



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN  
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**SVILUPPO DI ESPANSI POLIURETANICI DA  
MATERIE PRIME RINNOVABILI CON MIGLIORATA  
REAZIONE AL FUOCO**

*Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Michele Modesti*

*Correlatore: Dott. Ing. Denis Hrelja*

*Laureanda: Alessandra Tosato*

ANNO ACCADEMICO 2011-2012



*Alla mia famiglia*



# Riassunto

Il presente lavoro di tesi si propone di valutare gli effetti introdotti dall'aggiunta di ritardanti di fiamma nei poliuretani espansi rigidi (PUR) realizzati con polioli prodotti a partire da materie prime rinnovabili. In particolare è stata considerata una formulazione ottimizzata in precedenti studi che utilizza polioli ricavati dall'olio di anacardo. Questi sono ottenuti dal cardanolo, composto principale del *Cashew nut shell liquid* (CNSL) un liquido oleoso ricavato dai gusci della'anacardo, secondo un brevetto proprietario della CimtecLab. Per migliorare il comportamento al fuoco degli espansi poliuretanicici si sono testati vari additivi antifiamma, tutti *halogen free*, tra cui un innovativo ritardante di fiamma a base fosforo (IPA) e un nuovo sinergico pozzolanico (CRC), oltre a due antifiamma classici, la grafite espandibile (EG) e l'ossido di alluminio triidrato (ATH). Al fine di aumentare la percentuale rinnovabile dell'espanso, inoltre, si è cercato di valutare l'effetto dovuto alla presenza di composti organici di origine naturale, quali lignina e tannini, sul comportamento al fuoco. Allo scopo di valutare eventuali effetti sinergici, dopo un ampio screening iniziale volto a valutare il comportamento di ogni ritardante di fiamma singolarmente, sono state aggiunte all'espanso due o più cariche alla formulazione di base.

Per verificare l'impatto degli antifiamma citati sull'espanso 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. Poiché tali 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. Sono state inoltre determinate le cinetiche di degradazione di alcuni espansi in esame, calcolando le energie di attivazione dei vari stadi di degradazione.

Le analisi condotte sugli espansi poliuretanicici opportunamente addizionati con più ritardanti di fiamma hanno permesso di mettere in evidenza un miglioramento del LOI dovuto all'effetto sinergico tra i ritardanti per quasi tutte le schiume; con lo stesso test, invece, non viene messo in evidenza nessun incremento legato alla presenza del tannino mimosa. L'azione di tale composto organico si esplica nella formazione di un *char* carbonioso più compatto, fatto che si evidenzia soprattutto dai test del pannello radiante e del calorimetro a cono.

Le analisi all'ESEM hanno messo in luce una diminuzione del diametro medio cellulare degli espansi caricati rispetto la poliuretano vergine; tale diminuzione ha avuto poi ripercussioni

sulla conducibilità termica del materiale determinando una diminuzione di tale parametro. 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 poliuretano.

# Indice

Introduzione .....	1
CAPITOLO 1 – I poliuretani .....	5
1.1 Generalità e reazioni chimiche .....	5
1.2 Materie prime per la produzione degli espansi .....	8
1.2.1 Polioli .....	8
1.2.2 Isocianati .....	9
1.2.3 Catalizzatori .....	10
1.2.4 Agenti espandenti.....	10
1.2.5 Tensioattivi .....	11
1.2.6 Ritardanti di fiamma .....	12
CAPITOLO 2 – Materie prime rinnovabili.....	13
2.1 Gli oli vegetali.....	13
2.1.1 Il cardanolo e i polioli Polycard XFN .....	14
2.2 Prodotti naturali.....	16
2.2.1 La lignina .....	17
2.2.2 I tannini .....	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 PUR .....	24
3.2.1 Processi di combustione dei polimeri .....	24
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 meccanica, fisica e morfologica .....		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 (SEM).....	38
CAPITOLO 5 – Caratterizzazione termica .....		41
5.1	Analisi termogravimetrica (TGA).....	41
5.2	Modelli cinetici .....	42
5.2.1	Metodo di Kissinger.....	43
5.2.2	Metodo di Ozawa.....	44
CAPITOLO 6 – Caratterizzazione del comportamento al fuoco .....		45
6.1	Generalità .....	46
6.2	Normativa italiana .....	46
6.2.1	D.M. 26 giugno 1984 .....	46
6.2.2	D.M. 10 marzo 2005 e D.M. 15 marzo 2005 .....	47
6.3	Normativa europea .....	47
6.4	Indice di ossigeno.....	51
6.5	Piccola fiamma.....	52
6.5.1	Descrizione dello strumento.....	52
6.5.2	Parametri determinabili dalla prova su piccola fiamma.....	52
6.5.3	Procedura di prova .....	53
6.6	Pannello radiante .....	54
6.6.1	Descrizione dello strumento.....	54
6.6.2	Parametri determinabili dal pannello radiante .....	57
6.6.3	Procedura di prova .....	57
6.7	Calorimetro a cono .....	58
6.7.1	Descrizione dello strumento.....	58
6.7.2	Parametri determinabili dal calorimetro a cono.....	60

6.7.3	Considerazioni sulla determinazione dei parametri .....	61
CAPITOLO 7 – Realizzazione dell’espanso poliuretano rigido (PUR).....		63
7.1	Materie prime .....	63
7.1.1	Polioli .....	63
7.1.2	Isocianato .....	64
7.1.3	Catalizzatori .....	65
7.1.4	Agenti espandenti.....	66
7.1.5	Tensioattivo.....	66
7.1.6	Ritardanti di fiamma .....	66
7.1.7	Lignina e tannini .....	67
7.2	Preparazione dei poliuretani.....	68
7.3	Formulazione dei poliuretani.....	71
7.3.1	Espansi caricati con additivi naturali .....	72
7.3.2	Espansi caricati con antinfiamma .....	73
7.3.3	Espansi caricati con antinfiamma e tannino mimosa .....	74
CAPITOLO 8 – Risultati della caratterizzazione meccanica, fisica e morfologica.....		79
8.1	Caratterizzazione meccanica. Prove a compressione .....	79
8.2	Caratterizzazione fisica. Conducibilità termica .....	84
8.3	Caratterizzazione morfologica. Analisi ESEM .....	85
8.3.1	Morfologia .....	85
8.3.2	Diametro medio cellulare.....	88
8.3.3	Microanalisi .....	89
CAPITOLO 9 – Risultati della caratterizzazione termica.....		93
9.1	Analisi termogravimetrica (TGA) .....	93
9.1.1	Riferimento .....	93
9.1.2	Schiume caricate .....	96
9.2	Determinazione della cinetica di degradazione.....	118
9.2.1	Riferimento .....	118
9.2.2	Schiuma 10%IPA.....	126
9.2.3	Schiuma 10%CRC .....	133

9.2.4	Schiuma 10%IPA_5% mimosa.....	140
9.2.5	Schiuma 10%IPA_10%CRC_5% mimosa .....	147
9.2.6	Schiuma 10%IPA_10%CRC_5%ATH.....	154
CAPITOLO 10 – Risultati della caratterizzazione del comportamento al fuoco.....		163
10.1	Indice di ossigeno (LOI) .....	163
10.2	Piccola fiamma.....	169
10.3	Pannello radiante .....	170
10.4	Calorimetro a cono .....	173
10.4.1	Calore rilasciato e ignizione.....	173
10.4.2	Comportamento durante la combustione: residui e meccanismo.....	176
10.4.3	Comportamento durante la combustione: fumi.....	177
Conclusioni.....		181
Appendice A.....		183
Appendice B.....		187
Appendice C.....		191
Riferimenti bibliografici.....		197

# Introduzione

I poliuretani espansi rigidi (PUR) sono materiali che trovano applicazione in moltissimi settori: isolanti termici per edilizia, imballaggio, trasporti refrigerati, applicazioni per l'industria automobilistica, imbottiture per arredamento, giocattoli, abbigliamento, applicazioni mediche (valvole cardiache, protesi, guanti chirurgici, ecc.). Il settore delle costruzioni e della refrigerazione, che rappresenta il maggior settore di impiego del poliuretano espanso rigido per isolamento termico, occupa il secondo posto nel mercato complessivo dei poliuretani con una quota di poco inferiore a quella del settore dell'arredamento.

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 rinnovabili, tra cui gli oli vegetali. 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 CimtecLab.

Studi precedenti hanno dimostrato la possibilità di realizzare schiume poliuretatiche prodotte con polioli ottenuti interamente da fonti rinnovabili, 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 poliuretatici si sono introdotti vari additivi antifiamma, tutti prodotti *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. Data poi l'attenzione verso l'utilizzo di materie prime rinnovabili, si sono valutati anche gli effetti dovuti alla presenza di lignina e tannini sul comportamento al fuoco dei poliuretani stessi.

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. Sempre nell'ambito della reazione al fuoco degli espansi si studieranno le cinetiche di degradazione, sia in atmosfera ossidante che inerte, attraverso l'applicazione di metodi termogravimetrici. L'applicazione dei modelli cinetici permette il calcolo dell'energia di attivazione dei vari stadi di degradazione termica dell'espanso.

Il Capitolo 1 riguarda la chimica di base dei poliuretani, 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 introduce gli additivi di origine naturale usati come *char former*, la lignina e i tannini.

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 normative e i relativi strumenti necessari per valutare resistenza a compressione, densità apparente, conducibilità termica e la morfologia dell'espanso.

Nel Capitolo 5 si descrive lo strumento utilizzato per la valutazione della stabilità termica degli espansi oltre alla descrizione dei modelli cinetici utilizzati nello studio del meccanismo di degradazione degli espansi.

Dopo una panoramica sulla normativa concernente la classificazione della reazione al fuoco dei materiali da costruzione, nel Capitolo 6 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 7 incomincia la sezione sperimentale della tesi. In particolare, nel presente capitolo si documenta la preparazione degli espansi poliuretanicici rigidi descrivendo la procedura utilizzata nella realizzazione degli stessi e riportando le formulazioni delle schiume sintetizzate.

Nel Capitolo 8 si presentano le misure di resistenza a compressione, conducibilità termica e si riportano i risultati ottenuti dalla caratterizzazione morfologica degli espansi realizzati.

