tempi brevi la fiamma prodotta libera calore ed esalta il fenomeno, autoalimentandosi. È la fase di *propagazione* nella quale la temperatura cresce molto rapidamente, come si vede da figura 3.2.

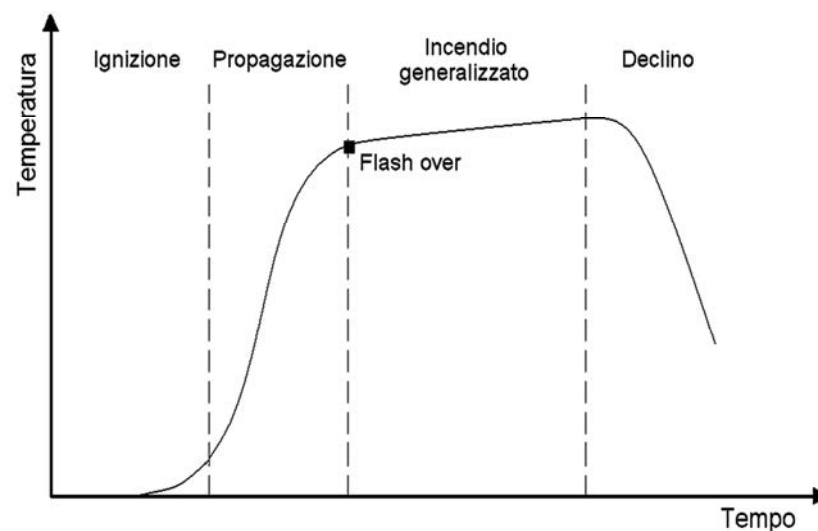


Figura 3.2 Curva ideale di progressione di un incendio⁽¹⁹⁾.

Nelle due fasi iniziali dell'incendio le fiamme sono localizzate e le temperature sono contenute; picchi si riscontrano in prossimità delle fiamme. Risulta quindi possibile intervenire per limitare i danni con pochi rischi e buone probabilità di successo. Nella terza fase, detta *incendio generalizzato* o *flash over* ha inizio lo stadio di massimo rilascio del calore (circa a 600°C). Tutti gli oggetti in un ambiente chiuso sono coinvolti dalla combustione, avendo tutti raggiunto la temperatura di ignizione. La miscela di gas infiammabili infatti causa la rapida propagazione delle fiamme che a loro volta portano alla decomposizione del materiale solido e quindi alimentano ulteriormente l'incendio. In questa fase si registrano le temperature più alte, circa 1000°C. Con l'esaurirsi del combustibile o del comburente, o in seguito ad operazioni di contrasto, la temperatura inizia a scendere, fino a che l'incendio si estingue (indicativamente sotto i 200°C): è la fase conclusiva, quella di *declino* o *estinzione*.

3.2 Comportamento al fuoco dei PIR ⁽⁵⁾

Una caratteristica che contraddistingue i polimeri cellulari in genere, e quindi anche gli espansi poliisocianurati, è la bassa conducibilità termica. Per le schiume poliuretatiche rigide valori ottimali della conducibilità termica sono nel range 0.019–0.026[W/mK]. Quando la loro superficie è esposta alla radiazione essi disperdono una quantità trascurabile di calore, per cui raggiungono velocemente la temperatura di degradazione.

Come ormai è ben noto, i PIR hanno un comportamento al fuoco migliore dei PUR: usando i primi al posto dei secondi, quindi, si ottengono diversi vantaggi:

- minore infiammabilità;
- minor sviluppo di fumi;
- maggior superficie che resiste alla fiamma.

E' ovvio che tutti questi vantaggi sono conseguenza della particolare struttura dei poliisocianurati. Anche se nelle prime fasi di un incendio il comportamento al fuoco di PIR e PUR è simile, successivamente il trimero presente nei poliisocianurati causa la formazione di uno strato di char carbonioso stabile, nettamente migliore di quello che si forma nei poliuretani, che è friabile e quindi si rompe con facilità. La maggior superficie che resiste alla fiamma nei PIR, quindi, è dovuta proprio alla formazione di questo strato carbonioso: esso agisce come barriera protettiva, dal momento che si decompone solo in atmosfera riducente sopra i 1200°C.

Inoltre i legami dell'anello isocianurico hanno un contenuto energetico maggiore di quello del legame uretano: per decomporre il PIR, quindi è richiesta una maggiore energia, e di conseguenza la temperatura di decomposizione è più elevata. Essendo poi inferiore la velocità di degradazione, ne consegue che è minore anche la quantità di fumi che si sviluppano.

3.2.1 Processi di combustione dei polimeri

Quando si ha a che fare con un materiale solido, come nel caso dei polimeri, il processo di combustione è molto più complesso di quanto non lo sia per combustibili gassosi. Per questi ultimi, infatti, velocità e composizione dei gas possono essere regolati in maniera arbitraria; nel caso di matrici polimeriche, invece, il combustibile è fornito dal materiale solido in maniera progressiva, man mano che esso si degrada. E' chiaro, quindi, che velocità e composizione dei gas sono variabili, in quanto dipendono da diversi fattori, quali intensità del riscaldamento esterno, temperatura di inizio decomposizione, cinetica di decomposizione.

Il meccanismo di combustione può essere schematizzato come in Figura 3.3.

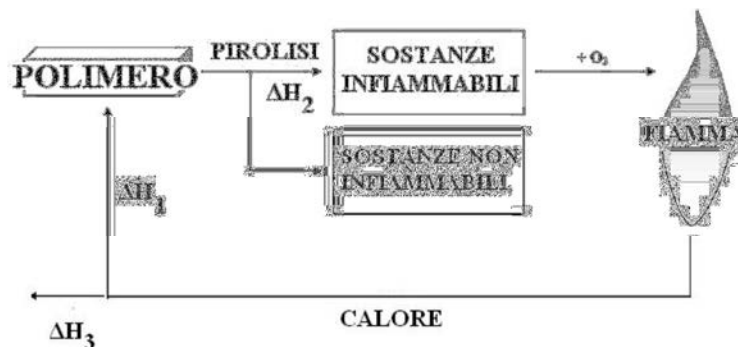


Figura 3.3 Meccanismo di combustione ⁽²⁾.

Sotto l'azione di una fonte di calore, il substrato solido comincia a pirolizzare, sviluppando combustibile e calore (ΔH_2); questo combustibile si combina con l'ossigeno e viene bruciato dalla fiamma. Il calore sviluppato dalla fiamma può tornare al substrato e continuare la pirolisi (ΔH_1) oppure essere disperso nell'ambiente esterno (ΔH_3). In ogni caso affinché la combustione abbia luogo deve sussistere equilibrio tra i vari processi coinvolti.

Durante la combustione di un polimero, nello specifico un poliuretano, si possono distinguere quattro fasi. Si desidera descriverle brevemente.

1. Preriscaldamento

In questa fase il polimero si riscalda soggetto ad una sorgente esterna: il grado di riscaldamento è funzione dell'intensità termica della sorgente stessa, della conducibilità termica del materiale e del suo calore specifico. I polimeri cellulari presentano una modesta conducibilità termica; questo consente un rapido aumento della temperatura e quindi il raggiungimento in tempi brevi delle condizioni critiche già discusse. Entro i 120-140°C avviene il rilascio dell'umidità e di altri gas intrappolati ⁽³⁾.

2. Decomposizione ⁽³⁾

Nelle suddette condizioni critiche il polimero inizia a degradarsi: i legami più deboli si rompono e il materiale perde gran parte delle sue proprietà originarie. Inizialmente avviene la depolimerizzazione seguita poi dalla pirolisi propriamente detta, nella quale si sviluppano

sostanze gassose infiammabili, quali ad esempio idrogeno, metano, etano ed etilene. Contemporaneamente si forma uno strato carbonioso detto char. Oltre alla pirolisi, in presenza di ossigeno possono avvenire anche reazioni di ossidazione del substrato: in questo caso la velocità di degradazione del polimero dipende, oltre anche dalla diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esposta.

3. Ignizione

Man mano che la decomposizione procede, cresce la quantità di gas combustibili sviluppati, fino a che la miscela formata di norma con l'aria rientra nell'intervallo di infiammabilità. E' chiaro che l'ignizione dipende anche dalla temperatura: a seconda della presenza o meno della fonte di innesco diventano significativi il flash point o la temperatura di autoignizione.

4. Combustione e propagazione

L'ultimo stadio corrisponde alla combustione propriamente detta. In questa fase vengono progressivamente riscaldate nuove zone del materiale che raggiungono quindi a loro volta la temperatura di degradazione. In presenza d'aria il char carbonioso viene completamente ossidato attorno ai 510°C (3) altrimenti. Se la combustione avviene anche dopo la rimozione dell'innesco esterno, essa si definisce autopropagante; in tal caso il calore sviluppato alimenta sia la pirolisi che l'ignizione. In caso contrario la combustione cessa, a meno che non venga fornita una sorgente esterna di calore. Il processo di combustione è ovviamente influenzato da diverse variabili, tra cui:

- velocità di generazione del calore e di trasferimento del calore alla superficie;
- natura della superficie (struttura chimica e geometria);
- velocità di decomposizione.

La rappresentazione della propagazione della fiamma è schematizzata in Figura 3.4.

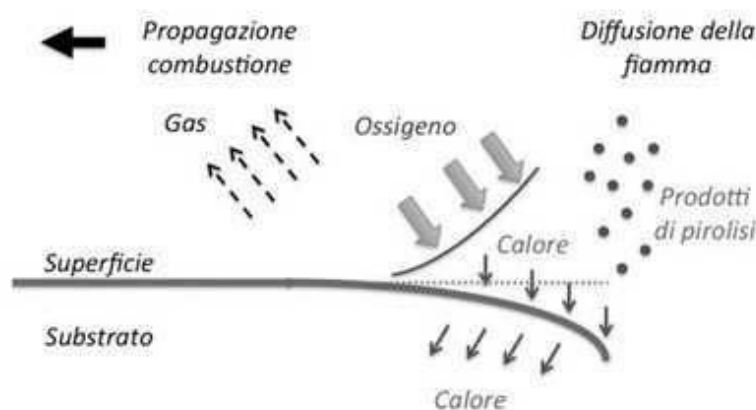


Figura 3.4 Propagazione della fiamma lungo una superficie: rappresentazione schematica.

L'estensione della fiamma è legata ovviamente anche al calore di combustione del polimero: più alto è tale calore, maggiore sarà la quantità di calore liberato nella fiamma per sostenere il ciclo di bruciatura.

3.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma

La combustione, come più volte ripetuto, riguarda due fasi:

- la fase gas, in cui avvengono le reazioni radicaliche della fiamma;
- la fase solida, che decomponendosi fornisce il combustibile.

Si evince quindi che l'inibizione della fiamma si può ottenere agendo su queste fasi, sia singolarmente che simultaneamente su entrambe.

Inibizione in fase condensata. Con riferimento alla Figura 3.3 si può affermare che tale meccanismo di inibizione di fiamma consiste nel ridurre la quantità di gas combustibile che si sviluppa dal substrato del polimero in decomposizione (in tal modo si riduce anche ΔH_2). L'azione antifiamma di un ritardante che agisce in fase condensata si esplica, principalmente, nel favorire la formazione del *char*. Esso ricopre il materiale sottostante, limitandone la degradazione e quindi lo sviluppo di gas e contemporaneamente ostacola la diffusione di tali gas verso la fiamma e del comburente verso il cuore del materiale. Si deduce quindi come siano importanti le caratteristiche del *char*, prima fra tutte l'aderenza al substrato: se esso non è aderente, infatti, tende a sfaldarsi, esponendo alla fiamma una superficie via via sempre nuova. Inoltre un *char* compatto è comunque più efficiente di uno poroso e quest'ultimo risulta migliore se è espanso (*sistema intumescente*) ⁽³⁾ e a celle chiuse anziché a celle aperte per migliorare le proprietà di isolamento termico.

Va detto infine che i ritardanti di fiamma che svolgono il loro ruolo in fase condensata, per garantire una certa efficienza, devono essere presenti in grandi quantità nel polimero e questo è ovviamente uno svantaggio.

Inibizione in fase gas. In questo caso l'inibizione non agisce sulla pirolisi del substrato, bensì direttamente sulla fiamma: con riferimento alla Figura 3.3 in questo caso ΔH_2 rimane costante mentre invece cala ΔH_1 ; riducendosi la quantità di calore liberata, quindi, si rallenta la decomposizione del substrato. Le reazioni che stanno alla base della propagazione della fiamma sono reazioni radicaliche in fase gas: risulta pertanto necessario, affinché un ritardante sia efficace, che possa passare in fase gas e che una volta giunto nella fiamma si dissoci a dare dei radicali a temperature non troppo alte né troppo basse. Infine si fa presente che solitamente i ritardanti che agiscono in fase solida, oltre a formare un *char*, si decompongono liberando dei vapori come ad esempio vapore acqueo, che vanno a diluire i gas prodotti dalla degradazione del polimero, agendo in tal modo anche in fase gas ⁽³⁾.

3.3 Tipologie di ritardanti di fiamma

In questo paragrafo si desiderano riassumere le principali tipologie di ritardanti impiegati commercialmente e i relativi meccanismi d'azione. In riferimento a quest'ultimo scopo occorre evidenziare che non è semplice stabilire con precisione il meccanismo con cui operano i vari ritardanti di fiamma: il motivo risiede nel fatto che spesso i meccanismi sono molteplici e si influenzano l'un l'altro. Il prevalere di uno o dell'altro dipende da diversi fattori quali natura del ritardante di fiamma, tipo di polimero, presenza di altri materiali nonché le condizioni di combustione. Inoltre, come già riportato, i ritardanti di fiamma possono essere usati vantaggiosamente in combinazione tra loro quando l'effetto che ne risulta è *sinergico*⁽⁶⁾. Particolarmente interessante risulta l'azione sinergica: essa, in pratica, si riferisce al fatto che l'uso combinato di due o più ritardanti risulta più efficace di un impiego singolo.

In linea generale si distinguono tre principali categorie di antifiamma:

- ritardanti a base fosforo;
- ritardanti a base alogeni;
- ritardanti inorganici.

3.3.1 Ritardanti a base fosforo

Riguardo a questa tipologia di ritardanti di fiamma si è evidenziata la capacità di agire attraverso svariati meccanismi. La loro azione, infatti, si è provata essere rivolta sia alla fase condensata che a quella gassosa^(2,3,21), con meccanismi sia chimici che fisici: a seconda delle condizioni di combustione, del substrato polimerico e del ritardante utilizzato prevarrà l'uno o l'altro meccanismo.

Per quanto riguarda la fase condensata essi sono efficaci promotori di *char*, specie nei polimeri contenenti ossigeno, quali ad esempio i poliuretani espansi rigidi. Oltre a ciò:

- sviluppo d'acqua (che diluisce i gas combustibili);
- reazioni endotermiche (che sottraggono calore).

Durante l'azione in fase condensata il ritardante viene convertito in acido fosforico e quindi in acido metafosforico^(20,21): quest'ultimo, poi, polimerizza e si decompone ad alte temperature. Mediante la disidratazione della matrice polimerica favorisce la formazione dello strato carbonioso; inoltre la presenza del fosforo inibisce la completa ossidazione del carbonio, favorendo il ritardo della fiamma. Per alcuni polimeri (ad esempio la cellulosa) si è riscontrata una sinergia tra fosforo e azoto: composti come la melammina o le uree potenzierebbero l'azione svolta dal fosforo⁽²²⁾. Non da ultimo va segnalato come i ritardanti a base fosforo possano dare luogo a sistemi intumescenti: lo schema classico è costituito da⁽³⁾:

- agente disidratante (composto contenente fosforo come ad esempio APP);
- formatore di *char* (alcol polibasico come ad esempio pentaeritrolo o dipentaeritrolo);
- agente espandente detto *spumifico* (sostanze contenenti azoto come la melammina).

In alcuni casi, come ad esempio nelle fibre di PET, i ritardanti a base fosforo possono favorire la fusione del polimero, permettendo ad esso di sottrarsi alla fiamma. Infine si ricorda che spesso si impiegano ossidi metallici nel ruolo di co-additivi per favorire la reticolazione e quindi l'irrobustimento del *char* che diventa meno voluminoso e più isolante.

Per quanto riguarda la fase vapore, invece, essi risultano degli efficienti inibitori radicalici (meccanismo di tipo chimico), sia con meccanismi fisici di dissociazione termica.

Infine, in riferimento alle interazioni con altre sostanze, oltre alla già citata sinergia con gli alogeni, si possono citare le seguenti:

- comportamento antitetico con l'antimonio: i due elementi tendono ad annullare gli effetti benefici antifiamma l'uno dell'altro. Probabilmente ciò è dovuto alla formazione di un composto, il fosfato di antimonio, che è molto stabile e che risulta praticamente inefficace come agente antifiamma;
- comportamento sinergico con le cariche minerali: i casi studiati riguardano le interazioni con l'allumina idrata e, nei sistemi intumescenti, con ossidi di titanio e zeoliti; gli effetti sono stati favorevoli in entrambi i casi.

3.3.2 Ritardanti a base alogeni

Come visto sopra, le reazioni che stanno alla base della propagazione della combustione sono di tipo radicalico; più precisamente sono le seguenti ⁽⁶⁾:



I ritardanti a base alogeni agiscono in fase gas e inibiscono la combustione rallentando le reazioni (3.1) e (3.2). La reazione (3.1) è responsabile della propagazione della combustione; la reazione (3.2) è molto esotermica ed è responsabile della maggior parte dell'energia che alimenta le fiamme ⁽⁶⁾.

Il meccanismo si articola in diversi stadi, il primo dei quali prevede la dissociazione dell'antifiamma e la liberazione di radicali alogeni come di seguito riportato (3.3).



Tuttavia, se nel ritardante sono presenti atomi di idrogeno, si può formare direttamente l'idracido HX, che è il vero inibitore di fiamma. In ogni caso bisogna ricordare che il ritardante deve dissociarsi ad una temperatura di poco minore di quella di ignizione del polimero, in modo che i radicali alogeni (o gli idracidi) possano intervenire nel momento

opportuno. Lo stadio successivo prevede (se non già avvenuta) la formazione dell'idracido, mediante reazione con il gas combustibile (3.4):



L'idracido che si sviluppa reagisce con i radicali $\text{H}\cdot$ e $\text{OH}\cdot$ in maniera competitiva rispetto alle reazioni (3.1) e (3.2):



L'efficacia come inibitore dipende dallo specifico alogeno e in particolare dalla forza del legame C-X, ossia tra esso e il carbonio. In ordine crescente di forza di legame si ha la seguente catena di disuguaglianze (3.7):



Tale ordine è decrescente in termini di efficacia da parte del ritardante. Il legame C-F è troppo forte per essere effettivamente rotto per cui, non essendo il radicale fluoro direttamente disponibile, i ritardanti fluorurati sono scarsamente efficaci. Al contrario il legame C-I è troppo debole e quindi il radicale iodio viene liberato troppo presto. Rimangono quindi impiegabili efficacemente i ritardanti a base di cloro e bromo: di questi il migliore è il bromo, fondamentalmente perché il legame C-Br è più debole del legame C-Cl, per cui esso risulta più facilmente disponibile.

Oltre al meccanismo chimico appena esposto, si ritiene che tali ritardanti svolgano anche un'azione di tipo fisico, diluendo i gas combustibili e quindi riducendo il calore sviluppato dalla fiamma: ecco perché risultano importanti alcuni fattori fisici quali densità, massa e capacità termica degli alogeni in questione.

I meccanismi fondamentali dei composti a base di alogeni nei poliuretani prevedono (²¹):

- Formazione di radicali (azione in fase gas);
- Promozione del *char* tramite reazioni di deidrogenazione (azione in fase condensata);
- Formazione di uno strato protettivo non combustibile a base di alogenuri.

3.3.3 Ritardanti inorganici

Ad ampia gamma di applicazione sono gli idrossidi metallici. Molto usati sono l'ATH, allumina tri-idrata ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e l'idrossido di magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). L'azione si può riassumere nel modo seguente (^{20,21}):

- a temperature sufficientemente elevate s'innescano la decomposizione endotermica di tali sostanze e conseguente raffreddamento del sistema¹;
- la decomposizione porta al rilascio di acqua che diluisce i fumi responsabili della riduzione della visibilità e che crea una specie di barriera liquida sulla superficie del polimero;
- si forma un ossido anidro residuo che funge da barriera;
- il carbonio derivante dalla degradazione del polimero si deposita sull'ossido metallico formatosi; durante la combustione tale carbonio risulta ossidato ad anidride carbonica con conseguente ulteriore abbattimento dei fumi.

Tali sostanze hanno un costo ridotto, ma richiedono concentrazioni piuttosto elevate per poter esplicare la loro funzione. L'ATH e l'idrossido di magnesio sono spesso impiegati insieme visto l'effetto sinergico che ne deriva (decomponendosi a diverse temperature permettono di coprire un range di temperature più ampio). In particolare l'ATH è spesso impiegata in sinergia anche con il dimetilfosfonato (DMPP) e il triossido di antimonio (Sb_2O_3).

Oltre agli idrossidi si impiegano anche svariati ossidi a base di zinco, ferro, titanio soprattutto in sinergia con nanocariche.

3.3.4 Effetti sinergici⁽³⁾

Come già detto in precedenza l'utilizzo di miscele ritardanti di fiamma, ciascuno utilizzato in particolari rapporti, può dar luogo ad un effetto sinergico, ossia si può ottenere un'azione di ritardo alla fiamma migliore rispetto alla somma delle azioni dei singoli. Questo è ad esempio il caso della miscela di ammonio polifosfato e melammina già citata al §3.3.1: utilizzando tali ritardanti in opportuni rapporti si può ottenere un sistema intumescente; la formazione di *char* intumescente costituisce un efficace sistema di protezione per il materiale polimerico.

Un sistema intumescente è costituito da un catalizzatore, da un formatore di *char* e da un agente espandente; il modo d'azione di questi tre composti è riassumibile nel modo seguente:

1. Il catalizzatore si degrada per formare un acido;
2. l'acido formato disidrata il formatore di *char* con conseguente formazione dello strato carbonioso;
3. l'agente espandente si decompone sviluppando prodotti gassosi. Questi prodotti causano il rigonfiamento del *char* con conseguente ottenimento di uno strato isolante.

Nel caso citato il catalizzatore, l'agente espandente e il formatore di *char* sono costituiti rispettivamente da ammonio polifosfato, melammina e polimero. La sinergia ottenuta con questo tipo di sistema è dovuta al fatto che si ottiene uno strato carbonioso a struttura cellulare, che limita maggiormente il riscaldamento del polimero rispetto al *char* non

¹L'acqua di cristallizzazione viene liberata a circa 220°C per l'ATH e 330°C per l'idrossido di magnesio, secondo le reazioni: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$ ($\Delta H = -280$ Kcal/kg) e $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ ($\Delta H = -320$ Kcal/kg).

cellulare. Va precisato come possa succedere che le condizioni di degradazione siano tali per cui non si abbia la formazione del sistema intumescente; in tal caso viene meno anche l'azione sinergica.

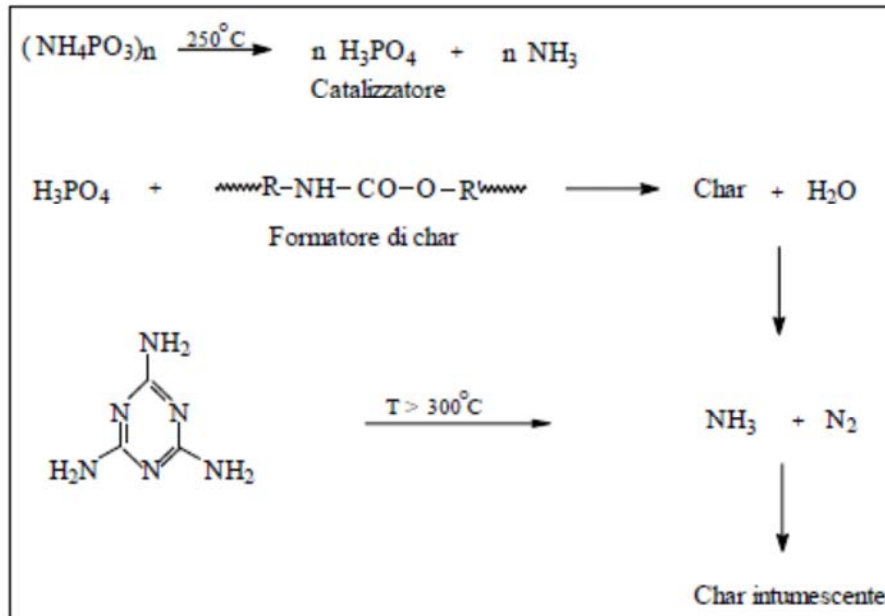


Figura 3.5 Meccanismo d'azione dell'ammonio polifosfato e melamina.

Capitolo 4

Caratterizzazione chimica, fisica, meccanica, morfologica e termica

Al fine di valutare le caratteristiche dell'espanso, il presente Capitolo 4 tratterà delle prove normate e dei relativi strumenti necessari per misurare: resistenza a compressione, densità apparente, conducibilità termica, analisi morfologica, spettroscopia NMR e la stabilità termica delle schiume.

4.1 Caratterizzazione meccanica: prove di resistenza a compressione

Le caratteristiche meccaniche di un materiale sono di fondamentale importanza nel valutare l'adeguatezza di questo ad essere impiegato per specifici scopi. Le proprietà meccaniche dipendono da vari fattori: la formulazione, le modalità di produzione, le condizioni di temperatura ed umidità del luogo di produzione e così via.

La prova si esegue secondo la norma UNI 6350 su almeno cinque provini cubici di lato pari a 5 [cm], posti tra due superfici che si muovono a velocità costante di 5 [mm/min]. Il valore della resistenza a compressione s'ottiene dividendo il carico massimo applicato per la superficie iniziale ed si esprime in [kPa]; se la curva sforzo-deformazione non presenta massimo si utilizza il valore del carico al 10 [%] di deformazione.

Si consideri che, essendo gli espansi poliuretanicici materiali anisotropi, risulta necessario effettuare la prova sia lungo la direzione di crescita della schiuma, sia lungo la direzione perpendicolare. Maggiore è l'anisotropia del materiale, maggiore sarà la differenza fra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita e quella perpendicolare. L'aumento di anisotropia del materiale viene valutato mediante l'indice di isotropia dell'espanso (FII), pari al rapporto tra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita rispetto a quella perpendicolare.

In Figura 4.1 si riporta un'immagine dello strumento che si è impiegato per condurre le prove a compressione: un dinamometro SUN 2500.



Figura 4.1 Dinamometro SUN 2500.

4.2 Caratterizzazione fisica

4.2.1 Densità apparente

La densità apparente rappresenta il rapporto fra la massa ed il volume del materiale e viene espressa in $[\text{kg}/\text{m}^3]$. La densità della schiuma è uno dei parametri fondamentali che concorre a determinare le caratteristiche meccaniche del materiale: infatti, maggiore è la densità, maggiore è la resistenza a compressione come risulta da una relazione empirica che lega questi due parametri, ovvero:

$$\sigma = K\rho^n, \quad (4.1)$$

dove σ è la resistenza a compressione, ρ è la densità, n è un fattore empirico minore di 2. Ovviamente, però, nelle applicazioni pratiche, la densità non può essere eccessiva, visto che uno dei maggiori vantaggi nell'impiego delle materie plastiche è proprio costituito dalla leggerezza.

La misurazione della densità apparente risulta eseguibile con la norma UNI 6349. Dopo aver determinato le dimensioni lineari che permettono di calcolare il volume (V) e la massa (m) del campione verificando che il campione sia omogeneo, si determina la densità ρ :

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (4.2)$$

4.2.2 Conducibilità termica

La conducibilità termica viene misurata secondo la norma UNI 7745 (metodo dei termoflussimetri), mediante un termoconduttimetro. Il campione si pone tra due piastre mantenute a temperature diverse, come illustrato in Figura 4.2.

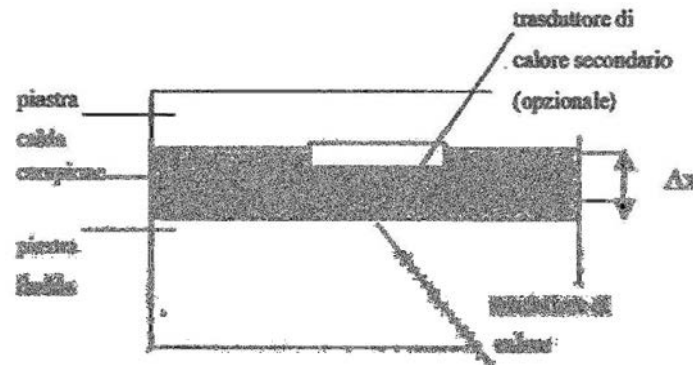


Figura 4.2 Schema delle parti di un conduttimetro.

A seguito del gradiente termico che si crea tra le due superfici si instaura un flusso di calore Q/A [mW/m^2] che attraversa il campione, valutato mediante un trasduttore che copre un'area pari a 100 [cm^2], molto inferiore alle dimensioni della sezione del campione (400 [cm^2]) al fine di evitare possibili flussi di calore laterali che falsino la misura (effetto bordi). Misurando Q , noto il gradiente di temperatura ΔT [K], l'area del campione in contatto con le piastre A [m^2] e lo spessore del provino s [m], si può valutare la conducibilità termica k [$\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$] dalla legge di Fourier (4.3):

$$Q = \frac{k}{s} \cdot A \cdot \Delta T, \quad (4.3)$$

e quindi:

$$k = \frac{Q \cdot s}{A \cdot \Delta T}. \quad (4.4)$$

Come già accennato, va ricordato che minore è la conducibilità termica, maggiore è il potere isolante del materiale.

La conducibilità termica rappresenta il flusso di calore che attraversa un'area di 1 [m^2] in un pannello avente spessore di 1 [m] quando la differenza di temperatura è di 1 [K]. Risulta quindi chiaro che minore è la conducibilità termica di un materiale, minore sarà il flusso di calore tra due ambienti a temperature diverse e quindi maggiore sarà il potere isolante. Grazie alla loro ridotta conducibilità termica gli espansi poliuretanicci rappresentano i materiali maggiormente impiegati nell'isolamento termico. Tale proprietà è dovuta al fatto che un materiale espanso è costituito in misura molto ridotta da solido (nei sistemi PIR-PUR circa il 3% in volume) ed in gran parte da gas. Avendo il gas una conducibilità termica molto

inferiore a quella del solido, risulta chiaro che gli espansi presentano valori di conducibilità termica molto inferiore rispetto ad un solido costituito dallo stesso materiale.

Il trasferimento di calore in un materiale cellulare avviene per conduzione attraverso il solido, per conduzione attraverso il gas, per radiazione e per convezione. Nel caso di schiume poliisocianurate di spessore accettabile la conduzione del solido e del gas vengono addizionate, il contributo radiativo è indipendente dalla conduzione e può quindi essere sommato ai contributi precedenti, la convezione risulta invece trascurabile. Di conseguenza il flusso di calore (q_t) attraverso un materiale di spessore s e differenza di temperatura ΔT tra le due facce, sarà dato dalla somma dei contributi dovuti ai tre modi di trasmissione del calore succitati: flusso di calore per conduzione nel solido (q_s), flusso di calore per conduzione nel gas (q_g), flusso di calore per radiazione (q_r).

$$q_t = -k_t \cdot \frac{\Delta T}{s} = |q_s + q_g + q_r| = -k_s \cdot \frac{\Delta T}{s} - k_g \cdot \frac{\Delta T}{s} - \frac{4}{3\bar{\epsilon}} \cdot \frac{\Delta(\bar{\sigma} \cdot T^4)}{s}, \quad (4.5)$$

dove k_t è la conducibilità termica totale dell'espanso, k_s la conducibilità termica del solido, k_g la conducibilità termica del gas, $\bar{\sigma}$ la costante di Stefan-Boltzmann, $\bar{\epsilon}$ il coefficiente medio di estinzione. Arrangiando la 4.5 s'ottiene k_t come somma dei contributi della conduzione (k_s e k_g) e della radiazione (k_r):

$$k_t = k_s + k_g + \frac{16 \cdot \bar{\sigma} \cdot T^3}{3 \cdot \bar{\epsilon}} = k_s + k_g + k_r. \quad (4.6)$$

La conducibilità termica degli espansi rigidi risulta principalmente associata alla conduzione in fase gas che rappresenta il 50% circa del calore trasferito e alla radiazione (30-40% del calore totale trasferito). Mentre il contributo conduttivo attraverso il solido ed il contributo radiativo sono costanti nel tempo, il contributo dovuto alla conduzione in fase gas varia a seguito di fenomeni diffusivi del gas contenuto nelle celle. La diffusione del gas verso l'ambiente esterno e la controdiffusione dell'atmosfera esterna verso l'interno dell'espanso portano, nel tempo, ad un aumento della conducibilità termica totale e quindi ad un peggioramento del potere isolante.

Obiettivo del presente lavoro risulta essere il miglioramento del comportamento al fuoco dei poliisocianurati espansi rigidi attraverso l'aggiunta di opportuni additivi. Questi additivi comportano, a causa delle loro dimensioni micrometriche, una modificazione alla struttura cellulare che si forma durante la polimerizzazione. Tenzialmente questi additivi si posizionano nei nodi o alle pareti; come conseguenza a ciò si può assistere ad un diminuzione del diametro medio cellulare misurabile all'ESEM, fattore che diminuisce la tendenza dei fenomeni diffusivi. Tuttavia in alcuni casi determina una diminuzione del numero di celle

chiuse che comporta l'accelerazione dei fenomeni diffusivi e quindi dell'invecchiamento termico.

I valori di conducibilità termica saranno raccolti al primo giorno di vita della schiuma, anche se sarebbe importante effettuare la raccolta dei dati anche nelle settimane seguenti.

Il valore della conducibilità termica al primo giorno dipende, infatti, principalmente dal diametro cellulare, nonché, ovviamente anche dal tipo di espandente. La presenza di additivi tendenzialmente diminuisce il diametro cellulare e di conseguenza diminuisce anche il contributo radiativo della conducibilità (k_r), essendo esso proporzionale al diametro. Tali risultati si ottengono promuovendo la dispersione dell'additivo in modo da contenere gli effetti sfavorevoli dovuti all'aumento del diametro cellulare; in condizioni ottimali infatti, quali ad esempio quelle raggiunte con una dispersione nanometrica, l'additivo agendo da nucleante può contribuire, con la riduzione del diametro medio cellulare, ad una riduzione della conducibilità termica misurata al primo giorno rispetto al caso di dispersioni meno efficienti.

Occorre anche considerare come in presenza di additivi conduttori aumenta anche il contributo k_s , che determina un peggioramento del potere isolante.

Il campionamento dei valori di conducibilità nel tempo permette invece di monitorare l'invecchiamento termico del materiale, ovvero la tendenza del materiale a perdere il suo potere isolante a causa dei fenomeni diffusivi. L'invecchiamento è legato al numero di celle chiuse ed alla diffusività del gas nel materiale, entrambi parametri dipendenti dal tipo di additivo. In Figura 4.3 è riportata un'immagine del termoconduttimetro *Holometrix* usato per le prove di conducibilità.



Figura 4.3 Termoconduttimetro *Holometrix*.

4.3 Caratterizzazione morfologica: microscopio elettronico a scansione (SEM)

La caratterizzazione morfologica degli espansi viene eseguita utilizzando un microscopio elettronico a scansione (*Scanning Electron Microscope*, SEM), inventato dai tedeschi Ernst Ruska e Max Knoll nel 1931 e perfezionato dai fratelli Hans e Zacharias Janssen nel 1935.

A differenza dei microscopi ottici, non sfrutta la luce come sorgente di radiazione ma un fascio di elettroni; in questo modo si possono raggiungere risoluzioni di parecchi ordini di grandezza superiore. Tale fascio di elettroni viene accelerato da un sistema di lenti magnetiche e quindi focalizzato sul campione in più scansioni successive. Dall'interazione tra gli elettroni e la materia costituente il campione si possono ottenere diversi tipi di segnale. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione.

Per l'analisi della superficie esterna di una sostanza il segnale più usato è quello fornito dagli elettroni secondari: questi ultimi provengono da una profondità di circa 10 nm e vanno a fornire delle immagini sullo schermo di un tubo a raggi catodici.

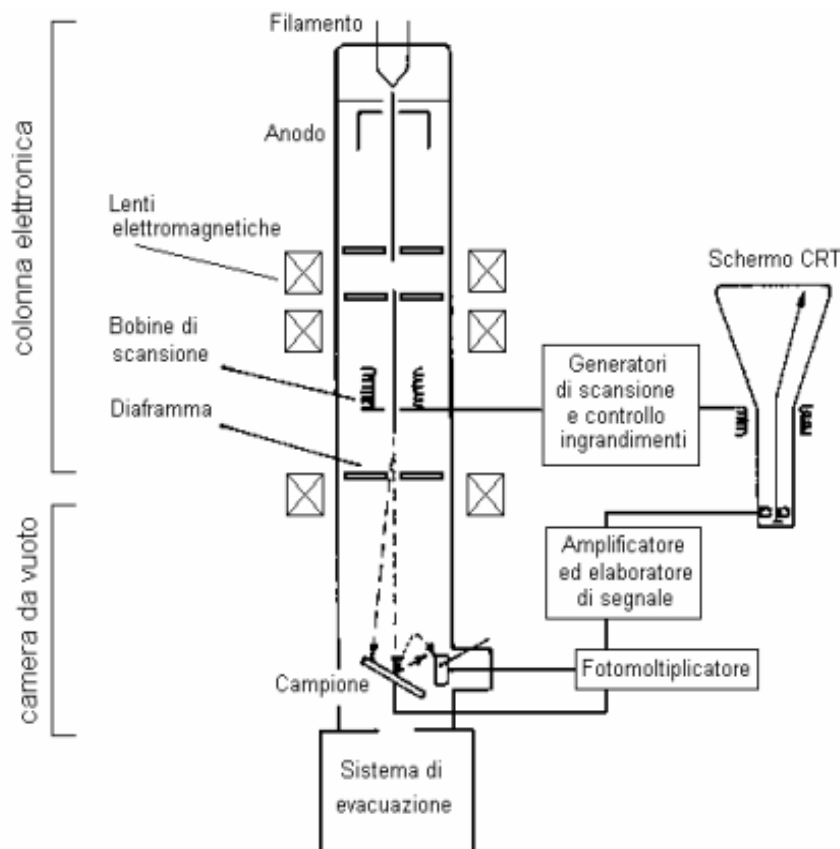


Figura 4.4 Rappresentazione schematica di un microscopio SEM.

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Figura 4.4):

- una colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, in cui il fascio elettronico interagisce con il campione;
- vari tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine del campione in base ai segnali ricevuti.

Dall'analisi delle immagini degli espansi ottenute al SEM è possibile determinare la dimensione media delle celle; la conoscenza di questo parametro è estremamente importante dal momento che da esso influisce fortemente sul potere isolante di espansi cellulari. La determinazione del diametro medio di cella è complicata dal fatto che le celle presentano forma e dimensioni molteplici; va inoltre tenuto presente che la dimensione può variare anche localmente all'interno dello stesso espanso. Un metodo estremamente semplice per il calcolo della dimensione media di cella è quello proposto dalla norma ASTM D3576. Con tale metodo la dimensione media di cella viene determinata, dopo aver tracciato 5 linee orizzontali sulle immagini SEM degli espansi, contando il numero di intersezioni delle pareti di cella con le linee di riferimento. Poiché nella preparazione del provino il piano di taglio non passa per il centro della cella ma la interseca casualmente, le immagini forniscono un diametro medio di cella sottostimato; di conseguenza per ottenere il valore reale è necessario introdurre una correzione. La relazione tra la corda z , ottenuta dividendo la lunghezza della linea di riferimento per il numero di intersezioni, ed il diametro medio d' delle celle tagliate casualmente può essere ottenuta nel modo seguente. Il valore medio delle ordinate nel primo quadrante di un cerchio generico rappresentato da $x^2+y^2=r^2$ è dato da:

$$\bar{y} = \frac{1}{r} \int_0^r \sqrt{r^2 - x^2} dx = \frac{\pi r}{4}, \quad (4.7)$$

dove r è il raggio della cella nel piano di taglio mentre $\bar{y} = z/2$.

Di conseguenza si ha:

$$\frac{z}{2} = \frac{\pi r}{4}. \quad (4.8)$$

Poiché $r=d'/2$ vale:

$$z = \frac{\pi d'}{4}. \quad (4.9)$$

Dalla (4.9) si ottiene:

$$d = \frac{d'}{0,785} \quad (4.10)$$

cioè:

$$d = \frac{z}{(0,785)^2} = \frac{z}{0,616} \quad (4.11)$$

Un'altra tecnica che può essere utilizzata nella valutazione del diametro medio di cella è l'impiego di software per l'analisi d'immagini. L'identificazione delle pareti di cella, necessaria per misurare il diametro delle celle, viene fatta sfruttando la variazione del tono di grigio tra le pareti ed il resto della struttura. Prima della misurazione, il software viene calibrato tracciando un marker di dimensione nota sull'immagine.

4.4 Spettroscopia di risonanza magnetica (NMR) ⁽³⁷⁾

La spettroscopia di risonanza magnetica (NMR) consiste nella misurazione dell'assorbimento di radiazioni della zona delle radiofrequenze da parte di un campione che viene posto in un campo magnetico secondo l'equazione

$$\nu_{\text{risonanza}} = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) \times H \quad (4.12)$$

dove $\nu_{\text{risonanza}}$ = frequenza di risonanza, H = intensità del campo magnetico applicato, γ = rapporto giromagnetico, caratteristico di un dato nucleo.

Come per altri tipi di spettroscopia, la frazione di radiazione assorbita è proporzionale alla concentrazione delle specie assorbenti, mentre l'energia della transizione dipende dalle proprietà atomiche e molecolari nonché, solo per l'NMR, anche dall'intensità del campo magnetico.