Nel Capitolo 9 si presentano i termogrammi ottenuti per gli espansi in atmosfera ossidante e inerte, necessari per valutare la stabilità termica dell'espanso. Nel capitolo sono inoltre riportati i risultati relativi alla determinazione delle cinetiche di degradazione.

Infine, nel Capitolo 10 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

## I poliuretani

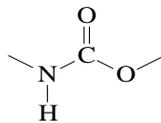
I poliuretani (PUs) rappresentano un'ampia classe di polimeri ottenibili per reazione fra diisocianati o poliisocianati con dioli o polioli. A seconda delle proporzioni di reagenti, della struttura dei polioli o degli isocianati, dei catalizzatori, delle condizioni di reazione e così via si possono ottenere schiume (rigide o flessibili), gomme, elastomeri, rivestimenti o adesivi. Più in generale i PUs sono disponibili sul mercato sia come polimeri termoplastici che come polimeri termoindurenti.

Oggetto del presente lavoro di tesi sono i poliuretani rigidi espansi (PUR) ovvero poliuretani espansi a celle chiuse. Con la dicitura *rigidi* si intende anche che per questi espansivi ha una deformazione del 10% a compressione solo per tensioni superiori a 80 [kPa]. I settori d'impiego sono molteplici: l'edilizia, la refrigerazione, gli imballaggi e le applicazioni per l'industria automobilistica.

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

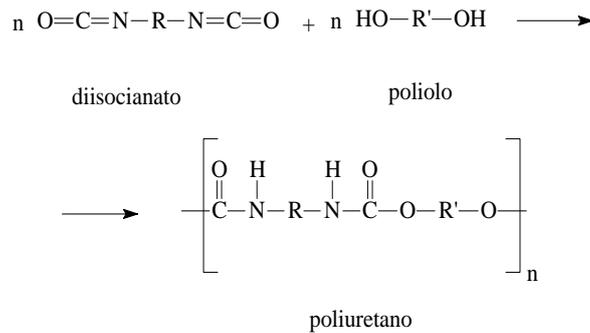
### 1.1 Generalità e reazioni chimiche <sup>(2-6)</sup>

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.

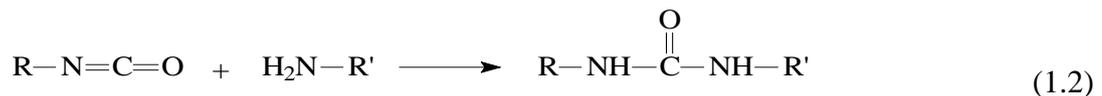
Ricordando che per funzionalità di una molecola si intende il numero di gruppi reattivi presenti nella stessa, è chiaro che i reagenti, per poter dar luogo ad un polimero, devono avere funzionalità pari o superiore a due. A seconda della funzionalità, poi, si ottengono strutture lineari ( $f=2$ ), ramificate 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):

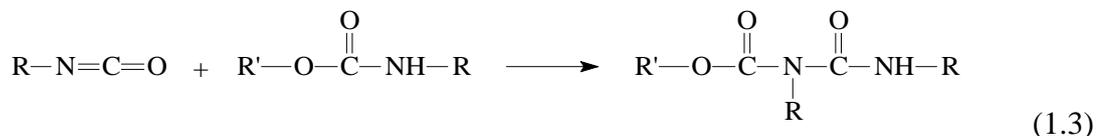


L'acqua viene definita espandente chimico poiché l'anidride carbonica che si sviluppa nella reazione (1.1) è sfruttata per espandere la schiuma poliuretanic. La reazione dell'isocianato con l'acqua sviluppa 47 [kcal/mol] e questo calore contribuisce all'evaporazione dell'espandente fisico, essenziale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

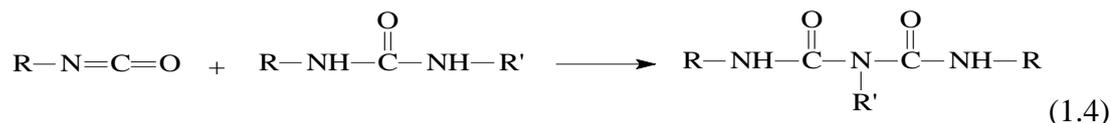


Si riportano di seguito altre reazioni secondarie del gruppo isocianato (1.3-1.6).

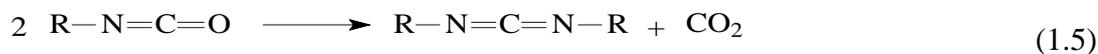
- Con l'uretano a dare allofanato:



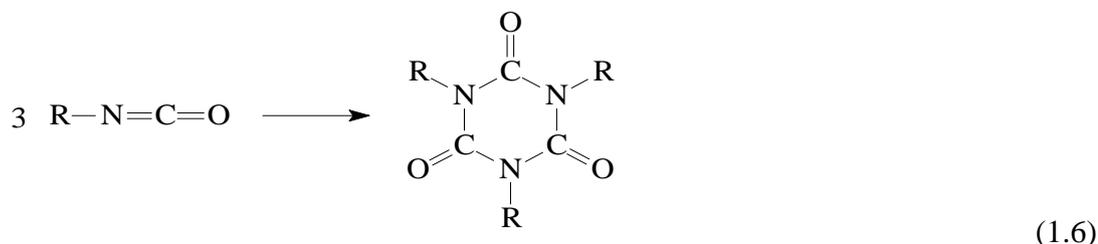
- Con l'urea disostituita a dare biuretto:



- 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<sup>(3)</sup>. 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:

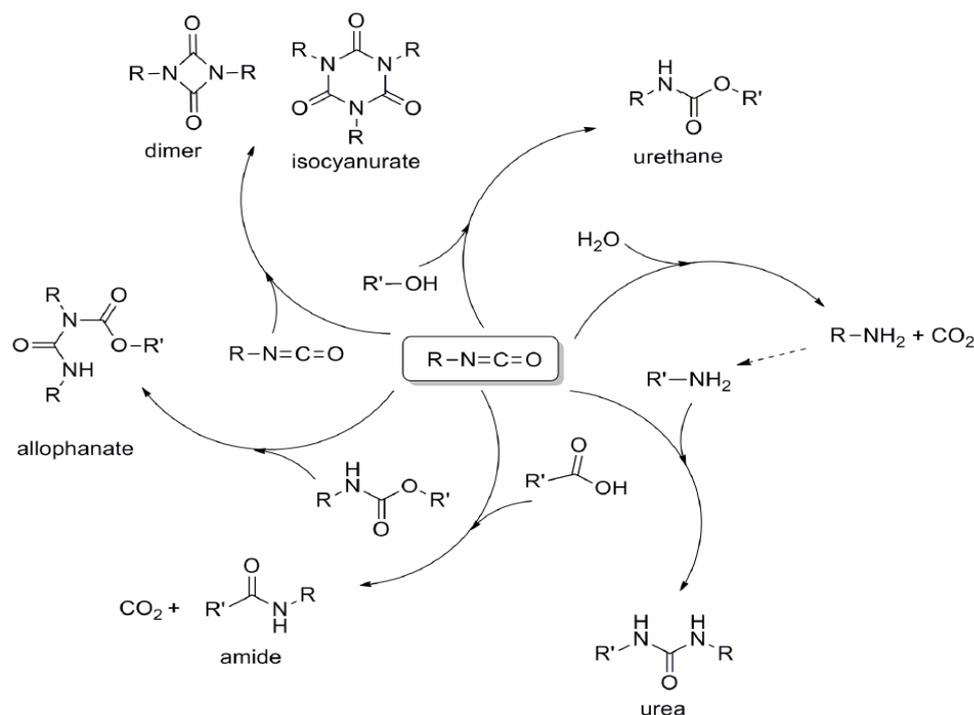


Figura 1.3 Reazioni tipiche della chimica dell'isocianato nei PU<sup>(5,6)</sup>.

## 1.2 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.

### 1.2.1 Polioli (<sup>6</sup>)

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:

$$n_{OH} = \frac{56100 \cdot f}{PM} \quad (1.7)$$

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.

### 1.2.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale maggiormente utilizzato nella produzione di espansi PIR-PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI). La struttura dell'MDI oligomerico è riportata nell'equazione (1.8):



L'indice  $n$  è compreso fra 1 e 3. L'MDI oligomerico ( $n > 0$ ) è preferito a quello monomerico ( $n = 0$ ), 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 (1.9):

$$\%_{NCO} = \frac{42 \cdot \text{funzionalità}}{PM} \cdot 100. \quad (1.9)$$

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 (1.10).

$$g(MDI) = \left( \frac{\sum g_{polioli} \cdot nOH_i}{100} + \frac{g_{H_2O}}{100} \cdot 6220 + \frac{g_{C_3H_8O_3}}{100} \cdot 1829 \right) \cdot \frac{7.5}{\%_{NCO}} \cdot I \quad (1.10)$$

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 (1.11):

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \times 100 \quad (1.11)$$

### 1.2.3 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.

### 1.2.4 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.

Gli *espandenti 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.

Gli *espandenti fisici*, invece, sono sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili 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<sup>(4)</sup>:

- 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.

### 1.2.5 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.

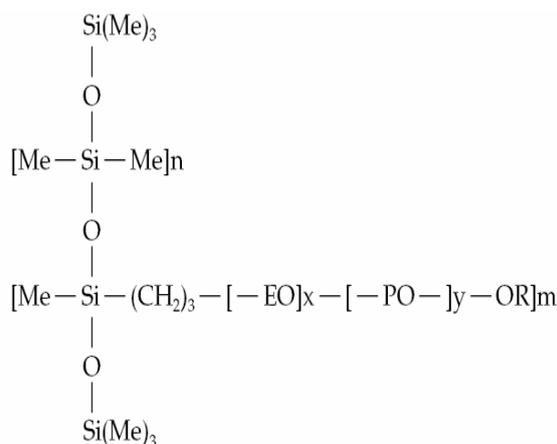
Impiegare tensioattivi di tipo siliconico permette di non influenzare in maniera significativa il comportamento al fuoco del polimero.

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 1.4 è riportata la struttura di un tensioattivo.



**Figura 1.4** Struttura di un tensioattivo.

### 1.2.6 Ritardanti di fiamma

Le schiume poliuretaniche 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 di ritardanti di fiamma si possono usare anche in combinazione tra loro, in maniera tale da sfruttare eventuali effetti sinergici.

# Capitolo 2

## Materie prime rinnovabili

Nel Capitolo 2 si descrive il precursore dei polioli utilizzati, il cardanolo, trattandone la chimica di base e l'impatto ambientale e alcune cariche di origine naturale, la lignina e i tannini.

### 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<sup>(10)</sup>.*

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

Gli oli più utilizzati nello sviluppo di poliuretani sono stati finora l'olio di ricino<sup>(8,9)</sup>, già contenente gruppi ossidrilici senza necessità di modifiche chimiche, l'olio di girasole, di lino e l'olio di soia.

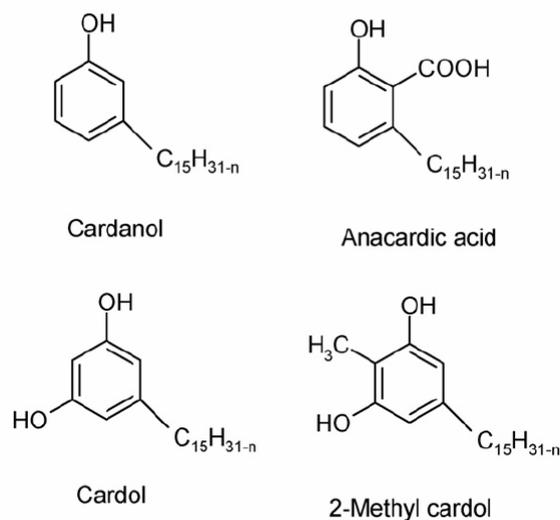
Recentemente sono stati introdotti nel mercato dei prodotti chimici derivati dall'olio di anacardo distillato, il cardanolo, mediante i quali sono stati realizzati polioli di tipo aromatico. In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati dei polioli ricavati da cardanolo, sviluppati secondo ricette proprietarie della CimtecLab.

### 2.1.1 Il cardanolo e i polioli Polycard XFN

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 della noce 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. La CimtecLab 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 2.2:



**Figura 2.2** *Composti principali presenti nel CNSL<sup>(7)</sup>.*

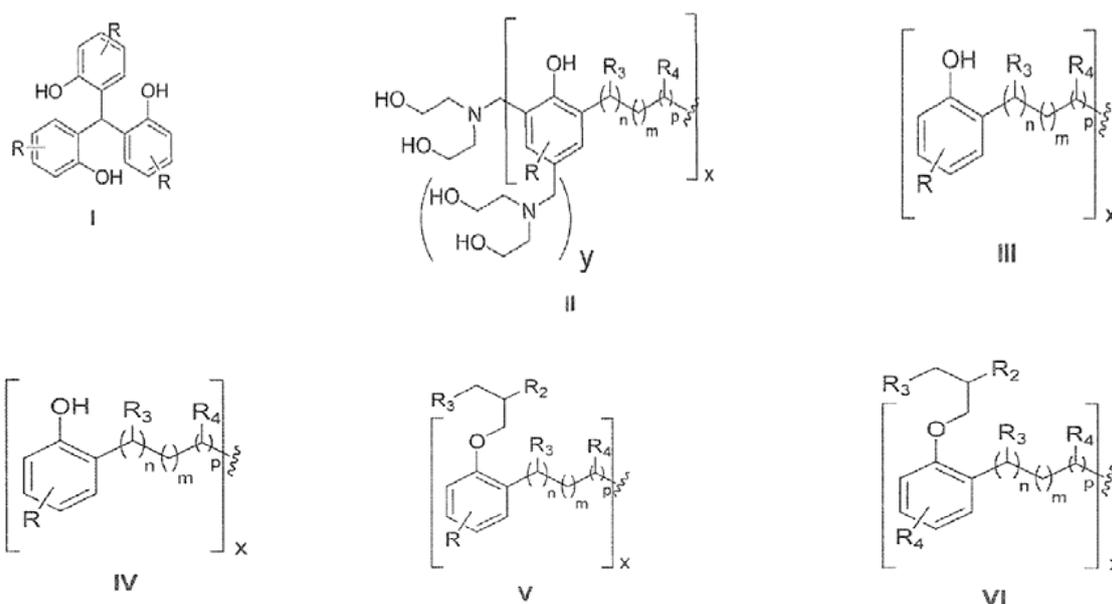
I composti dell'estratto oleoso della noce dell'anacardo sono dunque aromatici, e caratterizzati dalla presenza di una catena contenente 15 atomi di carbonio ad elevato grado di insaturazione. Il cardanolo è il composto prevalente nel CNSL, con una percentuale del 50%; seguono l'acido anacardico al 28-30%, 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 CimtecLab, 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 2.4** Struttura dei polioli derivati dal cardanolo, dove i sostituenti  $R_i$  sono costituiti da catene alchiliche, fenoliche, o da composti dell'azoto quali azidi<sup>(12)</sup>.

## 2.2 Prodotti naturali

Negli ultimi anni si è sviluppata una sempre maggiore attenzione verso l'utilizzo di materie prime provenienti dai processi di lavorazioni del legno, con il duplice scopo di evitare la perdita di prodotti utilizzabili e assicurare un completo sfruttamento del materiale con lo scopo di ridurre gli impatti ambientali.

In particolare in questo lavoro di tesi sono stati considerati prevalentemente due tipologie di molecole organiche recuperabili in un gran numero di specie vegetali: la lignina e i tannini.

### 2.2.1 La lignina

Con il termine lignina si identifica una molecola costituita da una rete polimerica tridimensionale, amorfa e casuale che non possiede una struttura ben definita, uniforme e omogenea e delle unità ripetitive ben precise. Dopo la cellulosa, è il biopolimero più abbondante e costituisce circa il 15-30% del legno e il 12-20% delle colture annuali<sup>(24)</sup>.

I principali gruppi funzionali che si possono incontrare in questa molecola, sono i gruppi ossidrilici, metossi, carbonile e carbossilici, il cui contenuto dipende dall'origine e del particolare processo di estrazione utilizzato. Un esempio di struttura molecolare della lignina è riportata in Figura 2.5.

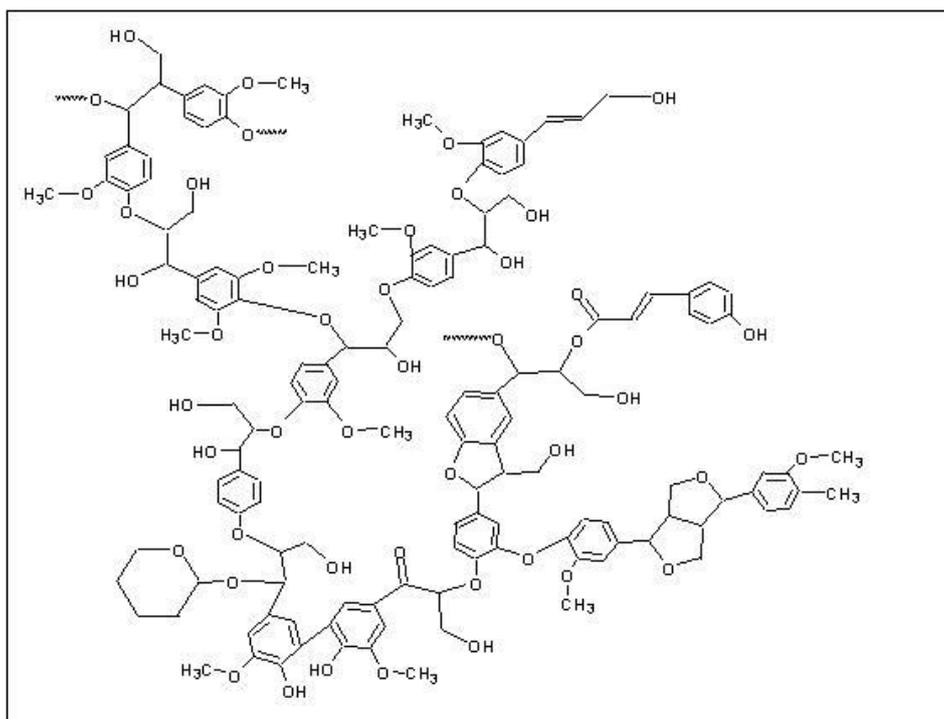


Figura 2.5 Esempio di struttura di una molecola di lignina.

La maggior parte della lignina commercialmente disponibile è soprattutto kraft lignina o lignosulfonata in relazione ai processi industriali di delignificazione prevalentemente utilizzati. Questa è largamente sfruttata in dispersione o come legante, e solo una piccola parte è usata per produrre *specialty* come la vanillina e il dimetilsolfossido (DMSO).

Grande diffusione presenta la lignina desolfonata, sia per motivi di tipo ambientale, sia a causa dell'inferiore capitale associato alla tecnologia utilizzata. Essa può essere ottenuta attraverso tre vie:

1. *Tecnologie di conversione della biomassa e bioraffinerie*: la lignina è recuperata dai processi di pretrattamento della biomassa, solitamente per precipitazione. Si ottiene in questo modo una lignina insolubile in acqua, ma solubile in solventi organici e alcali acquosi.