Uno strumento per la spettroscopia NMR misura lo spettro di una specie atomica per volta e quelle di maggiore interesse sono ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P .

In spettroscopia NMR l'area sottesa dal picco è misurata mediante integrazione elettronica.

Ogni protone, quando assorbe energia, contribuisce in maniera uguale a generare lo spettro di assorbimento NMR globale, rendendo così possibili analisi quantitative.

La frequenza alla quale si presentano i picchi NMR dipende dall'intensità del campo magnetico fornito dallo strumento, dal campo magnetico interno dovuto agli elettroni che circondano i nuclei e da quello generato dai protoni nucleari adiacenti il nucleo in esame. Tali protoni nucleari si comportano anch'essi come magneti, influenzando la frequenza di risonanza dei protoni vicini. Questa interazione si manifesta attraverso lo sdoppiamento delle bande e porta

al fenomeno chiamato accoppiamento spin-spin o splitting iperfine, che è straordinariamente utile nella determinazione delle strutture chimiche.

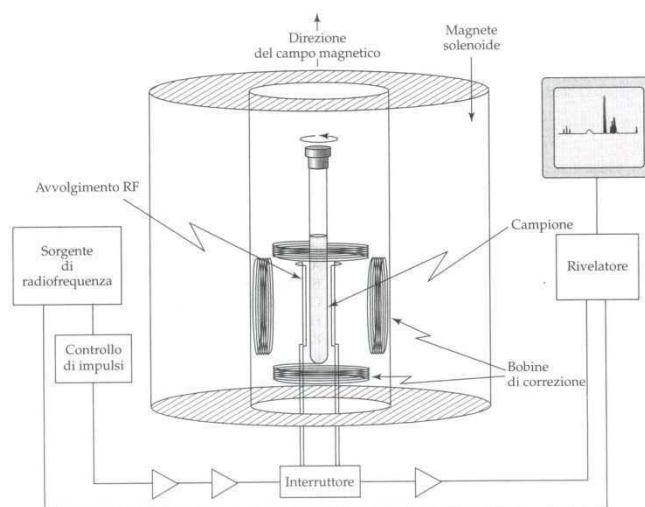


Figura 4.5 Rappresentazione schematica di uno strumento NMR.

L'eccitazione con radiofrequenza viene fornita al campione tramite un avvolgimento, la cui forma è tale che il campo magnetico generato dalla corrente di radiofrequenza risulti omogeneo e perpendicolare al campo magnetico DC; quest'ultimo è orientato lungo l'asse del solenoide grande in figura 4.5. L'emissione di radiofrequenza è raccolta dallo stesso avvolgimento quando esso è collegato ai circuiti di rivelazione, con un ritardo di pochi microsecondi rispetto alla fine dell'impulso RF. Il campo magnetico del solenoide è reso omogeneo attraverso l'uso di bobine di compensazione attorno alla zona del campione. Il tubo viene ruotato attorno al suo asse per mediare le disomogeneità residue nel campo magnetico, che potrebbero non essere completamente rimosse dalle bobine.

Il campione da sottoporre ad NMR consiste in una soluzione relativamente concentrata posizionata fino a 2-3 cm nel fondo di un tubo perfettamente cilindrico di circa 5 mm di diametro e 20-25 cm di lunghezza.

I solventi per analisi $^1\text{H-NMR}$ sono sostanze che non contengono atomi di idrogeno oppure in alternativa solventi deuterati.

4.5 Analisi termogravimetrica (TGA) ⁽²⁶⁾

L'analisi termogravimetrica permette di valutare la stabilità termica di un polimero, monitorandone la variazione di massa in funzione della temperatura o del tempo; le misure possono essere effettuate in un regime di temperatura costante o variabile.

In pratica lo strumento utilizzato è costituito da una bilancia di precisione posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata; l'atmosfera può essere inerte (azoto) oppure ossidante (aria). Il campione viene posto sulla bilancia e viene riscaldato con velocità programmata (analisi dinamica) o mantenuto a temperatura costante (analisi isoterma). In Figura 5.1 un'immagine dello strumento impiegato nel presente studio, una TGA serie Q600.

Dall'analisi TGA, ossia dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul polimero in esame quali il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui inizia a decomporsi (*onset*), il contenuto di sostanze inorganiche, l'efficacia dei ritardanti di fiamma, e così via.



Figura 4.5 TGA Q600.

Va tenuto presente che la risoluzione della curva termogravimetrica è influenzata da vari fattori, fra cui i più importanti sono:

- la velocità di riscaldamento: aumentando la velocità di riscaldamento si ottengono infatti temperature di decomposizione più elevate, quindi velocità eccessive potrebbero portare ad ottenere risultati falsati;
- la massa e le dimensioni del campione: la massa e le dimensioni del campione non devono essere eccessive al fine di evitare problemi di trasporto del calore ma comunque sufficienti per essere rappresentative del campione;
- il flusso del gas di trasporto: deve essere sufficiente a garantire il rapido asporto dei prodotti volatili sviluppati in modo da evitare reazioni secondarie tra i gas o tra i gas ed il solido; d'altra parte il flusso di gas non deve essere eccessivo in modo da non causare disturbi al processo degradativo.

Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e in ordinata la variazione di massa percentuale o in valore assoluto; tale grafico viene definito curva di decomposizione termica. Questa tipologia di analisi è molto utile per lo studio dei polimeri perché i termogrammi sono in grado di fornire informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di decomposizione delle molecole; in alcuni casi può essere utilizzata per il riconoscimento delle sostanze.

Capitolo 5

Caratterizzazione del comportamento al fuoco

In questo capitolo, dopo una panoramica sulla normativa concernente la classificazione della reazione al fuoco dei materiali da costruzione², si esamineranno i test impiegati nell'ambito del presente lavoro di tesi per la caratterizzazione del comportamento al fuoco; dai metodi citati si esclude il test UL94 non impiegato.

5.1 Generalità

Ai fini di caratterizzare il comportamento al fuoco dei polimeri sono stati sviluppati svariate tipologie di prove differenziate dal modo di valutare il trasporto di calore e di materia. Generalmente, nel tentativo di fornire adeguate informazioni sul contributo all'incendio di un oggetto esposto al fuoco (integro o un campione di esso), questi test cercano di replicare uno degli scenari citati al §3.1.2. In particolare gli scenari d'incendio si possono classificare in tre regimi principali: ignizione (nel quale si valuta l'infiammabilità), propagazione (nel quale il comportamento è legato alla diffusione delle fiamme ed al calore rilasciato) e incendio generalizzato (in cui dominano fattori quali carico e penetrazione delle fiamme). I test più utilizzati nel caratterizzare il comportamento al fuoco dei materiali plastici sono: l'*Underwriters Laboratories 94* (UL94), l'indice di ossigeno (LOI) e il calorimetro a cono⁽⁶⁾. Per accertare il grado di combustibilità e la capacità di propagare l'incendio vengono, inoltre, eseguiti due test, la prova di piccola fiamma e quella di pannello radiante, i quali permettono la classificazione del materiale secondo la normativa italiana.

Occorre distinguere tra test di infiammabilità su vasta scala e su piccola scala. Svantaggi connessi a questi ultimi consistono nella necessità di esposizione del materiale ad una sorgente di calore in condizioni controllate e di sicurezza; inoltre altro aspetto è che si effettuano su un campione del prodotto anziché sul manufatto completo. In riferimento ai test su vasta scala, tuttavia, occorre evidenziare l'onerosità di tali prove il cui ricorso va pertanto adeguatamente giustificato. Per queste ragioni il modo più semplice di procedere consiste nel condurre opportuni test su piccola scala. Essi permettono di ricavare in tempi brevi e costi

² I PUR vengono prevalentemente impiegati nella realizzazione di pannelli isolanti per edifici.

contenuti informazioni utili a dare una valutazione di massima del comportamento al fuoco del materiale, utile, almeno in prima istanza, nel condurre confronti fra materiali .

5.2 Normativa italiana

5.2.1 D.M. 26 giugno 1984 ^(23, 24)

Il Decreto Ministeriale del 26 Giugno 1984 e la successiva modifica del 2001 regola la classificazione della reazione al fuoco e l'omologazione dei materiali ai fini della prevenzione incendi. Con riferimento alla reazione al fuoco, ai vari materiali sono assegnate le classi da 0 a 5. Quelli di classe 0 sono incombustibili mentre le classi da 1 a 5 sono riferite ai materiali combustibili. Il comportamento di un materiale combustibile al fuoco è tanto migliore quanto più bassa è la classe (la 1 è la migliore e la 5 è la peggiore).

I test necessari alla classificazione si basano sulle seguenti normative:

- UNI ISO 1182 - prova di non combustibilità, in cui si valutano l'incremento di temperatura, ΔT [°C], la perdita di massa, Δm [%], e la durata delle fiamme continue t_f [s];
- UNI 8456 - reazione al fuoco dei materiali suscettibili ad essere investiti da una piccola fiamma su ambo le facce;
- UNI 8457 - reazione al fuoco dei materiali suscettibili ad essere investiti da una piccola fiamma su una sola faccia;
- UNI 9174 - reazione al fuoco dei materiali sottoposti all'azione di una fiamma d'innescio in presenza di calore radiante.

La classe 0 viene attribuita ai soli materiali che hanno superato i valori soglia definiti per la prova di non combustibilità UNI ISO 1182 (es. laterizio). Gli altri, ossia i materiali combustibili, vengono sottoposti a prove combinate di piccola fiamma (UNI 8456 o UNI 8457) e di pannello radiante (UNI 9174).

Queste prove consentono di determinare una serie di parametri quali la propagazione della fiamma, la velocità di propagazione, la post-combustione e l'eventuale gocciolamento. La classe di reazione al fuoco, su una scala da 1 a 5, si ottiene infine seguendo quanto indicato dalle norme UNI 9176 (*“Preparazione dei materiali per l'accertamento delle caratteristiche di reazione al fuoco”*) e UNI 9177 (*“Classificazione di reazione al fuoco dei materiali combustibili”*).

5.2.2 D.M. 10 marzo 2005 e D.M. 15 marzo 2005 ^(22, 23)

Il Decreto Ministeriale del 10 Marzo 2005 recepisce la classificazione contenuta dalla norma europea UNI EN 13501-1 che regola la classificazione al fuoco dei prodotti e degli

elementi da costruzione. Anche in presenza di una classificazione europea, in Italia è necessaria tutt'ora l'omologazione nazionale secondo i decreti citati nel paragrafo precedente, tranne per prodotti per i quali esiste una norma di prodotto europea, quindi con l'obbligo di marcatura CE e per quei prodotti che non rientrano nel cosiddetto *periodo di coesistenza* definito dalla Commissione Europea. Questi prodotti *sono soggetti alla normativa europea* che sta progressivamente subentrando a quella dei singoli Paesi Membri. Il D.M. 15 marzo 2005 introduce alcune tabelle che comparando le classi italiane con quelle europee, al fine di poter applicare le leggi che richiedono una determinata reazione al fuoco. Ad esempio per impieghi di materiali a parete si ricorre alla tabella seguente (tabella 5.1).

Tabella 5.1 Comparazione fra classi italiane ed europee, secondo D.M. 15 marzo 2005 (24).

	Classe italiana	Classe europea
I	Classe 1	(A2-s1, d0), (A2-s2,d0),(A2-s3, d0), (A2-s1, d1), (A2-s2,d1), (A2-s3,d1), (B-s1,d0), (B-s2, d0), (B-s1,d1), (B-s2,d1)
II	Classe 2	(A2-s1, d2), (A2-s2,d2),(A2-s3, d2), (B-s3,d0), (B-s3, d1), (B-s1,d2), (B-s2,d2), (B-s3, d2), (C-s1, d0), (C-s2, d0), (C-s1, d1), (C-s2,d1)
III	Classe 3	(C-s3,d0), (C-s3,d1), (C-s1, d2), (C-s2, d2), (C-s3, d2), (D-s1, d0), (D-s2, d0), (D-s1, d1), (D-s2,d1)

Ad essa si aggiungono poi le comparazioni per impieghi a pavimento ed a soffitto.

5.3 Normativa europea

Al fine di proporre un linguaggio tecnico-normativo comune per i prodotti da costruzione, l'Unione Europea ha emanato una serie di disposizioni, recepite a livello italiano con il D.M. 15 marzo 2005: la Direttiva 89/106/CEE, le Decisioni 2000/147/CE e 2003/632/CE. Essa si propone di fornire agli Stati Membri stessi criteri di rischio nonché la possibilità di esprimere le prestazioni al fuoco dei loro prodotti con una modalità europea comune. Questo linguaggio, con particolare riferimento alla classificazione della reazione al fuoco dei materiali, si è tradotto nella norma UNI EN 13501-1. La classificazione descritta da tale norma si basa sui risultati ottenuti da una serie di test normati e stabiliti dalla Commissione Europea di Normalizzazione (CEN) quali:

- EN ISO 1182: 2000 -prova di non combustibilità, già citata;
- EN ISO 1716: 1998 -determinazione del potere calorifico superiore;
- EN ISO 11925-2:1998 -misura di infiammabilità quando il materiale è soggetto al contatto diretto con la fiamma;
- EN 13823: 2000 -misura del comportamento del materiale soggetto all'attacco termico di un singolo elemento che brucia (*Single Burning Item, SBI*).

Sulla base dei risultati ottenuti in questi test, la norma UNI EN 13501-1 suddivide i materiali in sette possibili euroclassi, ulteriormente suddivise in sottoclassi.

Tabella 5.2 *Classi di reazione al fuoco e metodi di prova secondo la UNI EN 13501-1⁽²⁵⁾.*

A1	UNI EN ISO 1182 UNI EN ISO 1716	[-]
A2	UNI EN ISO 1182 o UNI EN ISO 1716 UNI EN ISO 13823 (SBI)	[-]
B	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30'')	Classificazioni aggiuntive: produzione di fumo, gocce/particelle ardenti
C	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30'')	Classificazioni aggiuntive: produzione di fumo, gocce/particelle ardenti
D	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30'')	Classificazioni aggiuntive: produzione di fumo, gocce/particelle ardenti
E	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 15'')	Classificazioni aggiuntive: produzione di fumo, gocce/particelle ardenti
F	Reazione non determinata	

Sia nel caso di pareti, soffitti o pavimenti si ha una prestazione decrescente delle caratteristiche di reazione al fuoco da A1 a F. In particolare l'euroclasse A1 si destina a prodotti che non contribuiscono allo sviluppo dell'incendio. L'euroclasse E riguarda prodotti aventi una reazione al fuoco accettabile, capaci di resistere per un determinato periodo all'esposizione di una piccola fiamma. L'euroclasse F infine si attribuisce a tutti quei prodotti per cui non è stata determinata alcuna prestazione di reazione al fuoco.

I parametri e la simbologia prevista dalla norma si riportano in tabella 5.3.

Tabella 5.3 *Parametri e simbologia⁽²³⁾.*

ΔT	Aumento di temperatura
Δm	Perdita di massa
t_f	Durata dell'incendio
PCS	Potenziale calorifico lordo
FIGRA	Tasso di incremento dell'incendio
THR_{600s}	Rilascio totale di calore
LFS	Propagazione laterale del fuoco
SMOGRA	Tasso di incremento del fumo
TSP_{600s}	Produzione totale di fumo
F _s	Propagazione del fuoco

Per stabilire in quale classe collocare un prodotto si fa quindi riferimento ai valori riportati in tabella 5.4.

Tabella 5.4 *Classificazione della reazione al fuoco secondo la normativa europea⁽²³⁾.*

Classe	Metodo di prova	Criteri di classificazione	Classificazione aggiuntiva
A1	EN ISO 1182 ⁽¹⁾	$\Delta T \delta 30^{\circ}\text{C}$; $\Delta m \delta 50\%$ e $t_f = 0$ (cioè incendio non persistente)	-
	EN ISO 1716	PCS $\delta 2.0 \text{ MJ/kg}$; ⁽¹⁾ PCS $\delta 2.0 \text{ MJ/kg}$; ^{(2)(2a)} PCS $\delta 1.4 \text{ MJ/m}^2$; ⁽³⁾ PCS $\delta 2.0 \text{ MJ/kg}$; ⁽⁴⁾	-
A2	EN ISO 1182 ⁽¹⁾	$\Delta T \delta 50^{\circ}\text{C}$; $\Delta m \delta 50\%$ e $t_f \delta 30\text{s}$	-
	EN ISO 1716	PCS $\delta 3.0 \text{ MJ/kg}$; ⁽¹⁾ PCS $\delta 4.0 \text{ MJ/m}^2$; ⁽²⁾ PCS $\delta 4.0 \text{ MJ/m}^2$; ⁽³⁾ PCS $\delta 3.0 \text{ MJ/kg}$; ⁽⁴⁾	-
	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 120 \text{ W/s}$; LFS margine del campione; THR _{600s} $\delta 7.5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ , e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
B	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 120 \text{ W/s}$; LFS margine del campione; THR _{600s} $\delta 7.5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ , e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ <i>Esposizione- 30s</i>	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
C	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 250 \text{ W/s}$; LFS margine del campione; THR _{600s} $\delta 15 \text{ MJ}$	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ , e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ ..
	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ <i>Esposizione- 30s</i>	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
D	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 750 \text{ W/s}$;	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ , e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ <i>Esposizione- 30s</i>	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
E	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ <i>Esposizione- 15s</i>	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 20s	Gocce e particelle ardenti ⁽⁷⁾ .
F	Reazione non determinata		

^(*) Le classi di cui alla presente tabella sono attribuite in conformità a quanto specificato dalla norma EN 13501-1.

⁽¹⁾ Per prodotti omogenei e componenti sostanziali di prodotti non omogenei.

⁽²⁾ Per qualsiasi componente esterno non sostanziale di prodotti non omogenei.

^(2a) Alternativamente, qualsiasi componente esterno non sostanziale avente un PCS $\delta 2,0 \text{ MJ/m}^2$, purchè il prodotto soddisfi i seguenti criteri di EN 13823 (SBI): FIGRA $\delta 20 \text{ W/s}$; e LFS margine del campione; e THR_{600s} $\delta 4,0 \text{ MJ}$; e s1; e d0.

⁽³⁾ Per qualsiasi componente interno non sostanziale di prodotti non omogenei.

⁽⁴⁾ Per il prodotto nel suo insieme.

⁽⁵⁾ s1 = SMOGRA $\delta 30 \text{ m}^2/\text{s}^2$ e TSP_{600s} $\delta 50 \text{ m}^2$; s2 = SMOGRA $\delta 180 \text{ m}^2/\text{s}^2$ e TSP_{600s} $\delta 200 \text{ m}^2$; s3 = non s1 o s2.

⁽⁶⁾ d0 = assenza di gocce/particelle ardenti in EN 13823 (SBI) entro 600s; d1 = assenza di gocce/particelle ardenti di durata superiore a 10s in EN 13823 (SBI) entro 600s; d2 = non d0 o d1; la combustione della carta in EN ISO 11925-2 dà luogo a una classificazione in d2.

⁽⁷⁾ Superamento della prova = assenza di combustione della carta (non classificato). Mancato superamento della prova = combustione della carta (classificato in d2).

⁽⁸⁾ Quando le fiamme investono la superficie e se adeguato alle condizioni finale di applicazione del prodotto, la parte laterale (di un oggetto).

5.4 Indice di ossigeno

Lo standard seguito nella misurazione è la norma ASTM D 2863. Tale norma definisce l'indice di ossigeno (*Limiting Oxygen Limit*, LOI) come la minima quantità di ossigeno, espressa come volume percentuale, in una miscela ossigeno ed azoto (od aria) che è in grado di sostenere la combustione di un materiale in certe condizioni. L'indice di ossigeno è calcolato come segue (5.1):

$$LOI = \frac{(100 \cdot O_2)}{(O_2 + N_2)} [\%] \quad (5.1)$$

dove O_2 ed N_2 sono i flussi volumetrici rispettivamente di ossigeno e azoto in $[\text{cm}^3/\text{s}]$.

Il test effettuato su plastiche cellulari richiede dimensioni dei provini di larghezza $12 \pm 0,5$ [mm], spessore $12 \pm 0,5$ [mm], lunghezza $125 \div 150$ [mm]. L'equipaggiamento impiegato per la misura del LOI si riporta in Figura 5.1.

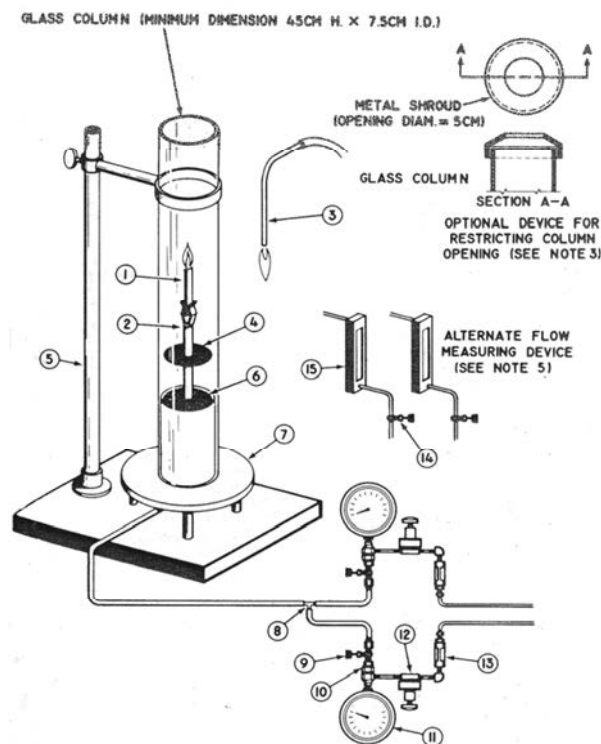


Figura 5.1 Apparato per la misura dell'indice di ossigeno.

Posizionato il provino (n°1) nell'apposita ganascia (n°2) all'interno della colonna in vetro dello strumento, il campione viene acceso con una torcia a propano o altri gas infiammabili (n°3). Può risultare necessario effettuare diverse prove variando il flusso di ossigeno (n°4) fino a quando esso è in grado di sostenere la combustione. Dal punto di vista operativo, il criterio per la determinazione dell'indice di ossigeno è alternativamente la durata della fiamma per almeno 3 minuti o la combustione di 75 [mm] del provino.

Se l'indice di ossigeno risulta superiore al 21% (contenuto di ossigeno in aria) significa che la combustione non si autosostiene in aria; viceversa se l'indice di ossigeno è inferiore al 21%. I materiali che hanno un indice di ossigeno compreso tra 21% e 26% sono detti *a bassa velocità di combustione*, se invece il LOI è maggiore di 27% sono detti *ritardati alla fiamma*; viceversa se il valore è inferiore a 21%, sono detti *infiammabili* (²⁶).

5.5 Piccola fiamma

La prova su piccola fiamma ha lo scopo di simulare la fase di innesco dell'incendio e viene eseguita sui materiali soggetti a prendere fuoco su una o su entrambe le facce, rispettivamente secondo le norme UNI 8457 e UNI 8456.

5.5.1 Descrizione dello strumento

L'apparecchiatura utilizzata per la prova è costituita sostanzialmente da un supporto, sostenuto da un'asta verticale, sul quale viene inserito il campione. L'asta verticale è fissata su un piano orizzontale dove scorre il piede del bruciatore; il tutto inserito all'interno di una camera di combustione. L'apparecchiatura è la stessa per entrambe le prove le quali si differenziano per la posizione di innesco del provino.

Campione e portacampione

Il portacampione è costituito da un doppio telaio a U rovesciata, il quale deve essere agganciato ad un supporto tale che lo possa mantenere in posizione verticale; le due parti del portacampione sono tenute insieme da viti e morsetti.

La prova deve essere eseguita su 2 serie, da 5 campioni ciascuna, tagliate una in direzione trasversale e una in direzione longitudinale, di dimensioni $340 \times 104 \pm 2$ [mm].

Sistema di accensione

L'innesco del campione avviene per mezzo di un bruciatore, disposto in modo da poter stare in posizione verticale e inclinato a 45° rispetto al campione e da poter essere mosso sul piano orizzontale. Il bruciatore viene acceso in posizione verticale e la lunghezza di fiamma è regolata grazie ad una valvola.

5.5.2 Parametri determinabili dalla prova su piccola fiamma

Si definiscono di seguito i parametri ottenibili dalle prove su piccola fiamma:

- *tempo di post-combustione*: è il tempo, espresso in [s], che intercorre dal momento in cui si allontana la fiamma pilota dal campione, fino al momento in cui si estingue la fiamma;
- *tempo di post-incandescenza*: è il tempo, espresso in [s], che intercorre dall'estinzione della fiamma sviluppata fino alla completa scomparsa dell'incandescenza;
- *zona danneggiata*: lunghezza, espressa in [mm], della parte di campione che risulta combusta o fusa o presenta degradazione delle caratteristiche meccaniche;
- *gocciolamento*: caduta di gocce e/o parti distaccate durante e/o dopo l'azione del calore.

Per ogni parametro viene attribuito un livello da 1 a 3 in relazione alla risposta del campione sottoposto alla prova; tali livelli sono poi moltiplicati per dei fattori moltiplicativi e i prodotti sommati tra loro. Si definisce così la classe di appartenenza del materiale in base ai valori riportati in Tabella 5.5.

Tabella 5.5 Determinazione delle classi di appartenenza di un materiale(*).

Classe 1	6-8
Classe 2	9-12
Classe 3	13-15
Classe 4	16-18

(*) I valori riportati in tabella sono la somma dei prodotti ottenuti ad ogni livello per il rispettivo fattore moltiplicativo.

5.5.3 Procedura di prova

Si posiziona il campione sul portacampione in modo tale che il suo bordo inferiore si trovi in corrispondenza delle estremità delle due aste laterali del portacampione. Si regola la posizione del bruciatore prima della sua accensione: nel caso di prova su entrambe le facce (UNI 8456) esso deve essere posto a una distanza di 18 [mm] dal centro dello spigolo libero della provetta, mentre per la prova su una sola faccia (UNI 8457) l'estremità del bruciatore deve essere disposta in modo che si trovi a metà del campione, 40 [mm] sopra il suo bordo inferiore e a 5 [mm] di distanza dalla superficie con inclinazione di 45° rispetto al campione.

Una volta regolata la posizione si allontana il bruciatore e lo si accende, regolando l'altezza di fiamma. Si avvicina lentamente al campione e si applica la fiamma per 12 [s] per la prova su entrambe le facce e per 30 [s] per quella su una faccia.

Se il campione brucia si registra il tempo di post-combustione e di post-incandescenza, oltre a misurare la zona danneggiata interessata. In Figura 5.2 sono riportate l'immagini ad indicare la modalità di esecuzione delle prove.



(a)

(b)

Figura 5.2 Prova applicazione di piccola fiamma (a) UNI 8456 e (b) UNI 8457.

5.6 Pannello radiante

La metodologia da seguire e lo scopo di tale prova sono descritti nella norma UNI 9174. Essa simula la fase di innesco nel corso di un incendio, riprodotto con l'ausilio di un pannello radiante, e valuta l'attitudine di un materiale nel propagarlo.

5.6.1 Descrizione dello strumento

Lo strumento è costituito da un setto poroso di materiale refrattario con una superficie radiante di dimensioni 300x450 [mm].

Il pannello deve essere alimentato con una miscela di gas ed aria attraverso un iniettore tipo Venturi e possedere i seguenti equipaggiamenti:

- un ventilatore centrifugo per l'alimentazione dell'aria;
- un filtro per l'aria capace di trattenere le particelle che potrebbero occludere le porosità del pannello;

- un regolatore di pressione;
- delle valvole di controllo e di chiusura per l'alimentazione di gas ed aria.

Il piano del pannello radiante deve essere posizionato verticalmente e la sua dimensione più lunga deve posta in posizione orizzontale o verticale, a seconda del tipo di prova effettuata. Il gas e l'aria utilizzati nella prova sono miscelati a pressione atmosferica e nel caso in cui sia utilizzata l'aria del locale stesso, ciò non deve disturbare la propagazione della fiamma durante la prova; nel punto di alimentazione del gas, inoltre si deve porre una valvola di non ritorno per ragioni di sicurezza. L'apparecchiatura è rappresentata in Figura 5.3.

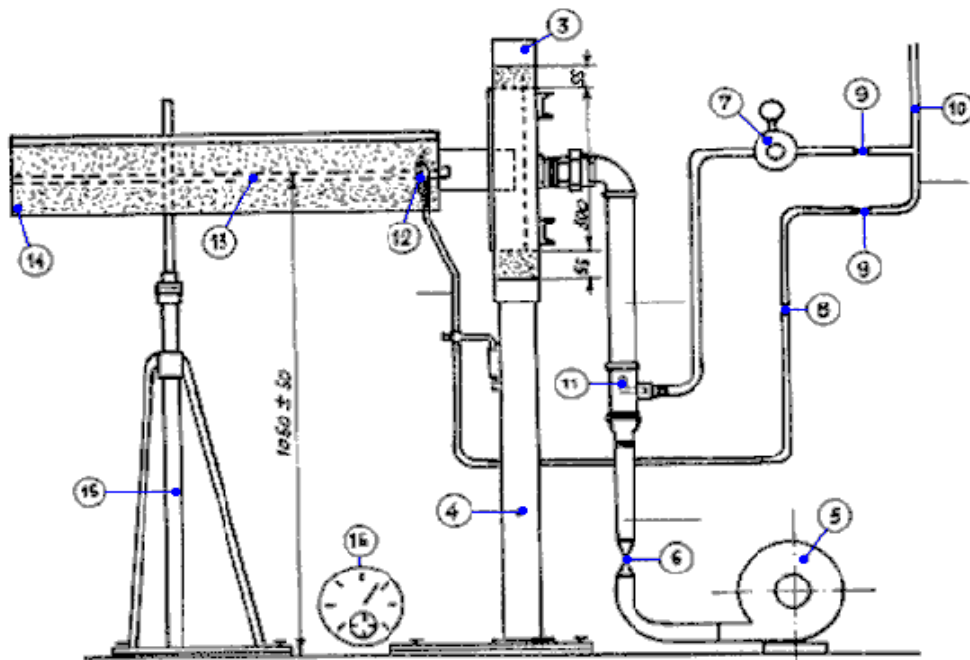


Figura 5.3 Rappresentazione schematica del pannello radiante.

Nel seguito di questo paragrafo saranno riportate e descritte le componenti più importanti dello strumento.

Campione e portacampione

La prova deve essere eseguita su almeno 3 campioni di lunghezza pari a 800 [mm] e larghezza 155 [mm]. Il campione può essere collocato in 3 diverse posizioni a seconda che si esegua la prova a parete, a pavimento o a soffitto. Le posizioni relative di campione e pannello radiante per le diverse modalità di prova sono riportate in Figura 5.4.

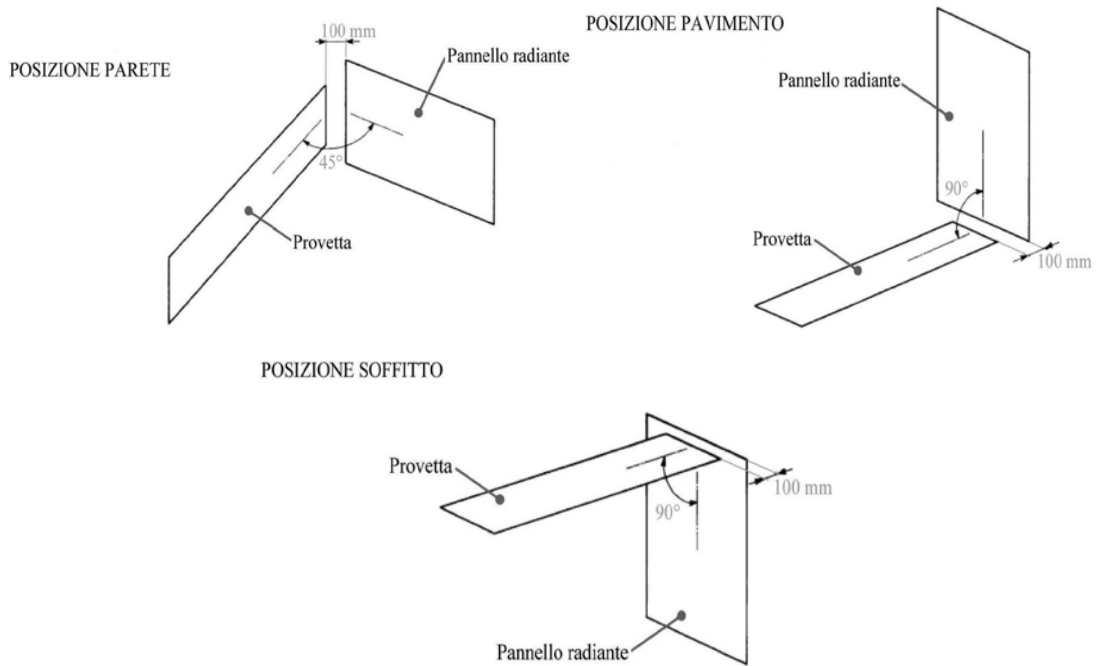


Figura 5.4 Posizione di campione e pannello radiante.

Per questo lavoro di tesi è stata eseguita solamente la prova a parete.

Il portacampione deve essere in acciaio inossidabile e avere uno spessore di 2 [mm]; è inoltre corredato di una lastra di supporto in acciaio di dimensioni uguali a quelle del campione e dello spessore sempre di 2 [mm] e di 4 viti capaci di spingere il campione contro i bordi del portacampione.

Sistema di accensione

La fiamma di accensione è ottenuta mediante un bruciatore con caratteristiche ben precise, definite dalla normativa, il quale possiede la possibilità di regolare l'altezza della fiamma attraverso una microvalvola. Il gas combustibile utilizzato è solitamente propano o GPL e la fiamma ottenuta deve avere un cono interno di colore blu.

Il pannello radiante, invece, è messo a regime ad una intensità media di emissione di 6.2 [W/cm²] e garantisce dei flussi di calore ben precisi in funzione della distanza e della posizione della prova.

Ambiente di prova

La prova deve essere eseguita in un ambiente di dimensioni tali da evitare un aumento di temperatura di oltre 15°C, prendendo opportune precauzioni per una efficiente evacuazione dei gas e dei fumi emessi durante la combustione del campione. È richiesta un'alimentazione di aria dall'esterno per rimpiazzare quella rimossa dal sistema di evacuazione dei gas di combustione.

La prova deve essere effettuata in un ambiente in cui né gli oggetti circostanti né le pareti o il soffitto siano tali da influenzare il risultato e che sia esente da correnti d'aria che possano influenzare la propagazione della fiamma sulla superficie del campione.

5.6.2 Parametri determinabili dal pannello radiante

Di seguito verranno elencati i parametri determinabili utilizzando il pannello radiante:

- *velocità di propagazione della fiamma*: indica la rapidità con cui la fiamma si propaga sul provino, ed è espressa in [mm/min];
- *tempo di post-incandescenza*: è il tempo, espresso in [s], che intercorre dall'estinzione della fiamma sviluppata oltre i 300 [mm], fino alla completa scomparsa dell'incandescenza rilevata oltre tale traguardo;
- *zona danneggiata*: lunghezza, espressa in [mm], della zona bruciata del campione;
- *gocciolamento*: tendenza del materiale a rilasciare gocce incendiate o particelle incandescenti.

Per ogni parametro, anche in questo caso, viene attribuito un livello da 1 a 3, in relazione alla risposta del campione sottoposto alla prova. Tali livelli sono poi moltiplicati per dei fattori moltiplicativi, e i prodotti sommati fra loro. Il risultato così ottenuto definisce la classe di appartenenza del materiale secondo la Tabella 5.6.

Tabella 5.6 Determinazione delle classi di appartenenza di un materiale(*).

	Pavimento	Parete	Soffitto e pavimento non in aderenza
Classe 1	5 - 7	6 - 8	7 - 9
Classe 2	8 - 10	9 - 12	10 - 13
Classe 3	11 - 13	13 - 15	14 - 17
Classe 4	14 - 15	16 - 18	18 - 21

(*) I valori riportati in tabella sono la somma dei prodotti ottenuti ad ogni livello per il rispettivo fattore moltiplicativo.

5.6.3 Procedura di prova

Per prima cosa si accende il pannello radiante e si attende che la radiazione emessa si stabilizzi; durante tale operazione il portacampione, contenente il campione in esame, deve essere tenuto lontano dalla radiazione del pannello stesso. Si regola poi la fiamma di innesco all'altezza prefissata. Nel momento in cui la radiazione del pannello si è stabilizzata si pone il campione nella posizione di prova e si fa partire il cronometro.

Si annotano i tempi impiegati dal fronte di fiamma a raggiungere i traguardi successivi, posti a 50 [mm] l'uno dall'altro; si calcolano poi le velocità medie sui singoli tratti a partire dai 100 [mm] dal bordo più vicino al pannello, e si fa la media tra tutte le velocità così ottenute.

La zona danneggiata è rilevata misurando la lunghezza compresa tra il bordo della provetta più vicino al pannello radiante e l'ultimo traguardo raggiunto dalla fiamma. Per il gocciolamento si deve registrare se vi è distacco di parti e se queste sono spente, incandescenti o infiammate.

La prova termina quando:

- la fiamma e/o incandescenza sono cessate spontaneamente, verificando che tale condizione permanga per almeno 6 minuti;
- il fronte di fiamma ha raggiunto l'ultimo traguardo;
- il materiale non si è incendiato dopo 20 minuti o comunque il fronte di fiamma non raggiunge il traguardo dei 100 [mm];

Il materiale brucia oltre 60 minuti; in tal caso la prova deve essere sospesa e il campione spento con intervento esterno.

5.7 Calorimetro a cono

Tale strumento si è rivelato, negli ultimi anni, il miglior strumento per la misura della velocità di rilascio del calore durante la combustione di un materiale. È inoltre possibile ricavare informazioni riguardo l'opacità dei fumi e sul tipo di gas prodotti.

5.7.1 Descrizione dello strumento

Normalmente il calorimetro utilizza l'aria atmosferica del luogo in cui è collocato; d'altra parte, però, per studi particolari, vengono impiegati calorimetri che lavorano con atmosfera controllata, cioè a pressione e/o a composizione diversa da quella atmosferica. Nel seguito di questo paragrafo saranno riportate e descritte le componenti principali dello strumento.

Una rappresentazione schematica dello strumento è riportata in Figura 5.5.

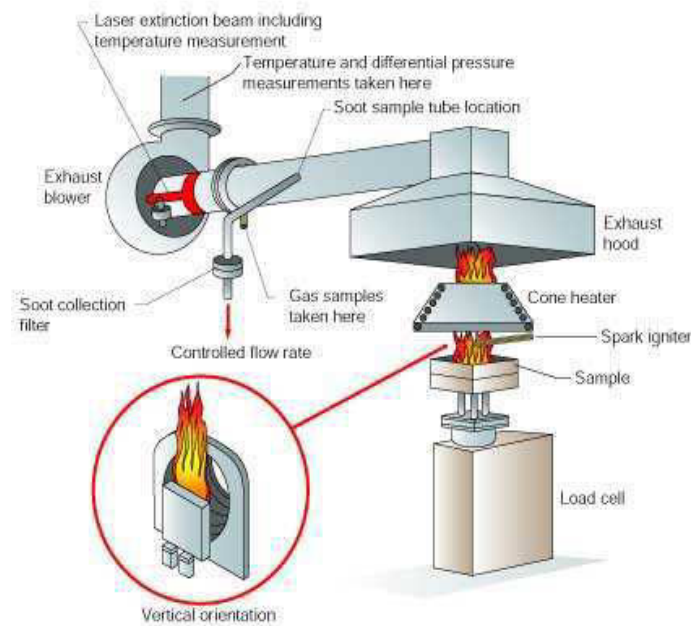


Figura 5.5 Rappresentazione schematica del calorimetro a cono ⁽²⁰⁾.

Sorgente termica

La sorgente termica simula un incendio e serve per il riscaldamento del campione. Questa deve riscaldare il campione mediante irraggiamento uniforme dell'intera superficie esposta, essere insensibile all'irraggiamento del campione durante la sua combustione, avere spettro di emissione ed intensità simili a quelli che si hanno durante un incendio, avere flusso termico facilmente controllabile. Per poter soddisfare a tali requisiti, la sorgente è costituita da un elemento filiforme in materiale ceramico avvolto lungo un tronco di cono e riscaldato elettricamente. Il flusso termico generalmente utilizzato è pari a 50 kW/m^2 .

Campione e portacampione

Le dimensioni del campione influenzano sia l'accensione del campione sia la velocità di rilascio del calore durante la combustione. È quindi comprensibile come la scelta delle dimensioni dei campioni sia di fondamentale importanza per ottenimento di analisi attendibili. Dopo numerosi studi le dimensioni più appropriate sono state fissate in $100 \times 100 \text{ mm}$ e spessore da 6 a 50 mm. Il campione è collocato, generalmente in posizione orizzontale, sul portacampione avente come fondo uno strato di materiale ceramico refrattario il quale, a sua volta, è collegato ad una bilancia.

Sistema di accensione

I gas sviluppati dalla pirolisi del campione possono infiammarsi per autoaccensione oppure venire accesi. In questo secondo caso è necessario il sistema di accensione. Si preferisce l'accensione mediante scintilla, anziché con fiamma pilota, in quanto presenta i vantaggi di

non fornire quantità apprezzabili di calore al sistema, di permettere la determinazione precisa del momento in cui avviene l'accensione, di non essere influenzata dalla presenza di sostanze ritardanti di fiamma.

Sistema di rimozione dei fumi

La portata dell'aria comburente non deve essere né troppo elevata, per non diluire eccessivamente e rimuovere troppo rapidamente i gas di pirolisi, né troppo bassa da lasciar sfuggire i fumi fuori dalla cappa. La portata normalmente impiegata è di 24 L/s ed è circa doppia di quella minima necessaria per non avere fuoriuscite dei fumi dalla cappa. La rimozione dei gas di combustione avviene mediante un ventilatore collegato ad un condotto orizzontale che termina nella cappa. Nel condotto sono presenti una flangia tarata, una termocoppia ed alcuni orifizi per la misura dell'opacità dei fumi e per l'analisi dei gas.

5.7.2 Parametri determinabili dal calorimetro a cono

Di seguito verranno elencati i parametri, ricavati nella sezione sperimentale, utilizzando il calorimetro:

- Peso residuo del campione [%], ossia il peso del residuo di combustione del campione pirolizzato durante la prova.
- HRR (*heat release rate*): velocità di rilascio del calore [kW/m^2], ossia la potenza termica sviluppata dal campione riferita all'unità di superficie irradiata.
- pHRR (*peak of heat release rate*): corrisponde al picco della funzione HRR. Si misura in [kW/m^2].
- THR (*total heat release*): calore sviluppato per unità di superficie [MJ/m^2]. rappresenta l'integrale temporale della funzione HRR
- TML (*total mass loss*): la massa totale persa per effetto della combustione [g].
- TSR (*total smoke release*): andamento temporale delle emissioni di fumo [m^2/m^2].
- yield CO e CO₂: si intende la produzione di monossido di carbonio e anidride carbonica per unità di massa di campione pirolizzato [kg/kg].

Occorre tuttavia precisare che le misure sopra citate si contraddistinguono da una modesta riproducibilità e ciò è dovuto alla complessità dello strumento, alle numerose variabili che intervengono nel processo di combustione ed alle elaborazioni che subiscono i dati; per tale ragione, di norma, le prove si eseguono su almeno cinque provini per ogni campione.

5.7.3 Considerazioni sulla determinazione dei parametri (¹)

Nello specifico si desidera trattare come vengono ricavate l'HRR (*Heat Release Rate*) e il TSR (*Total Smoke Release*).

La velocità di rilascio del calore si valuta una volta nota la quantità di ossigeno consumato durante la combustione: tra le due grandezze, infatti, esiste proporzionalità e per i solidi organici la costante di proporzionalità è di 13.1 MJ/kg. Tale consumo di ossigeno si calcola da misure di portata, temperatura e concentrazione dell'ossigeno non reagito e dei prodotti di combustione (CO, CO₂ e H₂O) nel condotto di scarico: risulta necessario, quindi, che tutti i gas vengano rimossi attraverso tale condotto. Con ciò si evidenzia come i risultati forniti dal cono calorimetrico non siano precisi, considerando anche l'introduzione di approssimazioni:

- la costante di proporzionalità cambia con il materiale e il valore 13.1 MJ/kg corrisponde ad un valore medio;
- si assume un comportamento ideale per tutti i gas;
- l'aria comburente si considera come una miscela ideale di ossigeno, azoto e vapore; si trascurano tutte le reazioni che non siano di ossidazione.

La totalità delle informazioni sul comportamento al fuoco di un materiale in termini di HRR è dato dalla curva completa dell'HRR sull'intera durata del test. L'HRR rappresenta fedelmente la reazione al fuoco in funzione delle proprietà specifiche del materiale (peso residuo del campione, il calore effettivo della combustione), caratteristiche del campione (spessore, deformazione), meccanismi chimico-fisici attivi durante la combustione (rottura del char, pirolisi del campione). Per questo motivo spesso vengono impiegati solamente dei valori caratteristici come l'HRR_{av} (HRR medio), o il PHRR, ma non incorporando tutte le informazioni possono non descrivere adeguatamente il fenomeno della combustione⁽²⁷⁾.

L'HRR_{av} può essere descritto dalla 6.2.

$$\begin{aligned}
 HRR &= \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} \dot{q}_{net} = \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{ext} + \dot{q}_{flame} - q_{loss}) \\
 &= \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{flame} - q_{loss}) + \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} \dot{q}_{ext} \\
 &= HRR_0 + HRP \dot{q}_{ext}
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

μ rappresenta il peso residuo del campione [%], χ è l'efficienza della combustione, h_c^0 è il calore di combustione effettivo, h_g è il calore di gassificazione, le perdite di calore q_{loss} sono date dal calore trasmesso per conduzione attraverso il campione e il calore re-irradiato dalla superficie del campione, q_{flame} è il calore prodotto dalla fiamma e q_{ext} è il flusso di calore applicato. Si nota una dipendenza lineare dell'HRR dal flusso di calore applicato durante il test. In un grafico avente in ascissa q_{ext} e in ordinata HRR_{av}, la pendenza della retta interpolante i diversi punti (HRP) è interpretata come un parametro di risposta al fuoco mentre l'intersezione HRR₀ è considerata un parametro di infiammabilità. Entrambi i valori

sono basati su proprietà del materiale e pertanto posso esser considerati delle caratteristiche intrinseche al materiale⁽²⁷⁾.

Il TSR rappresenta l'area della superficie che le particelle costituenti il fumo oppongono alla penetrazione di un fascio di luce. Per valutarlo si misura l'attenuazione di un fascio di luce proveniente da un laser ad He-Ne che attraversa il condotto di scarico dei fumi. Il fascio viene suddiviso in due: un fascio attraversa il campione, mentre l'altro serve come riferimento, non essendo attenuato.

Dalla legge di Lambert-Beer si ricava il coefficiente di estinzione:

$$k = \frac{1}{L} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \quad (6.3)$$

L rappresenta la lunghezza del percorso del fascio luminoso attraverso il fumo [m], I_0 e I sono rispettivamente l'intensità del luminoso non attenuato e attenuato dal fumo.

$$SPR = k \cdot V \quad (6.4)$$

In cui k è il coefficiente di estinzione e V la portata volumetrica dei gas di combustione espressa in m^3/s .

Il TSR si calcola dall'integrale del SPR lungo tutta la durata del test.

$$TSR = \int_0^t SPR dt \quad (6.5)$$

I vantaggi della sorgente di luce impiegata sono vari: non richiede lenti di collimazione del fascio, è molto stabile, fornisce un fascio sottile che riduce l'errore alla diffusione, semplifica i calcoli perché monocromatica. Questo tipo di sorgente però presenta anche dei difetti: essendo il fascio sottile, questo intercetta un volume molto piccolo di fumi e ciò comporta un'elevata fluttuazione del coefficiente di estinzione; le sostanze che assorbono la luce rossa, pur essendo trasparenti nell'spettro del visibile, forniscono valori erronei dell'opacità dei fumi.

I parametri descritti precedentemente sono impiegati per definire degli indici utili per valutare la pericolosità di un incendio. Il FIGRA (*fire growth rate*) è definito come il tasso di crescita dell'intensità di combustione. Si calcola come il rapporto tra il massimo valore della funzione HRR e il tempo trascorso, che spesso coincide con il rapporto tra il PHRR e il tempo a cui si manifesta il picco di HRR. Si esprime in W/s.

$$FIGRA = 1000 \cdot \max \left(\frac{RHH(t)}{t} \right) \quad (6.6)$$

Per il calcolo di questo indice, l'HRR e il THR devono superare un valore di soglia per evitare di ottenere dei valori privi di senso fisico.

L'indice SMOGRA è il rapporto tra il valore massimo della funzione SPR e il tempo trascorso sino a quell'istante.

$$SMOGRA = 10000 \cdot \max\left(\frac{SPR(t)}{t}\right) \quad (6.7)$$

Questi indici tendono a concentrare le informazioni rilevanti in un unico numero, e quindi a volte possono essere imprecise. In più questi indici hanno un limite nel significato fisico del comportamento al fuoco e sono basati solamente sull'HRR e SPR. La diffusione della fiamma in un campione è controllata da varie caratteristiche, come il rilascio del calore da parte della zona infiammata del campione, le caratteristiche fisiche del campione (spessore, orientazione), l'infiammabilità della superficie del materiale, le condizioni del test (ventilazione, flusso d'aria) e la direzione in cui la fiamma si propaga. La diffusione della fiamma non può essere misurata nel calorimetro a cono e quindi non può essere incorporata in nessun indice del fuoco⁽²⁷⁾.

PARTE SPERIMENTALE

Capitolo 6

Materie prime e preparazione degli espansi

In questo capitolo viene trattata la preparazione degli espansi rigidi, oggetto del presente lavoro di tesi. Nel §7.1 si elencano le tipologie e le principali caratteristiche delle materie prime utilizzate. Nel §7.2 si descrivono i passaggi teorici necessari a determinare la formulazione dei poliisocianurati nonché la procedura sperimentale per realizzarli in laboratorio. Infine nel §7.3 si riassumono le formulazioni delle diverse schiume realizzate e sottoposte alle indagini sperimentali riportate nei capitoli successivi.

6.1 Materie Prime

6.1.1 Polioli

Per la realizzazione degli espansi poliisocianurici sono stati usati tre diversi polioli:

- *Isoter 824G (Coim)*
- *RDX0814 (AEP Polymers)*
- *Isoexter 3446 (Coim)*

I polioli sono stati impiegati senza apportarvi modifiche rispetto alla composizione dei singoli produttori.

Il poliolo *Isoter 824G* è un poliolo polietere caratterizzato da media funzionalità e basso numero di ossidrilie basato su triolo e ossido di propilene.

Tabella 6.1 *Principali proprietà chimico fisiche di Isoter 824G.*

N° di ossidrilie	[mgKOH/g]	160
Funzionalità	[-]	3
Viscosità a 25°	[cps]	250
Contenuto d'acqua	[%]	0.1
Peso specifico 20°C	g/ml	1.070

Il poliolo *RDX0814* deriva dal cardanolo. Il cardanolo è un sottoprodotto di scarto ottenuto nell'industria alimentare dalla lavorazione dell'anacardo, la cui coltivazione è diffusa nelle

zone tropicali di Brasile, India, Africa, Indonesia e sud est asiatico: pertanto lo sfruttamento di questo scarto tossico della filiera consente il riutilizzo di un rifiuto senza effetti sulla catena alimentare, consentendo un abbattimento dell'inquinamento ad esso correlato.

Il cardanolo, precursore di questi polimeri, è ottenuto dalla distillazione del *Cushew Nut Shell Liquid* (CNLS), e consiste in un alchil-fenolo con proprietà analoghe a derivati petroliferi quali il nonil- e il dodecil- fenolo, ma tuttavia privo delle caratteristiche di tossicità tipiche di questi prodotti sintetici.

Questi polioli possiedono un alto contenuto di carbonio biorinnovabile, compreso tra il 73 e il 95%, e hanno un basso impatto ambientale.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliolo *RDX0814* sono riportate nella Tabella 6.2.

Tabella 6.2 Principali proprietà chimico fisiche di *RDX0814*.

N° di ossidrilie	[mgKOH/g]	176
Funzionalità	[-]	4.3
Viscosità a 25°	[cps]	2359
Contenuto d'acqua	[%]	< 0.1

Si è effettuata l'analisi NMR per individuare la quantità di composti aromatici presenti nella molecola. Ricordando che i protoni dell'anello aromatico cadono in un intervallo dai 6 ai 9 ppm, si calcola che questi rappresentano il 9,3% dei protoni totali.

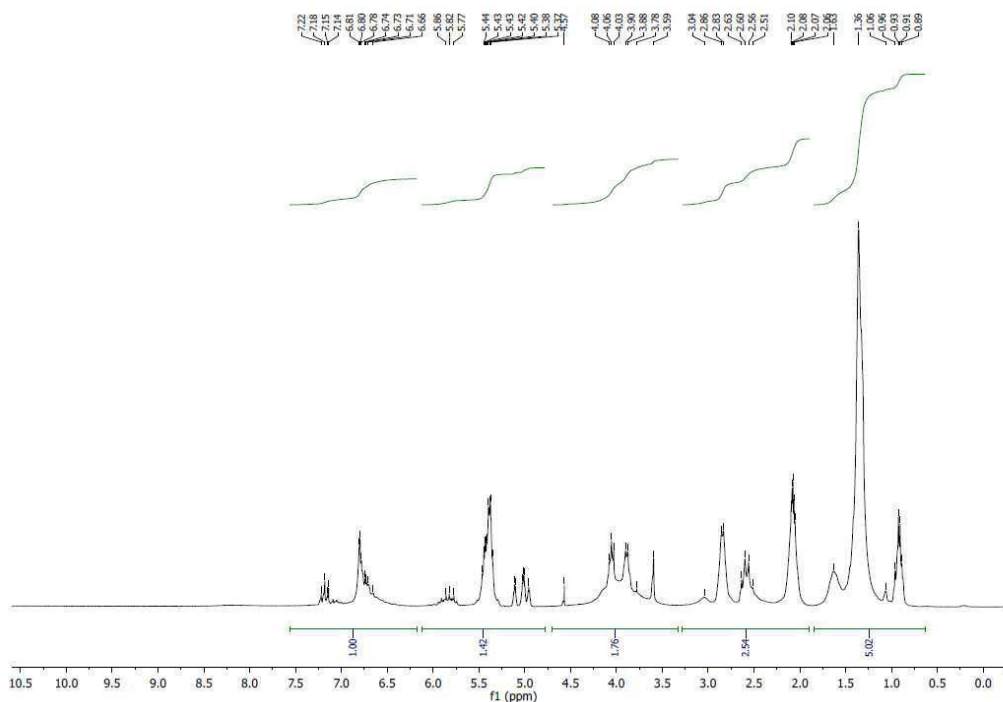


Figura 6.1 Spettro NMR del poliolo *RDX0814*.

L'*Isoexter 3446* deriva da PET di riciclo attraverso il processo di glicolisi. Il PET è un poliestere termoplastico molto impiegato nell'industria tessile e del packaging, in modo particolare quello alimentare. Il gruppo funzionale estereo reagisce facilmente con acqua (idrolisi), alcoli (alcolisi), ammine (amminolisi), acidi (acidolisi) e glicoli (glicolisi).

L'*Isoexter 3446* è un poliestere aromatico caratterizzato da bassa funzionalità, basso numero di ossidrilici e media viscosità. E' adatto alla realizzazione di sistemi PIR ad alto indice di isocianato (270-300), espansi in cui viene richiesta una buona resistenza al fuoco e resistenza a compressione.

Tabella 6.3 Principali proprietà chimico fisiche di *Isoexter 3446*.

N° di ossidrilici	[mgKOH/g]	250
Funzionalità	[-]	2
Viscosità a 25°	[cps]	4000
Contenuto d'acqua	[%]	0.1
Peso specifico 20°C	g/ml	1.250

Anche il poliolo *Isoexter 3446* è stato analizzato tramite NMR ed è risultato che i protoni legati all'anello aromatico sono il 14,1% dei protoni totali.

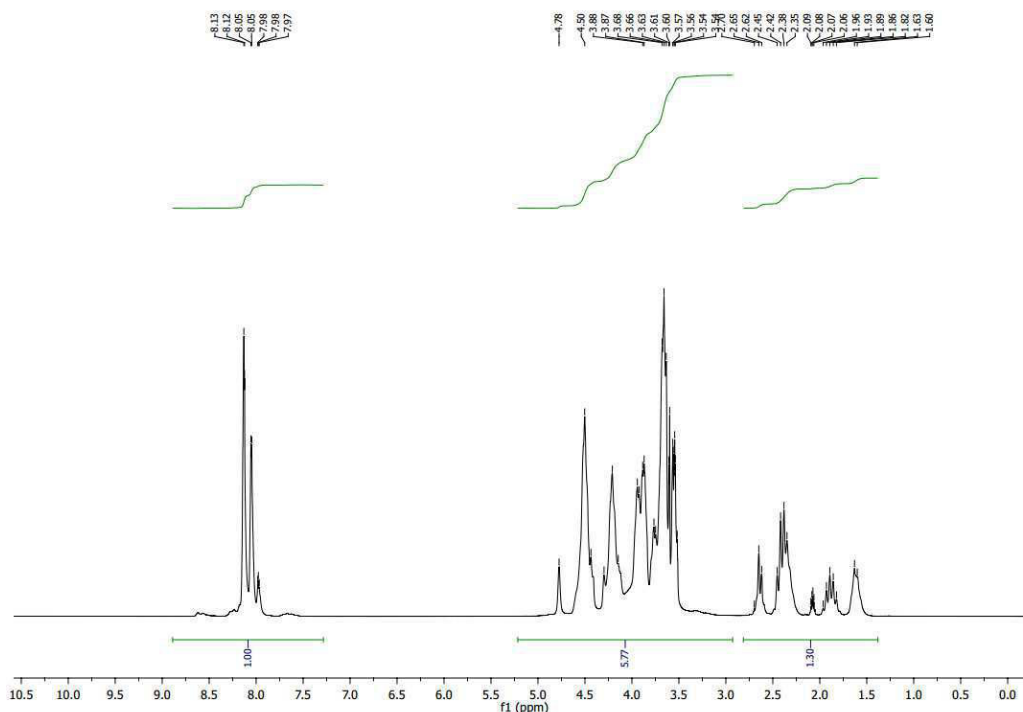


Figura 6.2 Spettro NMR del poliolo *Isoexter 3446*.

6.1.2 Isocianato

Per la preparazione degli espansi rigidi si è utilizzato *Desmodur*[®] 44V20 L, un MDI polimerico (miscela composta da di-fenil-metano diisocianato, isomeri e da diisocianato di 4,4'-etilendifenile) fornito dalla *Bayer*, le cui caratteristiche sono riportate nella Tabella 6.4

Tabella 6.4 Principali proprietà chimico fisiche di *Desmodur*[®] 44V20 L.

Indice NCO	[%]	30.5-32.5
Acidità	[ppm HCl]	max 200
Viscosità a 25°	[mPa s]	160-240

Dall'analisi NMR risulta che i protoni aromatici rappresentano il 71,9% dei protoni.

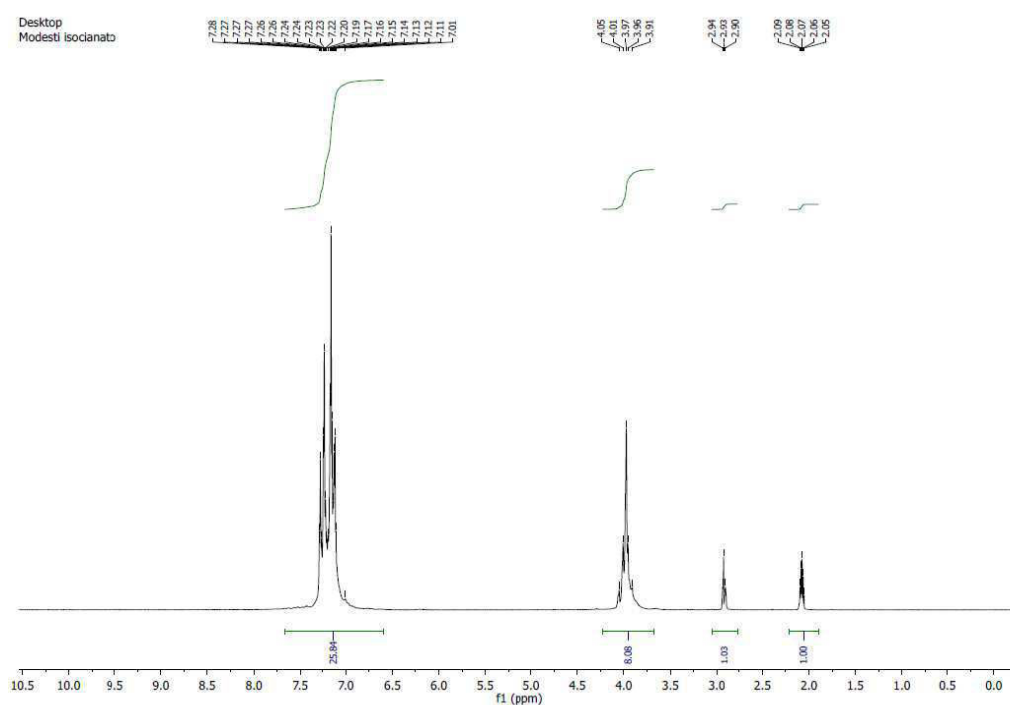


Figura 6.3 Spettro NMR dell'isocianato 44V20.

6.1.3 Catalizzatori

Per rendere adeguata la cinetica di polimerizzazione si sono aggiunti catalizzatori per la reazione di espansione, per accelerare la reazione tra isocianato e poliolo e per la reazione di trimerizzazione dell'isocianato. Per la reazione fra isocianato e polioli si è impiegato il catalizzatore *Tegoamin*[®] 41 (1, 3, 5 tri (3-[dimetilammino]propil)-esaidro-s-triazina), mentre la reazione di trimerizzazione è stata catalizzata attraverso *Kosmos*[®] 75 MEG (soluzione di ottoato di potassio). Entrambi i catalizzatori sono stati forniti da *Evonik Industries*.

6.1.4 Agenti Espandenti

In tutte le schiume poliuretaniche prodotte s'impiegano un espandente chimico ed uno fisico. L'agente *espandente fisico* è una miscela di 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($C_4H_5F_5$) e 1,1,1,2,3,3,3-eptafluoropropano (C_3HF_7) il cui nome commerciale è *Solkane*® 365/227; è fornito dalla *Solvay Solexis*. L'*espandente chimico* è acqua; essa reagendo con l'isocianato porta alla formazione di anidride carbonica (eq. 1.1).

6.1.5 Tensioattivo

Per migliorare da una parte l'emulsione della miscela reagente, dall'altra la stabilità e la regolarità della struttura cellulare nella miscela di polioli risulta necessario aggiungere alla formulazione un opportuno tensioattivo. Si impiega un silicone di tipo universale, *Tegostab*® B 8871 fornito da *Evonik Industries*, un copolimero non idrolizzabile ottimale per la produzione di espansi rigidi poliisocianurici.

6.1.6 Ritardanti di fiamma

L'attenzione si è focalizzata su composti halogen-free considerato che le normative future potrebbero prevedere restrizioni sempre più severe nei confronti dell'uso di ritardanti a base alogeni. Nelle prove sono state utilizzate tre tipologie di ritardanti di fiamma (due solidi e uno liquido) che si differenziano per composizione e meccanismo d'azione.

- *PHOSLITE IP-A (IPA)*. Alluminio Iposfosfito $Al(H_2PO_4)_3$ fornito da *Italmatch Chemicals*; iposfosfito completamente inorganico con contenuto di fosforo pari al 29,23% (w/w);
- *DMPP*. Dimetil propilfosfonato, fornito da *Lanxess*, è un ritardante liquido a temperatura ambiente adatto a formulazioni PIR/PUR rigide, con un contenuto in fosforo del 20,3% (w/w);
- *Grafite espandibile (EG)*. È un sistema intumescente che lavora soprattutto in fase condensata; la sua struttura è riportata in Figura 6.4.

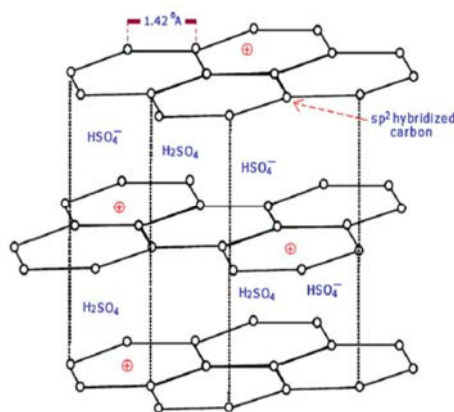


Figura 6.4 Struttura molecolare della grafite espandibile (³)

6.2 Preparazione dei poliisocianurati

Nella preparazione di un espanso isocianurico le quantità di ciascun reagente devono rispettare precisi rapporti stechiometrici; in particolare in rapporto al contenuto di gruppi funzionali per unità di peso si determinano i contenuti di reagenti nella miscela di partenza. I gruppi isocianici reagiscono seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici, il che significa che ciascun $-NCO$ reagisce ovviamente con un solo $-OH$. Le concentrazioni dei gruppi funzionali dei polioli e dell'isocianato si ottengono nelle schede tecniche fornite dalle ditte produttrici di ciascun prodotto.

La quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione espressa dall'equazione in Figura 1.2 si può calcolare come segue. Si ricorda che il numero di ossidrilici è fornito dall'equazione (1.12):

$$n_{OH} = \frac{56100 \cdot f}{PM}, \quad (1.12)$$

dove f è la funzionalità e PM è il peso molecolare in [g/mol].

Siccome il peso equivalente (P_{eq}) si definisce secondo l'equazione (6.1):

$$P_{eq} = \frac{PM}{f}, \quad (6.1)$$

se si sostituisce l'equazione (1.12) nella (6.1) si ottiene il peso equivalente dei gruppi ossidrilici:

$$P_{eq,OH} = \frac{56100}{n_{OH}}. \quad (6.2)$$

Analogamente si può ottenere il peso equivalente dei gruppi isocianato a partire dalle equazioni (1.14) e (6.1):

$$P_{eq,NCO} = \frac{42}{\%NCO}, \quad (6.3)$$

dove $\%NCO$ rappresenta l'indice di isocianato.

Si definisce numero di equivalenti (n_{eq}) il seguente rapporto:

$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}}, \quad (6.4)$$

dove g è il peso in grammi.

In riferimento alla chimica basata sugli equivalenti, i grammi di isocianato MDI (metano-difenil-diisocianato) risultano:

$$g_{MDI} = n_{eq} \cdot P_{eq,NCO} \quad (6.5)$$

Come già accennato, è necessario che i gruppi isocianici reagiscano seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici. Perciò conviene esprimere la (6.3) in termini di equivalenti ossidrilici. Quindi, facendo riferimento ad un peso di 100 [g] e impiegando la (6.3), l'equazione (6.5) diventa:

$$g_{MDI} = \frac{100 \cdot g_{OH}}{P_{eq,OH}} \cdot \frac{42}{\%NCO}, \quad (6.6)$$

esprimendo la percentuale di *NCO* in termini frazionari,

$$\%NCO = \frac{NCO}{100}, \quad (6.7)$$

e usando la (6.2), considerando che nel caso in esame *NCO* è pari a 31,5, si ottiene la (6.8):

$$g_{MDI} = \frac{7,5}{31,5} \cdot \left(\frac{\sum_i (g_{poliolo,i} \cdot n_{OH,poliolo,i})}{100} + \frac{g_{C_3H_8O} \cdot n_{OH,C_3H_8O}}{100} + \frac{g_{H_2O} \cdot n_{OH,H_2O}}{100} \right) \cdot I, \quad (6.8)$$

dove il numero di ossidrilici della glicerina è pari a 1829 [mgKOH/g], quello dell'acqua è 6220 [mgKOH/g] e per quello di polioli si rimanda a Tabella 6.2 e 6.3. *I* rappresenta l'indice di isocianato definito nell'equazione (1.16) e indica la quantità di isocianato in eccesso utilizzato al fine di assicurare la completa reazione di tutti i gruppi ossidrilici presenti. Nel presente lavoro si usa un valore pari a 300.

La massa di HFC da aggiungere è stata invece calcolata nel modo seguente. La densità (ρ) della schiuma è data dal rapporto fra la massa totale della schiuma (m_{TOT}), somma della massa poliuretanicca (m_{PU}) e quella dell'espandente ($m_{espandente}$), e il volume (V) dell'espanso.

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V}. \quad (6.9)$$

Il volume (V) è approssimabile a quello del gas espandente (CO_2 e HFC) poiché il grado di vuoto dell'espanso è circa il 97 %. Utilizzando l'equazione dei gas perfetti si può esprimere V come:

$$V = \frac{mol \cdot R \cdot T}{P}, \quad (6.10)$$

dove mol è il numero di moli, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura e P la pressione. Il volume molare V_0 di un gas in condizioni standard (ovvero a temperatura T pari a 0 [°C] e a pressione P di 1 [atm]) risulta pari a (ponendo $P=1$ [atm] e $mol=1$ [mol]):

$$V_0 = R \cdot T_0 = 22.414 \left[\frac{L}{mol} \right]. \quad (6.11)$$

Dal rapporto tra la (6.10) e la (6.11) si ottiene:

$$V = V_0 \cdot \frac{mol \cdot T}{T_0}, \quad (6.12)$$

dove mol nel caso di studio è rappresentato dalla somma delle moli degli espandenti impiegati (fisico ovvero HFC e chimico ovvero acqua).

Sostituendo la (6.12) nella (6.9):

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V_0 \cdot \left(\frac{m_{espandente}}{PM_{espandente}} + \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \right) \cdot \frac{T}{T_0}}, \quad (6.13)$$

dove il rapporto T/T_0 è compreso nell'intervallo 1,2-2, e il peso molecolare dell'acqua e dell'espandente HFC è rispettivamente 18 e 150 [kg/kmol]. Arrangiando questo risultato si ottiene la massa di espandente necessaria ad ottenere la densità ρ desiderata:

$$m_{espandente} = \frac{m - \left(V \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \cdot \rho \right)}{\left(\frac{V_0}{PM_{espandente}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \rho - 1 \right)}. \quad (6.14)$$

Nel caso la schiuma realizzata non rispetti il valore di densità obiettivo imposto, si rende necessario ricalcolare la massa di espandente correggendo il rapporto T/T_0 .

La tecnica impiegata in laboratorio è stata del tipo *one-shot*.

Nella pratica:

1. Si introducono in una caraffa quantità pesate dei vari reagenti che compongono la miscela di partenza, ossia tutte le sostanze meno l'espandente HFC e l'isocianato. Il

tutto si mescola una prima volta con un agitatore meccanico ad otto palette disposte radialmente, collegato ad un albero rotante ad elevata velocità. Il fine di questa operazione è ottenere un composto omogeneo;

2. Viene quindi addizionato l'espandente HFC; tale operazione non si effettua prima in quanto essendo molto volatile verrebbe parzialmente rimosso durante il mescolamento dei reagenti precedentemente addizionati. Si mescola con l'accortezza di aggiungere successivamente l'espandente eventualmente volatilizzato durante la miscelazione;
3. Si aggiunge la quantità necessaria di isocianato mescolando immediatamente per 15 secondi con lo stesso agitatore delle fasi precedenti. I tempi di miscelazione devono essere necessariamente brevi per evitare che la schiuma cominci a reagire prima di essere deposta nello stampo;
4. Si cola la miscela di reazione in uno stampo aperto di dimensioni 30x30x30cm.

Si monitora la cinetica di reazione in base ai tempi di *cream*, *filo* e *fuori impronta*:

- *Cream time* corrisponde al momento in cui si assiste ad un cambiamento di colore della schiuma che subisce uno schiarimento; in questo momento inizia l'espansione della schiuma;
 - *Gel time o tempo di filo* è l'istante in cui il polimero comincia a gelificare ovvero a costituire il *network* del polimero attraverso la formazione dei legami uretanici ed ureici nonché tramite la reticolazione e la ramificazione dell'alofanato e del biuretto rispettivamente. E' il tempo al quale il contatto della schiuma con un oggetto ne determina l'adesione; allontanando l'oggetto si viene a produrre un filamento polimerico;
 - *Tack free time o tempo di fuori impronta* la reazione si completa per circa il 70-80% e la schiuma raggiunge un grado di indurimento tale che, toccandone la superficie con un oggetto, non vi rimane più l'impronta.
5. L'espanso così formato si introduce in stufa a 70°C per 24 ore al fine di favorire il completamento delle reazioni all'interno dell'espanso, in particolare la reazione di trimerizzazione che avviene lentamente a causa dell'alto grado di reticolazione che tende a bloccare la conversione non completa.

6.3 Formulazione dei sistemi poliisocianurici

In questo paragrafo si riportano le formulazioni degli espansi poliisocianurici realizzati. Con ogni poliolo utilizzato si è inizialmente realizzato un riferimento, ossia un polimero senza alcun tipo di antifiamma, successivamente si sono impiegati diversi livelli di carica variabili dal 5% al 20% in peso sull'intera schiuma. Tutti gli espansi sono stati realizzati imponendo una densità di $35 \pm 5 \text{ kg/m}^3$.

Le schiume addittivate di *DMPP* non sono accettabili dal punto di vista della stabilità dimensionale in quanto i campioni si sono deformati dopo poche ore dal taglio della schiuma, inoltre i tempi di reazione sono troppo veloci e non consentono un'adeguata miscelazione dopo l'aggiunta dell'isocianato. A causa di questi problemi si è scartato il *DMPP* come agente antifiamma.

La ricerca si è dunque focalizzata sulla grafite espandibile e l'ipofosfito di alluminio, con la quale si sono realizzate le serie "EG" e "IPA".

Per tutte le formulazioni descritte nei seguenti paragrafi, si sono eseguite diverse prove ed analisi per individuare le migliori formulazioni sulle quali si è poi concentrato lo studio sulla reazione al fuoco.

6.3.1 Serie P

Con il poliolo *Isoter 824G* si sono realizzate due serie di espansi, costituite da schiume aventi il 10%, 15% e 20% sul peso totale della schiuma di antifiamma. Inoltre si è realizzato un campione avente il 15% in peso di antifiamma, P7.5, costituito da egual quantità di ipofosfito di alluminio e di grafite espandibile per verificare la presenza di effetti sinergici tra i due antifiamma.

Dalle caratterizzazioni effettuate non si sono ottenuti dei risultati significativi per le schiume al 15% in peso di antifiamma, inoltre non si sono evidenziati meccanismi sinergici tra i due antifiamma da giustificare un maggior studio del campione.

Tabella 6.5 Formulati relativi agli espansi ottenuti dal poliolo *Isoter 824G*.

Reagenti	[-]	P1	P10IPA	P15IPA	P20IPA	P10EG	P15EG	P20EG	P7.5
Isoter 824G	[g]	100	100	100	100	100	100	100	100
H ₂ O	[g]	1	1	1	1	1	1	1	1
B 8871	[g]	2	2	2	2	2	2	2	2
Tegoamin 41	[g]	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4
Kosmos 75 MEG	[g]	3	3.5	4	4	3.5	4	4	4
IP-A	[g]		33	53	74				27
EG	[g]					33	53	74	27
HFC 365/227	[g]	18.8	27.3	33.7	38.8	24.2	33.7	36.7	35.5
44V20L	[g]	158.8	158.8	158.8	158.8	158.8	158.8	158.8	158.8
Cream	[s]	12	9	11	9	9	11	12	10
Gel	[s]	65	83	86	129	60	76	62	114
Tft	[s]	73	111	123	230	67	116	203	226
Densità	[Kg/m ³]	36.5	33.9	34.6	33.7	39.0	36.4	39.9	32.2

6.3.2 Serie B

Con il poliolo *RDX0814* si sono realizzate due serie di espansi, con campioni aventi le stesse quantità in peso di antifiamma delle schiume che costituiscono la serie P.

Tabella 6.6 *Formulati relativi agli espansi ottenuti dal poliolo RDX0814.*

Reagenti	[-]	B1	B10IPA	B15IPA	B20IPA	B10EG	B15EG	B20EG	B7.5
RDX0814	[g]	100	100	100	100	100	100	100	100
H ₂ O	[g]	1	1	1	1	1	1	1	1
B 8871	[g]	2	2	2	2	2	2	2	2
Tegoamin 41	[g]	1	1	1.6	1.7	1	1.6	1.7	1.6
Kosmos 75 MEG	[g]	4	4	5	5.5	4	5	5.5	5
IP-A	[g]		36	60	84				30
EG	[g]					36	60	84	30
HFC 365/227	[g]	34.1	44.1	40.2	56.4	44.1	40.2	54.4	46.6
44V20L	[g]	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5	169.5
Cream	[s]	18	20	17	24	24	18	20	15
Gel	[s]	53	55	60	67	65	49	70	90
Tft	[s]	70	109	98	227	180	114	178	215
Densità	[Kg/m ³]	34.9	34.9	38.4	37.5	36.1	39.2	34.6	34.0

6.3.3 Serie R

La serie R è costituita dalle schiume realizzate con il poliolo *Isoexter 3446*. Non avendo riscontrato dei particolari effetti sinergici dalla caratterizzazione al fuoco dei due antifiamma si è deciso di non realizzare le schiume al 15% in peso di carica.

Tabella 6.7 Formulati relativi agli espansi ottenuti dal poliolo *Isoexter 3446*.

Reagenti	[-]	B1	B10IPA	B20IPA	B10EG	B20EG
Isoexter 3446	[g]	100	100	100	100	100
H ₂ O	[g]	1	1	1	1	1
B 8871	[g]	4	4	4	4	4
Tegoamin 41	[g]	0.7	0.7	0.9	0.7	0.9
Kosmos 75 MEG	[g]	3.5	3.5	4	4	4
IP-A	[g]		40.5	93		
GE	[g]				40.5	93
HFC 365/227	[g]	25.8	32.3	39.6	29.1	34.3
44V20L	[g]	223.1	223.1	223.1	223.1	223.1
Cream	[s]	16	16	16	21	23
Gel	[s]	36	36	36	40	52
Tft	[s]	68	100	106	91	166
Densità	[Kg/m ³]	34.3	33.8	36.1	33.2	38.3

Capitolo 7

Risultati della caratterizzazione meccanica, fisica e morfologica

Nel seguente Capitolo 7 si presentano le misure di resistenza a compressione, la conducibilità termica e la morfologia degli espansi realizzati.

7.1 Caratterizzazione meccanica. Prove a compressione.

La prova si esegue secondo la norma UNI 6350 su almeno cinque provini cubici di lato pari a 5 [cm], posti tra due superfici che si muovono a velocità costante di 5 [mm/min] utilizzando un dinamometro SUN 2500. Si ricorda che gli espansi poliuretanici sono materiali anisotropi, e quindi le proprietà fisiche dipendono dalla direzione lungo la quale vengono considerate. Proprio per questo motivo le misure sono eseguite sia in direzione parallela al verso di crescita della schiuma (||), sia in direzione perpendicolare ad essa (\perp). Maggiore sarà l'anisotropia del materiale, maggiore sarà la differenza fra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita e quella perpendicolare.

Dai grafici σ vs ε risultanti si ricava il valore della resistenza a compressione medio, ottenuto dividendo il carico massimo applicato per la superficie iniziale; si esprime in [kPa]. Se la curva sforzo-deformazione non presenta massimo si utilizza il valore del carico al 10% di deformazione.

7.1.1 Serie P

Tabella 8.1 Prove a compressione delle schiume ottenute da Isoter 824G.

		P1	P10IPA	P15IPA	P20IPA	P10EG	P15EG	P20EG	P7.5	
	Densità	[kg/m ³]	36.4	33.9	35.5	37.4	39.0	36.4	39.9	37.2
	Sollecitazione (σ)	[kPa]	174.1	139.5	145.7	135.6	150.4	114.8	121.9	141.9
	Dev. Standard σ	[-]	16.2	6.4	5.0	2.0	6.8	6.2	9.1	6.8
\perp	Sollecitazione (σ)	[kPa]	110.2	54.4	53.1	78.0	68.3	82.2	86.6	54.5
	Dev. Standard σ	[-]	9.2	1.6	1.6	2.4	4.1	4.0	7.9	0.6
	FII	[-]	1.6	2.6	2.7	1.7	2.2	1.4	1.4	2.6

Anzitutto l'analisi dei risultati della tabella riportata mostra, come già prima evidenziato, una notevole differenza della resistenza a compressione del materiale a seconda che questa sia misurata nella direzione parallela o perpendicolare al senso di crescita della schiuma, questo perché le celle tendono ad allungarsi lungo la direzione di crescita.

Sempre in tabella si riporta anche l'indice d'isotropia delle schiume considerate (FII, *Foam Isotropy Index*) dato dal rapporto tra la resistenza a compressione misurata parallelamente alla direzione di crescita e quella misurata in direzione perpendicolare. Particelle dell'ordine del micron o decine di micron, come quelle dei ritardanti, facilmente si dispongono nelle pareti e nei nodi delle celle, peggiorando così le proprietà meccaniche del materiale.

Dall'analisi dei dati si evince che all'aumentare della quantità di ipofosfito di alluminio non si manifesta un calo della resistenza a compressione il cui valore rimane nell'intorno dei 140 kPa per la resistenza parallela alla direzione di crescita e 53 kPa per quella in direzione perpendicolare. Con la grafite espandibile invece si note un calo delle proprietà meccaniche all'aumentare della quantità di antifiamma senza notevoli variazioni dell'indice di isotropia. Il campione P7.5, in cui è stato aggiunto un 7.5% di grafite espandibile e di ipofosfito di alluminio ha dei valori di resistenza a compressione simili alla schiuma P15IPA.

7.1.2 Serie B

Tabella 8.2 Prove a compressione delle schiume ottenute da RDX0814.

			B1	B10IPA	B15IPA	B20IPA	B10EG	B15EG	B20EG	B7.5
	Densità	[kg/m ³]	34.1	35.9	38.4	37.5	36.1	39.2	34.6	34.0
	Sollecitazione (σ)	[kPa]	168.9	148.1	140.5	104.3	169.1	148.5	99.9	112.1
	Dev. Standard σ	[-]	7.6	1.8	4.5	4.6	2.9	13.1	9.7	3.2
⊥	Sollecitazione (σ)	[kPa]	64.1	88.5	98.8	41.3	106.4	107.6	64.7	61.1
	Dev. Standard σ	[-]	4.0	4.6	2.0	0.9	3.4	4.6	4.6	2.4
	FII	[-]	2.6	1.9	1.4	2.5	1.6	1.4	1.5	1.8

Come già evidenziato, l'aggiunta della carica al poliisocianurato determina un peggioramento delle proprietà meccaniche in direzione parallela a quella di crescita, mentre nella direzione perpendicolare alla crescita le caratteristiche meccaniche aumentano sino ad un 15% e poi calano al 20%. Questo effetto è probabilmente dovuto al fatto che per mantenere la densità nell'intervallo di 35 ± 5 kg/m³ ad elevate quantità di antifiamma si è dovuto aumentare di molto la quantità di agente espandente, causando così un peggioramento della struttura cellulare e in alcune prove anche delle bolle all'interno della schiuma.

L'aggiunta di antifiama solidi in tutti i casi riduce notevolmente l'indice di isotropia, unica eccezione è la schiuma B20IPA che ha un valore di FII molto simile alla schiuma non caricata, dovuto ad un basso valore di resistenza a compressione in direzione perpendicolare.

7.1.3 Serie R

Tabella 8.3 Prove a compressione delle schiume ottenute da Isoexter 3446.