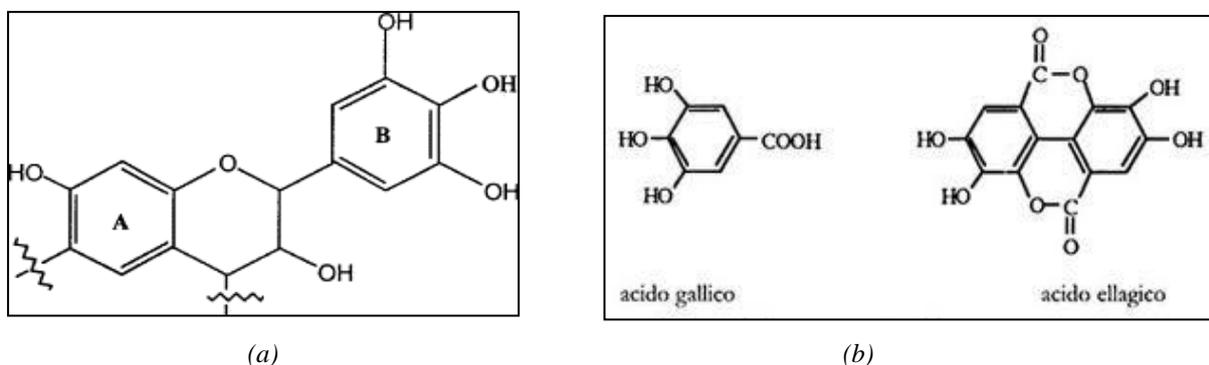
2. *Pulping con solvente (processo Organosolv)*: la lignina ottenuta per questa via è di elevata purezza e si ottengono prodotti con peso molecolare abbastanza basso e distribuzione stretta; presenta bassa temperatura di transizione vetrosa e alta solubilità nei solventi organici.
3. *Pulping con soda*: da questa tipologia di processo si ottiene la lignina maggiormente disponibile, a causa della scarsa diffusione della produzione di carburante liquido da biomassa. È recuperata da materie prime non lignee quali paglia, canna da zucchero, lino attraverso un processo di precipitazione, seguito da una separazione solido/liquido e asciugatura. Il problema principale di questa tipologia di processo è dovuto alla possibile presenza di silice che precipitando riduce la purezza della lignina.

Si utilizza la lignina nei polimeri in relazione alla sua capacità di formare un elevato char ad alte temperature e in atmosfera inerte, aspetto fondamentale degli additivi ritardanti di fiamma, in quanto diminuisce la velocità di combustione del materiale<sup>(25)</sup>.

Il principale problema legato all'utilizzo della lignina nei poliuretani è dovuto alla friabilità delle schiume ottenute.

### 2.2.2 I tannini

I tannini sono molecole organiche naturali presenti in una gran numero di sostanze vegetali, e sono un valido aiuto alle piante contro insetti e funghi. Con il termine tannini si indicano polimeri dei composti fenolici vegetali che presentano determinate caratteristiche chimico-fisiche quali la solubilità in acqua, un peso molecolare compreso tra 500 e 3000 dalton e la capacità di interagire con le proteine e le poliammidi. Si dividono prevalentemente in due famiglie in relazione a struttura e origine: tannini idrolizzabili e condensati. In Figura 2.6 sono riportate le strutture di entrambe le tipologie.



**Figura 2.6** Struttura molecolare tannini condensati (a) e idrolizzabili (b).

I *tannini condensati* sono formati da unità di flavonoidi (composti polifenolici metaboliti secondari delle piante) condensati tra loro principalmente tramite i legami C-C; tali legami non sono facilmente idrolizzati in condizioni normali. Sono largamente prodotti da industrie del cuoio, chimiche e alimentari e proprio grazie alla loro larga diffusione essi sono

disponibili, poco costosi e presentano proprietà abbastanza costanti, caratteristiche poco frequenti soprattutto per risorse di origine naturale. L'anello aromatico (A) del tannino è legato con uno o due gruppi ossidrilici, ed è rispettivamente chiamato resocinolo o floroglucinolo; il secondo anello aromatico (B), invece, può avere due o tre gruppi ossidrilici e prende il nome rispettivamente di catecolo o anello pirogallolo. Le diverse configurazioni di (A) e (B) possono essere combinate dando quattro differenti flavonoidi, ognuno con un proprio nome.

I *tannini idrolizzabili*, invece, sono copolimeri degli acidi gallico e/o ellagico uniti agli zuccheri (solitamente glucosio) e vengono infatti anche denominati rispettivamente tannini gallici e tannini ellagici. Non si conosce la precisa struttura dei polimeri, tuttavia mediante idrolisi parziale con acidi deboli si possono individuare vari segmenti e hanno elevato peso molecolare. Ad elevate temperature si decompongono dando pirogallolo, un composto irritante e tossico.

La fonte più ricca di tannini è la corteccia delle piante come quercia, abete, castagno e acacia. Per questo lavoro di tesi si sono prese in considerazione tre diverse tipologie di tannini, due condensati, mimosa e quebracho, e uno idrolizzabile, castagno. In realtà l'attenzione si è poi concentrata prevalentemente sul tannino mimosa. La mimosa (*Acacia mearnsii*) è un tannino condensato, che presenta l'aspetto di una polvere fine di colore marrone chiaro. La polvere di tannino è ottenuta solitamente attraverso un lavaggio dell'estratto della corteccia della mimosa.

I tannini vengono sfruttati nei poliuretani per la loro capacità nel formare char molto compatti che migliorano quindi il comportamento al fuoco della schiuma stessa. Anche in questo caso, come per la lignina, le proprietà meccaniche risultano inferiori in quanto la schiuma risulta leggermente più friabile.



# Capitolo 3

## Comportamento al fuoco

Le schiume 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.

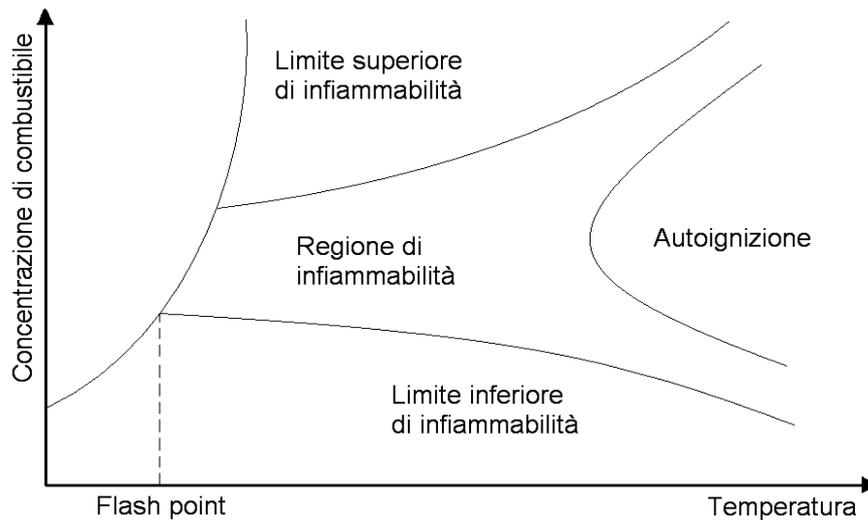
L'insieme di queste tre componenti costituisce il cosiddetto *triangolo del fuoco*. Se manca anche solo uno di questi elementi la combustione non avviene. In certi casi, per combustibili solidi, può anche essere assente la fonte di innesco se si supera una certa temperatura, che viene detta temperatura 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*)<sup>(13)</sup>.

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.

Quanto detto può essere riassunto nel diagramma di Figura 3.1; da notare che al crescere della temperatura si allarga l'intervallo di infiammabilità.



**Figura 3.1** Limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti<sup>(15)</sup>.

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<sup>(14)</sup>. 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<sup>(13)</sup>

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.

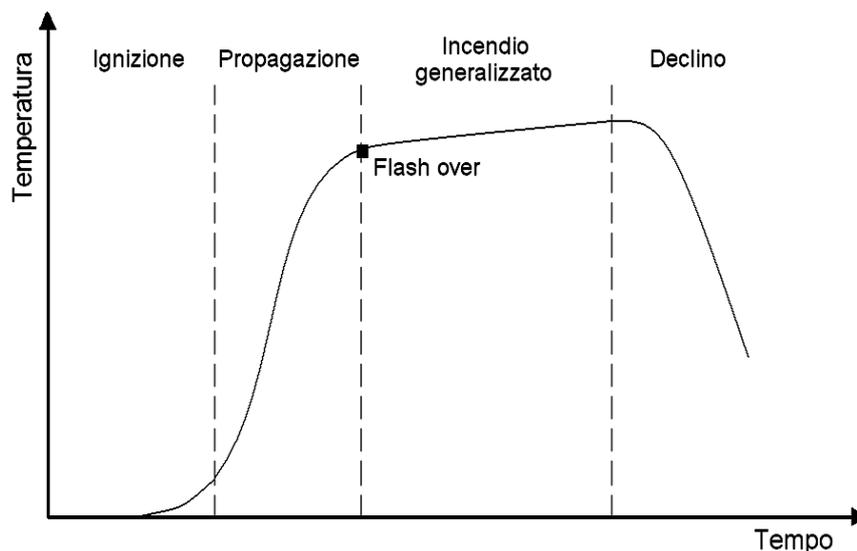


Figura 3.2 Curva ideale di progressione di un incendio<sup>(13)</sup>.

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 PUR

Una caratteristica che contraddistingue i polimeri cellulari in genere, e quindi anche gli espansi PUR, è la bassa conducibilità termica. Per le schiume poliuretaniche rigide valori ottimali della conducibilità termica sono nel range 0.019 – 0.026 [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]. Quando la loro superficie è esposta alla radiazione essi disperdono una quantità trascurabile di calore, per cui raggiungono velocemente la temperatura di degradazione.

### 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.

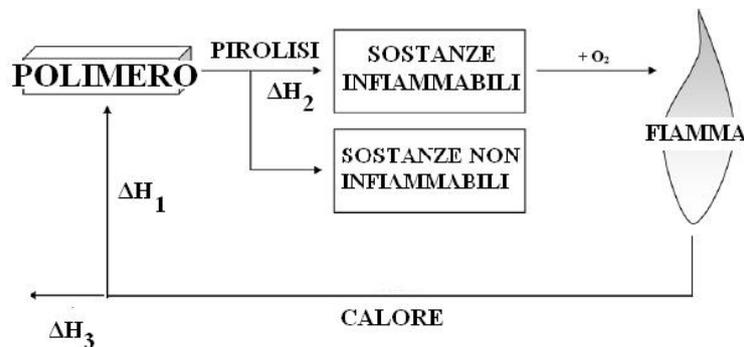


Figura 3.3 Meccanismo di combustione (<sup>14</sup>).