			R1	R10IPA	R20IPA	R10EG	R20EG
	Densità	[kg/m ³]	34.3	33.8	36.1	33.2	38.3
	Sollecitazione (σ)	[kPa]	256.5	239.6	236.0	208.7	216.1
	Dev. Standard σ	[-]	15.6	5.3	4.7	18.9	12.8
⊥	Sollecitazione (σ)	[kPa]	75.8	79.2	98.2	65.5	70.9
	Dev. Standard σ	[-]	3.3	6.0	2.9	5.8	3.9
	FII	[-]	3.4	3.0	2.4	3.2	3.0

Anche in questa serie di schiume si evidenzia un calo della resistenza a compressione per gli espansi carichi. Le schiume addittivate di grafite espandibile presentano dei valori di resistenza compressione in direzione parallela alla crescita peggiori rispetto a quelli con l'ipofosfito di alluminio, conseguenza del fatto che la grafite disturba maggiormente la struttura cellulare. Tutti i campioni carichi di antifiama hanno un indice di isotropia nettamente più basso rispetto al riferimento R1.

7.2 Caratterizzazione fisica. Conducibilità Termica Iniziale

Le misure di conducibilità termica (k) permettono di valutare gli effetti degli additivi e ritardanti sul potere isolante del materiale. Tutte le misure di conducibilità sono state eseguite durante il primo giorno di vita della schiuma. Con il passare del tempo si assiste, infatti, ad un aumento del valore di conducibilità a causa della diffusività del gas attraverso le membrane di cella, fenomeno alla base del cosiddetto invecchiamento o "aging". Nel caso in cui l'espanso sia essenzialmente a celle aperte il valore della conducibilità termica iniziale è già elevato e si mantiene circa costante nel tempo.

La conducibilità termica, inoltre, è strettamente legata al diametro medio cellulare dell'espanso se esso è perlopiù a celle chiuse. All'aumentare del diametro cellulare aumenta infatti il contributo radiativo (k_r) e quindi la conducibilità termica secondo la relazione (4.6).

In tabella 7.4 si riportano i valori della conducibilità termica iniziale alla temperatura media di 23 °C e 10 °C per i diversi espansi. Si precisa che l'errore strumentale sul valore della conducibilità è dello 0.5 [mW/m*K].

Tabella 7.4 Conducibilità termiche iniziali (k) degli espansi.

	Nome espanso	k 23°C [mW/mK]	k 10°C [mW/mK]
Isother 824G	P1	27.9	25.9
	P10IPA	27.2	25.7
	P15IPA	27.2	26.0
	P20IPA	27.6	26.2
	P10EG	27.7	25.8
	P15EG	28.6	27.4
	P20EG	30.8	29.4
	P7.5	28.1	26.3
RDX0814	B1	25.5	24.1
	B10IPA	24.5	24.1
	B15IPA	25.5	24.8
	B20IPA	25.2	25.8
	B10EG	27.1	26.2
	B15EG	28.0	27.0
	B20EG	29.0	29.2
	B7.5	30.5	29.5
Isoexter 3446	R1	24.3	23.7
	R10IPA	23.6	23.7
	R20IPA	24.7	24.3
	R10EG	25.6	24.4
	R20EG	26.3	25.7

Dai dati ottenuti si nota che il rifermento ottenuto con il poliolo *Isother 824G* abbia valori di conducibilità termiche più alte rispetto a quelli ottenuti dal poliolo *RDX0814* e *Isoexter 3446*, questo fatto è probabilmente dovuto alla diversa solubilità dell'agente espandente nel poliolo. Tutte le schiume addittivate con grafite manifestano un notevole aumento della conducibilità termica rispetto agli espansi aventi la stessa quantità di ipofosfito di alluminio, questo perché la grafite favorisce la combinazione delle celle grandi e piccole rovinando la struttura⁽²⁸⁾. In particolare tutti i campioni addittivati con il 10% presentano dei valori minori di conducibilità

termica a 23°C, ma tali miglioramenti rientrano nell'errore strumentale della macchina per cui non si può definire l'ipofosfito un'agente nucleante.

La schiuma P7.5 ha un valore di conducibilità termica maggiore rispetto alla P15IPA ed uguale alla P15EG, mentre per la schiuma B7.5 si ha un aumento sia per entrambe le schiume aventi il 15% in peso di carica.

7.3 Morfologia degli espansi. Analisi ESEM

La morfologia degli espansi realizzati si analizza mediante microscopio elettronico a scansione ambientale (ESEM) in basso vuoto in modo da consentire l'analisi di materiale non conduttivo (come i PIR) allo stato naturale e senza bisogno di metallizzazione che lo renda conduttivo. I campioni vengono tagliati con una lama affilata e successivamente sottoposti ad analisi ESEM in direzione parallela al verso di crescita della schiuma e impiegando un voltaggio accelerante pari a 20 [kV].

Si desidera, in questo paragrafo, evidenziare l'effetto che hanno i ritardanti sulla morfologia dell'espanso.

In Figura 7.1 si riportano due fotografie ad ingrandimento 25x (immagine a sinistra) e 100x del campione P1.

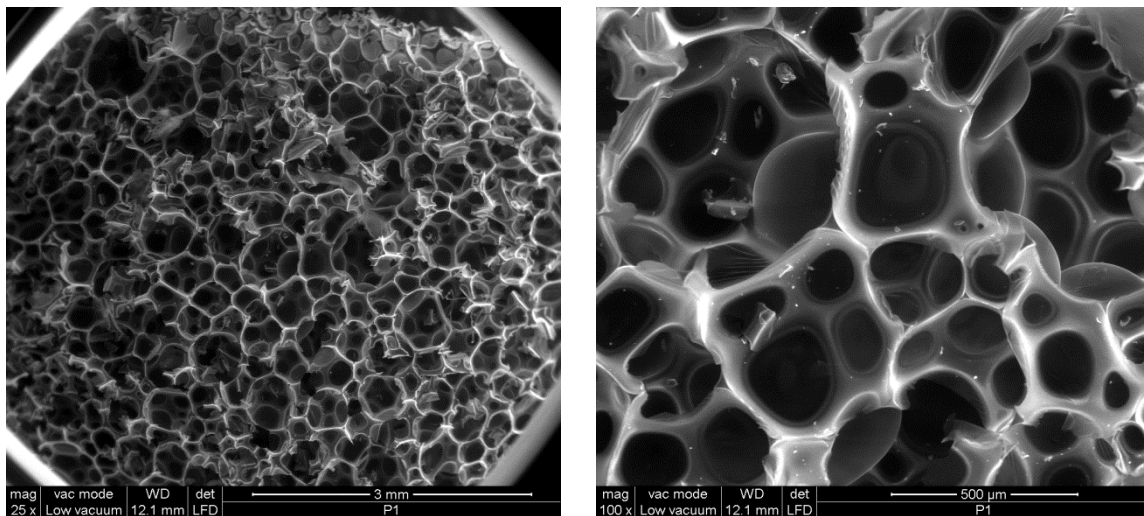


Figura 7.1 Analisi ESEM dell'espanso P1 a 25x a sinistra e 100x a destra.

Le fotografie ESEM mettono in evidenza la caratteristica struttura cellulare dell'espanso poliisocianurico, dove le linee bianche sono le pareti delle celle. Le celle sono chiuse e all'interno di esse si trova l'agente espandente che permette all'espanso di mantenere bassa la conducibilità. Si possono notare diversi strati di celle, anche se lo strato superficiale presenta diverse celle rotte a causa del taglio effettuato in fase di preparazione dei provini con la lama.

La preparazione manuale della schiuma impedisce di ottenere un espanso perfettamente omogeneo determinando la formazione di celle di dimensioni diverse, come si può osservare in figura. Produrre la schiuma in impianto industriale permette di ovviare a questo problema riducendo le disomogeneità.

L'introduzione dell'ipofosfito di alluminio determina una modificazione della struttura cellulare in quanto le particelle si posizionano sui nodi e sulle pareti delle celle. Si riportano due fotografie ad ingrandimento 25x (immagine a sinistra) e 100x del campione P20IPA.

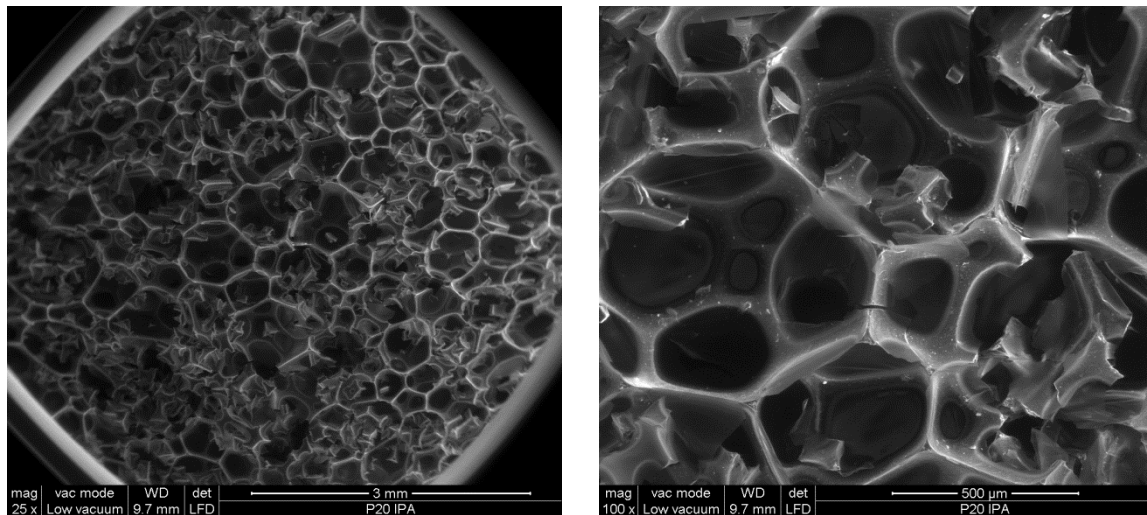


Figura 7.2 Analisi ESEM dell'espanso P20IPA a 25x a sinistra e 100x a destra.

Per meglio evidenziare la disposizione delle cariche nei nodi e nella parete delle celle, in Figura 7.3 il confronto a 2000x di una nodo del campione P1 (sinistra) e P20IPA (destra), in cui i puntini bianchi rappresentano le particelle di ipofosfito di alluminio.

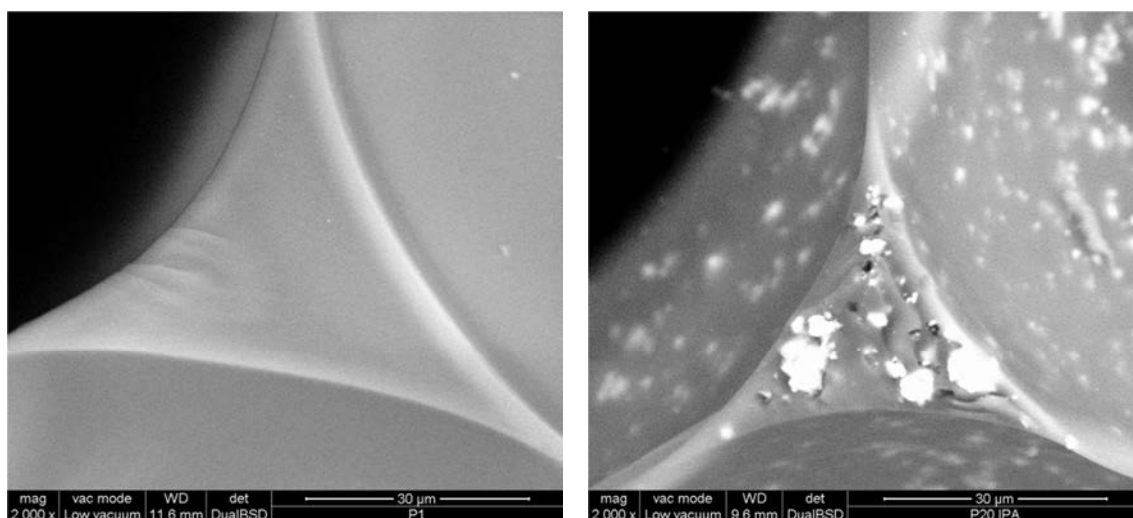


Figura 7.3 Nodo delle celle dell'espanso P1a sinistra e P20IPA a destra.

La carica risulta ben dispersa nella matrice poliisocianurica, e dalle fotografie in figura 7.2 le celle appaiono della stessa dimensione del riferimento P1. Un'ulteriore immagine delle cariche nell'espanso P20IPA è mostrata in figura 7.4.

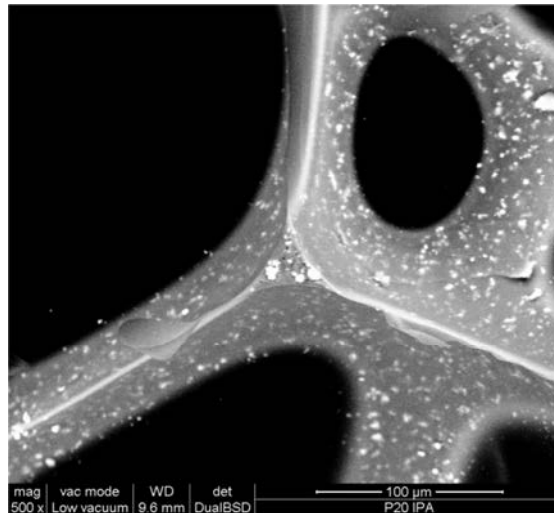


Figura 7.4 Analisi ESEM dell'espanso P20IPA a 500x.

La schiuma P20EG, realizzata con la grafite espandibile ha una struttura cellulare molto simile a quella del riferimento, in quanto le celle sono prevalentemente chiuse ma queste presentano diametri maggiori rispetto a quelle del riferimento P1.

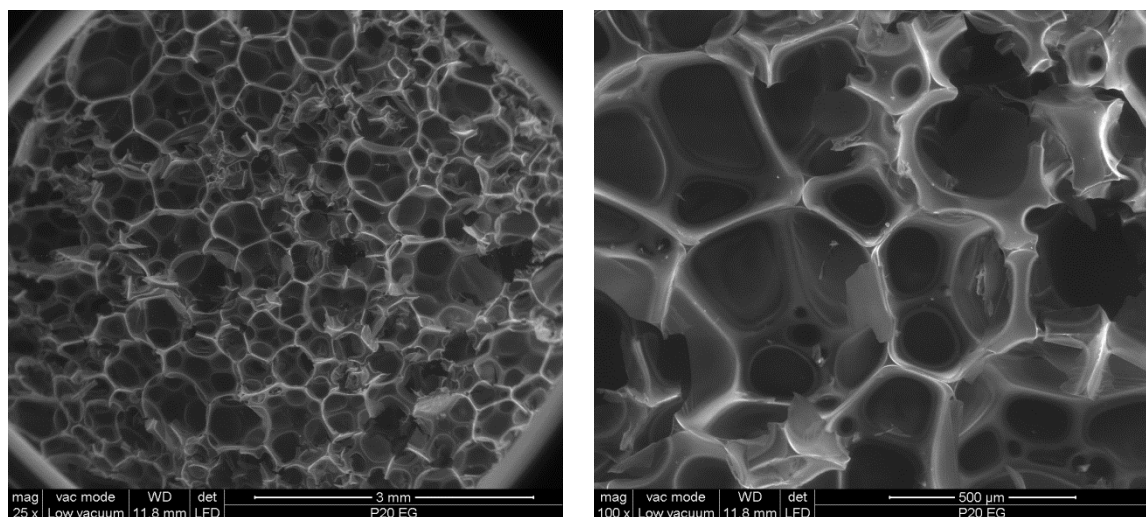


Figura 7.4 Analisi ESEM dell'espanso P20EG a 25x a sinistra e 100x a destra.

Per gli espansi realizzati con il poliolo *RDX0814*, si possono fare le analoghe considerazioni delle schiume realizzate con il poliolo *Isoter 824G*. Questi espansi presentano una struttura costituita prevalentemente da celle chiuse, con una disomogeneità maggiore dovuta alle difficoltà riscontrate nella fase di miscelazione.

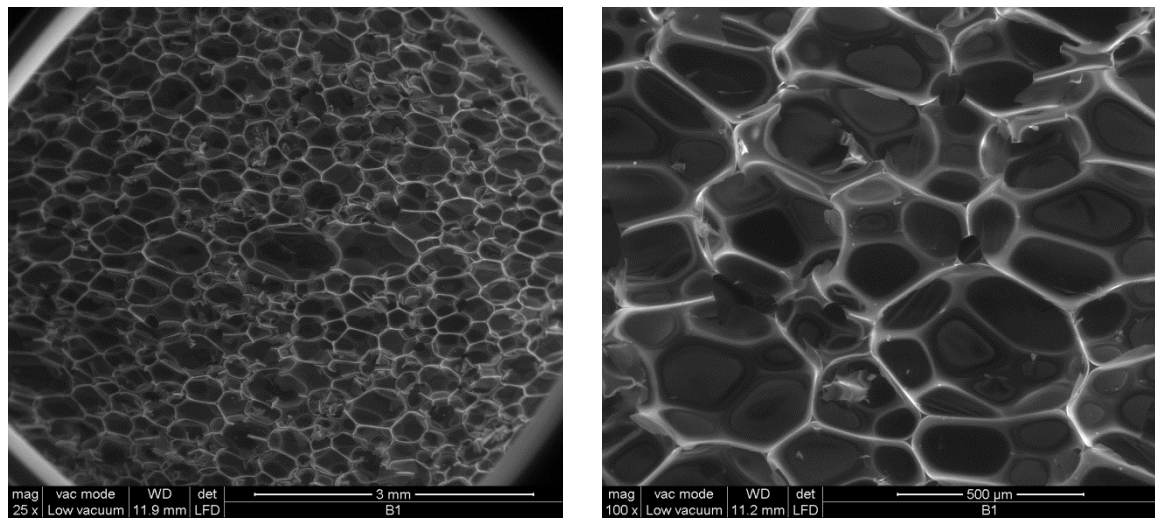


Figura 7.5 Analisi ESEM dell'espanso B1 a 25x a sinistra e 100x a destra.

Nelle immagini di figura 7.6 che l'espanso B20IPA (immagine di sinistra) presenta una maggiore disomogeneità mentre il B20EG (immagine di destra), presenta delle celle con diametri visibilmente maggiori.

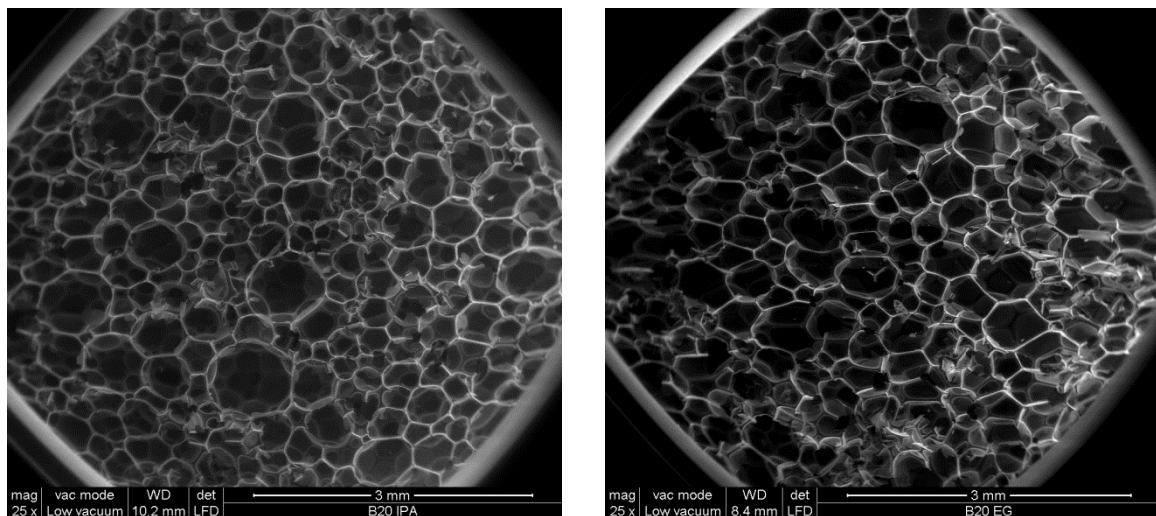


Figura 7.5 Analisi ESEM a 25x dell'espanso B20IPA a sinistra e B20EG a destra.

Le schiume realizzate con il poliolo *Isoexter 3446* hanno diametri cellulari molto più piccoli, con dei fori di circa 400 μm , causati da una miscelazione non ottimale del formulato. Il marcato calo della conducibilità termica rispetto alla due serie precedenti di espansi è sicuramente attribuibile al vistoso calo della dimensione delle celle, essendo il contributo radiativo proporzionale al diametro cellulare.

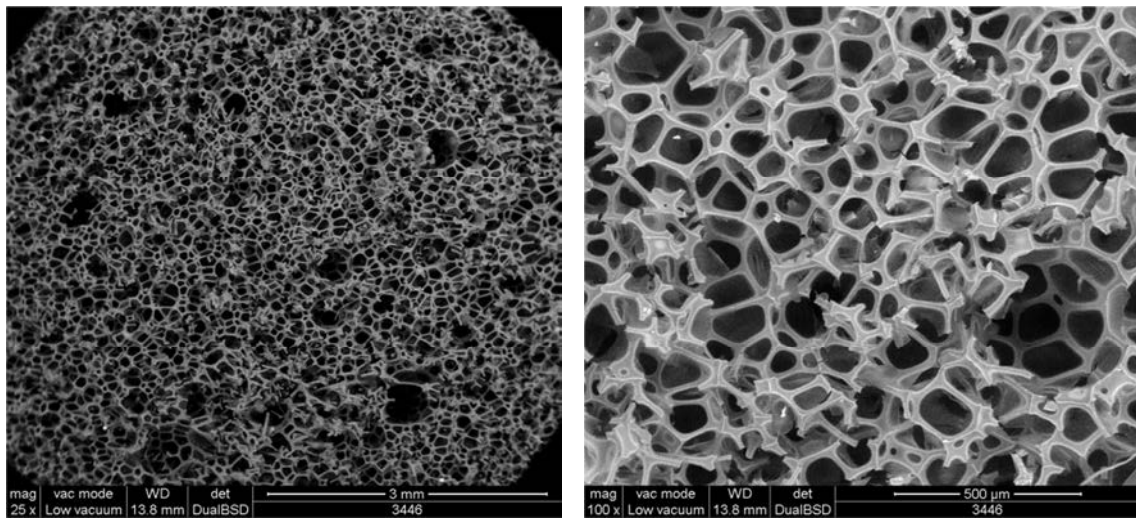


Figura 7.6 Analisi ESEM dell'espanso R1 a 25x a sinistra e 100x a destra.

In figura 7.7 si presentano le immagini a 25x del campione R20IPA e R20EG. Nel campione P20EG è evidente la presenza di aggregati di grafite causati da una miscelazione non ottimale del formulato. La schiuma R20IPA non presenta delle grosse differenze rispetto al riferimento R1.

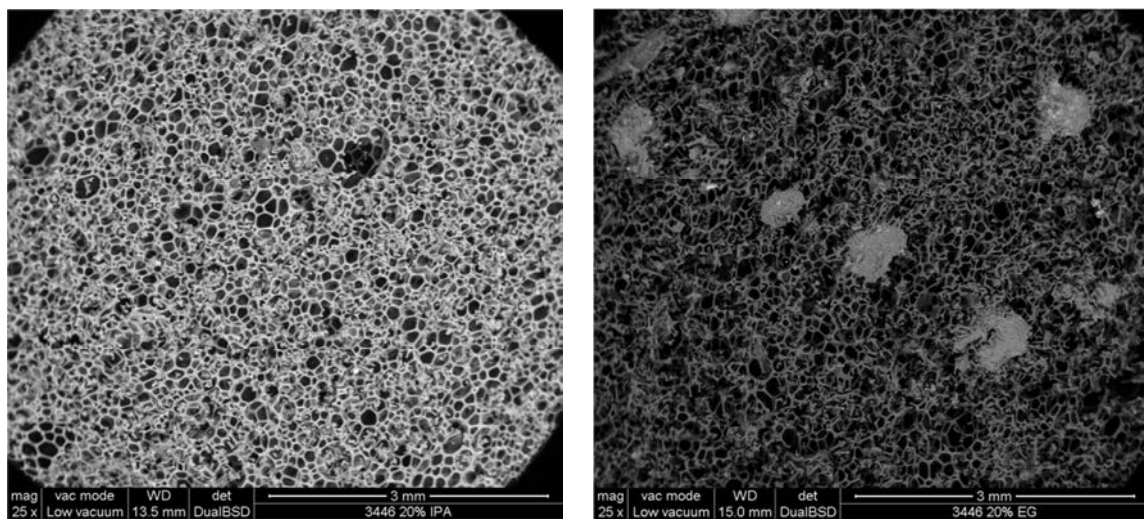


Figura 7.7 Analisi ESEM a 25x dell'espanso R20IPA a sinistra e R20EG a destra.

Tutte le immagini catturate all'ESEM sono riportate in Appendice A.

7.3.1 Microanalisi SEM-EDX

Oltre all'identificazione della morfologia degli espansi il microscopio elettronico a scansione può essere utilizzato per effettuare microanalisi superficiali sulle schiume analizzate. Si possono in questo modo individuare i principali composti presenti all'interno del poliisocianurato preso in considerazione.

Nel campione non caricato sono presenti in elevata quantità solamente carbonio ed ossigeno; l'assenza di carica impedisce il rilevamento di qualsiasi altra tipologia di elemento.

Considerando l'espanso caricato con IPA, invece, si ottiene una risposta diversa a causa della presenza di tale antifiamma. Si riescono infatti a distinguere in modo preciso i picchi corrispondenti al fosforo (P) e all'alluminio (Al). Si riporta in figura 7.8-7.9 il grafico ottenuto effettuando la microanalisi sulla schiuma.

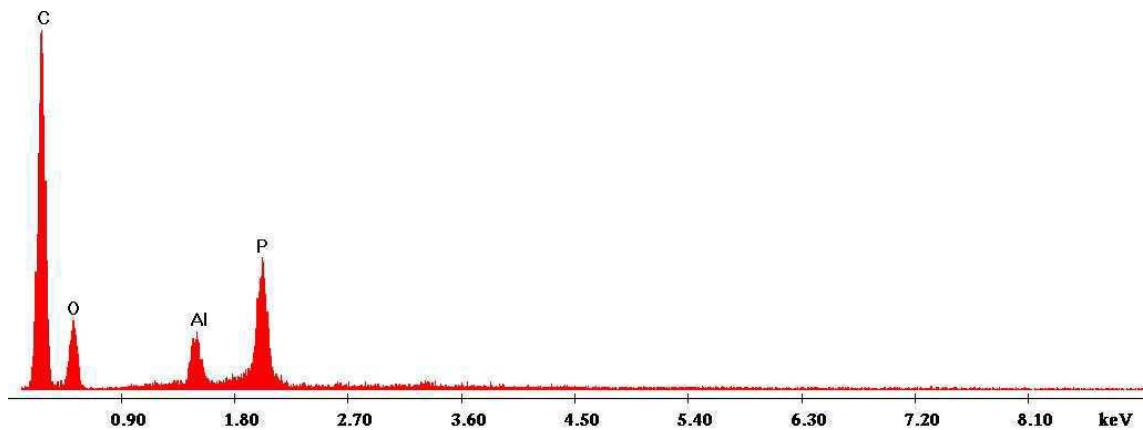


Figura 7.8 Microanalisi superficiale del campione P20IPA.

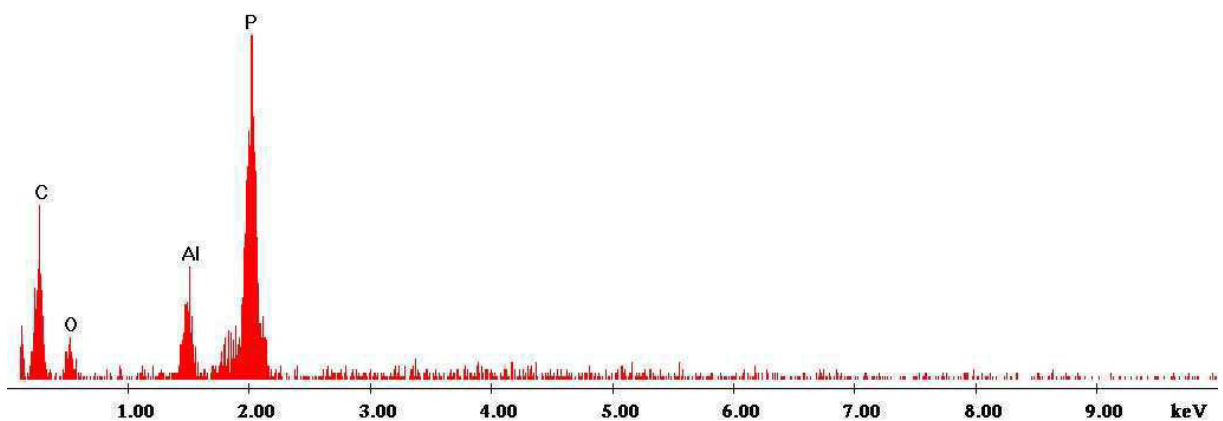


Figura 7.9 Microanalisi superficiale del campione R20IPA.

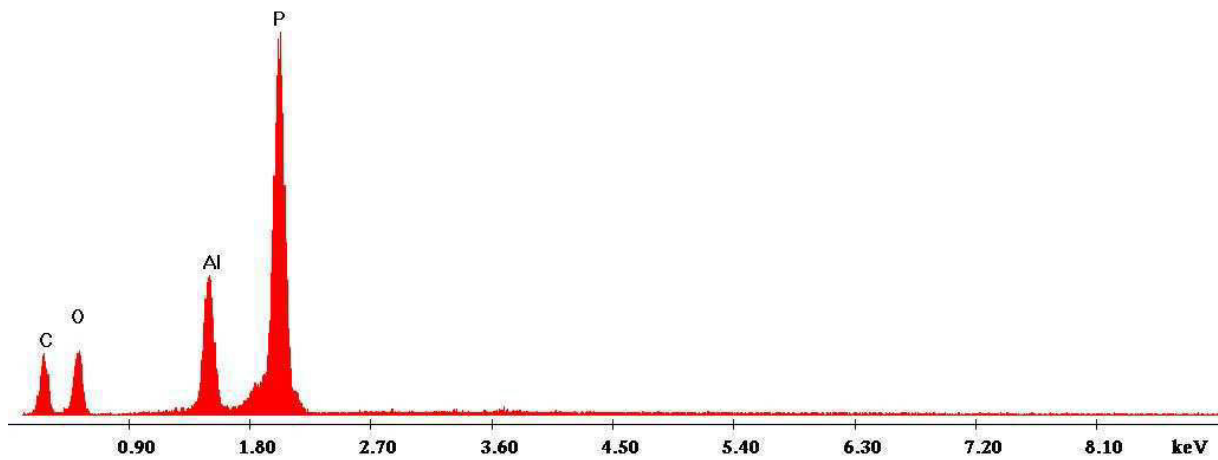


Figura 7.10 Microanalisi su particella di ipofosfito di alluminio del campione B20IPA.

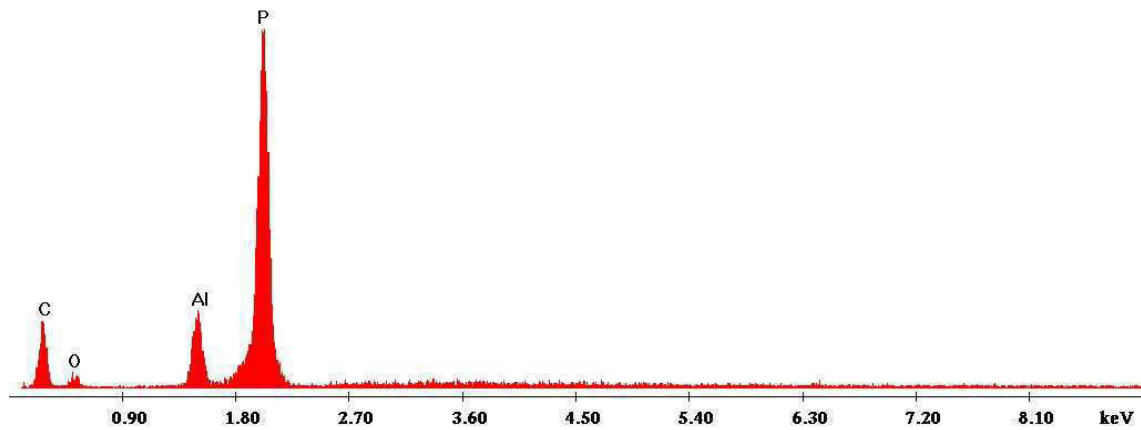


Figura 7.11 Microanalisi su particella di ipofosfito di alluminio del campione B20IPA.

In figura 7.10 e 7.11 si riportano le microanalisi su una particella di IPA collocata sulla parete dell'espanso. In questo caso si individuano più facilmente gli elementi caratteristici dell'antifiamma addizionato.

Capitolo 8

Risultati delle analisi termiche sugli espansi

In questo capitolo si riportano i dati ottenuti dall'analisi termo gravimetrica dinamica (TGA) delle schiume mediante lo strumento *TA Instrument Q600*. Le prove sono state condotte su una piccola quantità di campione (4-8 mg), ad una velocità di riscaldamento di $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sino a 930°C in atmosfera ossidante (aria). Si considera che la temperatura corrispondente ad una perdita in peso del 5% sia la temperatura di inizio degradazione del polimero (³⁰). Si fa presente che l'errore sulla misura del peso residuo da parte dello strumento si attesta all'1%.

8.1 Riferimenti P1, B1, R1

Si confrontano i termogrammi dei riferimenti ottenuti con i diversi polioli per evidenziare l'effetto della natura del poliolo sulla stabilità termica dell'espanso.

8.1.1 Espanso P1

Come primo campione si analizza il riferimento P1, il cui termogramma è rappresentato in figura 8.1.

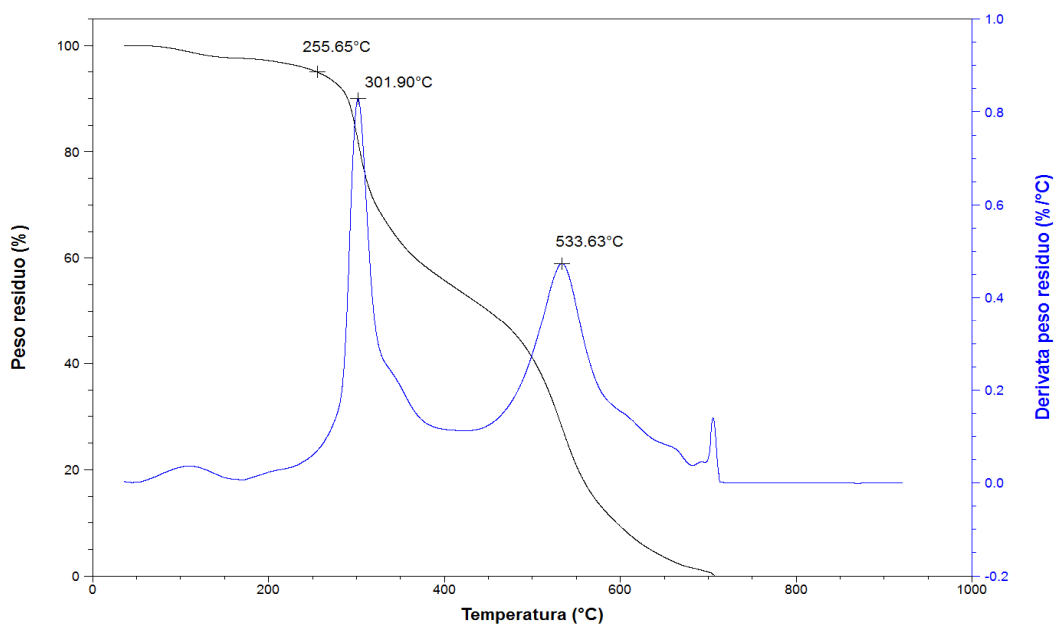


Figura 8.1 TGA in aria del campione P1.

Dall'analisi delle curve TGA si evince come la degradazione del campione inizi attorno ai 255°C. La decomposizione avviene in due stadi distinti, come indicano i due flessi. Il primo di questi due stadi corrisponde principalmente alla depolimerizzazione della catena polimerica, ovvero alla rottura dei legami uretanici e delle catene dei polioli a formare aldeidi, chetoni, anidride carbonica ed acqua. Il secondo stadio invece corrisponde alla decomposizione ossidativa dei prodotti termicamente più stabili, quali gli anelli aromatici provenienti dall'MDI oligomero, essendo il poliolo *Isoter 824G* puramente alifatico⁽³⁰⁾. Sempre in questo stadio si ha la parziale ossidazione delle specie poliaromatiche condensate che si formano nel secondo stadio e che costituiscono il *char* carbonioso. Essendo il campione del tutto organico si ossida completamente, e quindi a 900°C il residuo di combustione risulta praticamente nullo⁽³²⁾. I picchi delle curve TGA derivate, ossia la derivata della perdita in peso, permettono di individuare invece la temperatura alla quale si ha la massima velocità di degradazione: per il primo stadio la temperatura è attorno ai 302°C mentre per il secondo si attesta attorno ai 533°C.

8.1.2 Espanso B1

Il termogramma del campione B1 è rappresentato in figura 8.2.

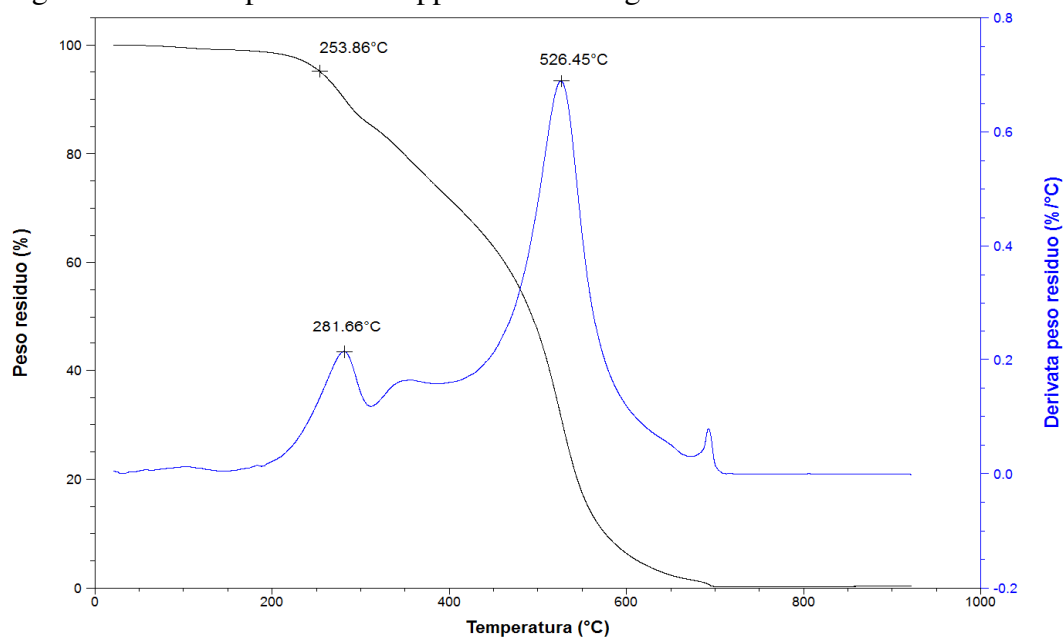


Figura 8.2 TGA in aria del campione B1.

Dall'analisi delle curve TGA si evince come la degradazione del campione inizi attorno ai 253°C. Anche in questo caso la decomposizione avviene in due stadi distinti, come indicano i due picchi della curva TGA derivativa. I picchi delle curve TGA indicano che la temperatura alla quale si ha la massima velocità di degradazione: per il primo stadio la temperatura è circa 281°C mentre per il secondo si attesta attorno ai 526°C.

8.1.3 Espanso R1

Il termogramma del campione R1 è rappresentato in figura 8.3.

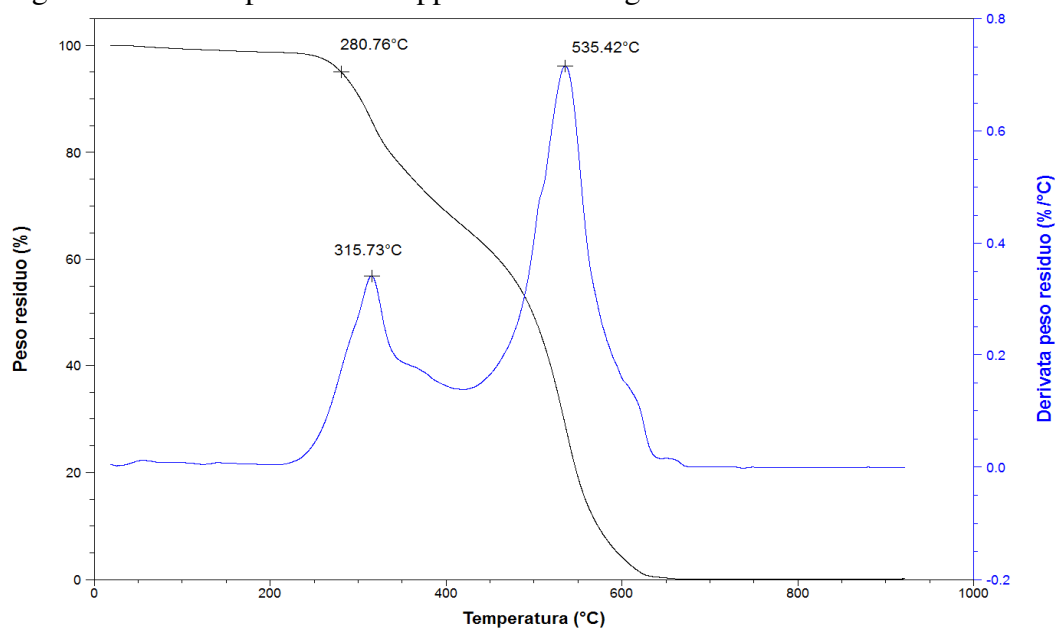


Figura 8.3 TGA in aria del campione R1.