Sotto l'azione di una fonte di calore, il substrato solido comincia a pirolizzare, sviluppando combustibile e calore ( $\Delta H_2$ ); 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 ( $\Delta H_1$ ) oppure essere disperso nell'ambiente esterno ( $\Delta H_3$ ). 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 (<sup>3</sup>).

## 2. Decomposizione (<sup>3</sup>)

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

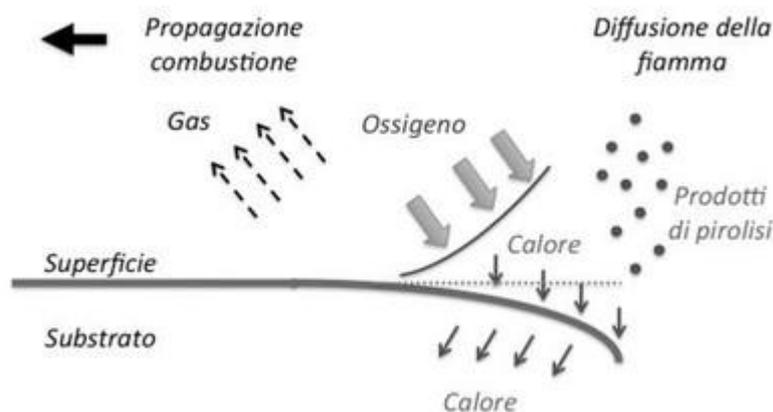
Man mano che la decomposizione procede, cresce la quantità di gas combustibili sviluppati, fino a che la miscela formata di norma con l'aria rientra nell'intervallo di infiammabilità. E' chiaro che l'ignizione dipende anche dalla temperatura: a seconda della presenza o meno della fonte di innesco diventano 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  $\Delta H_2$ ). 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*) <sup>(3)</sup> 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  $\Delta H_2$  rimane costante mentre invece cala  $\Delta H_1$ ; 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 dissocia 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 <sup>(3)</sup>.

### 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*<sup>(5)</sup>. 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<sup>(2,3,15)</sup>, 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<sup>(14,15)</sup>: 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<sup>(16)</sup>. Non da ultimo va segnalato come i ritardanti a base fosforo possano dare luogo a sistemi intumescenti: lo schema classico è costituito da<sup>(3)</sup>:

- 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 <sup>(5)</sup>:



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 <sup>(5)</sup>.

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 (<sup>15</sup>):

- 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 (<sup>14,15</sup>):

- A temperature sufficientemente elevate s'innesca la decomposizione endotermica di tali sostanze e conseguente raffreddamento del sistema<sup>1</sup>;
- 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<sup>(3)</sup>

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

---

<sup>1</sup> L'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, che limita maggiormente il riscaldamento del polimero rispetto al *char* non 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.

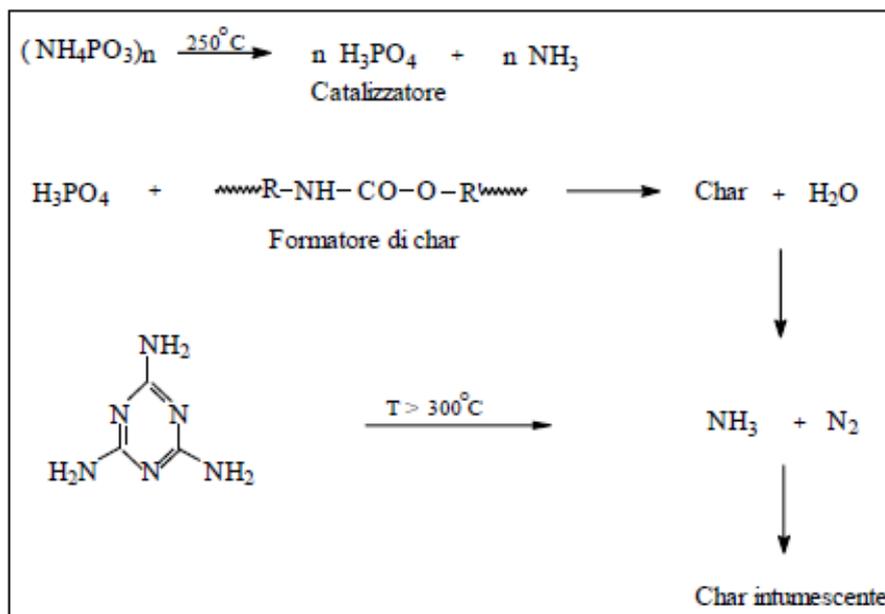


Figura 3.5 Meccanismo d'azione dell'ammonio polifosfato e melamina.

# Capitolo 4

## Caratterizzazione meccanica, fisica e morfologica

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 e conducibilità termica. Si definisce inoltre la tecnica utilizzata per l'esecuzione delle analisi morfologiche.

### **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.



**Figura4.1** 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  $\sigma$  è la resistenza a compressione,  $\rho$  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  $\rho$ :

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

#### 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.

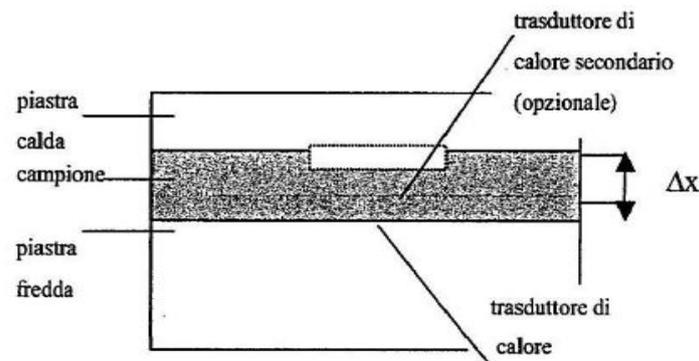


Figura 4.2 Schema delle parti di un conduttimetro.

A seguito del gradiente termico che si crea tra le due superfici si instaura un flusso di calore  $Q/A$  [ $\text{mW}/\text{m}^2$ ] che attraversa il campione, valutato mediante un trasduttore che copre un'area pari a  $100$  [ $\text{cm}^2$ ], molto inferiore alle dimensioni della sezione del campione ( $400$  [ $\text{cm}^2$ ]) al fine di evitare possibili flussi di calore laterali che falsino la misura (effetto bordi). Misurando  $Q$ , noto il gradiente di temperatura  $\Delta T$  [K], l'area del campione in contatto con le piastre  $A$  [ $\text{m}^2$ ] 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 (5.3):

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

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  $1$  [ $\text{m}^2$ ] 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 PU 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 PU espansi 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  $\Delta T$  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 delle schiume poliuretatiche 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 poliuretani 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. Tendenzialmente 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.



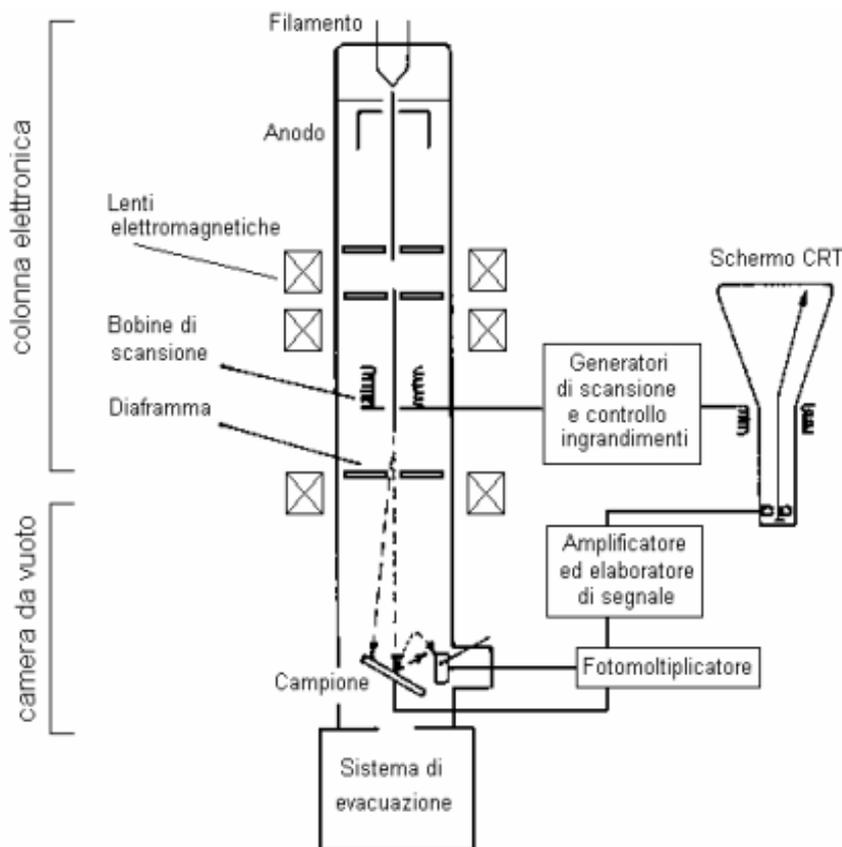
**Figura4.3** Termoconduttimetro *Holometrix*.

### 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.

# Capitolo 5

## Caratterizzazione termica

Nel Capitolo 5 si descrive la strumentazione e le tecniche utilizzate per l'individuazione dei meccanismi di degradazione termica subiti dai campioni in esame.

### 5.1 Analisi termogravimetrica (TGA) <sup>(20)</sup>

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 5.1 TGA Q600.

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

- a) 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;
- b) 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;
- c) 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.

## 5.2 Modelli cinetici

L'applicazione di metodi termogravimetrici permette di evidenziare i meccanismi di processi fisici e chimici che avvengono durante la degradazione dei polimeri. Questi metodi possono essere differenziali o integrali e nello studio che segue, per valutare le cinetiche di degradazione non isoterma dei polimeri considerati, sono stati presi in considerazione i modelli di Kissinger come metodo differenziale, quello di Ozawa come metodo integrale.

Prima di procedere all'introduzione dei metodi utilizzati, è conveniente definire alcune grandezze.

La conversione  $\alpha$  è definita come la frazione:

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f}, \quad (5.1)$$

dove  $w$  è il peso del campione, ed i pedici,  $0$  ed  $f$ , si riferiscono ai valori che esso assume all'inizio e alla fine del processo di perdita di peso considerato.