Il campione inizia a degradarsi a 280°C. I picchi delle curve TGA indicano che la temperatura alla quale si ha la massima velocità di degradazione: per il primo stadio la temperatura è circa 315°C mentre per il secondo si attesta attorno ai 535°C. Non c'è alcun residuo al termine della prova essendo il campione completamente organico.

8.1.4 Confronto P1, B1, R1

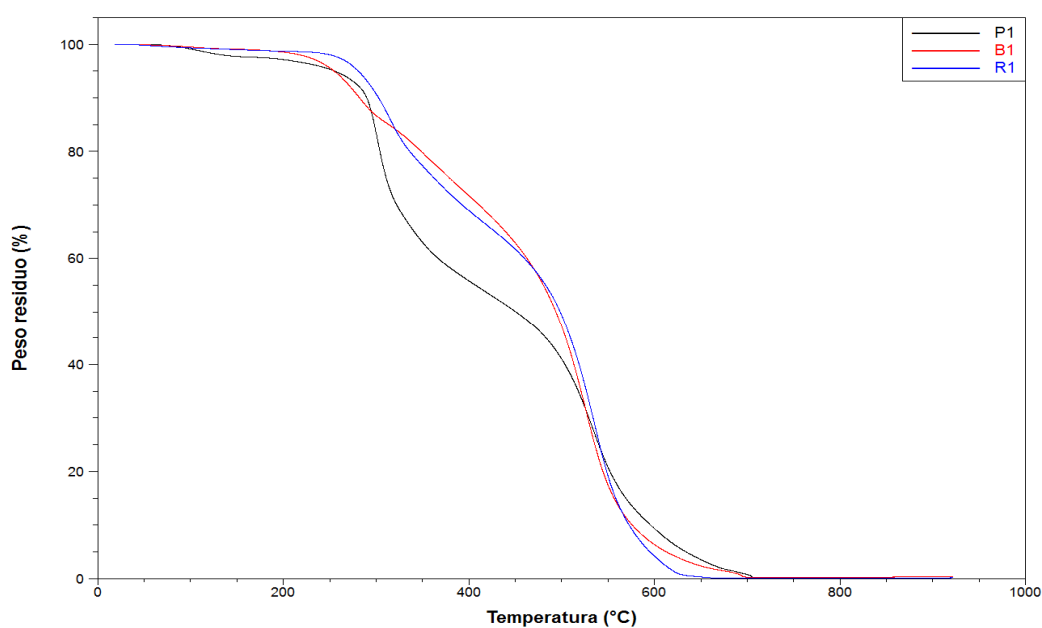


Figura 8.4 TGA in aria dei campioni P1, B1 e R1.

Dal confronto dei termogrammi ottenuti, rappresentati in figura 8.4, si vede che il campione R1 ha una maggior stabilità termica rispetto alle altre due schiume in quanto la degradazione del polimero inizia a circa 280°C rispetto a 256°C delle altre due schiume. Le schiume B1 e R1 manifestano una maggior stabilità termica nel range di 300-490°C.

A circa 700°C tutti i campioni si sono completamente degradati, e nessuno presenta un residuo al termine dell'analisi.

8.2 Serie P

Di seguito si riportano le TGA delle due serie di espansi realizzati con il poliolo *Isoter 824G* additivati con ipofosfito di alluminio (serie P-IPA) e con grafite espandibile (serie P-EG). È stata inoltre caratterizzata la schiuma P7.5 e confrontata con i campioni P15IPA e P15EG.

8.2.1 P-IPA

In figura 8.5 si riportano i termogrammi delle schiume P1, P10IPA, P15IPA e P20IPA.

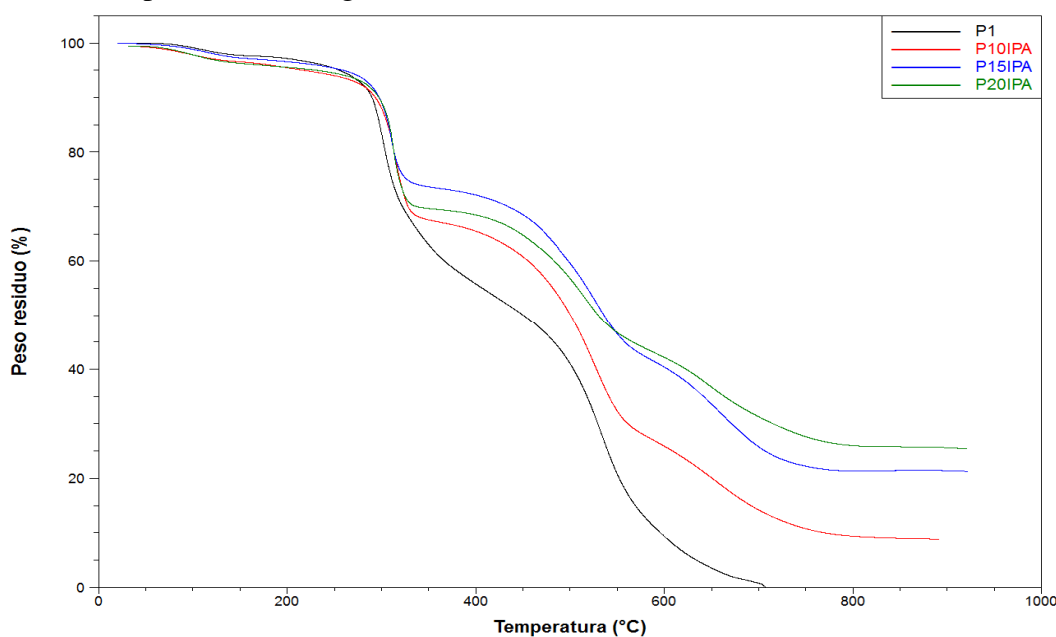


Figura 8.5 TGA in aria dei campioni P1, P10IPA, P15IPA e P20IPA.

La temperatura di inizio degradazione dei campioni caricati e non presenta forti differenze rispetto a quella del poliisocianurato vergine (254°C), ma si nota una notevole stabilizzazione negli stadi successivi. L'ipofosfito di alluminio agisce sul primo stadio di degradazione della schiuma a 315-330°C a seconda della quantità aggiunta. Questo è dovuto al fatto che la degradazione dell'IPA è massima nell'intervallo 320-350°C ed ha effetto nella fase conclusiva del primo stadio della degradazione del poliisocianurato⁽²⁸⁾.

Il residuo di combustione si attesta all'8.9% per il campione P10IPA e 21.4% per P15IPA e 25.7 per P20IPA. L'ipofosfito di alluminio ha un'azione antifiama sia in fase condensata che in fase gas⁽²⁷⁾, per cui una quantità di residuo maggiore di quella attesa, come per i campioni P15IPA e P20IPA potrebbe esser dovuta ad una percentuale di carica maggiore nel campione analizzato ed a un char molto resistente. La presenza di un char più compatto e termicamente stabile è evidenziata dalle presenza di un terzo flesso che viene meglio identificato in figura 8.6.

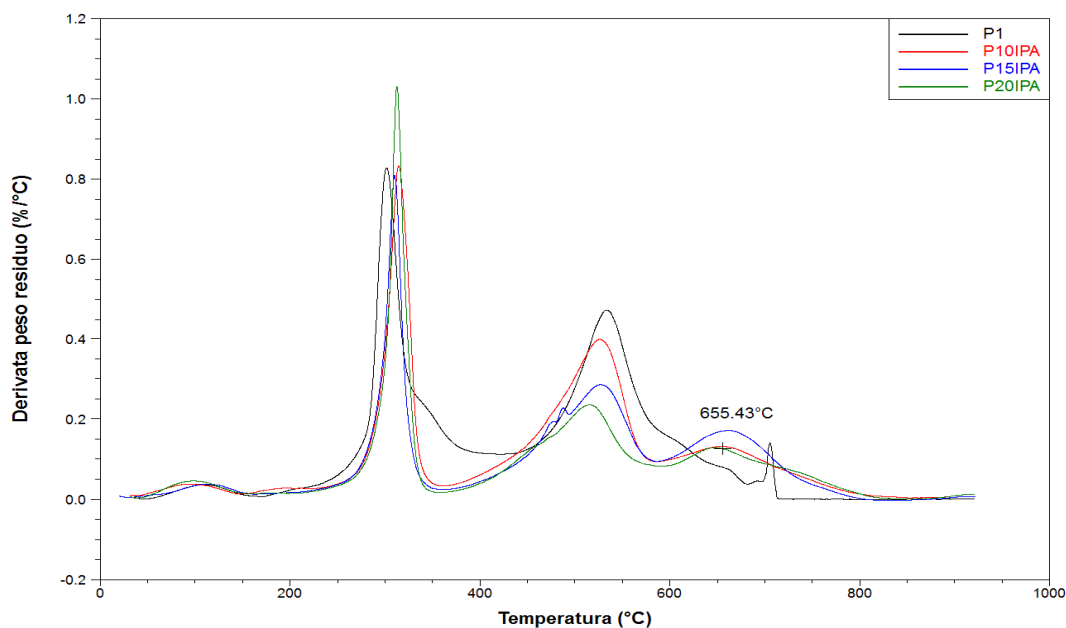


Figura 8.6 DTG dei campioni P1, P10IPA, P15IPA, P20IPA.

Dalle microanalisi effettuate al residuo della TGA si nota la presenza di P e Al, indici del fatto che l'IPA agisce in fase condensata, inoltre la presenza di C e O indica che nel residuo è rimasto del materiale organico residuo. La presenza di K è attribuita al catalizzatore di trimerizzazione.

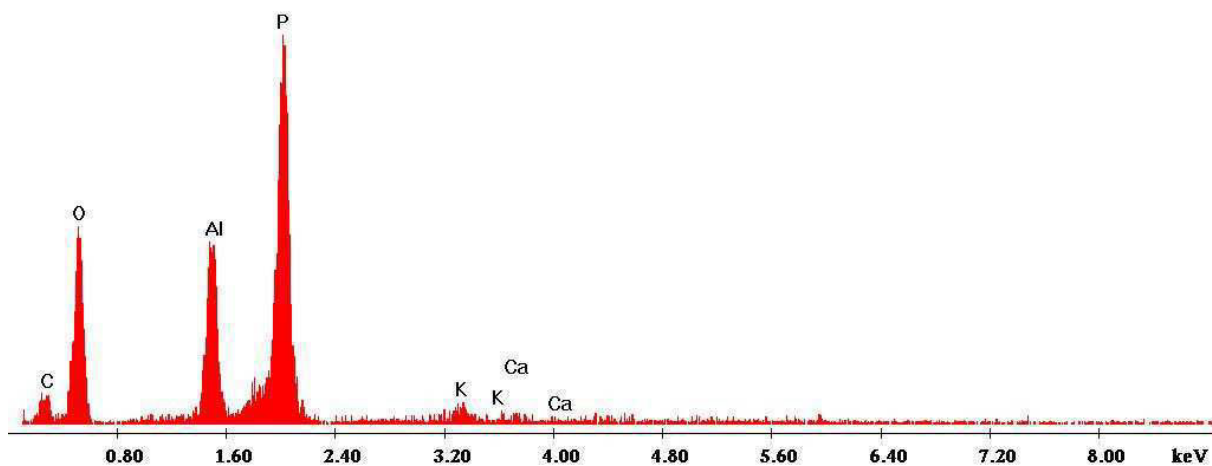


Figura 8.7 Microanalisi del residuo di TGA del campione P20IPA.

8.2.2 P-EG

In figura 8.8 si riportano i termogrammi delle schiume P1, P10EG, P15EG e P20EG.

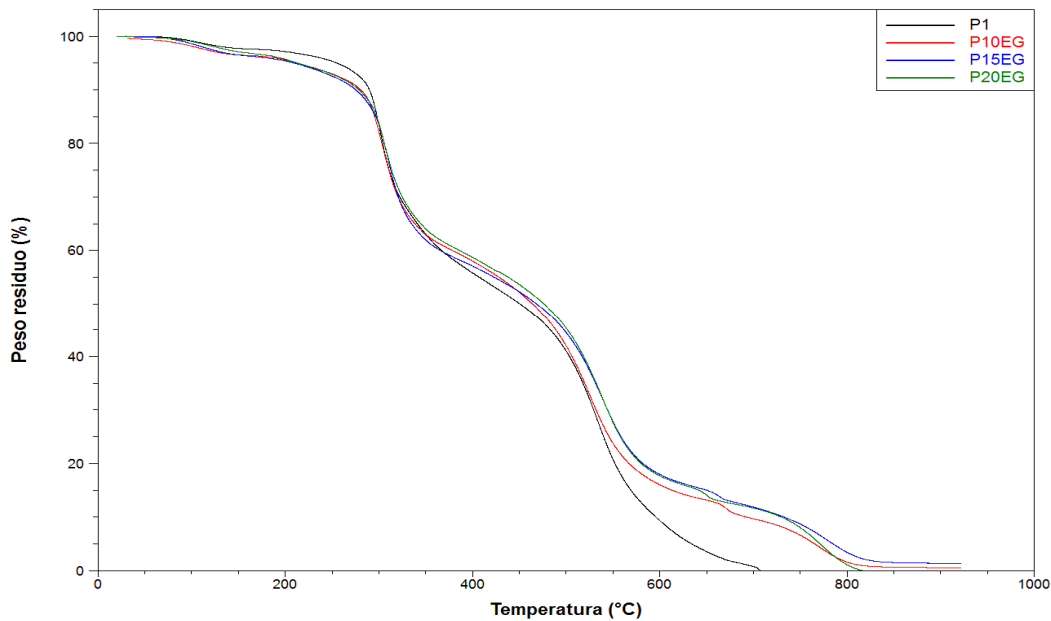


Figura 8.8 TGA in aria dei campioni P1, P10EG, P15EG e P20EG.

I campioni caricati con la grafite non presentano una marcata differenza di stabilità termica in quanto il peso residuo dei campioni a parità di temperatura non presenta delle grandi differenze se non dopo i 550°C. Tutti i campioni caricati evidenziano un terzo flesso a 770-780°C che deriverebbe dall'ossidazione del char protettivo⁽³¹⁾.

Il terzo flesso è meglio rappresentato in figura 8.9.

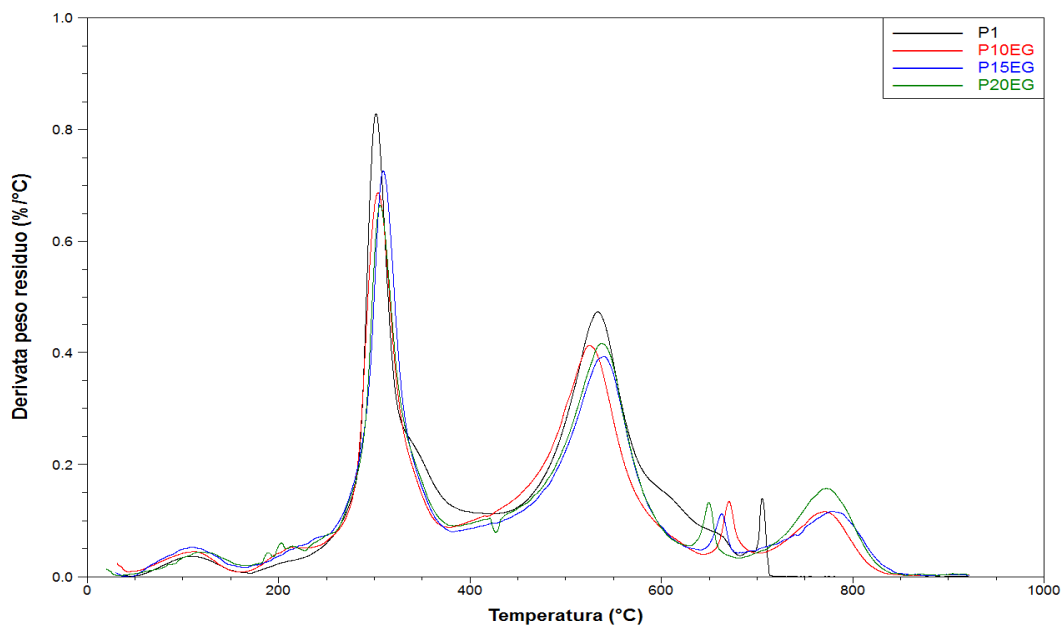


Figura 8.9 DTG dei campioni P1, P10EG, P15EG, P20EG.

8.2.3 P7.5

In figura 8.10 si riportano i termogrammi delle schiume P1, P15IPA, P15EG e P7.5.

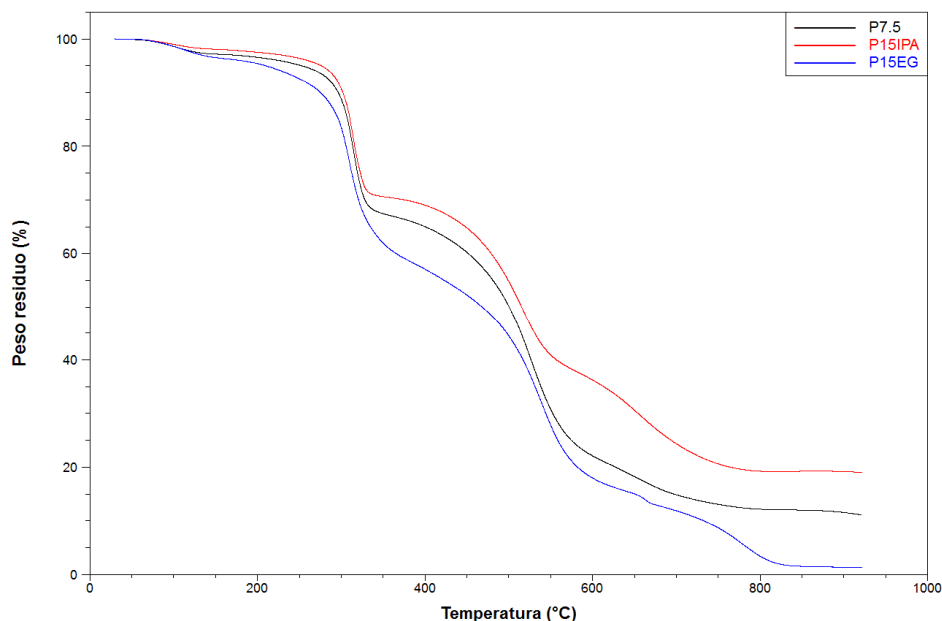


Figura 8.10 TGA in aria dei campioni P7.5, P15IPA e P15EG.

Dai termogrammi in figura si nota che la curva del campione P7.5 ha un andamento simile al campione P15IPA confermando la debole attività della grafite nel miglioramento della stabilità termica. A differenza della schiuma P15IPA il campione P7.5 non presenta in modo marcato il terzo flesso che invece è ben noto negli altri due campioni: il char che si forma con queste percentuali di antifiamma non è resistente alla degradazione termo ossidativa come quello che si ottiene dai singoli campioni.

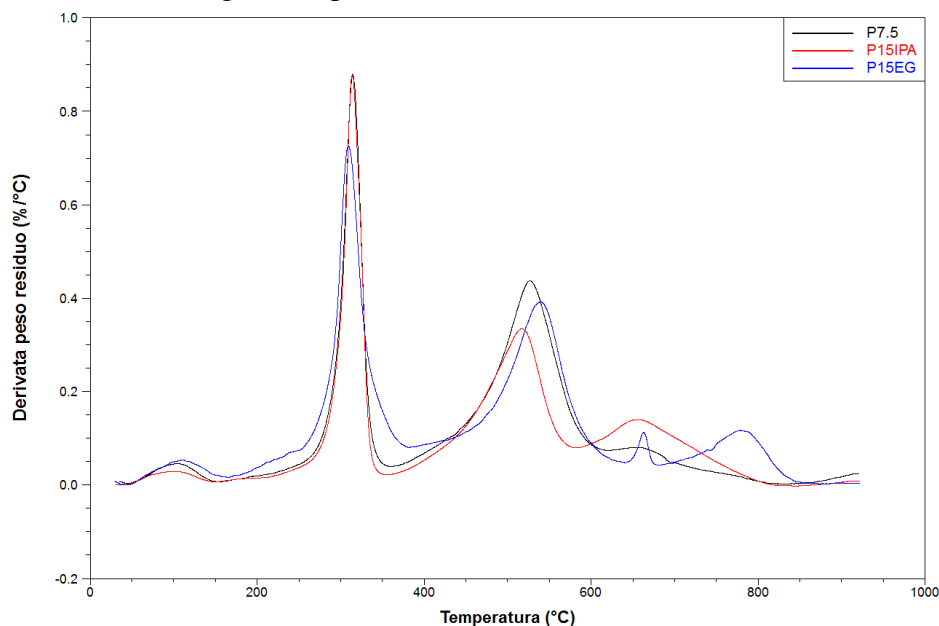


Figura 8.11 DTG dei campioni P7.5, P15IPA e P15EG

8.3 Serie B

Di seguito si riportano le TGA delle due serie di espansi realizzati con il poliolo *RDX0814* additivati con ipofosfito di alluminio (serie B-IPA) e con grafite espandibile (serie B-EG).

8.3.1 B-IPA

In figura 8.12 si riportano i termogrammi degli espansi B1, B10IPA e B20IPA.

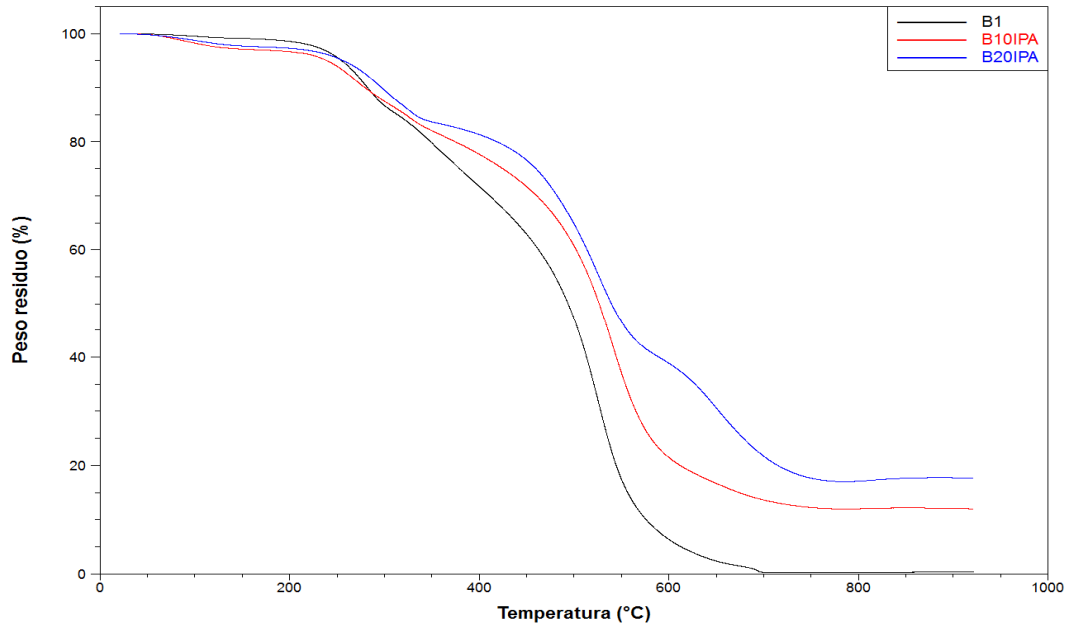


Figura 8.12 TGA in aria dei campioni B1, B10IPA e B20IPA.

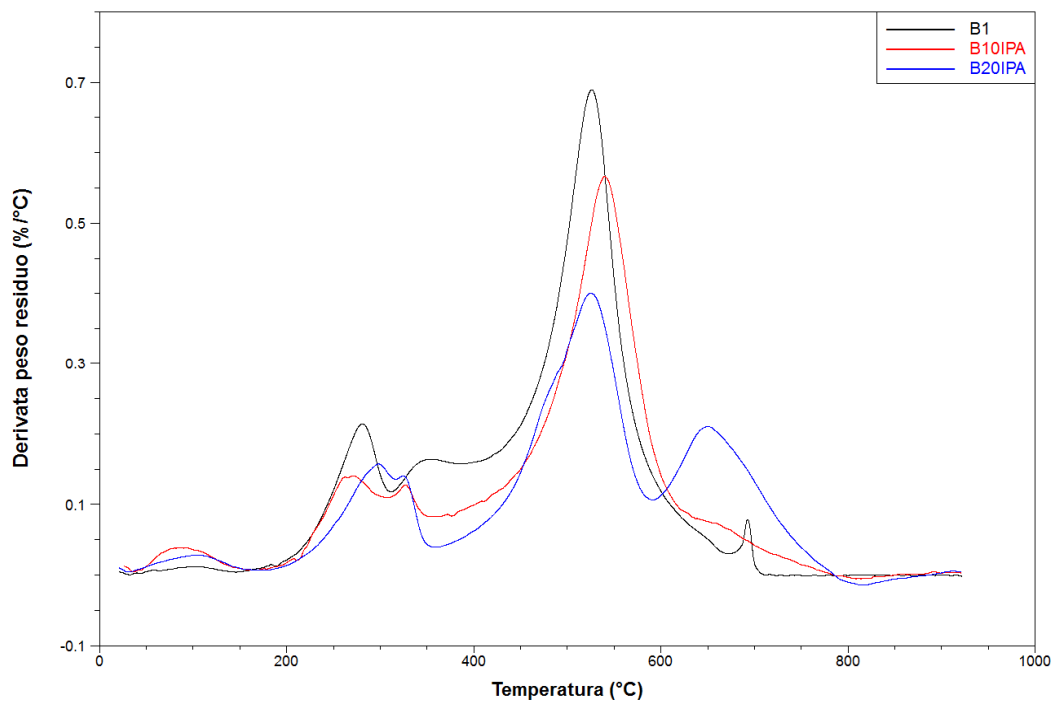


Figura 8.13 DTG dei campioni B1, B10IPA e B20IPA.

Dai grafici in figura 8.12-13 si vede che l'aggiunta del *filler* non modifica fortemente la stabilità termica dei campioni sino a 345°C, ed il residuo finale si attesta al 12.19% per la schiuma B10IPA e 17.71% per il campione B20IPA. Il campione B20IPA ha anche un terzo flesso che non si manifesta nella schiuma B10IPA, indice della presenza di un char più resistente.

La presenza di materia organica è evidente anche dalle microanalisi effettuate al residuo della TGA in figura 8.14, in cui si nota la presenza di C, O, P, Al e K.

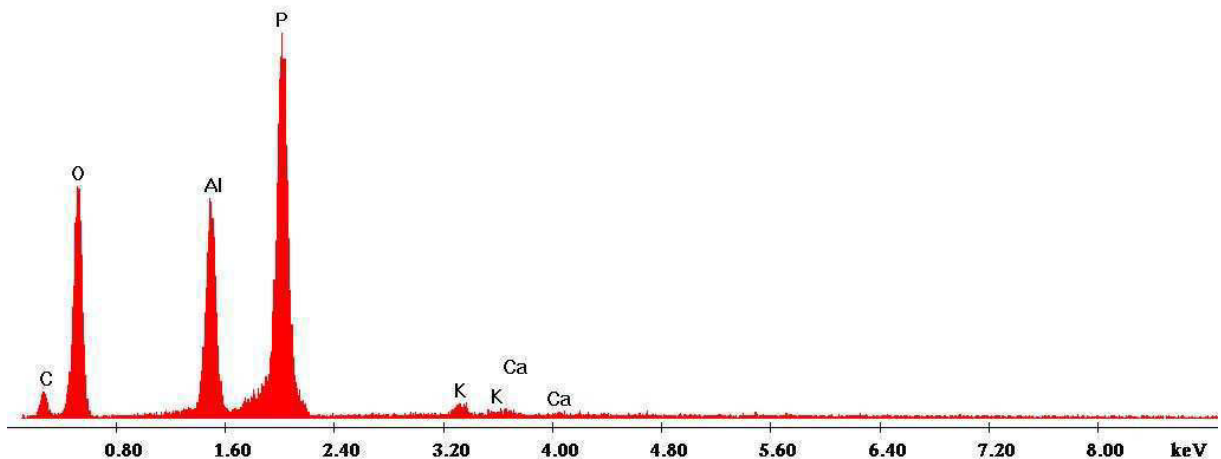


Figura 8.14 Microanalisi del residuo di TGA del campione B20IPA.

8.3.2 B-EG

In figura 8.15 si riportano i termogrammi degli espansi B1, B10EG e B20EG.

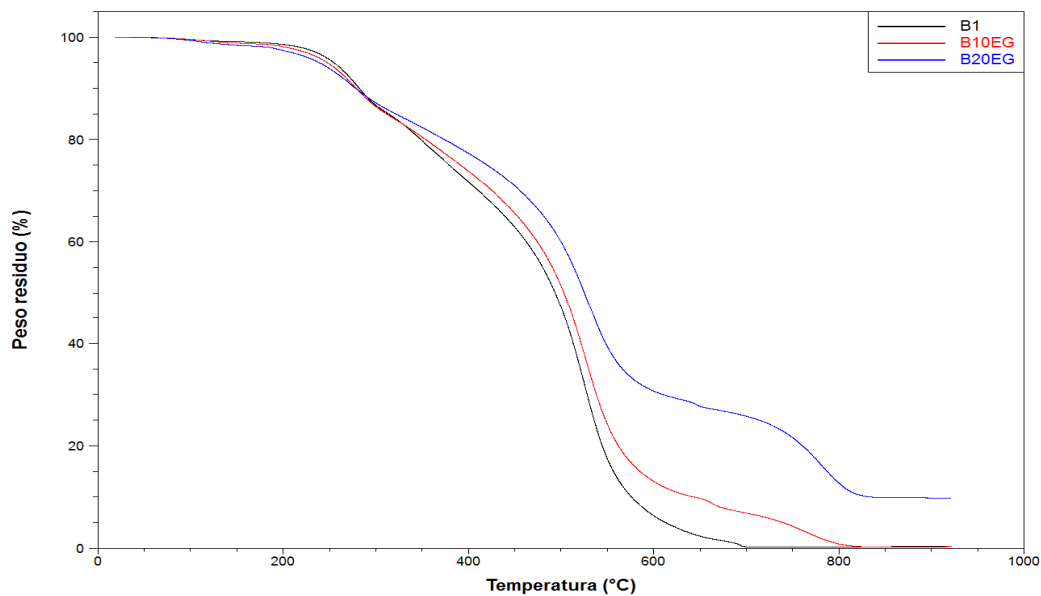


Figura 8.15 TGA in aria dei campioni B1, B10EG e B20EG.

In figura si vede che la grafite al 10% in peso (B10EG) non ha effetto sulla stabilità termica della schiuma se non superati i 550°C mentre l'espanso B20EG determina un miglioramento già da 290°C. Il maggior peso residuo finale dell'espanso B20EG (circa 9.8%) è da attribuirsi alla grafite, che però è inferiore al contenuto di grafite perché questa viene in parte degradata.

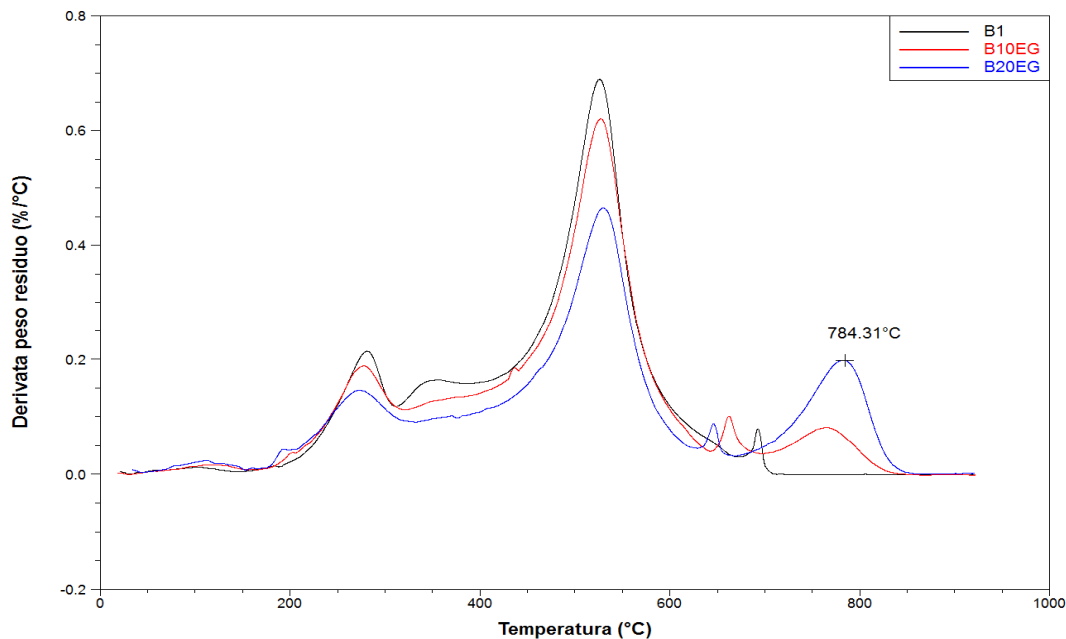


Figura 8.16 DTG dei campioni B1, B10EG e B20EG.

In figura 8.16 si evidenzia la presenza del terzo flesso, presente anche nelle TGA della schiuma B20IPA ma in questo caso il picco di degradazione avviene a 784°C, indice di un char termicamente più stabile.

8.4 Serie R

Si riportano le TGA delle due serie di espansi realizzati con il poliolo *Isoexter 3446*, additivati con ipofosfito di alluminio (serie R-IPA) e con grafite espandibile (serie R-EG).

8.4.1 R-IPA

In figura 8.17 si riportano i termogrammi dei campioni R1, R10IPA e R20IPA.

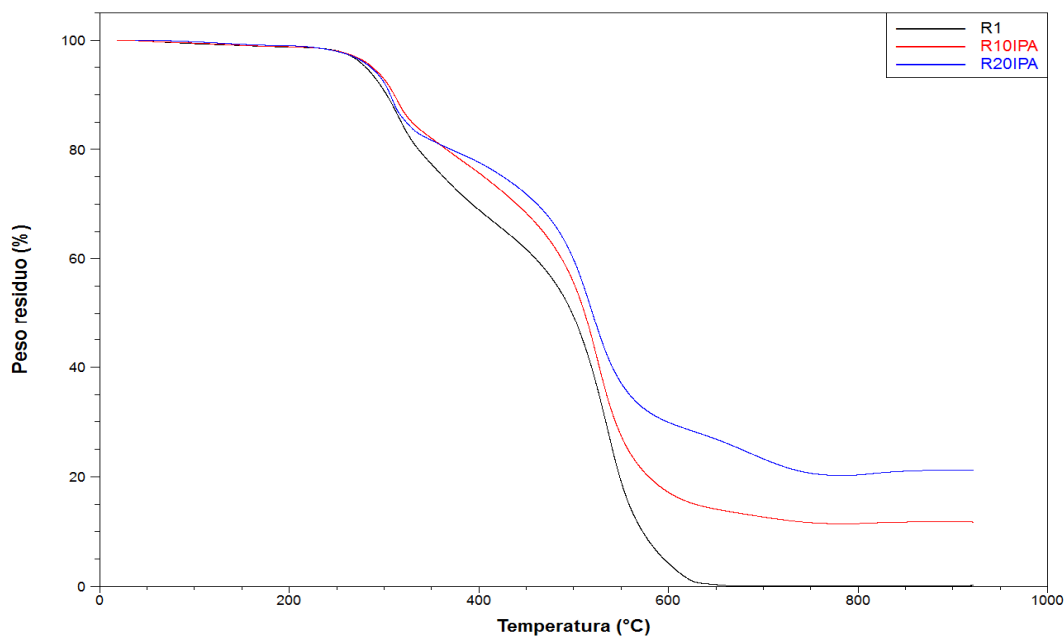


Figura 8.17 TGA dei campioni R1, R10IPA e R20IPA.

L'ipofosfito di alluminio non ha alcun effetto sull'inizio della degradazione del polimero, l'antifiamma esplica la sua funzione a 316°C, temperatura alla quale si registra il picco della velocità di degradazione del primo stadio nel poliisocianurato vergine. Il residuo finale per la schiuma R10IPA si attesta all'11.8% e al 21.2% per la schiuma R20IPA. Anche in questo caso al 20% di carica il termogramma manifesta un terzo flesso a 687°C.

8.4.2 R-EG

In figura 8.18 si riportano i termogrammi dei campioni R1, R10EG e R20EG.

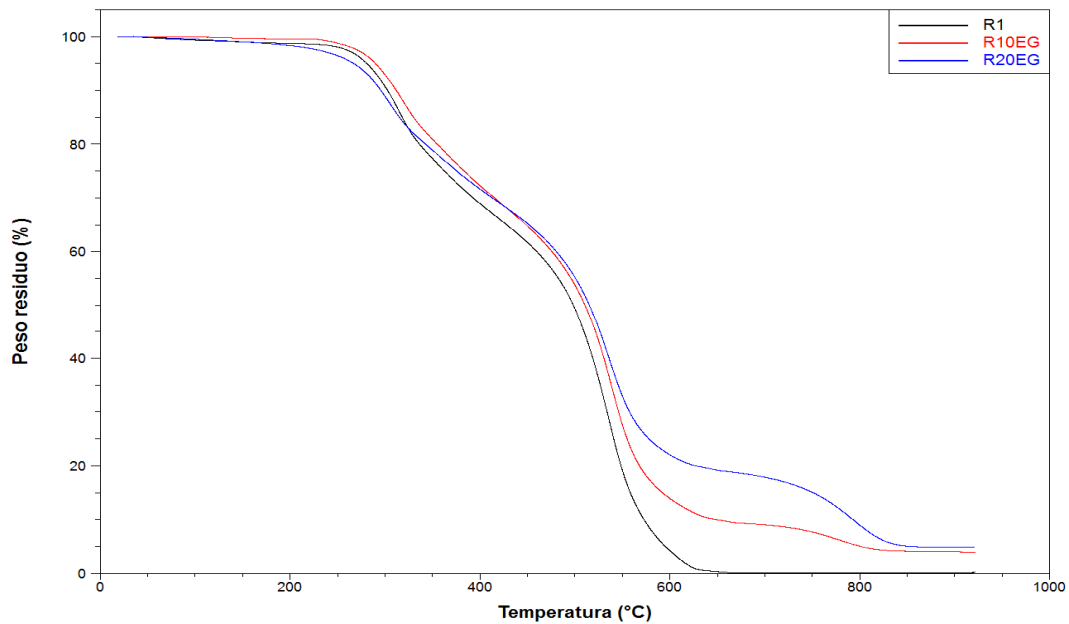


Figura 8.18 TGA dei campioni R1, R10EG e R20EG.

I campioni R10EG e R20EG non presentano una grossa differenza di stabilità termica rispetto alla schiuma non caricata e nessun campione determina un residuo al termine dell'analisi. Le schiume con la grafite hanno il terzo flesso a 790 °C riscontrato nei campioni precedenti, visibile in figura 8.19.

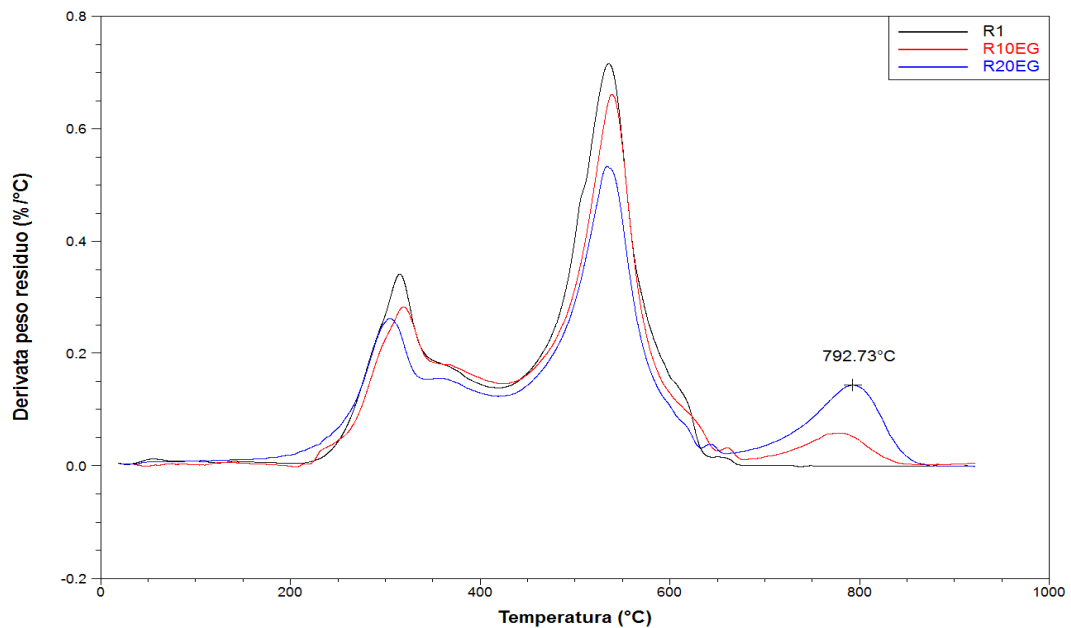


Figura 8.19 DTG dei campioni R1, R10EG e R20EG.

8.5 Confronto serie P, B, R

Di seguito si riportano i termogrammi delle schiume aventi il 20% in peso di grafite e ipofosfito di alluminio, per valutare l'efficacia nei diversi espansi. Si è scelto di confrontare le schiume con il maggior quantitativo di carica per meglio evidenziare il contributo del ritardante di fiamma.

8.5.1 IPA

In figura 8.20 si riportano i termogrammi relativi alle schiume P20IPA, B20IPA e R20IPA.