La velocità di conversione,  $d\alpha/dt$ , per esperimenti termogravimetrici dinamici, cioè con velocità di variazione della temperatura costante,  $\beta = dT/dt$ , può essere espressa come:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha), \quad (5.2)$$

dove  $f(\alpha)$  e  $k(T)$  sono funzioni della conversione e della temperatura, rispettivamente. La velocità di perdita di peso in funzione della temperatura,  $k(T)$ , è espressa dalla equazione di Arrhenius (5.3):

$$k(T) = Ae^{-E/RT}, \quad (5.3)$$

dove  $E$  è l'energia di attivazione,  $A$  il fattore pre-esponenziale, ed  $R$  la costante universale dei gas.

L'equazione (5.2) può essere quindi scritta come:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} Ae^{-E/RT} f(\alpha). \quad (5.4)$$

L'integrazione dell'equazione precedente conduce alla definizione della funzione  $g(\alpha)$ :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}. \quad (5.5)$$

$f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$  dipendono dal particolare meccanismo di decomposizione, e sono rispettivamente la funzione differenziale e la funzione integrale della conversione. Tali funzioni possono assumere forme differenti in funzione del meccanismo di degradazione termica.

### 5.2.1 Metodo di Kissinger (<sup>21</sup>)

L'applicazione del metodo di Kissinger richiede la conoscenza della temperatura nel punto di inflessione delle curve dei termogrammi,  $T_{max}$ , che corrisponde alla velocità massima dei perdita di peso, quando  $d(d\alpha/dt)$  è pari a zero, quindi  $\alpha = \alpha_{max}$ . Per  $f(\alpha)$  si assume la forma (5.6):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n. \quad (5.6)$$

Inserendo le equazioni (5.3) e (5.6) nella (5.2) si ricava:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = (1 - \alpha)^n Ae^{-E/RT}. \quad (5.7)$$

Differenziando l'equazione (5.7) rispetto a  $t$  e uguagliando il risultato a zero, si ottiene:

$$\frac{E\beta}{RT_{max}^2} = An(1 - \alpha)^{n-1} e^{-E/RT} \quad (5.8)$$

Kissinger assume che il prodotto  $n(1 - \alpha_{max})^{n-1}$  sia indipendente da  $\beta$  e quindi si può ricavare la seguente espressione:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \ln \frac{AR}{E} + \ln [n(1-\alpha)^{n-1}] - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (5.9)$$

che permette di ricavare l'energia di attivazione dalla pendenza della retta costruita riportando, per ogni velocità,  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  in funzione di  $1/T_{\max}$ .

### 5.2.2 Metodo di Ozawa <sup>(22)</sup>

Il metodo di Ozawa è un modello integrale; l'equazione standard (5.7) può essere riscritta come:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT, \quad (5.10)$$

che integrata tra  $\alpha=0$  e  $T=T_0$  fornisce la seguente espressione:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT. \quad (5.11)$$

Essenzialmente la tecnica assume che  $A$ ,  $(1-\alpha)^n$  ed  $E$  siano indipendenti da  $T$ , mentre  $A$  ed  $E$  siano indipendenti da  $\alpha$ . Quindi l'equazione (5.11) può essere integrata per dare la seguente equazione in forma logaritmica:

$$\log g(\alpha) = \log \left( \frac{AE}{R} \right) - \log \beta + \log p \left( \frac{E}{RT} \right). \quad (5.12)$$

Utilizzando l'approssimazione di Doyle <sup>(23)</sup>, l'equazione (5.12) può essere semplificata nel modo seguente:

$$\log g(\alpha) = \log \left( \frac{AE}{R} \right) - \log \beta - 2,315 - 0,4567 \left( \frac{E}{RT} \right) \quad (5.13)$$

Con metodo di Ozawa l'energia di attivazione si calcola, per diverse conversioni, dalla pendenza delle rette costruite riportando  $\log \beta$  in funzione di  $1/T$ . Il valore dell'energia di attivazione è calcolato come la media di tutti quelli calcolati alle diverse conversioni.

# Capitolo 6

## Caratterizzazione del comportamento al fuoco

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'inflammabilità), 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<sup>(5)</sup>. 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.

In questo capitolo, dopo una panoramica sulla normativa concernente la classificazione della reazione al fuoco dei materiali da costruzione<sup>2</sup>, 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.

---

<sup>2</sup> I PUR vengono prevalentemente impiegati nella realizzazione di pannelli isolanti per edifici.

## 6.1 Generalità

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 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 .

## 6.2 Normativa italiana

### 6.2.1 D.M. 26 giugno 1984 <sup>(17, 18)</sup>

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,  $\Delta T$  [°C], la perdita di massa,  $\Delta m$  [%], 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'innesco 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”*).

### 6.2.2 D.M. 10 marzo 2005 e D.M. 15 marzo 2005 <sup>(16, 17)</sup>

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 6.1).

**Tabella 6.1** Comparazione fra classi italiane ed europee, secondo D.M. 15 marzo 2005 <sup>(18)</sup>.

	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.

## 6.3 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 (A1 è la migliore, F la peggiore); sono previste anche delle sottoclassi. Classi di reazione al fuoco e metodi di prova si riassumono in Tabella 6.2.

**Tabella 6.2** *Classi di reazione al fuoco e metodi di prova secondo la UNI EN 13501-1<sup>(19)</sup>.*

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 6.3.

**Tabella 6.3** Parametri e simbologia (<sup>17</sup>).

$\Delta T$	Aumento di temperatura
$\Delta m$	Perdita di massa
$t_f$	Durata dell'incendio
PCS	Potenziale calorifico lordo
FIGRA	Tasso di incremento dell'incendio
THR <sub>600s</sub>	Rilascio totale di calore
LFS	Propagazione laterale del fuoco
SMOGRA	Tasso di incremento del fumo
TSP <sub>600s</sub>	Produzione totale di fumo
Fs	Propagazione del fuoco

Per stabilire in quale classe collocare un prodotto si fa quindi riferimento ai valori riportati in Tabella 6.4.

**Tabella 6.4** Classificazione della reazione al fuoco secondo la normativa europea <sup>(17)</sup>.

Classe	Metodo di prova	Criteri di classificazione	Classificazione aggiuntiva
A1	EN ISO 1182 <sup>(1)</sup>	$\Delta T \delta 30^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta m \delta 50\%$ e $t_f = 0$ (cioè incendio non persistente)	-
	EN ISO 1716	PCS $\delta 2.0 \text{ MJ/kg}$ ; <sup>(1)</sup> PCS $\delta 2.0 \text{ MJ/kg}$ ; <sup>(2)(2a)</sup> PCS $\delta 1.4 \text{ MJ/m}^2$ ; <sup>(3)</sup> PCS $\delta 2.0 \text{ MJ/kg}$ ; <sup>(4)</sup>	-
A2	EN ISO 1182 <sup>(1)</sup>	$\Delta T \delta 50^{\circ}\text{C}$ ; $\Delta m \delta 50\%$ e $t_f \delta 30\text{s}$	-
	EN ISO 1716	PCS $\delta 3.0 \text{ MJ/kg}$ ; <sup>(1)</sup> PCS $\delta 4.0 \text{ MJ/m}^2$ ; <sup>(2)</sup> PCS $\delta 4.0 \text{ MJ/m}^2$ ; <sup>(3)</sup> PCS $\delta 3.0 \text{ MJ/kg}$ ; <sup>(4)</sup>	-
	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 120 \text{ W/s}$ ; LFS margine del campione; THR <sub>600s</sub> $\delta 7.5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> , e gocce e particelle ardenti <sup>(6)</sup> .
B	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 120 \text{ W/s}$ ; LFS margine del campione; THR <sub>600s</sub> $\delta 7.5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> , e gocce e particelle ardenti <sup>(6)</sup> .
	EN ISO 11925-2 <sup>(8)</sup> Esposizione- 30s	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
C	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 250 \text{ W/s}$ ; LFS margine del campione; THR <sub>600s</sub> $\delta 15 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> , e gocce e particelle ardenti <sup>(6)</sup> ..
	EN ISO 11925-2 <sup>(8)</sup> Esposizione- 30s	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
D	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 750 \text{ W/s}$ ;	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> , e gocce e particelle ardenti <sup>(6)</sup> .
	EN ISO 11925-2 <sup>(8)</sup> Esposizione- 30s	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
E	EN ISO 11925-2 <sup>(8)</sup> Esposizione- 15s	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 20s	Gocce e particelle ardenti <sup>(7)</sup> .
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<sub>600s</sub>  $\delta 4,0 \text{ MJ}$ ; 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<sub>600s</sub>  $\delta 50\text{m}^2$ ; s2 = SMOGRA  $\delta 180 \text{ m}^2/\text{s}^2$  e TSP<sub>600s</sub>  $\delta 200\text{m}^2$ ; 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 finali di applicazione del prodotto, la parte laterale (di un oggetto).

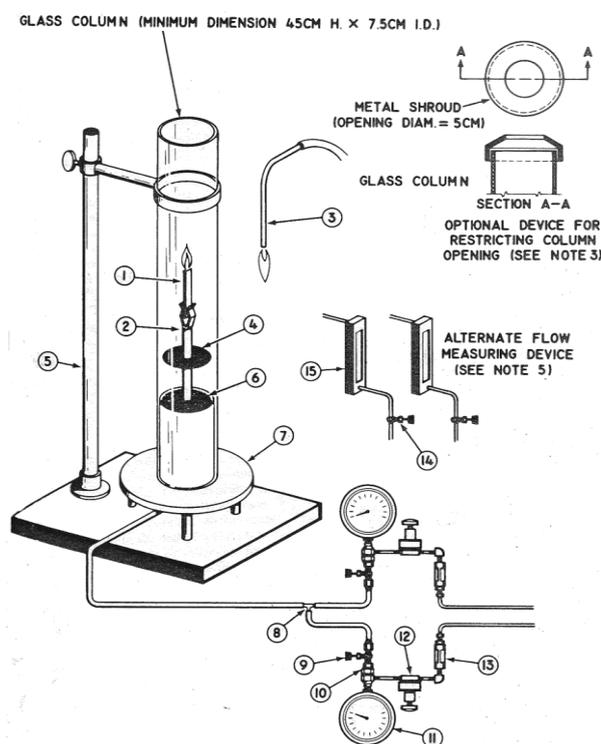
## 6.4 Indice di ossigeno

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 (6.1):

$$LOI = \frac{(100 \cdot O_2)}{(O_2 + N_2)} [\%] \quad (6.1)$$

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 6.1.



**Figura 6.1** 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* <sup>(20)</sup>.

## 6.5 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.

### 6.5.1 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  $45^\circ$  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.

### 6.5.2 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 6.5.

**Tabella 6.5** 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.

### 6.5.3 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 6.2 sono riportate l'immagini ad indicare la modalità di esecuzione delle prove.



(a)

(b)

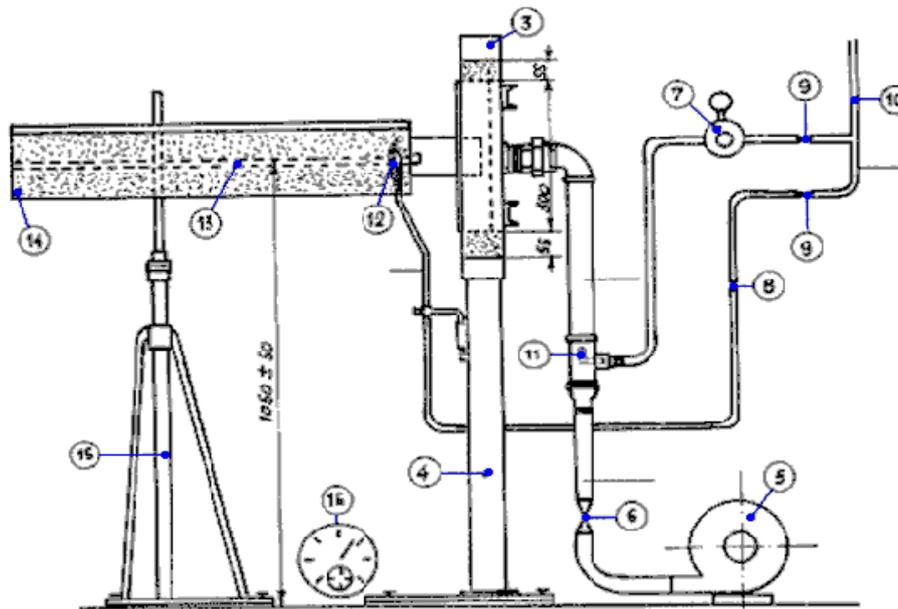
**Figura 6.2** Prova applicazione di piccola fiamma (a) UNI 8456 e (b) UNI 8457.

## 6.6 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.

### 6.6.1 Descrizione dello strumento

Lo strumento è costituito da un setto poroso di materiale refrattario con una superficie radiante di dimensioni 300x450 [mm]. L'apparecchiatura è rappresentata in Figura 6.3.



**Figura 6.3** *Rappresentazione schematica del pannello radiante.*

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

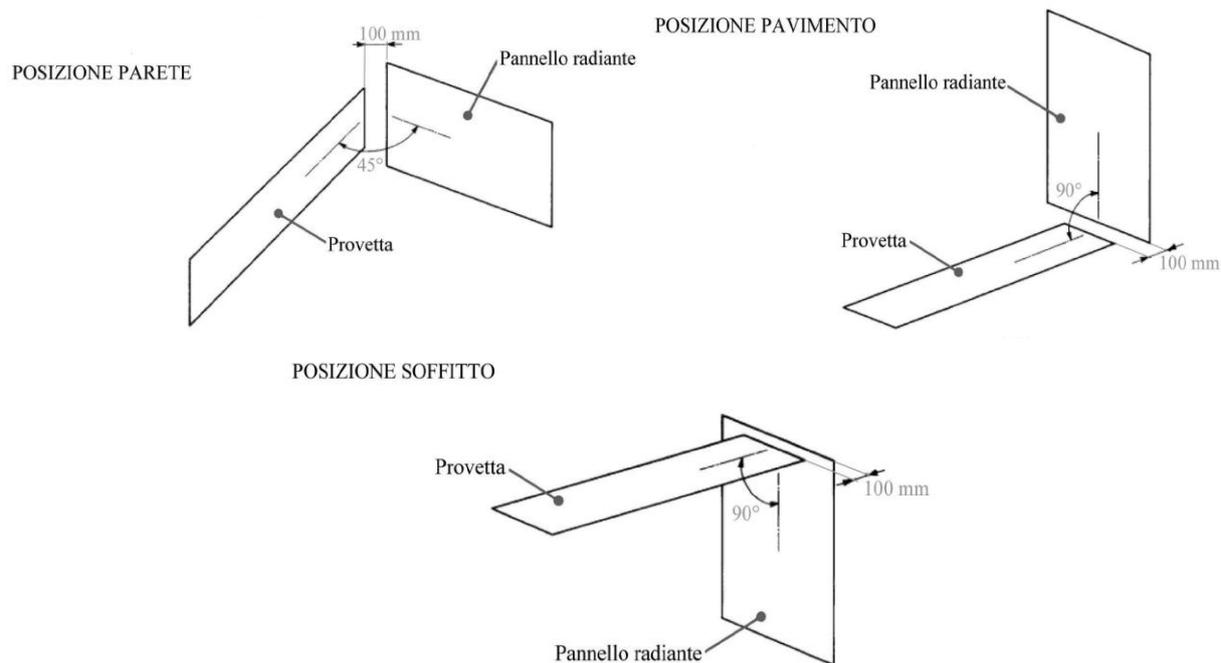
- Un ventilatore centrifugo per l'alimentazione dell'aria;
- Un filtro per l'aria capace di trattenere le particelle che potrebbero occludere le porosità del pannello;
- Un regolatore di pressione;
- Delle valvole di controllo e di chiusura per l'alimentazione di gas ed aria.

Il piano del pannello radiante deve essere posizionato verticalmente e la sua dimensione più lunga deve essere 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.

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 6.4.



**Figura 6.4** 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/cm<sup>2</sup>] 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.

### 6.6.2 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 6.6.

**Tabella 6.6** Determinazione delle classi di appartenenza di un materiale(\*).

	<b>Pavimento</b>	<b>Parete</b>	<b>Soffitto e pavimento non in aderenza</b>
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.

### 6.6.3 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.

## **6.7 Calorimetro a cono <sup>(20)</sup>**

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.

### ***6.7.1 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 6.5.

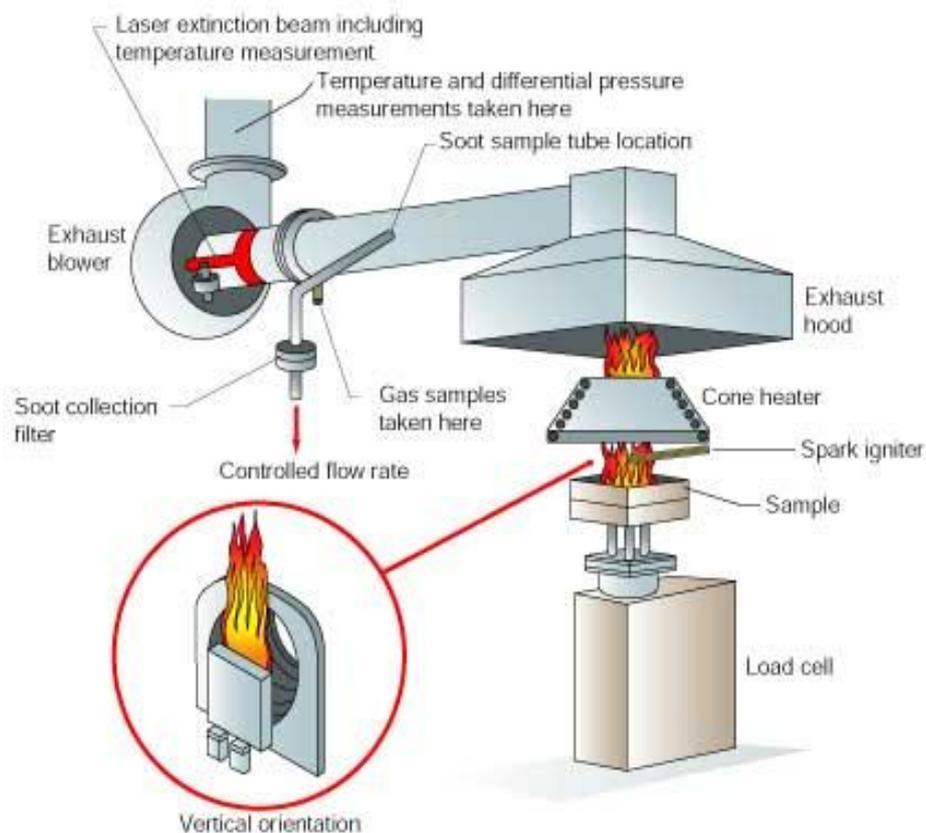


Figura 6.5 Rappresentazione schematica del calorimetro a cono (<sup>14</sup>).

### **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  $50 \text{ kW/m}^2$ .

### **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.

## ***6.7.2 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 [ $\text{kW/m}^2$ ], 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 [ $\text{kW/m}^2$ ].
- THR (*total heat release*): calore sviluppato per unità di superficie [ $\text{MJ/m}^2$ ]. 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 [ $\text{m}^2/\text{m}^2$ ].

- yield CO e CO<sub>2</sub>: 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.

### 6.7.3 Considerazioni sulla determinazione dei parametri (<sup>1</sup>)

Nello specifico si desidera trattare come vengono ricavate l'HRR (*Heat Release Rate*).

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, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) 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.



# Capitolo 7

## Realizzazione dell'espanso poliuretano rigido (PUR)

In questo Capitolo 7 viene trattata la preparazione delle schiume poliuretatiche rigide, 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 poliuretani 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.