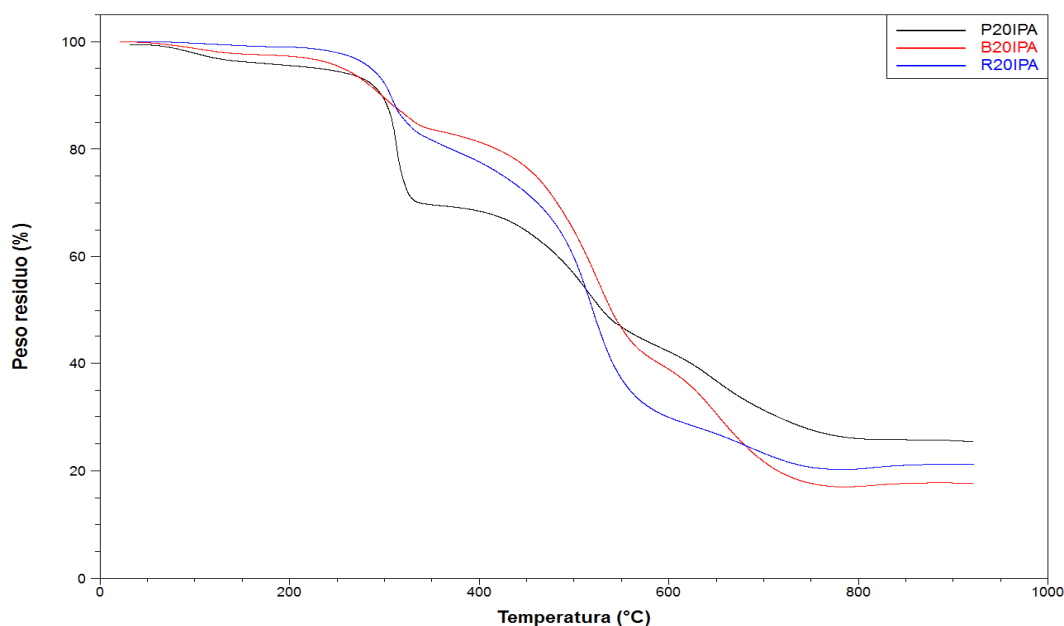


Figura 8.20 TGA dei campioni P20IPA, B20IPA e R20IPA.

Dalle curve termo gravimetriche in figura 8.20 è evidente la forte differenza di termostabilità degli espansi B20IPA e R20IPA da 300°C sino a 480°C. La schiuma R20IPA si degrada a temperature maggiori rispetto agli altri due campioni confermando i risultati ottenuti nel confronto delle schiume non caricate. In figura non si manifesta una sostanziale differenza nei residui al termine della prova.

In figura 8.21 si vede che tutte le schiume presentano un terzo flesso, che avviene alla stessa temperatura per le schiume P20IPA e B20IPA (650°C) mentre il campione R20IPA è spostato verso destra alla temperatura di 685°C, indicando una maggiore stabilità del char formatosi con la presenza dell'ipofosfito nella schiuma.

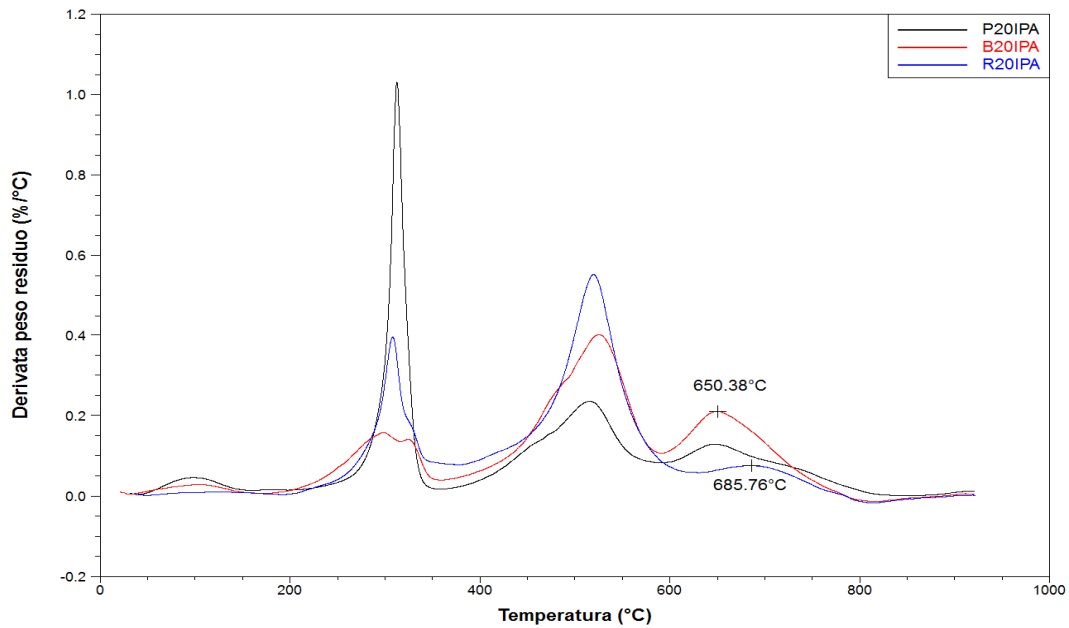


Figura 8.21 DTG dei campioni P20IPA, B20IPA e R20IPA.

8.5.2 EG

In figura 8.22 si riportano i termogrammi relativi alle schiume P20EG, B20EG e R20EG.

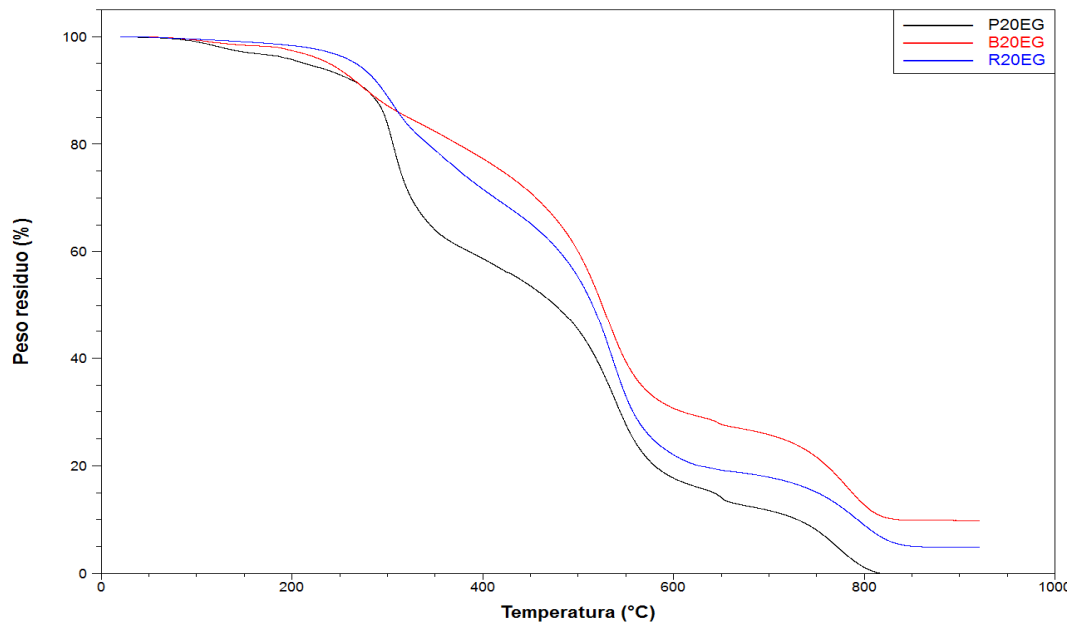


Figura 8.22 TGA dei campioni P20EG, B20EG e R20EG.

In figura 8.22 si nota che le curve relative alle schiume B20EG e R20EG presentano una maggiore stabilità termica, differenza legata ai poliisocianurati non caricati. Tutte le schiume presentano il terzo stadio dovuto alla degradazione dei un char particolarmente compatto dovuto alla presenza della schiuma.

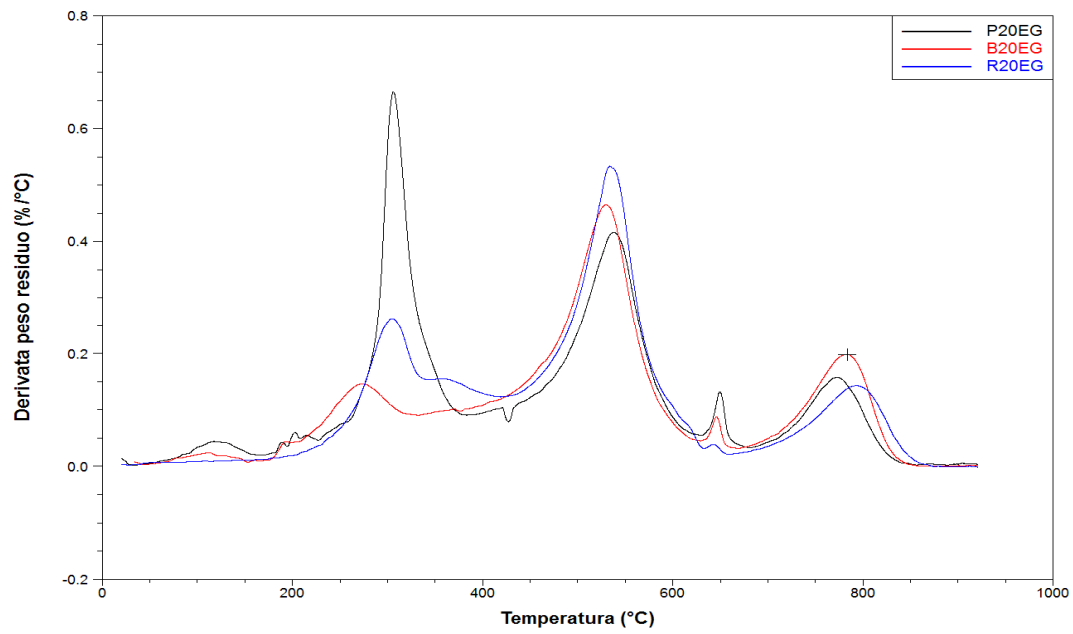


Figura 8.23 DTG dei campioni P20EG, B20EG e R20EG.

Capitolo 9

Risultati della caratterizzazione del comportamento al fuoco

In questo capitolo si presentano i risultati per l'indice di ossigeno, le prove su piccola fiamma, il pannello radiante e il calorimetro a cono.

9.1 Indice di ossigeno

Si riportano di seguito i valori ottenuti per l'indice di ossigeno (LOI, *Limiting Oxygen Index*) degli espansi realizzati, in base alla norma ASTM D2863.

Occorre evidenziare che il test dell'indice di ossigeno non fornisce alcuna informazione sul contributo della schiuma nella fase di propagazione dell'incendio; tuttavia esso fornisce utili indicazioni per la fase iniziale, ovvero l'ignizione, in quanto maggiore è il LOI minore è la probabilità che l'espanso in questione sia l'elemento scatenante dell'incendio stesso. L'errore dello strumento è $\pm 0.5\%$.

9.1.1 Serie P

In tabella 9.1 si riportano i valori di indice di ossigeno per gli espansi realizzati con il poliolo *Isoter 824G*.

Tabella 9.1 Valori del LOI per gli espansi della serie P.

	Espanso	LOI [%]
	P1	21.6
IPA	P10IPA	25.2
	P15IPA	25.1
	P20IPA	26.7
EG	P10EG	26.1
	P15EG	28.4
	P20EG	32.8
	P7.5	27.9

I dati riportati in tabella 9.1 mettono in evidenza che i migliori effetti si hanno negli espansi caricati con grafite espandibile (EG). Aggiungendo solamente il 10% in peso di EG si riesce ad ottenere un incremento del LOI del 17%, passando dal 21.6% del riferimento al 26.1% della schiuma P10EG. L'incremento aumenta ulteriormente per gli espansi P15EG e P20EG che presentano rispettivamente un LOI di 28.4 e 32.8%, con un miglioramento del 31% e del 52% rispetto al riferimento P1. L'IPA presenta un diverso andamento rispetto alla grafite in quanto il valore di indice di ossigeno non cresce di molto aumentando la quantità di carica dal 10% al 20% in peso della schiuma. Le schiume P10IPA e P15IPA hanno valori molto simili, rispettivamente 25.2 e 25.1 con un miglioramento del 16.7%. La schiuma P20IPA non ha un grande miglioramento e l'indice cresce sino a 26.7 aumentando il valore dell'indice di ossigeno del 24%. La schiuma P7.5 non manifesta una particolare azione sinergica tra i due antinfiamma, il LOI si attesta a 27.9 con un miglioramento del 29%.

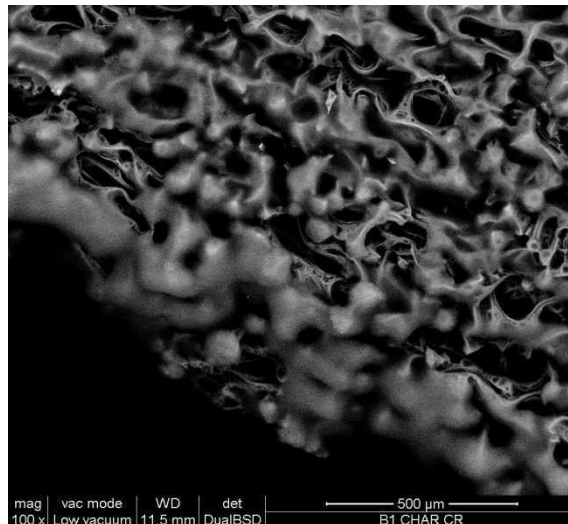


Figura 9.1 Immagine ESEM a 100x della zona bruciata del campione P1.

In figura 9.1 si nota che il char formatosi non è particolarmente compatto e il polimero fonde a formare delle gocce che solidificano in superficie lasciando numerose aperture superficiali. Il calore può dunque entrare facilmente all'interno del polimero e i composti volatili infiammabili fuoriuscire e raggiungere la zona di combustione alimentando la fiamma⁽³⁵⁾. La struttura di char superficiale dei campioni P20IPA e P20EG appare diversa. Il campione addizionato con ipofosfito di alluminio presenta una struttura visibilmente molto più compatta con un minor numero di buchi, offrendo una miglior proprietà di barriera. Questo perché l'acido fosforico che si genera dalla degradazione dell'ipofosfito favorisce la disidratazione della schiuma con conseguente formazione di strutture carboniose termicamente stabili. La disidratazione è un processo endotermico che sottrae calore al polimero riducendo la velocità di degradazione del polimero. La schiuma P20EG ha in superficie i filamenti di grafite espansa. Questa si presenta in una forma “vermicellare” che occupa molto più spazio

rispetto a quella originale in modo tale da riuscire a creare un *char* intumescente che funge da barriera al trasferimento di calore e di ossigeno evitando la decomposizione del polimero (^{29,30, 36}). L'espansione avviene all'inizio della combustione, a causa della liberazione in fase gas dell'acido intercalato nella sua struttura secondo l'equazione (10.1) di tipo redox:



Le immagini ESEM sono rappresentate in figura 9.2.

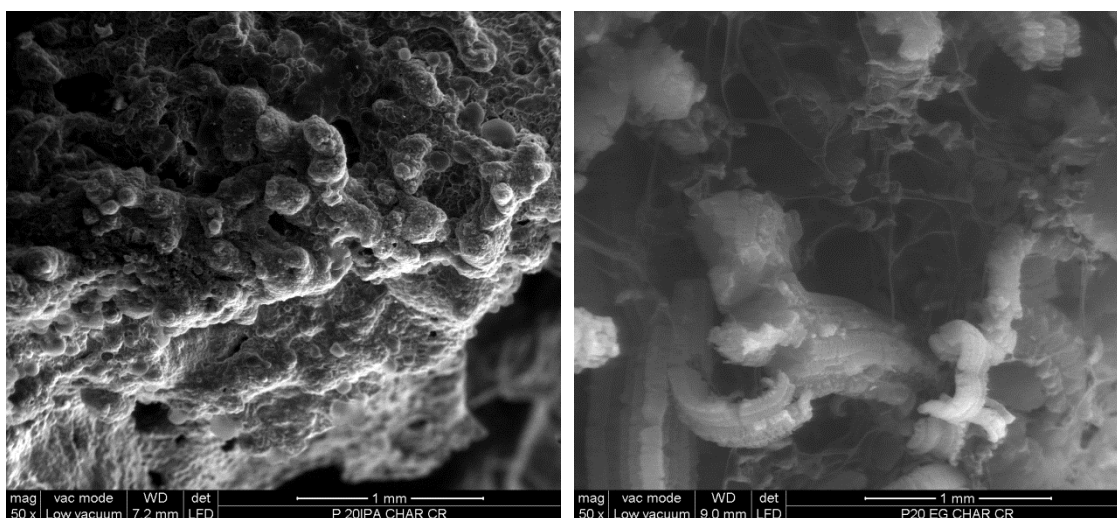


Figura 9.2 Immagini ESEM a 100x dei campioni P20IPA (sinistra) e P20EG (destra).

Sulla zona bruciata dei campioni sottoposti all'indice di ossigeno sono state effettuate le microanalisi rappresentate in figura 9.3. Nel campione P1 appaiono evidenti C e O, mentre nel campione P20IPA si riscontrano gli elementi caratteristici dell'IPA, ossia Al e P. K e Ca sono residui dei catalizzatori impiegati.

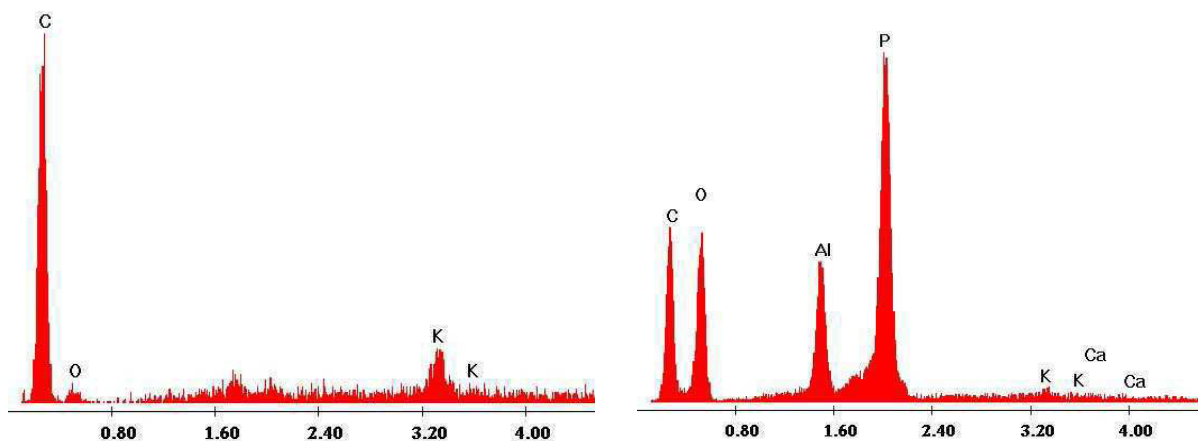


Figura 9.3 Microanalisi sulla zona bruciata dei campioni P1 (sinistra) e P20IPA (destra).

9.1.2 Serie B

In tabella 9.2 si riportano i valori di indice di ossigeno per gli espansi realizzati con il poliolo RDX0814.

Tabella 9.2 Valori del LOI per gli espansi della serie B.

	Espanso	LOI [%]
	B1	21.3
IPA	B10IPA	26.4
	B15IPA	26.7
	B20IPA	27.5
EG	B10EG	25.5
	B15EG	28.4
	B20EG	29.8
	B7.5	27.6

Dai dati è evidente che la grafite espandibile da dei risultati migliori rispetto all'IPA. I valori dell'indice di ossigeno dei campioni caricati con grafite aumentano all'aumentare della carica additivata passando da 25.5 al 10% in peso, 28.4 al 15% e 29.8 al 20%. Il LOI per i campioni additivati con IPA ha un miglioramento pari a 22%, 23.6% e 27% dando come massimo valore dell'indice di ossigeno 27.5. Anche in questo caso la schiuma B7.5 non presenta particolari effetti sinergici e raggiunge un valore di LOI pari a 27.6.

In figura 9.4 si riportano le immagine ESEM del polimero bruciato durante il test dell'indice di ossigeno.

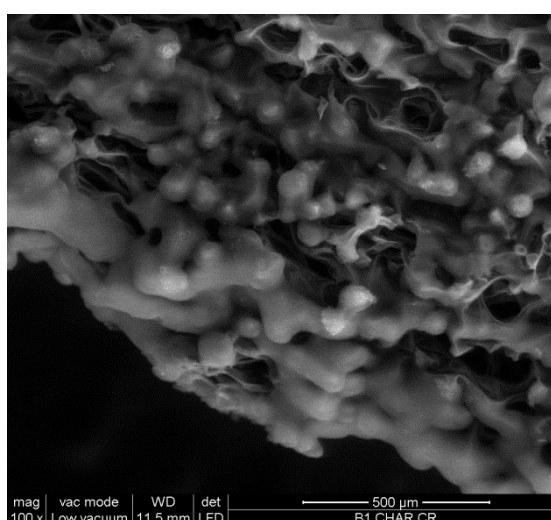


Figura 9.4 Immagine ESEM a 100x del campione B1.

Le immagini dei campioni B20IPA e B20EG sono riportate in figura 9.5.

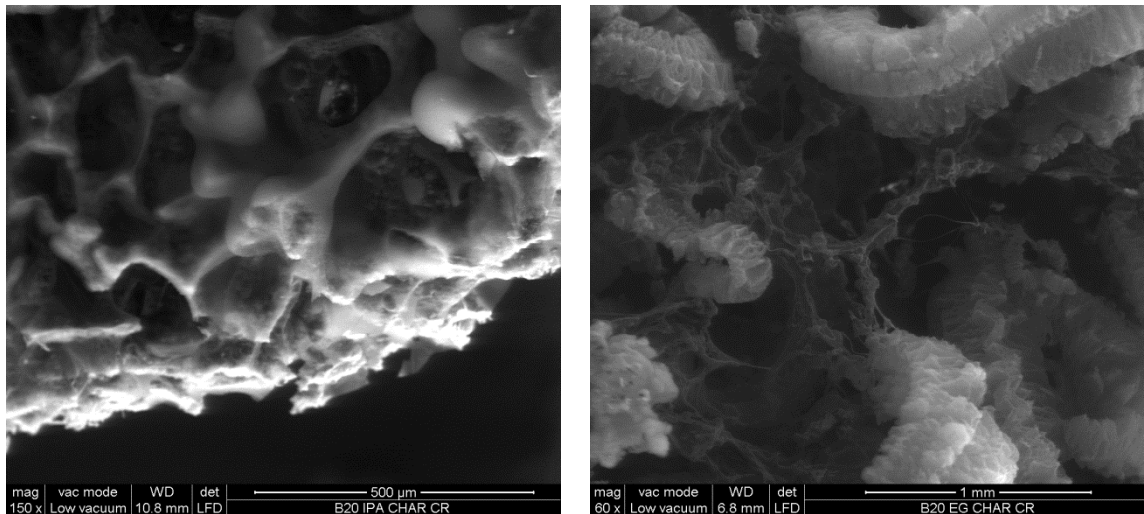


Figura 9.5 Immagini ESEM del campione B20IPA a 150x (sinistra) e B20EG a 60x (destra).

Le microanalisi effettuate sulla zona bruciata del campione B20IPA dopo l'indice di ossigeno evidenziano la presenza di Al e P, provenienti dal ritardante di fiamma IPA, oltre a C e O costituenti della matrice polimerica. Anche in questo caso solo in tracce si rilevano Ca e K. Nel campione B20EG invece appare lo S, presente all'interno della grafite.

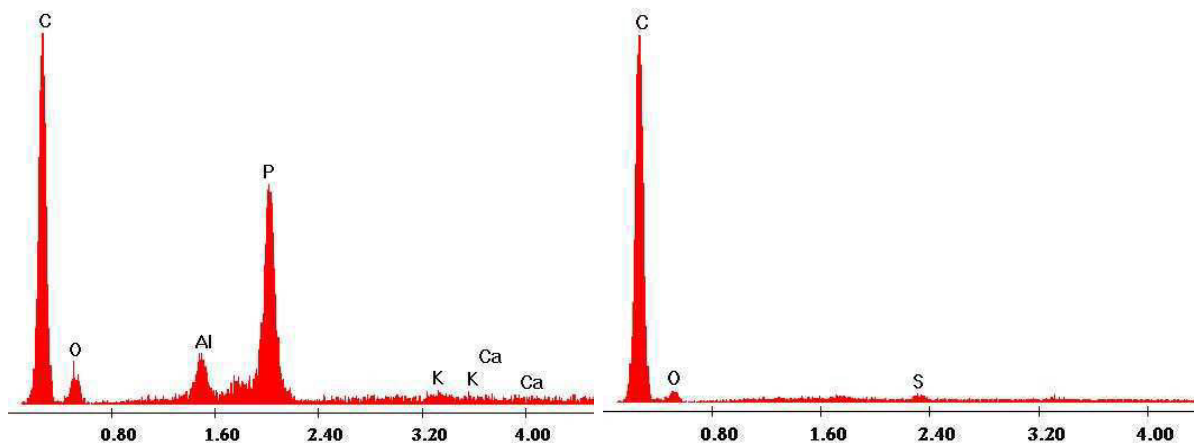


Figura 9.6 Microanalisi sulla zona bruciata dei campioni B20IPA(sinistra) e B20EG (destra).

9.1.3 Serie R

In tabella 9.3 si riportano i valori di indice di ossigeno per gli espansi realizzati con il poliolo *Isoexter 3446*.

Tabella 9.3 Valori del LOI per gli espansi della serie R.

		Espanso	LOI [%]
		R1	22.8
IPA		R10IPA	31.4
		R20IPA	31.6
EG		R10EG	28.3
		R20EG	35.2

L'espanso R1 presenta un valore di indice di ossigeno pari a 22.8, dato maggiore rispetto ai due riferimenti precedenti. L'aumento dell'ipofosfito aggiunto dal 10% al 20% in peso non determina cambiamenti dell'indice di ossigeno che si attesta a 31.4, incrementando il valore del 38%. Il fatto che non aumenti il LOI indica che non c'è un miglioramento delle proprietà del char nella zona bruciata all'aumento della carica. Al 10% in peso l'ipofosfito risulta l'antifiamma migliore contrariamente a quanto determinato nelle serie di schiume precedenti. Le schiume R10EG e R20EG si attestano al 28.3 e 35.2, evidenziando un miglioramento dei valori all'aumento della carica, che in maggior quantità riesce a creare una miglior barriera protettiva alla diffusione del calore e dei gas di pirolisi provenienti dalla degradazione del polimero.

In figura 9.7 si riportano le immagini ESEM delle zone bruciate dei campioni R20IPA e R20EG.

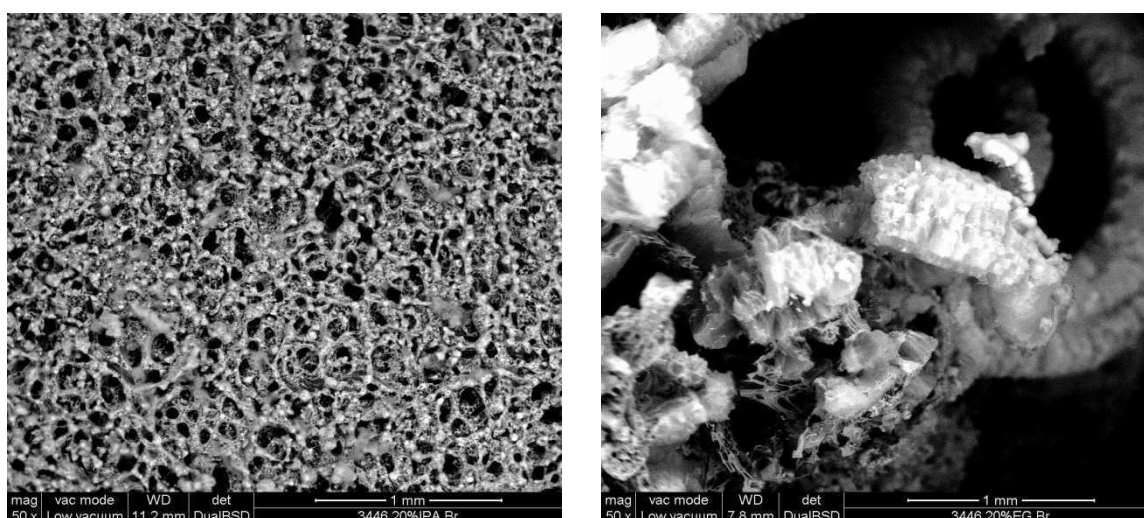


Figura 9.7 Immagini ESEM del campione R20IPA a 50x (sinistra) e R20EG a 50x (destra).

9.1.4 Confronto serie P, B, R

In figura 9.8 si confrontano i risultati dell'indice di ossigeno dei diversi espansi.

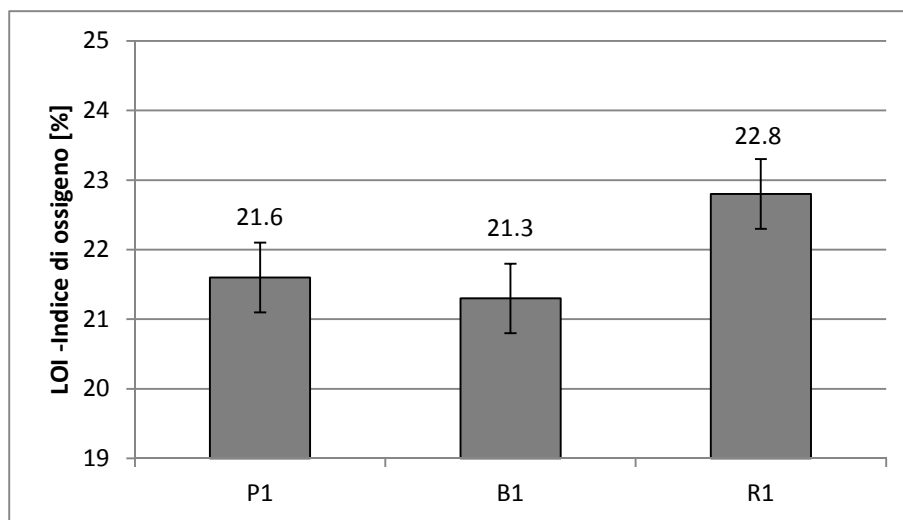


Figura 9.8 Indice di ossigeno degli espansi P1, B1 e R1.

Dal grafico è evidente R1 presenta un indice di ossigeno pari a 22.8, valore maggiore rispetto agli espansi P1 e B1 che hanno lo stesso LOI considerando l'errore dello strumento $\pm 0.5\%$. Il motivo di questa differenza è attribuibile alla struttura del char che si genera durante l'esposizione al fuoco del polimero, che meglio riesce a svolgere una funzione di barriera alla diffusione di materia e di calore. La struttura del char è probabilmente collegata alla struttura cellulare dell'espanso: le celle dell'espanso R1 hanno dimensioni più piccole rispetto alle altre schiume, e il poliolo ha una maggior quantità di composti aromatici che favoriscono la resistenza termica del char.

In figura 9.9 si presentano i valori ottenuti per tutte le schiume addittivate di IPA.

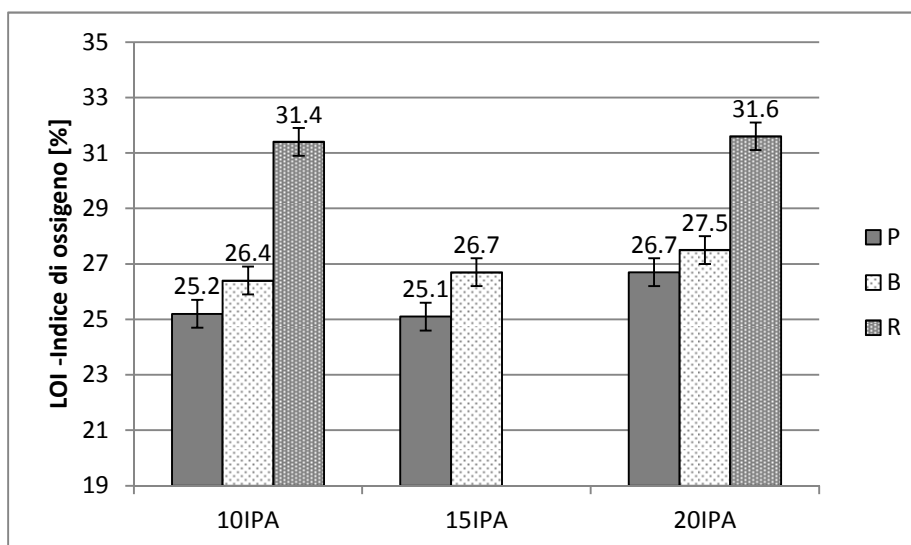


Figura 9.9 Indice di ossigeno degli espansi addittivati di IPA.

I valori ottenuti indicano che l'ipofosfito di alluminio è molto più efficace nel poliolo da PET di riciclo, l'*Isoexter 3446*, che già nel poliisocianurato privo di filler risultava dare il miglior indice di ossigeno. Inoltre si vede che non c'è differenza di LOI tra il campione avente il 10% in peso e quello il 20%. Evidentemente già al 10% l'IPA garantisce favorisce una struttura del cha compatta che non migliora all'aumentare della carica. Questo tipo di comportamento non si verifica negli altri due espansi, anche se l'incremento del valore dell'indice di ossigeno è molto contenuto dal 10% al 20%, pari a 6% per la schiuma della serie P e 4% per quella della serie B. Gli espansi della serie P hanno valori più bassi di indice di ossigeno mettendo confermando che la natura aromatica del poliolo di partenza aiuta la formazione di uno strato carbonioso maggiormente intumescente.

In figura 9.10 si presentano i valori ottenuti per tutte le schiume addittivate di EG.

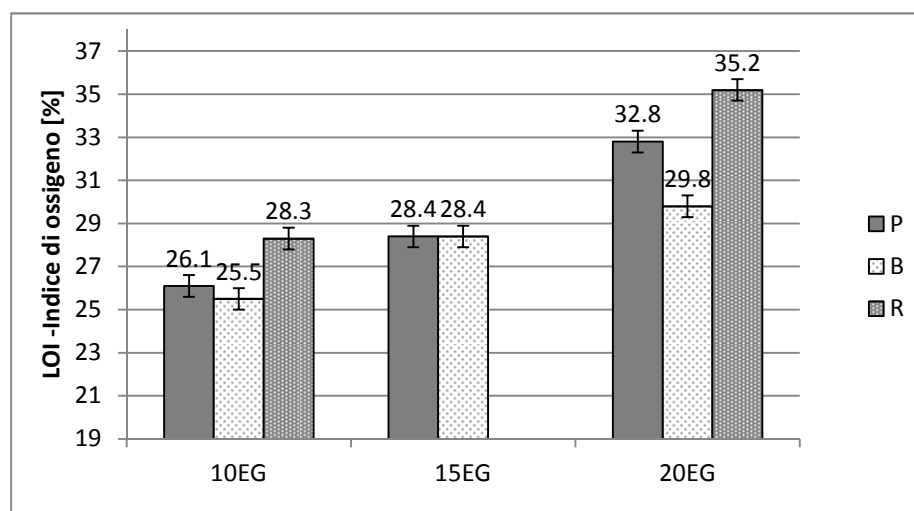


Figura 9.10 Indice di ossigeno degli espansi addittivati di EG.

Anche in questa serie di campioni le schiume della serie R hanno i maggiori valori di resistenza al fuoco, confermando i dati ottenuti precedentemente. La grafite dai dati ottenuti sembra esser più efficace nella schiuma P rispetto che in quella B solamente al 20% in peso, considerando l'errore dello strumento di $\pm 5\%$. Questa differenza potrebbe esser dovuta ad una non ottima struttura cellulare dell'espanso B20EG, che si ripercuote sulla natura dello strato carbonioso che si sviluppa durante l'esposizione alla fiamma.

Per ottenere un miglioramento ulteriore per quanto riguarda il comportamento al fuoco degli espansi si è cercata la presenza di eventuali effetti sinergici tra gli antifiamma, confrontando l'indice di ossigeno dei campioni aventi il 15% di carica. Da i primi dati ottenuti non si è rilevato un particolare effetto sinergico tra i due filler, pertanto si sono realizzate tali indagini nei campioni della serie R. In figura 9.11 si può ben vedere come i valori di indice di ossigeno delle schiume P7.5 B7.5 siano superiori a quelli aventi solo IPA ma uguali a quelli contenenti la grafite espandibile. Per per i campioni della serie P e B si è infatti riscontrato che la grafite

è il miglior antifiamma alla concentrazione del 10%, pertanto il LOI raggiunto è da attribuirsi principalmente a quest'ultimo antifiamma.

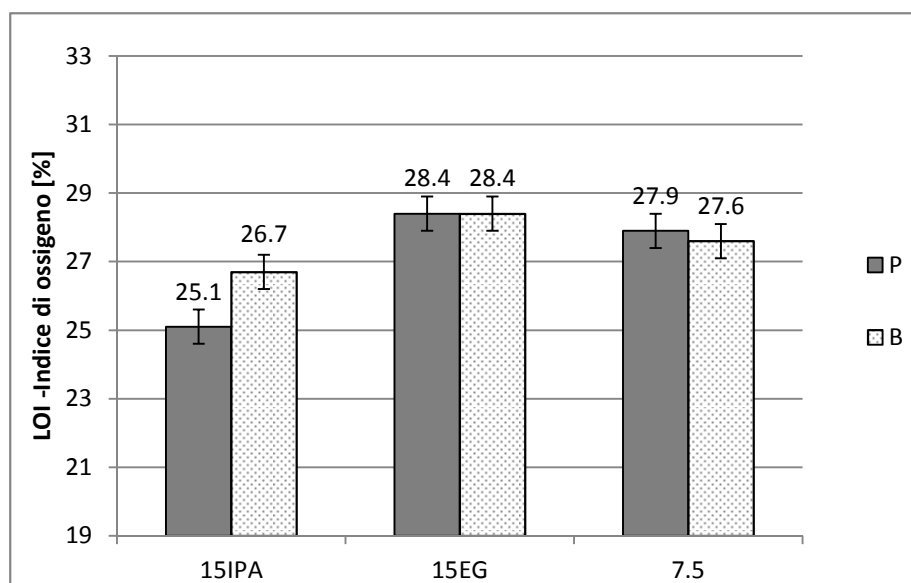


Figura 9.11 Indice di ossigeno degli espansi aventi il 15% di ritardante di fiamma.

9.2 Piccola fiamma

Le prove si eseguono secondo le norme UNI 8456 e 8457 su provini di dimensioni $340 \times 104 \pm 2$ [mm]. Il test su piccola fiamma ha lo scopo di simulare le fasi di innesco del materiale su campioni suscettibili di prendere fuoco; le modalità di esecuzione delle prove sono descritte dettagliatamente al §5.5.

Sottoponendo tutti i campioni appartenenti alla serie di espansi realizzati con i due antifiamma sia alla prova su una faccia che a quella su entrambe le facce, si sono ottenuti risultati molto positivi: in tutti i provini, infatti, la fiamma si è estinta non appena l'innesco è stato rimosso. Tale risultato era stato tuttavia previsto in relazione ai valori ottenuti dall'indice di ossigeno: le schiume presentano, come visto al paragrafo precedente, valori di LOI molto superiori al 21% (ossigeno presente in aria), e questo sta proprio ad indicare l'incapacità di autosostenere la combustione in aria. Essendo il test su entrambe le facce più critico per la resistenza al fuoco si è notato un comportamento diverso per la schiuma P10IPA che ha garantito lo sviluppo della fiamma. Ovviamente comportamento totalmente diverso hanno avuto le schiume riferimento P1e B1 in cui l'incendio è stato innescato molto velocemente e ha portato ad una completa combustione del provino. Il campione R1, nonostante non abbia un valore di indice di ossigeno paragonabile ai campioni caricati, e superiore di un sol punto rispetto al riferimento, non ha permesso lo sviluppo della fiamma una volta rimosso l'innesco. Questo comportamento al fuoco conferma ancora l'ottimo comportamento al fuoco di questa espanso.

Tranne gli espansi P1, B1 e P10IPA che rientrano nella categoria 3, tutti gli altri espansi appartengono alla categoria 1.



Figura 9.12 Campione B1 (sinistra) e R1(destra) al termine del test di piccola fiamma su entrambe le facce.

9.3 Pannello radiante

Il test con pannello radiante permette di simulare, oltre alla fase di innesco dell'incendio anche l'attitudine del materiale a propagarlo. La prova viene eseguita secondo la norma UNI 9174 e la procedura seguita è descritta nel dettaglio al §5.6.

I campioni sottoposti a tale prova sono stati i riferimenti e i campioni al 20% in peso di antifiamma della serie B e R. Questo è stato fatto per valutare la risposta al fuoco solamente dei campioni provenienti da materie prime sostenibili. Inoltre dai test effettuati non si è riscontrata una grossa differenza di comportamento al fuoco tra gli espansi della serie B e della serie P.

Il risultato peggiore si è ottenuto con le schiume di riferimento come era stato previsto dai test eseguiti in precedenza. La fiamma è propagata bruciando completamente il campione per quanto riguarda il campione B1 mentre il campione R1 si è spento dopo che la fiamma nella zona inferiore del campione ha percorso 34 cm. Anche questo test conferma la marcata differenza del char, che è più compatto ed ha impedito lo sviluppo della fiamma all'interno del campione mentre il campione B1 risulta completamente bruciato sino all'interno.

Dal confronto delle schiume caricate si è ulteriormente confrontato l'importanza della schiuma di riferimento sul comportamento al fuoco: anche in questo caso gli espansi B hanno un comportamento peggiore rispetto a quelli della serie R che rientrano in classe 1. La schiuma B20EG a dispetto di un valore di indice di ossigeno maggiore di quella B20IPA consente uno sviluppo rapido della fiamma, che si estingue a circa 25 cm. Durante combustione si sviluppavano piccole fiammelle nella zona carbonizzata, che indicano la fuoriuscita di composti volatili dal char protettivo sviluppato dalla grafite, fenomeno che non si notava nella schiuma additivata di ipofosfito. Questo è dovuto ad una maggior compattezza ed effetto barriera da parte del char.

In Tabella 9.4 è riportato il riepilogo della classe di appartenenza degli espansi analizzati determinata secondo la normativa.

Tabella 9.4 Classe di appartenenza degli espansi sottoposti alla prova del pannello radiante.

Nome espanso	Classe
B1	4
B20IPA	1
B20EG	2
R1	3
R20IPA	1
R20EG	1

Dalla realizzazione di tale test è stato possibile verificare come espansi che rispondono bene alle prove con piccola fiamma, reagiscano in maniera molto differente se sottoposti a condizioni più estreme che permettono di studiare anche le fasi di propagazione dell'incendio e non solo l'innesco.



Figura 9.13 Campione R20IPA (sinistra) e B20IPA (destra) al termine del test del pannello radiante.

9.4 Calorimetro a cono

La prova si conduce secondo la norma ISO 5660. Con tale test si possono ottenere informazioni più attendibili riguardo al reale comportamento al fuoco del materiale, in particolare nella fase di propagazione prima del *flashover*.

I materiali si collocano in un vassoio di alluminio (1 foglio) a 25 mm di distanza dal cono e quindi si sottopongono ad un flusso termico di 50 kW/m^2 .

Si eseguono più prove per ogni campione allo scopo di aumentare la riproducibilità delle misure ricavate; i risultati ottenuti sono quindi i valori medi. Nel presente caso si hanno quattro ripetizioni.

Tale prova è stata eseguita su tutti i riferimenti per valutarne il diverso comportamento e su tutti gli espansi caricati al 20% in peso, al fine di vedere il massimo effetto dell'agente antifuoco.

9.4.1 Confronto P1, B1, R1

Si riportano i risultati relativi alla misura dei parametri velocità di rilascio del calore (*heat release rate*, HRR), picco della HRR (pHRR), calore totale sviluppato (*total heat release*, THR).

Il tempo di accensione TTI (*time to ignition*) per tutti i campioni testati risulta sempre molto basso (2-3 s circa) a causa della struttura cellulare del materiale e dell'elevato flusso radiante di calore impiegato (50 kW/m²).

In Figura 9.14 si riporta il grafico in cui sono confrontati i valori di HRR degli espansi.

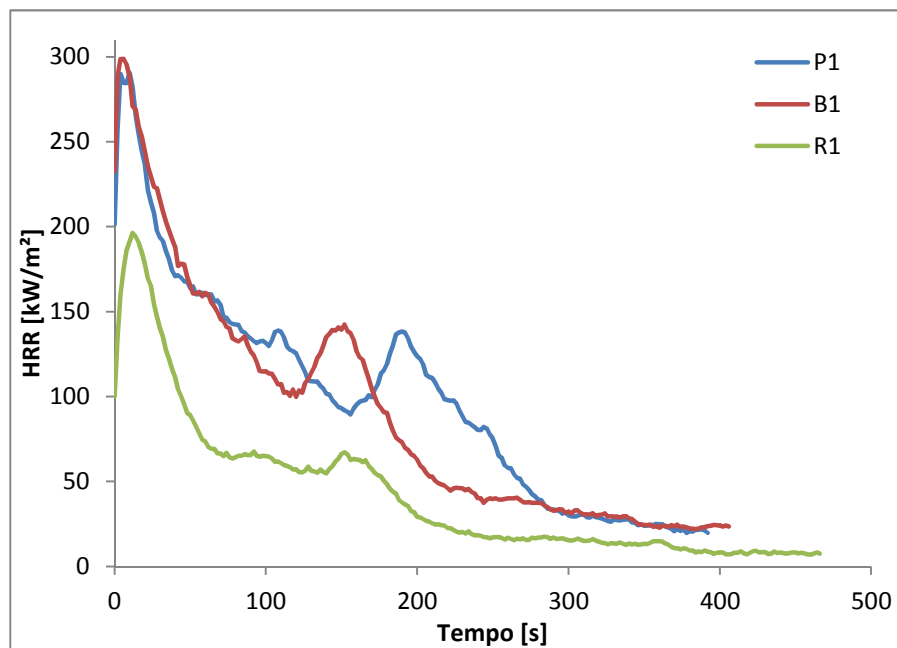


Figura 9.14 Confronto HRR dei campioni P1, B1 e R1.

Le curve mostrano un incremento iniziale dell'HRR, che raggiunge il massimo valore in pochi secondi sino a che nella superficie del campione esposta alla fiamma si forma il char protettivo, che limitando il trasferimento di calore e di materia, si oppone alla combustione facendo calare l'HRR. Tutti i campioni evidenziano un secondo picco che probabilmente causato o dalla rottura del char o ad un incremento della pirolisi come avviene per i materiali che non sviluppano un char a contatto con la fiamma ⁽²⁷⁾.

Come si evince dal grafico, la natura della schiuma ha un effetto marcato nel suo comportamento al fuoco. L'espanso R1 presenta un valore minore del pHRR, raggiunto circa 6 s più tardi rispetto alle altre schiume, e ha valori di HRR più bassi lungo tutta la durata della prova. Questo fatto è dovuto alla struttura della schiuma, che avendo celle di dimensioni minori rispetto alle altre due schiume, favorisce la formazione di un *char* più compatto, con maggiori proprietà intumescenti.

In tabella 9.5 si riportano i valori dei pHRR e del FIGRA per i 3 espansi.

Tabella 9.5 Valori pHRR degli espansi.

	pHRR ± 17 [kW/m ²]	FIGRA ± 44 [W/s]
P1	303	312
B1	294	380
R1	204	180

Le schiume P1 e B1 presentano lo stesso valore di pHRR mentre il campione R1 ha un valore inferiore pari a 204 kW/m². Il FIGRA, parametro utilizzato per definire il tasso di crescita di un incendio, evidenzia ancora che la schiuma R1 ha il valore più basso.

Si valuta ora il rilascio THR delle schiume il cui andamento è riportato in figura 9.15.

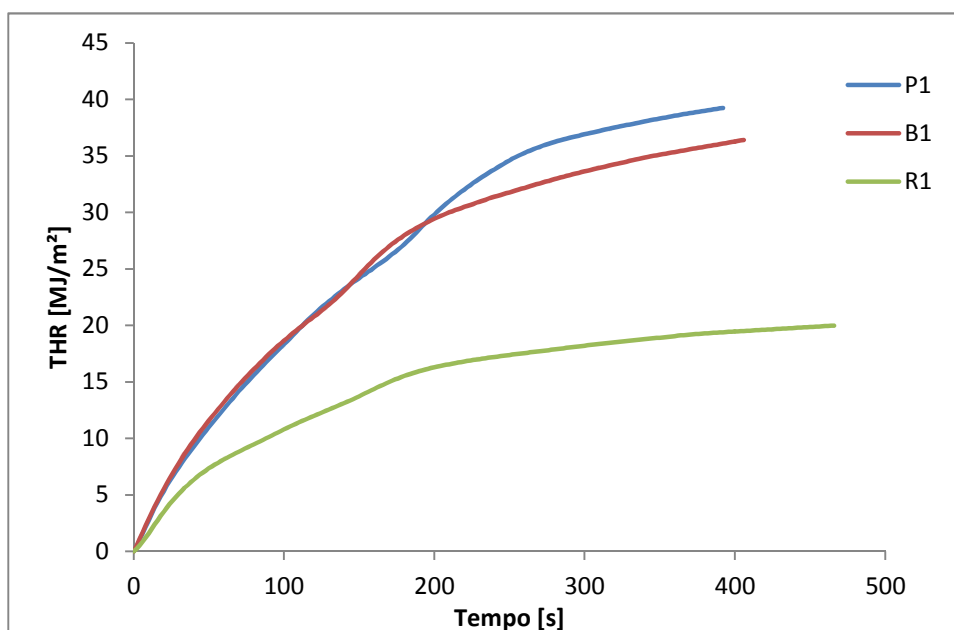


Figura 9.15 Confronto THR dei campioni P1, B1 e R1.

La funzione THR riportata in figura mostra che l'espanso R1 ha una pendenza visibilmente minore rispetto agli altri due riferimenti, che negli stadi iniziali del test sono sostanzialmente coincidenti. Questo sta ad indicare la minore velocità di rilascio di calore della schiuma R1. A test finito la schiuma P1 ha rilasciato la maggior quantità di calore indice di un char meno compatto che ha permesso una maggior degradazione del polimero.

In tabella 9.6 si riportano i valori medi di HRR, THR e percentuale di residuo finale.

Tabella 9.6 Valori medi di HRR, THR e residuo finale di P1, B1 e R1.

	HRR ± 12 [kW/m ²]	THR ± 2 [MJ/m ²]	Residuo finale $\pm 5\%$ [%]
P1	96	39	12
B1	103	35	10
R1	47	23	23

Anche confrontando il peso dei residui gli espansi P1 e B1 hanno valori simili mentre il campione R1 ha un peso residuo maggiore, altro dato che conferma il miglior comportamento al fuoco della schiuma.

Per studiare il meccanismo della fase gas si considerano anche i parametri TSR (*total smoke release*), CO e CO₂ yield (produzione di CO e CO₂). Si riportano in Figura 9.16 le curve del TSR per i tre campioni.

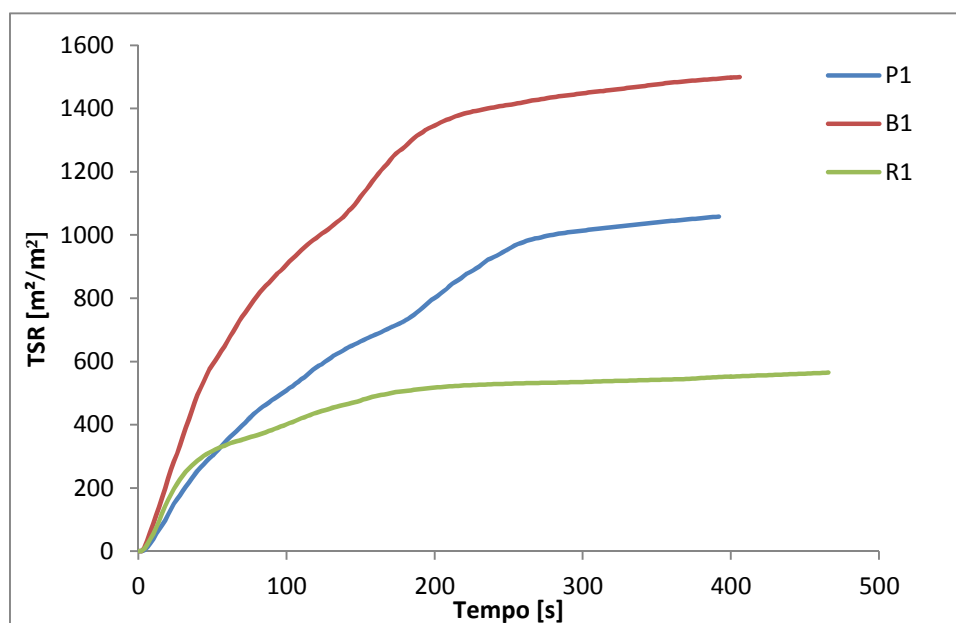


Figura 9.16 Confronto TSR dei campioni P1, B1 e R1.

I fumi sono la conseguenza della combustione del campione. Dal grafico del TSR risulta che il campione B1 produce la maggior quantità di fumo mentre il campione R1 ha le migliori prestazioni. La pendenza della curva, che rappresenta la velocità con la quale si generano i fumi: all'inizio c'è la maggior velocità di produzione di fumi per tutti i campioni, velocità che tende a calare man mano che si sviluppa lo spessore di char. Il secondo incremento della produzione di fumi avviene a causa dei fenomeni di rottura e combustione del char, che sono stati evidenziati in figura 9.14 in corrispondenza del secondo picco dell'HRR.

Si riportano in Tabella 9.7 i valori medi dei parametri TSR, CO e CO₂ yield, il rapporto CO/CO₂ e l'indice SMOGRA.

Tabella 9.7 Valori medi di TSR, CO e CO₂ yield e SMOGRA di P1, B1 e R1.

	TSR ± 86 [m ² /m ²]	CO yield ± 0.01 [g/g]	CO₂ yield ± 0.06 [g/g]	CO/CO₂ ± 0.006 [g/g]	SMOGRA ± 17 [m ² /s ²]
P1	1007	0.04	1.92	0.022	50
B1	1604	0.06	1.94	0.030	106
R1	643	0.10	1.65	0.059	90

Interessante è notare che i campioni B1 e P1 hanno valori di TSR diversi ma uguali rese di CO e CO₂ (di conseguenza anche il rapporto CO/CO₂), che indica uno stesso livello di efficienza della combustione. La schiuma R1 invece ha un valore di TSR molto più basso di P1 e B1 ed ha un rapporto CO/CO₂ più alto: la combustione è più incompleta rispetto a quello che avviene nelle altre due schiume, grazie al char superficiale che impedisce allo stesso di bruciare. In questo caso l'indice SMOGRA non descrive correttamente il fenomeno e da un'idea fuorviante delle caratteristiche al fumo: il campione P1 appare migliore di R1, valutando solamente lo SMOGRA perché la schiuma P1 ha una combustione migliore che quindi produce meno fumo mentre il campione R1 forma più velocemente il char protettivo che peggiorando il fenomeno combustivo aumenta la quantità di fumi portando l'estinzione della fiamma.

9.4.2 Confronto P1, P20IPA, P20EG

In Figura 9.17 si riporta il grafico delle curve di HRR degli espansi.

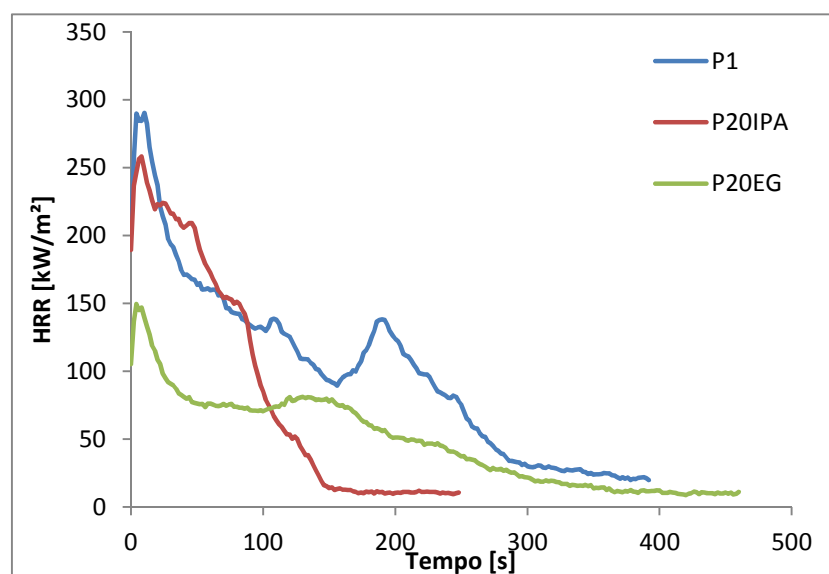


Figura 9.17 Confronto HRR dei campioni P1, P20IPA e P20EG.

Dai grafici appare chiara l'efficacia dei ritardanti di fiamma: le curve dei campioni P20IPA e P20EG hanno valori di pHRR più bassi, in modo particolare l'espanso caricato con la grafite espandibile. La curva del campione P20IPA è indicativa di una buona efficacia del char, in quanto dopo il picco dell'HRR la curva cala velocemente conseguentemente all'estinzione della fiamma, mentre la curva del campione con la grafite mantiene lo stesso andamento di quella del campione P1 ma con valori nettamente più bassi.

Tabella 9.8 Valori medi di HRR, pHRR, THR, residuo finale e FIGRA di P1, P20IPA e P20EG.

	HRR ± 8 [kW/m ²]	pHRR ±24 [kW/m ²]	THR ±5 [MJ/m ²]	Residuo finale ±0.7% [%]	FIGRA ±44 [W/s]
P1	96	303	39	11.7	312
P20IPA	93	261	22	26.8	326
P20EG	50	136	24	34.9	376

La grafite è l'antifiamma che riduce di più i valori di HRR, pHRR, rispettivamente del 48% e 55%. Non si riscontrano differenze di THR tra l'espanso P20IPA e P20EG, che risulta minore del 44%. Per quanto riguarda il residuo finale la grafite dà la maggior quantità di residuo.

In figura 9.18 si riportano le curve del TSR dei campioni in esame.

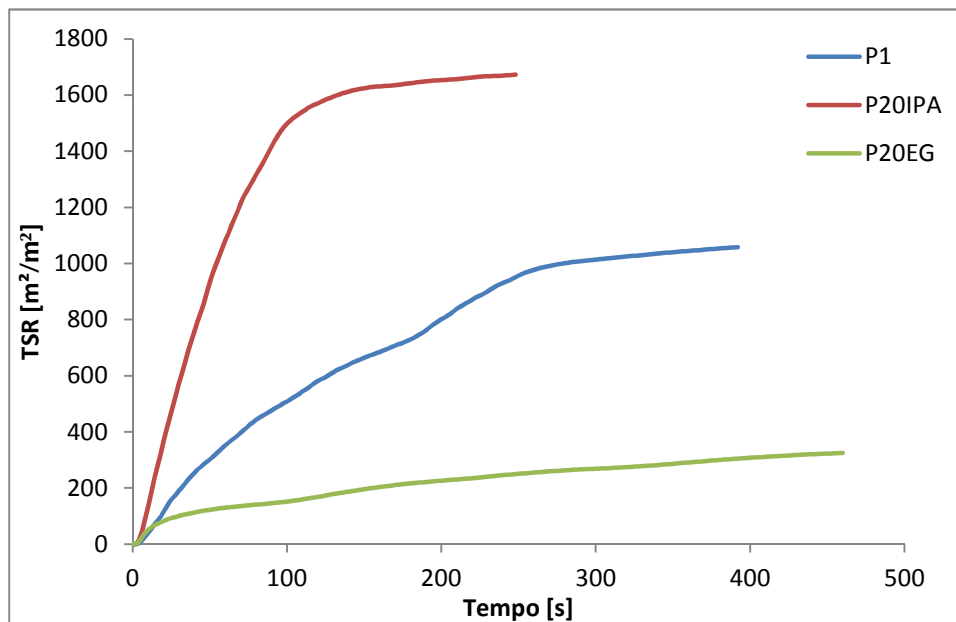


Figura 9.18 Confronto TSR dei campioni P1, P20IPA e P20EG.

Dal grafico si nota che l'ipofosfito aumenta la produzione di fumi rispetto al poliisocianurato privo di cariche mentre la grafite riduce la quantità di fumi: la pendenza del grafico cala dopo pochi secondi, tempo necessario per l'espansione della grafite e la formazione del tipico char protettivo.

In tabella 9.9 si riportano i valori medi dei parametri TSR, CO e CO₂ yield, il rapporto CO/CO₂ e l'indice SMOGRA.

Tabella 9.9 Valori medi di TSR, CO e CO₂ yield e SMOGRA di P1, P20IPA e P20EG.

	TSR ± 74 [m ² /m ²]	CO yield ± 0.006 [g/g]	CO₂ yield ± 0.1 [g/g]	CO/CO₂ ± 0.003 [g/g]	SMOGRA ± 9 [m ² /s ²]
P1	1007	0.043	1.9	0.022	50
P20IPA	1632	0.147	1.2	0.120	202
P20EG	280	0.067	1.9	0.035	140

Dalla tabella risulta un aumento del rapporto CO/CO₂ per la schiuma contenete ipofosfito (rapporto circa sei volte maggiore rispetto al riferimento P1) che indica la forte azione dell'antifiamma. Anche in questo caso lo SMOGRA attribuisce il miglior comportamento al riferimento P1, mentre il campione che produce la minor quantità di fumi è il campione P20EG che presenta un valore di TSR ridotto del 72% rispetto a al riferimento mentre il campione P20IPA ha una valore di TSR maggiore del 62%.

9.4.3 Confronto B1, B20IPA, B20EG

In Figura 9.19 si riporta il grafico delle curve di HRR degli espansi in analisi.

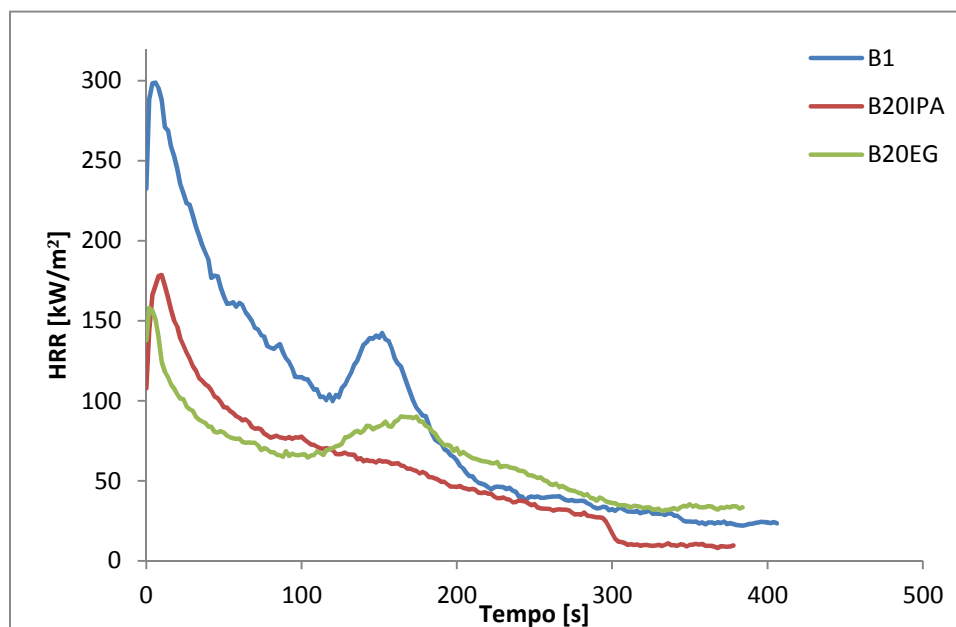


Figura 9.19 Confronto HRR dei campioni B1, B20IPA e B20EG.

Il grafico mostra che i campioni additivati di antifiamma hanno il picco di HRR molto inferiore rispetto al riferimento. La curva B20IPA non presenta il secondo picco caratteristico

del riferimento B1, il che significa che l'ipofosfito di alluminio stabilizza fortemente il char protettivo evitando che si degradi come invece avviene per il campione B20EG che presenta sempre il picco caratteristico ma di entità inferiore rispetto al riferimento. In tabella 10.9 si riportano i valori medi di HRR, pHRR, THR, residuo finale e FIGRA di B1, B20IPA e B20EG.

Tabella 9.10 Valori medi di HRR, pHRR, THR, residuo finale e FIGRA di B1, B20IPA e B20EG.

	HRR ± 12	pHRR ± 14	THR ± 2	Residuo finale $\pm 4\%$	FIGRA ± 26
	[kW/m ²]	[kW/m ²]	[MJ/m ²]	[%]	[W/s]
B1	103	294	35	10	380
B20IPA	57	179	22	43	213
B20EG	60	161	24	42	808

I dati in tabella mostrano che i due antifiamma raggiungono lo stesso valore di HRR, pHRR, THR riducendo rispettivamente i parametri del 42%, 39% e 31%. Anche nel peso del residuo finale non c'è differenza, che è aumentato sino al 42%. Questi valori indicano che i due antifiamma hanno impedito notevolmente la combustione e degradazione del polimero.

Analizziamo ora le curve del TSR riportate in figura 9.20.

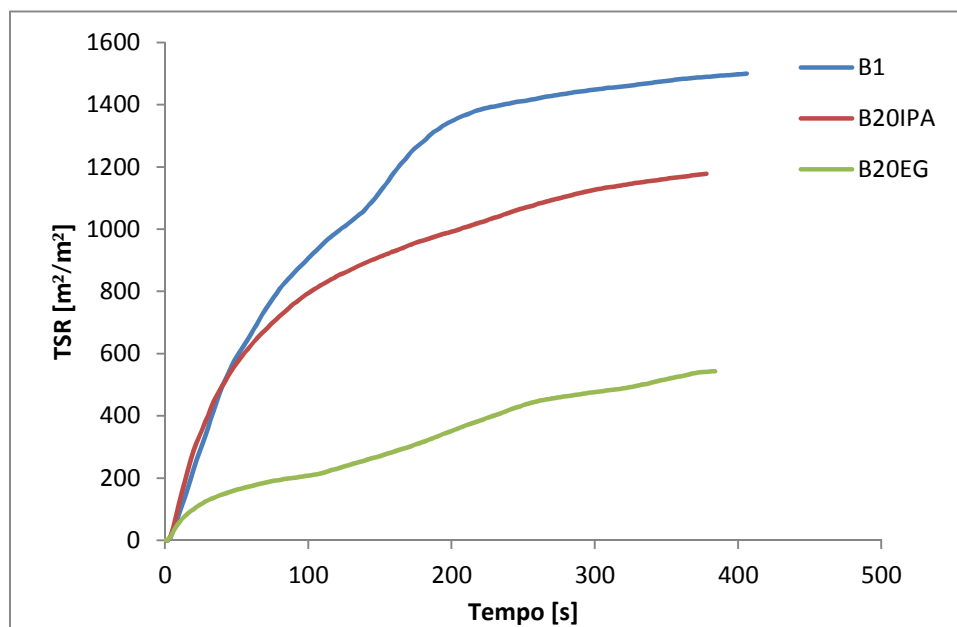


Figura 9.20 Confronto TSR dei campioni B1, B20IPA e B20EG.

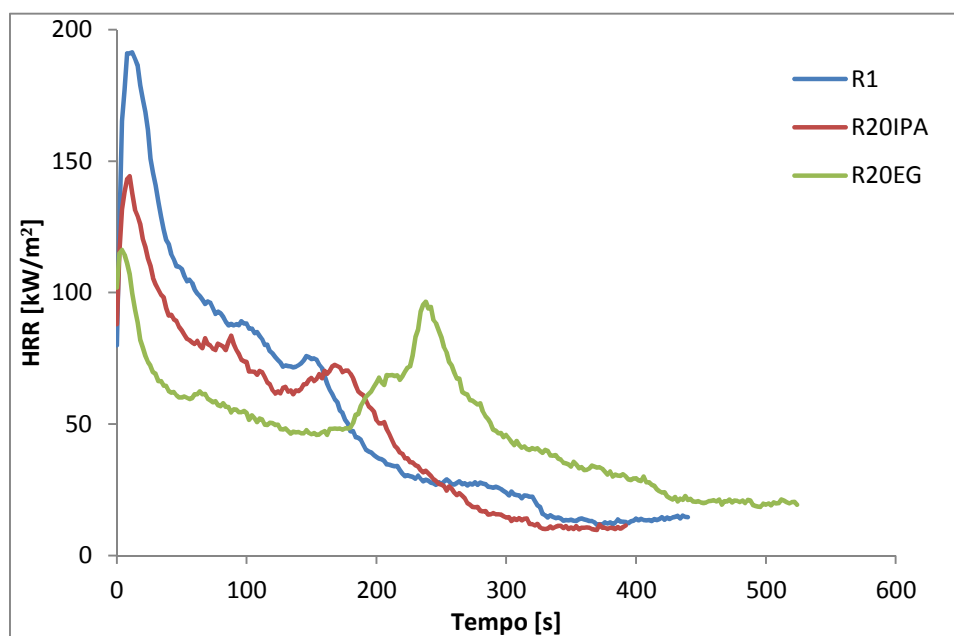
Dai grafici si nota che la schiuma B1 è quella che produce più fumi di tutti e tre i campioni in esame, seguita da B20IPA e B20EG. Si riportano in tabella 9.11 i valori medi dei parametri TSR, CO e CO₂ yield, il rapporto CO/CO₂ e l'indice SMOGRA.

Tabella 9.11 Valori medi di TSR, CO e CO₂ yield e SMOGRA di B1, B20IPA e B20EG.

	TSR ± 136 [m ² /m ²]	CO yield ± 0.006 [g/g]	CO₂ yield ± 0.05 [g/g]	CO/CO₂ ± 0.004 [g/g]	SMOGRA ± 28 [m ² /s ²]
B1	1604	0.06	1.94	0.030	106
B20IPA	1168	0.155	1.43	0.109	220
B20EG	461	0.081	1.89	0.043	196

9.4.4 Confronto R1, R20IPA, R20EG

In Figura 9.21 si riporta il grafico delle curve di HRR degli espansi in analisi.

**Figura 9.21** Confronto HRR dei campioni R1, R20IPA e R20EG.

Dai grafici risulta che le schiume caricate presentano un picco di HRR minore di quello della schiuma di riferimento, e la grafite è più efficace nella riduzione del picco iniziale. Tutte e tre le schiume presentano il secondo picco di HRR, in particolare la schiuma R20EG appare subire una degradazione più marcata del char protettivo, nonostante per tutta la fase iniziale del test la curva è ben al di sotto di quelle degli altri due campioni. Infatti il picco di calore rilasciato appare più definito rispetto alle altre due schiume. Questo potrebbe esser dovuto alla presenza della grafite che inserendosi nella struttura del char agisce da barriera antifiamma limitando il valore iniziale del pHRR ma lo indebolisce permettendo la fuoriuscita di gas infiammabili con conseguente degradazione del polimero.

Analizziamo adesso i dati relativi ai parametri di ignizione e combustione riportati in tabella 9.12.

Tabella 9.12 Valori medi di HRR, pHRR, THR, residuo finale e FIGRA di R1, R20IPA e R20EG.

	HRR ± 5 [kW/m ²]	pHRR ± 12 [kW/m ²]	THR ± 2 [MJ/m ²]	Residuo finale $\pm 5\%$ [%]	FIGRA ± 22 [W/s]
R1	47	204	23	23	180
R20IPA	52	149	20	39	168
R20EG	46	110	25	48	274

Le cariche riducono soprattutto il valore di pHRR ed aumentano la quantità di residuo finale ma non hanno effetti nel HRR e THR indice di un'ottima qualità del char carbonioso del riferimento R1.

In figura 9.22 si riportano le curve del TSR dei campioni.

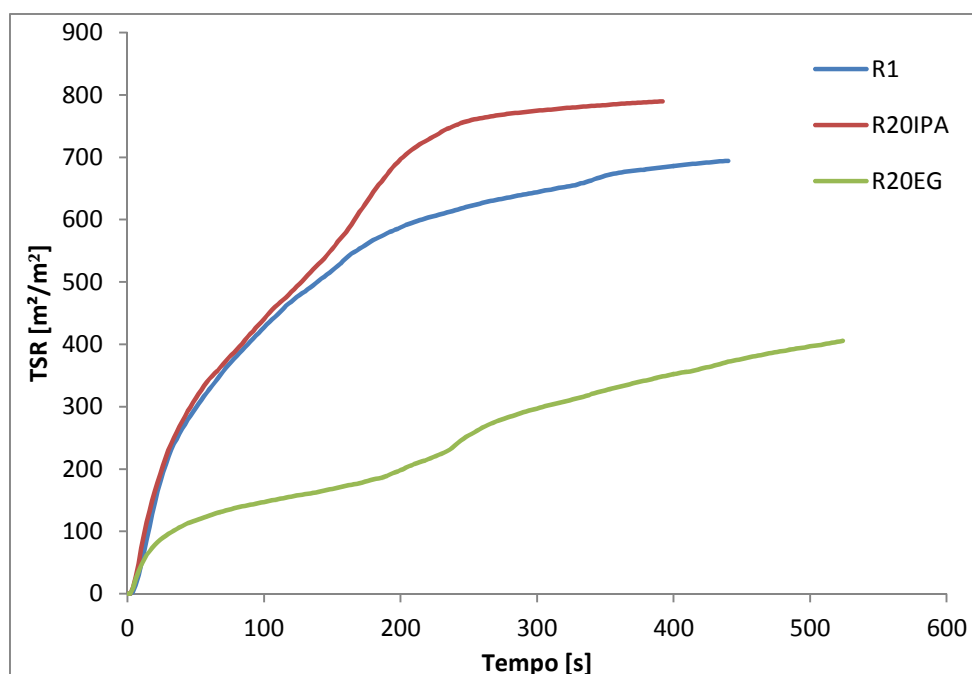


Figura 9.22 Confronto TSR dei campioni R1, R20IPA e R20EG.

Dalle curve si vede che la schiuma contenente la grafite produce la minor quantità di fumi durante la combustione. Le curve R1 e R20IPA hanno esattamente lo stesso andamento sino a che non si manifesta il secondo picco (150s): in questo punto la curva del TSR del campione R20IPA cresce maggiormente rispetto a quella di R1, indicando una maggior difficoltà nella degradazione del char grazie all'aggiunta di antifiamma.

Si riportano in tabella 9.13 i valori medi dei parametri TSR, CO e CO₂ yield, il rapporto CO/CO₂ e l'indice SMOGRA.

Tabella 9.13 Valori medi di TSR, CO e CO₂ yield e SMOGRA di R1, R20IPA e R20EG.

	TSR ± 66 [m ² /m ²]	CO yield ± 0.01 [g/g]	CO₂ yield ± 0.06 [g/g]	CO/CO₂ ± 0.007 [g/g]	SMOGRA ± 55 [m ² /s ²]
R1	643	0.10	1.65	0.059	90
R20IPA	841	0.15	1.34	0.115	139
R20EG	325	0.09	1.70	0.053	138

Il campione R20IPA ha il valore maggiore del rapporto CO/CO₂ indice dell'azione dell'ipofosfito a ridurre l'efficienza della combustione, inoltre l'espanso presenta il valore più grande di TSR.

9.4.5 Confronto P20IPA, B20IPA, R20IPA

In Figura 9.23 si riporta il grafico delle curve di HRR degli espansi in analisi.

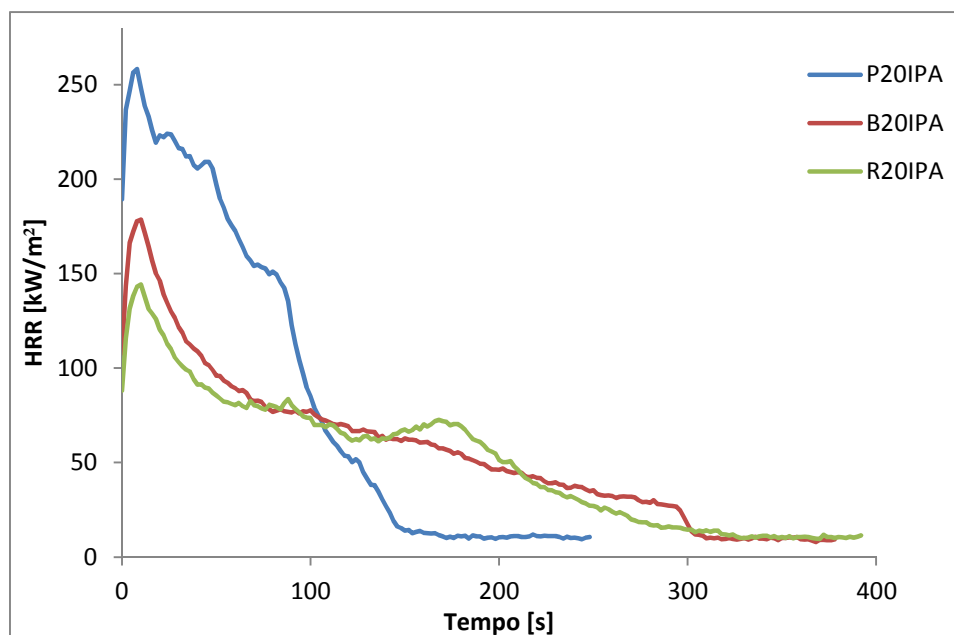


Figura 9.23 Confronto HRR dei campioni P20IPA, B20IPA e R20IPA.

Le curve HRR delle schiume R20IPA e B20IPA presentano lo stesso andamento mentre la curva P20IPA ha un comportamento completamente opposto: la fiamma nei campioni B e R ha una durata maggiore di 2 minuti rispetto a quella del campione P20IPA, ma queste raggiungono un valore di pHRR molto più basso, il che indica una miglior compattezza del

char delle due schiume caricate. A differenza della schiuma R20IPA la B20IPA non presenta il secondo di HRR a 150 s, segno di uno strato carbonioso protettivo più stabile.

In figura 9.24 si riportano gli andamenti delle curve del THR dei tre campioni.

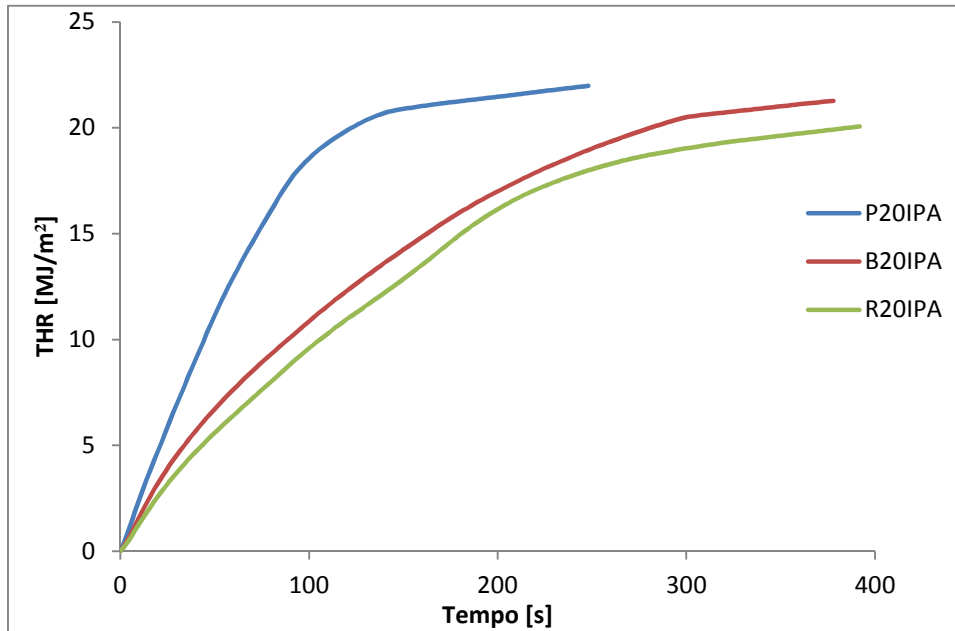


Figura 9.24 Confronto THR dei campioni P20IPA, B20IPA e R20IPA.

Dalla figura si vede che tutte le schiume rilasciano la stessa quantità di calore, anche se la schiuma P20IPA la rilascia più velocemente. In tabella 9.14 si riportano i dati relativi alla combustione delle schiume.

Tabella 9.14 Valori medi di HRR, pHRR, THR, residuo finale e FIGRA di P20IPA, B20IPA e R20IPA.

	HRR ± 5 [kW/m ²]	pHRR ± 10 [kW/m ²]	THR ± 1 [MJ/m ²]	Residuo finale ± 2% [%]	FIGRA ± 24 [W/s]
P20IPA	93	261	22	26.8	326
B20IPA	57	179	22	43	213
R20IPA	52	149	20	39	168

I dati in tabella confermano che non ci sono differenze per quanto riguarda il calore rilasciato tra i tre campioni ma il campione P20IPA rilascia il calore molto più velocemente rispetto agli altri due, ed ha il valore di pHRR più alto. Inoltre il peso residuo del campione è nettamente minore indice che l'ipofosfito di alluminio ha una minor azione stabilizzante nel char della schiuma P20IPA. Se si considera l'incremento della quantità di residuo finale si osserva che l'ipofosfito dà i migliori risultati nella schiuma B, in quanto aumenta il residuo di ben 4 volte rispetto al riferimento, la schiuma P20IPA invece ha un residuo doppio rispetto a quella P1 e

la schiuma R20IPA presenta un incremento del 70%. Quest'ultimo dato è probabilmente dovuto ad una già efficace azione del char che si ottiene dalla combustione del poliisocianurato vergine che come si vede in tabella 9.7 è circa il doppio degli espansi B1 e P1.

In figura 10.23 si riportano i grafici del TSR. dei campioni.

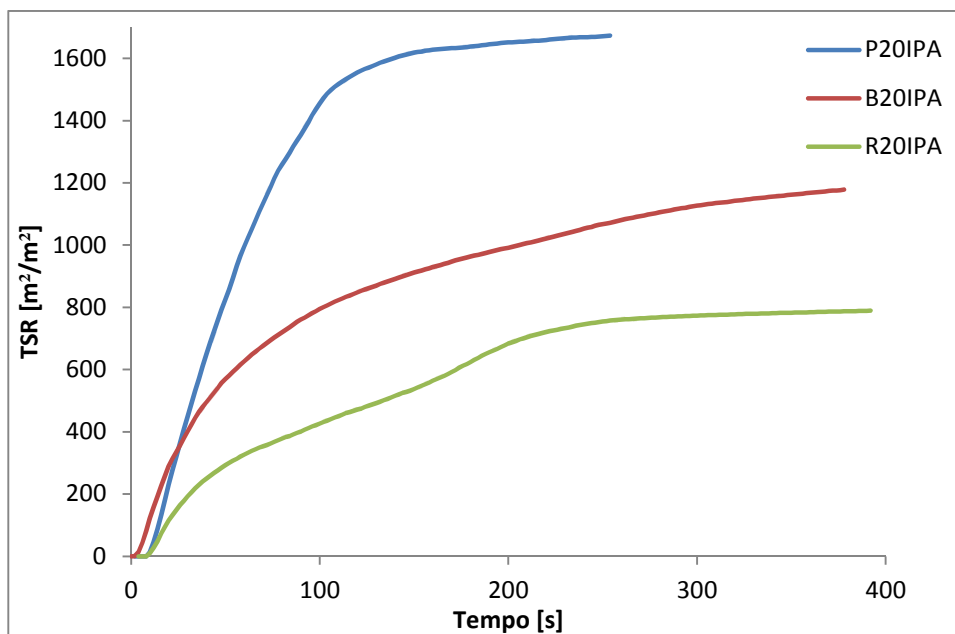


Figura 10.3 Confronto TSR dei campioni P20IPA, B20IPA e R20IPA.

Le curve mostrano che il campione P20IPA produce la maggior quantità di fumi, ed è il campione che incrementa maggiormente il valore del TSR rispetto al riferimento (60% P20IPA, 31% R20IPA) mentre il campione B20IPA riduce il TSR del 27%, probabilmente perché riesce ad estinguere prima la fiamma migliorando l'azione barriera al trasferimento di materia e calore del char. In tabella 9.15. si riportano i valori relativi ai fumi dei campioni.

Tabella 9.15 Valori medi di TSR, CO e CO₂ yield e SMOGRA di P20IPA, B20IPA e R20IPA.

	TSR ± 136 [m²/m²]	CO yield ± 0.007 [g/g]	CO₂ yield ± 0.05 [g/g]	CO/CO₂ ± 0.007 [g/g]	SMOGRA ± 29 [m²/s²]
P20IPA	1632	0.147	1.2	0.120	202
B20IPA	1168	0.155	1.43	0.109	220
R20IPA	841	0.154	1.34	0.115	139

9.4.6 Confronto P20EG, B20EG e R20EG

In Figura 9.26 si riporta il grafico delle curve di HRR degli espansi in analisi.

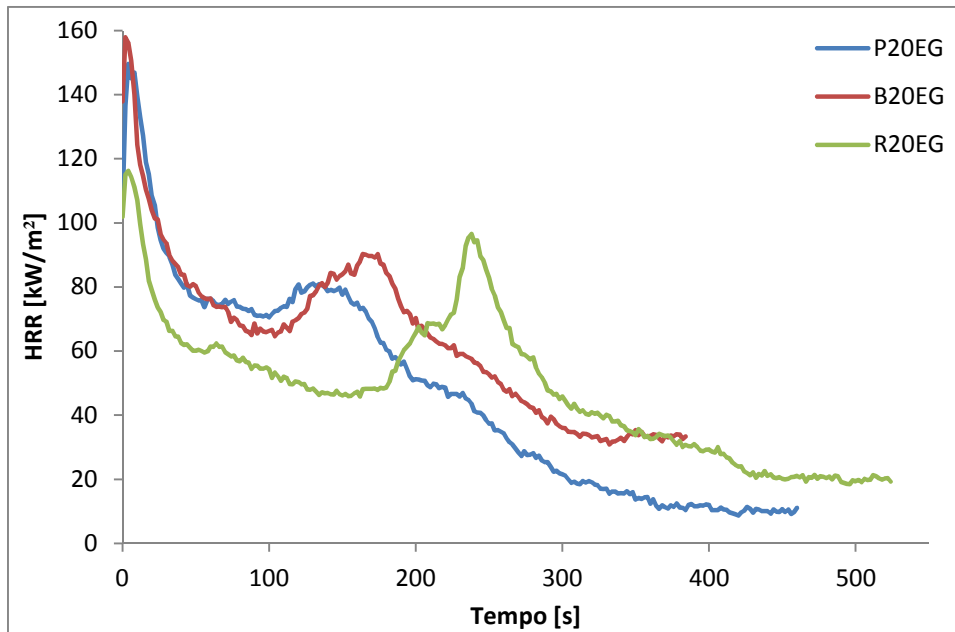


Figura 9.26 Confronto HRR dei campioni P20EG, B20EG e R20EG.

In figura si nota che i campioni P20EG e B20EG raggiungono un valore di HRR maggiore rispetto al campione R20EG. Tutti e tre i campioni presentano il secondo picco, che appare più marcato per il campione R20EG. In tabella 9.16 si riportano i dati dei parametri di combustione del test.

Tabella 9.16 Valori medi di HRR, pHRR, THR, residuo finale e FIGRA di P20EG, B20EG e R20EG.

	HRR ± 6 [kW/m ²]	pHRR ± 24 [kW/m ²]	THR ± 5 [MJ/m ²]	Residuo finale $\pm 4\%$ [%]	FIGRA ± 26 [W/s]
P20EG	50	136	24	35	376
B20EG	60	161	24	42	808
R20EG	46	110	25	48	274

Dalla tabella si capisce che considerando il margine di errore non ci sono nette differenze tra i diversi campioni. Per quanto riguarda il miglioramento rispetto ai rispettivi riferimenti si osserva un miglioramento del HRR medio si registra una riduzione del 48% per il campione P20EG, 42 per il campione B20EG mentre non cambia per il campione R20EG. Analizzando il THR si osserva che i campioni P20EG e B20EG presentano una riduzione del 38% e 30% mentre non c'è ancora alcuna variazione per il campione R20EG. La grafite risulta esser molto efficace per la riduzione del pHRR in quanto per i tre campioni cala rispettivamente del

55%, 46% e 45%. Per quanto riguarda la variazione del residuo finale, i valori sono tutti maggiori rispetto a quelli dei riferimenti. In figura 9.27 le curve del THR dei diversi campioni.

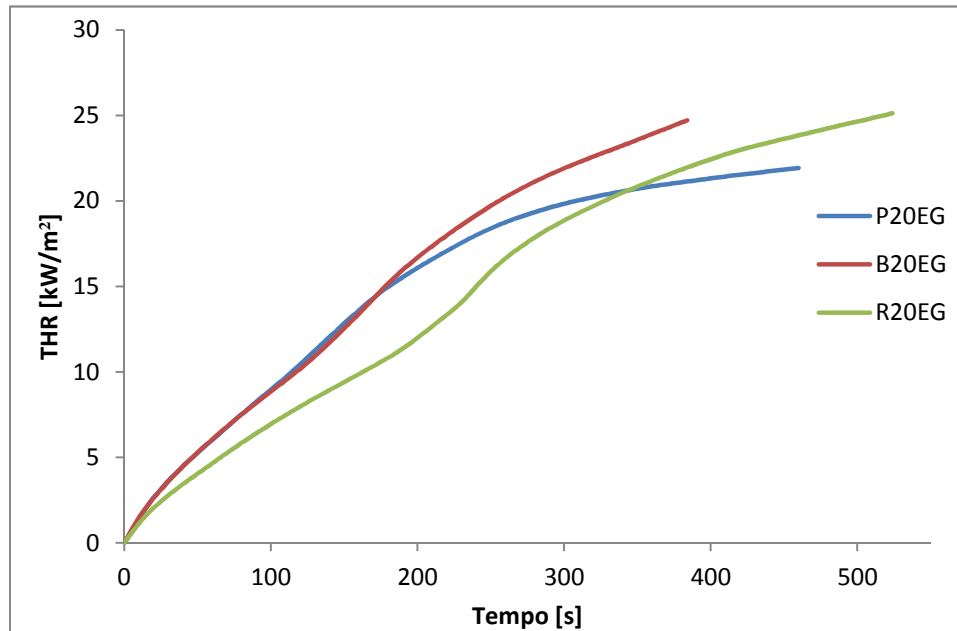


Figura 9.27 Confronto THR dei campioni P20EG, B20EG e R20EG.

In figura 9.28 si riportano le curve dei valori di TSR dei campioni.

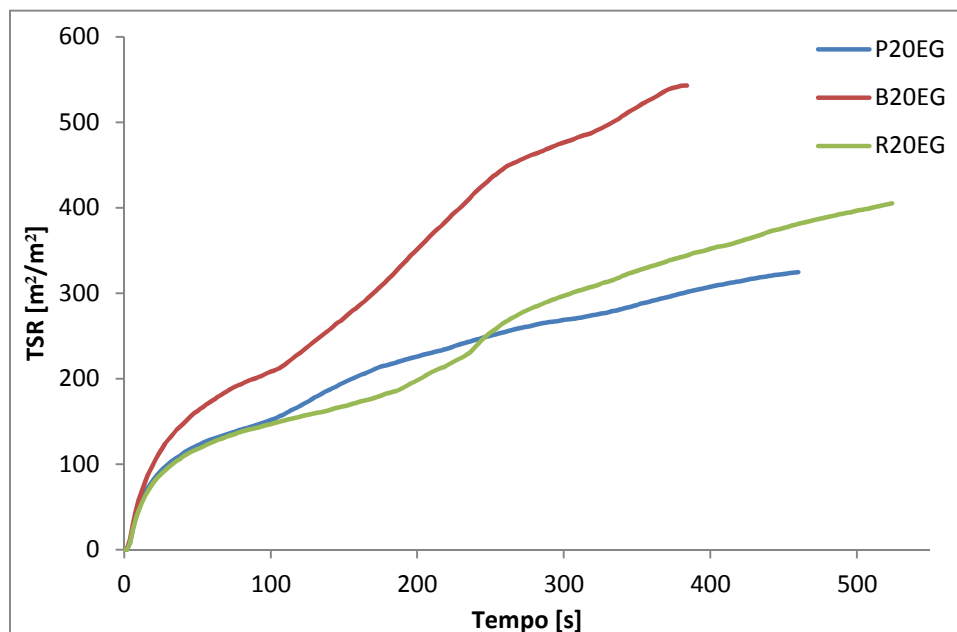


Figura 9.28 Confronto THR dei campioni P20EG, B20EG e R20EG.

Dalla figura si osserva che il campione B20EG raggiunge il massimo valore di TSR, e tutte e tre le curve presentano lo stesso andamento nei primi istanti della combustione.

In tabella 9.17 si riportano i dati dei parametri relativi ai fumi.

Tabella 9.17 Valori medi di TSR, CO e CO₂ yield e SMOGRA di P20EG, B20EG e R20EG.

	TSR ±56 [m ² /m ²]	CO yield ±0.004 [g/g]	CO₂ yield ± 0.1 [g/g]	CO/CO₂ ± 0.002 [g/g]	SMOGRA ± 55 [m ² /s ²]
P20EG	280	0.067	1.9	0.035	140
B20EG	461	0.081	1.9	0.043	196
R20EG	325	0.089	1.7	0.053	138

I dati confermano che il campione B20EG produce la maggior quantità di fumi. Il valore del TSR è minore per tutti i campioni rispetto al riferimento, rispettivamente del 72%, 71% e del 45%. Analizzando il rapporto CO/CO₂ si nota che il valore maggiore lo presenta il campione R20EG indice che questa schiuma presenta la maggior capacità a ridurre la combustione.

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stata la realizzazione di materiali per l'isolamento termico migliorata reazione al fuoco a partire da materie prime alternative. Si è scelto di produrre espansi poliisocianurati (PIR) utilizzando due polioli più sostenibili rispetto a quelli attualmente in commercio: uno derivante dall'olio di anacardo, il secondo prodotto attraverso il riciclo chimico del polietilentereftalato (PET). Il comportamento al fuoco degli espansi è stato migliorato con l'ausilio di ritardanti di fiamma *halogen-free*, a base fosforo inorganico (IPA) e con la grafite espandibile (EG).

In laboratorio le schiume poliisocianuriche sono state preparate secondo la procedura *one-shot*, utilizzando i diversi polioli e per ognuno di questi aggiungendo nella schiuma quantità di antifiamma crescenti al fine di individuare l'effetto delle cariche. Gli espansi sono stati poi caratterizzati da un punto di vista fisico, meccanico, morfologico, termico e di comportamento al fuoco.

Dalle prove meccaniche a compressione si è riscontrato che le schiume realizzate con il poliolo proveniente dal PET di riciclo presentano valori di resistenza a compressione maggiori e una minor friabilità rispetto alle schiume realizzate con gli altri polioli. L'aggiunta delle cariche solide ha determinato in tutte le schiume una diminuzione delle proprietà meccaniche a causa dell'alterazione della struttura cellulare.

Dalle analisi di conducibilità termica è emerso che le schiume realizzate con il PET di riciclo presentano i valori più bassi. L'aggiunta di IPA non ha determinato un peggioramento di questa proprietà, mentre la grafite espandibile induce un incremento dei valori di conducibilità termica, soprattutto nelle schiume con poliolo da olio di anacardo.

L'analisi ESEM ha mostrato che gli espansi da PET di riciclo hanno una struttura cellulare costituita da celle con diametri molti più piccoli rispetto a quelli della schiuma da cardanolo, spiegano così i valori minori di conducibilità termica in quanto le minori dimensioni determinano una diminuzione del contributo radiativo e alla conducibilità termica.

Dei due i ritardanti di fiamma impiegati solo l'IPA risulta efficace nel migliorare la resistenza alla termo-ossidazione dei poliisocianurati, stabilizzando notevolmente il polimero nel secondo stadio di degradazione e solo debolmente nel primo. Per quanto riguarda la

differenza tra le diverse schiume si è evidenziato un miglioramento della stabilità in corrispondenza del primo stadio di degradazione.

Relativamente al comportamento al fuoco, si è verificato che gli espansi ottenuti dal poliolo da PET di riciclo determina dei valori di indice di ossigeno per le schiume non additivate di ritardanti di fiamma maggiori rispetto a quelle a base cardanolo e convenzionali. L'ipofosfito oltre il 10% in peso sulla schiuma non determina aumenti sensibili del LOI, e risulta particolarmente efficace nell'espanso poliisocianurico da PET di riciclo, aiutando a migliorare la struttura del *char* protettivo. Non si sono invece registrati effetti sinergici significativi tra i due antifiamma. Anche i test del calorimetro a cono hanno evidenziato una netta superiorità nel comportamento al fuoco da parte della schiuma realizzata con poliolo da PET, in quanto presenta valori di HRR, THR e TSR più bassi rispetto alle rispettive schiume riferimento. A differenza che nelle altre schiume, in quelle da PET di riciclo i ritardanti di fiamma non determinano una riduzione marcata del THR, ma riducono solamente il valore del picco di HRR, indicando un'ottima struttura del *char* protettivo della schiuma di partenza. L'IPA determina un aumento dell'opacità dei fumi prodotti, tranne che nella schiuma a base cardanolo, e provoca un peggioramento della tossicità dei fumi evidenziando valori maggiori di CO nei fumi di combustione, dovuto al peggioramento dell'efficacia della combustione del polimero.

In conclusione questo lavoro ha permesso di determinare che il poliolo da PET di riciclo consente di ottenere espansi poliisocianurici con proprietà fisico-meccaniche superiori rispetto agli espansi realizzati da polioli bio-based. La struttura del poliolo migliora anche il comportamento al fuoco dell'espanso, favorendo la formazione di un *char* carbonioso compatto e una riduzione del calore totale rilasciato durante la combustione della produzione di fumi aventi però una maggior rapporto CO/CO₂.

Appendice A

Risultati analisi ESEM

Si riportano le immagini ottenute all'ESEM per i diversi espansi, impiegando un voltaggio pari a 20 [kV]. Per tutte le schiume si hanno ingrandimenti a 25x, 100x, 500x e 2000x, mentre per gli espansi bruciati si hanno ingrandimenti diversi al fine di avere una migliore visualizzazione del char protettivo.

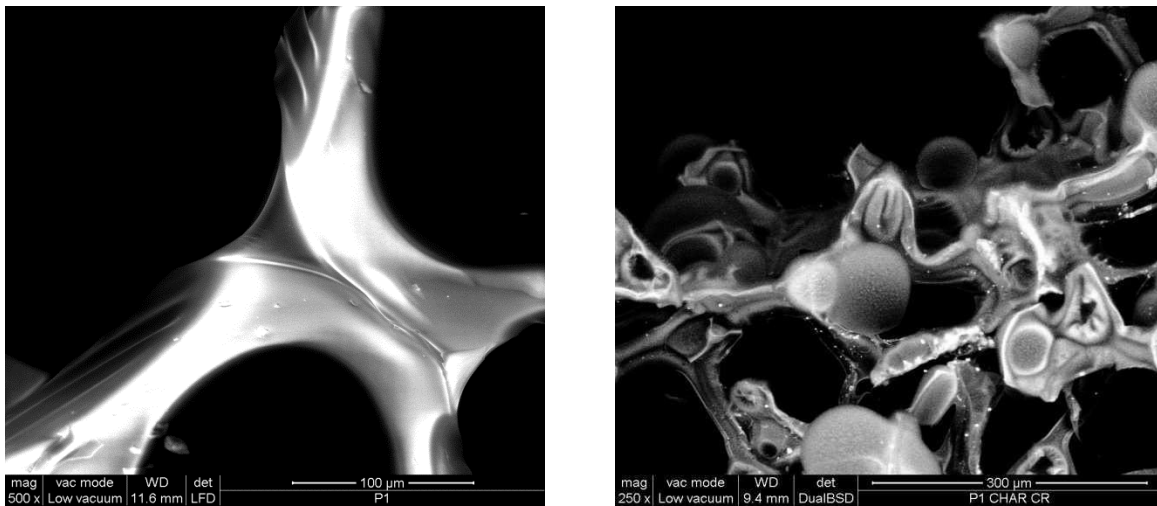


Figura A.1 Immagini ESEM del campione P1 a 500x (sx) e P1 dopo indice di ossigeno a 250x (dx).

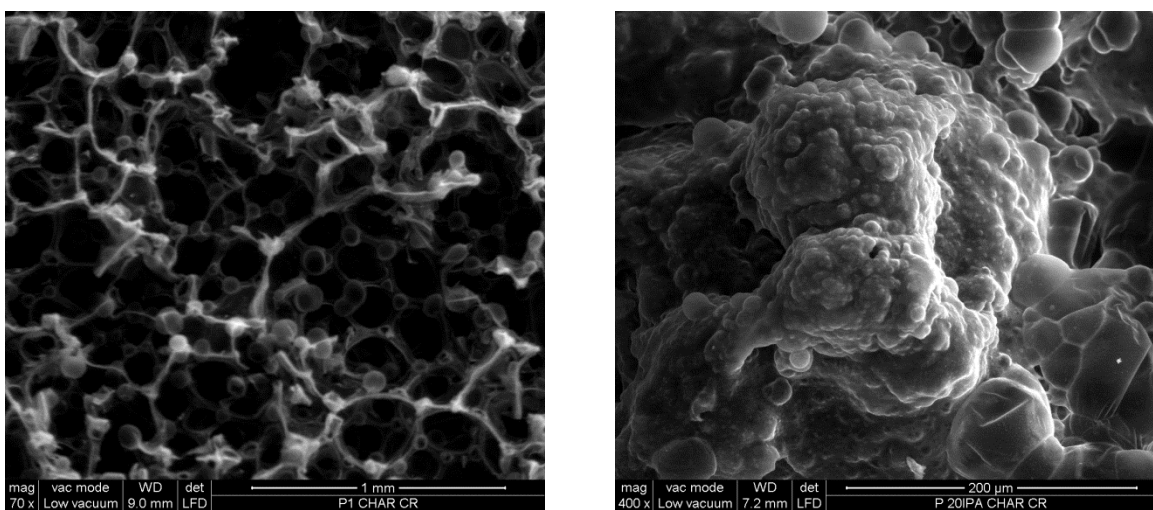


Figura A.2 Immagini ESEM del char di P1 a 70x (sx) e P20IPA a 400x (dx).

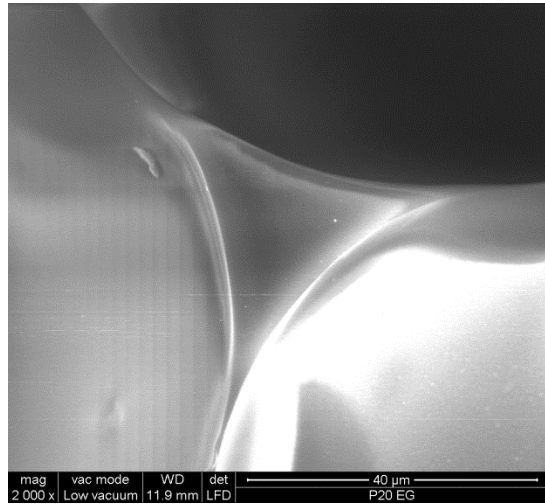
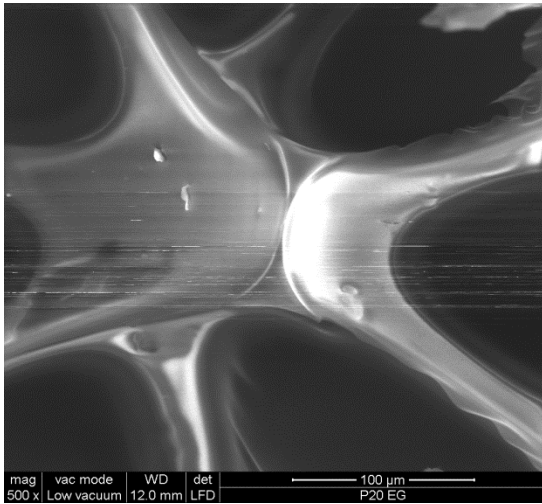


Figura A.3 Immagini ESEM di P20EG a 500x (sx) e 2000x (dx).

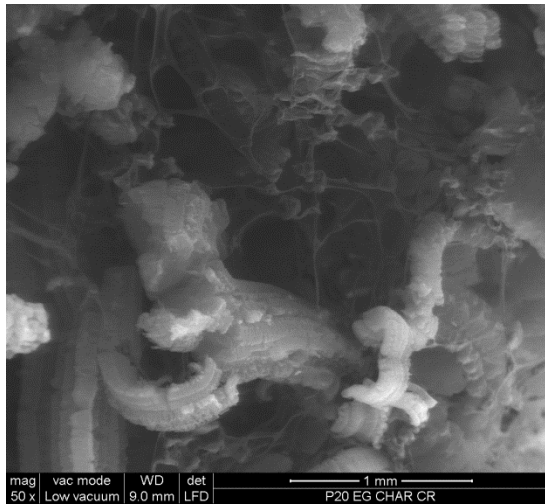
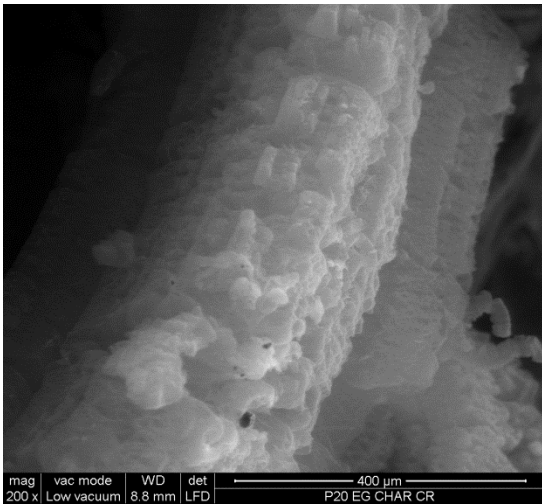


Figura A.4 Immagini ESEM di P20EG a 200x (sx) e 50x (dx).

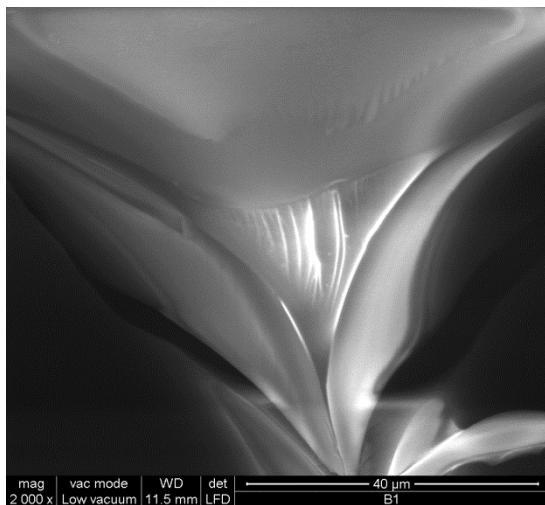
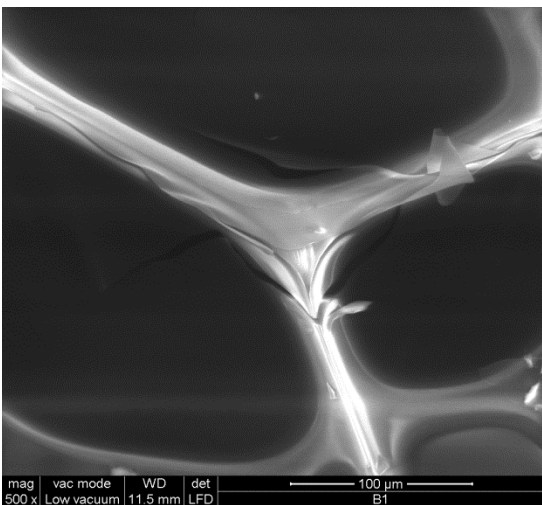


Figura A.5 Immagini ESEM di B1 a 500x (sx) e 2000x (dx).

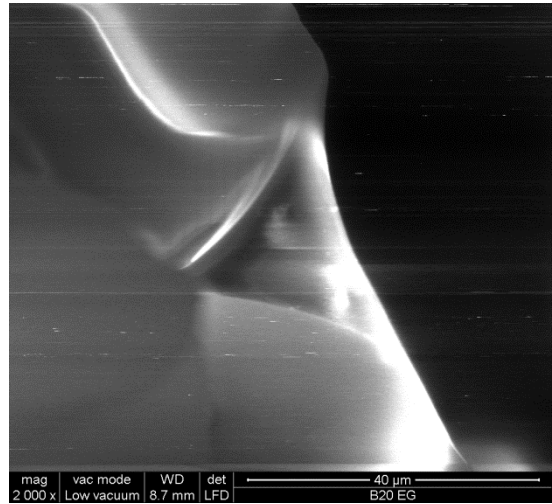
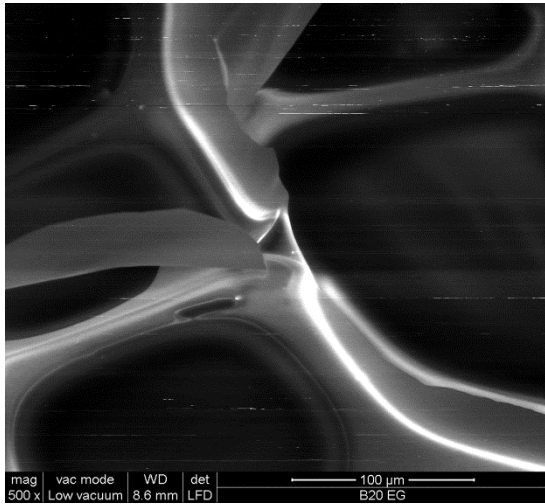


Figura A.6 Immagini ESEM di B20EG a 500x (sx) e 2000x (dx).

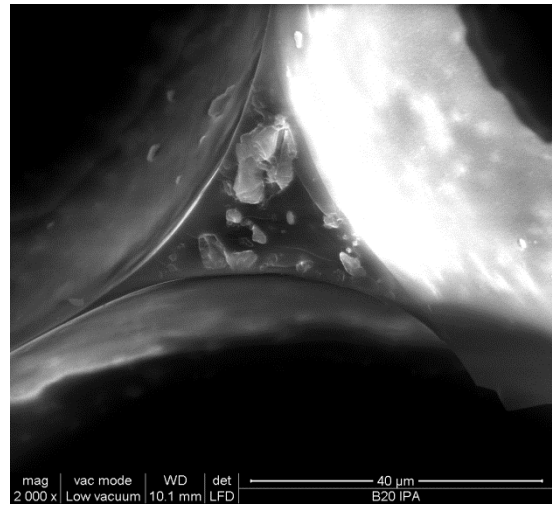
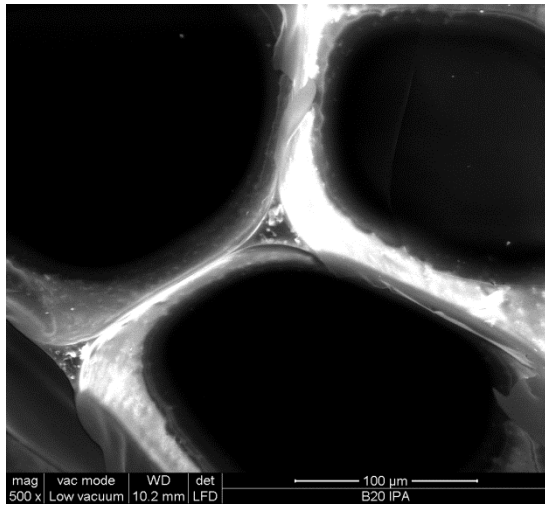


Figura A.7 Immagini ESEM di B20IPA a 500x (sx) e 2000x (dx).

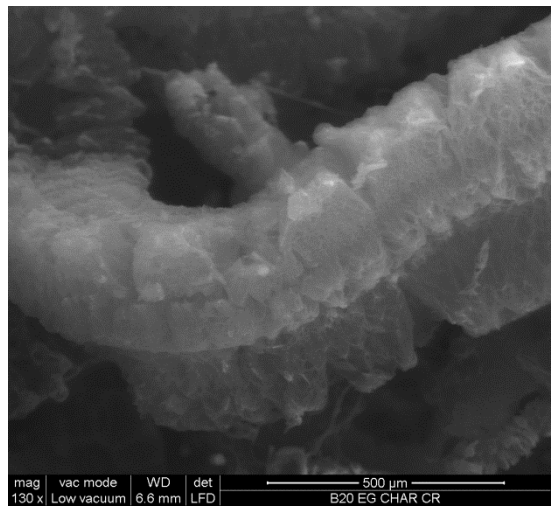
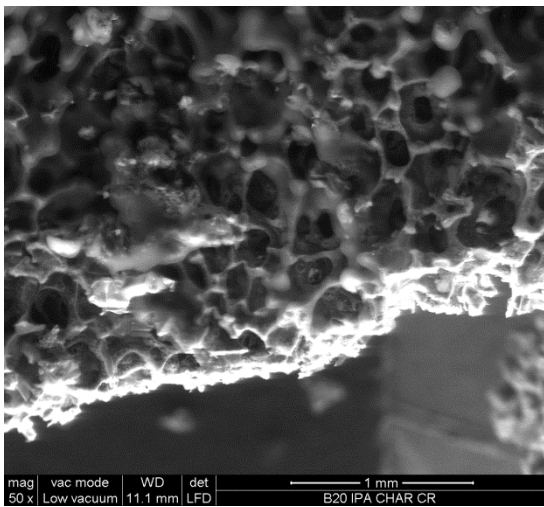


Figura A.8 Immagini ESEM del char di B20IPA a 50x (sx) e B20EG 130x (dx).

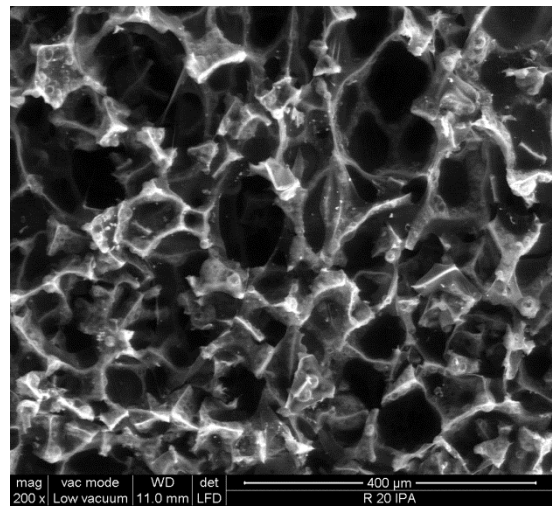
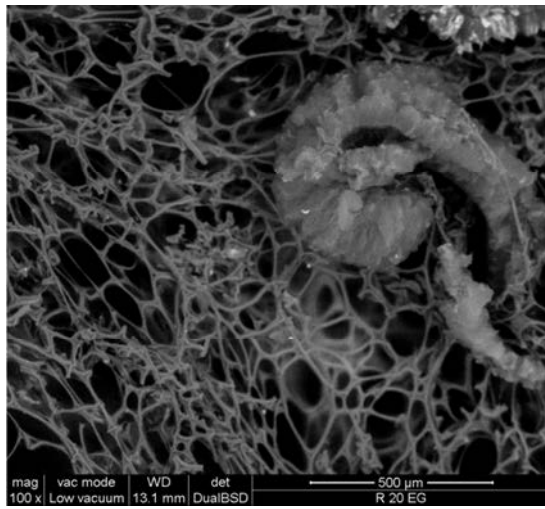


Figura A.9 Immagini ESEM del char da pannello radiate di R20EG a 100x (sx) e R20IPA 200x (dx).

Riferimenti bibliografici

1. Tosato, A. (2012). Sviluppo di espansi poliuretanicici da materie prime rinnovabili con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei processi industriali*, DPCI, Università di Padova.
2. Levchik, S. V. e E. D. Weil (2004). Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature. *Polymer International*, **53**, 1585–1610.
3. Chattopadhyay¹, D. K. e D.C. Webster (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, **34**, 1068-1133.
4. Randall, D. e S. Lee (2002). *The Polyurethanes Book*. Wiley & Sons Ltd., New York
5. Cecchetto, M. (2004). Miglioramento del comportamento al fuoco e della stabilità termica dei sistemi poliisocianurati modificati con inorganici. *Tesi di laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.
6. David Eaves (2004). *Handbook of polymer foams*. Rapra Technology limited.
7. Ionescu, M. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Smithers Rapra
8. Bhunia HP, Jana RN, Basak A, Lenka S, Nando GB. (1998). Synthesis of polyurethane from cashew nut shell liquid (CNSL), a renewable resource. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, **36**, 391-400.
9. Mohapatra DK, Nayak PL, Lenka S. (1997). Polymers from renewable resources. XXI. Semi-interpenetrating polymer networks based on cardanol–formaldehyde-substituted aromatic compounds copolymerized resins and castor oil polyurethanes: synthesis, structure, scanning electron microscopy and XRD. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, **35**, 3117-3124.
10. Suresh S. Narine et al. (2007). Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II. Foams. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **84**, 65–72.
11. I. Javni, W Zhang and Z. S. Petrović (2004). Soybean-Oil-Based Polyisocyanurate Rigid Foams. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 12, No. 3, 123-129.
12. M. Kathalewar, A. Sabnis, D. D'Melo (2014). Polyurethane coatings prepared from CNSL based polyols: Synthesis, characterization and properties. *Process in Organic Coatings*, **77**, 616-626.
13. F. Seniha Gunera, Yusuf Yagcı, A. Tuncer Erciyas (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, **31**, 633–670.

14. Suresh KI, Kishanprasad VS. (2005). Synthesis, structure, and properties of novel polyols from cardanol and developed polyurethanes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **44**, 4504-4512.
15. Dittadi, M. (2011). Sviluppo di espansi poliuretanicici da materie prime rinnovabili. *Tesi di Laurea in Scienza e Ingegneria dei materiali*, DPCI, Università di Padova.
16. M. Kathalewar, N. Dhopatkar, B. Pacharane, A. Sabnis, P. Raut, V. Bhave (2013). Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coating. *Progress in Organic Coating*, **76**, 147-156.
17. M. R. Patel, J. V. Patel, V. K. Sinha (2005). Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 111-115.
18. M. Imran, B.-K. Kim, M. Han, B. G. Cho, D. H. Kim (2010). Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET), into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1686-1693.
19. Santarpia, L. (2005). *Dispense del corso di "Sistemi e Impianti Antincendio"*, Facoltà di Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio, Università di Roma "La Sapienza".
20. Kiliaris, P. e C.D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, **35**, 902-958.
21. Singh, H. e A. K. Jain (2008). Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review. *Journal of Applied Polymer Science*, **111**, 1115-1143.
22. Bari L. (2005). Reazione al fuoco. Le pareti Poroton® e la nuova normativa italiana. *Pubblicazione online*.
23. Associazione Italiana Polistirene Espanso (2006). Il comportamento al fuoco e la classificazione dei materiali nella direttiva europea CPD 89/106. Decreti, norme e classificazione dell'EPS. *Pubblicazione online*
24. Ministero dell'Interno (1984). *D.M. 26 Giugno 1984. Classificazione di reazione al fuoco ed omologazione dei materiali ai fini della prevenzione degli incendi*. Pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.
25. Stefani, A. (2005). I nuovi poliuretani. Presentato al *Convegno sull'Efficienza energetica in edilizia*, Venezia (Italia), 7-9 Aprile.
26. Lorenzetti, A. (2002). Sintesi di polimeri espansi modificati: valutazione di espandenti alternativi in relazione alle caratteristiche termoisolanti e di comportamento al fuoco. *Tesi di Dottorato*, DPCI, Università di Padova.
27. Schartel B., Hull T. R., (2007). Development of fire retarded materials- Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*, **31**, 327-354.
28. Zhang L., Zhang M., Zhou Y., Hu L (2013). The study of mechanical behavior and flame retardancy of castor oil phosphate-based rigid polyurethane foam composites

- containing expanded graphite and triethyl phosphate. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 2784-2794.
29. Modesti M., Lorenzetti A. Improvement on fire behaviour of water blown PIR–PUR foams: use of an halogen-free flame retardant. *European Polymer Journal* **39** (2003) 263–268.
 30. Modesti M., A. Lorenzetti, S. Besco, D. Hrelja, S. Semenzato, R. Bertani, R.A. Michelin (2008). Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behavior of polyurethane nanocomposite foams. *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 2166- 2171.
 31. Duquesne S., M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels (2001). Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings. *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 493-499.
 32. Sethumadhavan Ravichandran, Ryan M. Bouldin et al. (2011). A renewable waste material for the synthesis of a novel non-halogenated flame retardant polymer. *Journal of Cleaner Production*, **19**, 454-458.
 33. Risfaheria, Tun Tedja Irawadi, M. Anwar Nur, and Illah Sailah (2009). Isolation of cardanol from cashew nut shell liquid using the vacuum distillation method. *Indonesian Journal of agriculture*, **2(1)**, 11-20.
 34. Setianto W.B, Smith R.L, Inomata H. and Arai K. (2006). Processing of cashew nut (*Anacardium Occidentale* L.) and cashew nut shell liquid with supercritical carbon dioxide and water. *Bioresource Technology*, **97 Issue 6**, 847-853.
 35. Wanjin W., Kui H., Quanxiao D., Ning Z., Yong F., Feng Wang, Yibing X., Haifeng L., Jing W., Zhen Y., Erpo W., Zhenfeng L., Tao K., Xia W., Hongwen M., Mingshu Y. (2014). Synergistic Effect of Aluminum Hydroxide and Expandable Graphite on the Flame Retardancy of Polyisocyanurate-Polyurethane Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, DOI 10.1002/app 39936.
 36. Modesti, M. e A. Lorenzetti (2002). Halogen-free flame retardants for polymeric foams. *Polymer Degradation and Stability*, **78**, 167-173.
 37. Zanella, L. (2002). Sintesi e caratterizzazione di materiali ibridi ad elevata stabilità termica. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.

Siti web:

<http://virtual.vtt.fi/virtual/innofirewood/stateoftheart/database/euroclass/euroclass.html>

(Ultimo accesso 20/11/2014)

Ringraziamenti

Il raggiungimento di questo importante traguardo è frutto di un lungo e tortuoso percorso formativo, che non potrei mai aver fatto contando solamente su me stesso. Sarebbe dunque riduttivo e irrispettoso non ringraziare tutte le persone che in questi anni mi sono state vicino e mi hanno aiutato ad affrontare le difficoltà incontrate.

Voglio prima di tutto ringraziare i miei genitori, che mi hanno sempre sostenuto dal punto di vista economico e morale, non influenzandomi mai in nessuna scelta e dicendomi sempre di andare avanti credere nelle mie possibilità.

Un ringraziamento particolare lo merita il prof. Michele Modesti per avermi permesso di svolgere la tesi nel suo laboratorio e per l'interesse dedicato verso il mio studio. Grazie alla professoressa Alessandra Lorenzetti per consigli dati durante questi mesi di lavoro e a Denis per il suo prezioso aiuto tecnico e pratico.

Ringrazio Romeo, tecnico completo in tutte le materie, i tutti i tesisti e assegnisti che erano presenti in laboratorio in questi mesi per il bellissimo clima collaborativo che si è creato, in particolare gli ultimi reduci Andrea e Giovanni sinceri compagni di ufficio, con cui avrò sempre bellissimi ricordi.

Grazie al mio grande amico Francesco, fidato compagno di stanza sia a Conegliano che a Trento per tutti i bei momenti trascorsi assieme, le pazzeserate alcoliche per dimenticare lo studio allo studentato e in città durante la triennale a Trento ma anche per le trasferte a Udine, Conegliano e le vacanze estive Pantelleria in cui ho trascorso giornate indimenticabili.

Grazie a mio zio Loris, che mi ha aiutato tantissimo il primo anno accademico nello studio della matematica, fisica e algebra. Senza di lui sarebbe stato tutto molto più difficile.

Grazie alla dottoressa Vittoria Furlan, mia tutor aziendale nella mia breve esperienza lavorativa, per tutto quello che mi ha insegnato sul mondo del lavoro durante il tirocinio e avermi spronato a dare sempre il massimo.

Grazie ai miei coinquilini dell'appartamento Tedeschi,(Anna, Rossana, Teresa, Sofia, Vittoria e Giovanni) per aver vissuto due anni bellissimi in galleria ognissanti, fatti di feste in appartamento, Christmas Party da urlo ma anche di semplici serate in compagnia che hanno reso piacevole la convivenza. In particolare con i due compagni di camera, Francesco e Nicolò, ho condiviso intensi fine settimana padovani di studio.

Devo anche ringraziare Chiara, compagna di studi impeccabile ed ammettere che senza di lei non sarei mai riuscito ad impegnarmi così tanto in questi due anni. Insieme a lei ho affrontato "piacevolmente" le lunghe ore passate sui libri senza perder l'entusiasmo e la voglia di dare sempre il massimo. La devo anche ringraziare per essermi stata vicina ed avermi aiutato in momenti difficili che non sono mancati. Grazie.

Un grazie anche a Gero, senza di cui non avrei mai fatto una mezza maratona , e ai suoi coinquilini Ombre e Ale per tutte le corse lungo gli argini di Padova, oltre che alle bevute nel loro appartamento.

Ringrazio gli amici e amiche del mercoledì, per tutte le sere passate ad alleviare il peso dello studio ridendo e scherzando tra il portello e piazza dei signori.

Infine voglio ringraziare una persona speciale, Alessandra, che mi è stata vicina tutto quest'anno cui ho passato dei bellissimi momenti e spero di viverne insieme ancora molti.