### 7.1 Materie prime

#### 7.1.1 Polioli

Per la formazione del poliuretano espanso rigido sono stati usati due polioli della famiglia Polycard XFN™ derivati 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.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due prodotti appartenenti a questa famiglia:

- Polycard XFN-50,
- Polycard XFN-138;

i quali sono caratterizzati da un'elevata percentuale di gruppi ossidrilici primari, rendendo pertanto necessario l'utilizzo di livelli ridotti di catalisi. Possiedono inoltre una minore tendenza ad assorbire acqua rispetto ai polioli di origine petrolchimica.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliolo Polycard XFN-50 sono riportate nella Tabella 7.1.

**Tabella 7.1** *Principali proprietà fisico-chimiche del Polycard XFN-50.*

<b>N° di ossidrile</b>	[mgKOH/g]	190
<b>Funzionalità</b>	[-]	4.7
<b>Viscosità a 25°</b>	[cps]	960
<b>Peso specifico a 20°C</b>	[g/ml]	0.95
<b>Contenuto d'acqua</b>	[%]	0.2
<b>Carbonio biorinnovabile</b>	[%]	96±3

Il poliolo Polycard XFN-50 è un poliolo fenolico dalla funzionalità elevata e con basso numero di ossidrile, ad ingente contenuto di carbonio biorinnovabile. Secondo quanto dichiara la scheda di sicurezza del produttore, la sostanza è costituita da una percentuale del 25÷30% di cardanolo. La sua elevata funzionalità media si presta allo sviluppo di schiume poliuretatiche rigide.

Si riportano in Tabella 7.2 le principali caratteristiche del poliolo Polycard XFN-138.

**Tabella 7.2** *Principali proprietà fisico-chimiche del Polycard XFN-138.*

<b>N° di ossidrile</b>	[mgKOH/g]	451
<b>Funzionalità</b>	[-]	3
<b>Viscosità a 25°</b>	[cps]	9500
<b>Peso specifico a 20°C</b>	[g/ml]	0.1
<b>Contenuto d'acqua</b>	[%]	1.0

Il poliolo Polycard XFN-138 è un poliolo alchenil aromatico azo-alcossilato di tipo Mannich dalla media funzionalità e con elevato numero di ossidrile.

### 7.1.2 Isocianato

Per la preparazione degli espansi rigidi si è utilizzato *Vorante M600*, un MDI polimerico (miscela composta da di-fenil-metano diisocianato, isomeri e da diisocianato di 4,4'-etilendifenile) fornito dalla *Dow Chemicals*, le cui caratteristiche sono riportate nella Tabella 7.3

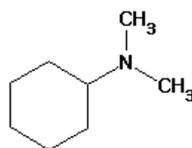
**Tabella 7.3** Principali caratteristiche funzionali isocianato Vorante M600.

<b>Indice NCO</b>	[%]	30.5
<b>Funzionalità media</b>	[-]	2.85
<b>Viscosità a 25°C</b>	[cps]	600

### 7.1.3 Catalizzatori

Per rendere adeguata la cinetica di polimerizzazione si sono aggiunti catalizzatori sia per la reazione di espansione che per accelerare la reazione tra isocianato e poliolo.

- N,N-dimetilcicloesilammina (*DMCEA/DMHCA*). Catalizzatore di *gel*. Accelera la reazione di polimerizzazione tra isocianato e polioli, promuovendo la formazione di legami uretanici (Figura 1.2). Prodotto della *Eigenmann & Veronelli*, è un'ammina terziaria avente formula chimica  $C_9H_{17}N$ . È un catalizzatore molto efficace nel ridurre il tempo di filo e indirettamente il tempo di fuori impronta. La sua struttura molecolare è riportata nella Figura 7.1.

**Figura 7.1** Struttura molecolare di N,N-dimetilcicloesilammina

- *33LV* (1,4-diazabicyclo[2.2.2]ottano). Catalizzatore di *gel* per la reazione fra isocianato e polioli; in questa funzione agisce sui tempi di filo e sul tempo di fuori impronta. Prodotto da *Air Products®*, è un'ammina terziaria, in solvente di glicole dipropilenico, avente formula chimica  $C_6H_{12}N_2$  (rappresentata in Figura 7.2).

**Figura 7.2** Struttura molecolare di *33LV*.

Il prodotto commerciale è costituito da una miscela del 33% dell'ammina e del 67% di glicole dipropilenico.

### 7.1.4 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).

### 7.1.5 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 *Niax Silicones L6915-LV* fornito da *Momentive Performance Materials*, un copolimero non idrolizzabile ottimale per la produzione di schiume poliuretaniche rigide.

### 7.1.6 Ritardanti di fiamma

L'attenzione si è focalizzata su composti halogen-free e nelle prove sono stati utilizzati varie tipologie di ritardanti di fiamma che si differenziano per composizione e meccanismo d'azione.

- *PHOSLITE IP-A (IPA)*. Alluminio Iposofito  $Al(H_2PO_4)_3$  fornito da *Italmatch Chemicals*; iposofito completamente inorganico con contenuto di fosforo pari al 29,23% (w/w).
- *CRC 03*. Miscela sinergica di prodotti ritardanti di fiamma e ceramica fornito da *CTF2000*; anch'esso è un composto completamente inorganico.
- *Grafite espandibile (EG)*. È un sistema intumescente che lavora soprattutto in fase condensata; la sua struttura è riportata in Figura 7.3.

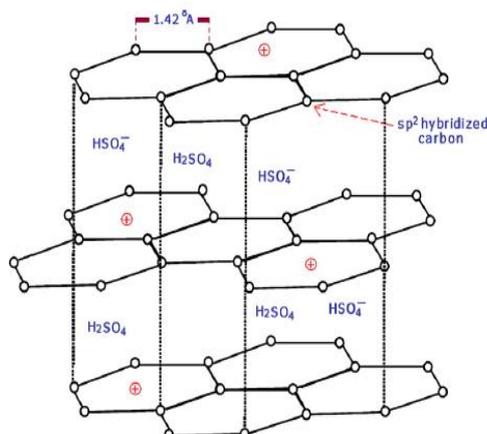


Figura 7.3 Struttura molecolare della grafite espandibile.<sup>(3)</sup>

Se esposta al calore forma uno strato in grado di proteggere la schiuma dal trasporto e dal trasferimento di ossigeno e calore.

- *ATH*. Ossido di alluminio triidrato ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); anch'esso è un composto completamente inorganico che ad elevate temperature libera acqua, la quale permette la diluizione dei fumi sviluppati dalla combustione.

### 7.1.7 Lignina e tannini

Come già accennato in precedenza in alcune delle schiume sintetizzate sono stati aggiunti dei composti di origine naturale quali la lignina e i tannini. Per quanto riguarda la lignina ne sono state prese in considerazione prevalentemente due tipologie: Indulin AT e Polyfon H. La prima è una lignina kraft non solfonata debolmente acida, mentre la seconda è una lignina solfonata basica. Entrambe si presentano sotto forma di polvere di colore marrone scuro.

Le principali caratteristiche di entrambe sono riportate in Tabella 7.4.

**Tabella 7.4** Caratteristiche principali Indulin AT e Polyfon H.

		<b>Indulin AT</b>	<b>Polyfon H</b>
Lignina	[%]	97	[-]
pH	[-]	6.5	9.5
Acqua	[%]	2.5	4.5
Peso specifico	[kg/m <sup>3</sup> ]	420	350

I tannini utilizzati nelle formulazioni sono, invece, tre: mimosa, quebracho e castagno. Si riportano le principali caratteristiche in Tabella 7.5.

**Tabella 7.5** Caratteristiche principali dei tannini utilizzati.

		<b>Mimosa</b>	<b>Quebracho</b>	<b>Castagno</b>
Tannini	[%]	72.5	73	72
Non tannini	[%]	27.5	27	20
pH	[-]	4.4-4.8	4.5	4.5
Acqua	[%]	3	6	6
Peso specifico	[kg/m <sup>3</sup> ]	450	500	450

Dalla tabella si può osservare che i tannini sono tutti composti acidi.

## 7.2 Preparazione dei poliuretani

Nella preparazione di una schiuma poliuretana 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 ossidrilico è fornito dall'equazione (1.7):

$$n_{OH} = \frac{56100 \cdot f}{PM}, \quad (1.7)$$

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 (7.1):

$$P_{eq} = \frac{PM}{f}, \quad (7.1)$$

se si sostituisce l'equazione (7.1) nella (1.7) si ottiene il peso equivalente dei gruppi ossidrilici:

$$P_{eq,OH} = \frac{56100}{n_{OH}}. \quad (7.2)$$

Analogamente si può ottenere il peso equivalente dei gruppi isocianato a partire dalle equazioni (1.9) e (7.1):

$$P_{eq,NCO} = \frac{42}{\%NCO}, \quad (7.3)$$

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

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

$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}}, \quad (7.4)$$

dove  $g$  è il peso in grammi.

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

$$g_{MDI} = n_{eq} \cdot P_{eq,NCO} \cdot \quad (7.5)$$

Come già accennato, è necessario che i gruppi isocianici reagiscano seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici. Perciò conviene esprimere la (7.3) in termini di equivalenti ossidrilici. Quindi, facendo riferimento ad un peso di 100 [g] e impiegando la (7.3), l'equazione (7.5) diventa:

$$g_{MDI} = \frac{100 \cdot g_{OH}}{P_{eq;OH}} \cdot \frac{42}{\%NCO}, \quad (7.6)$$

esprimendo la percentuale di  $NCO$  in termini frazionari,

$$\%NCO = \frac{NCO}{100}, \quad (7.7)$$

e usando la (7.2), considerando che nel caso in esame  $NCO$  è pari a 30,5, si ottiene la (7.8):

$$g_{MDI} = \frac{7,5}{30,5} \cdot \left( \frac{\sum_i (g_{poliolai} \cdot n_{OH,poliolai})}{100} + \frac{g_{C_3H_8O} \cdot n_{OH,C_3H_8O}}{100} + \frac{g_{H_2O} \cdot n_{OH,H_2O}}{100} \right) \cdot I, \quad (7.8)$$

dove il numero di ossidrile della glicerina è pari a 1829 [mgKOH/g], quello dell'acqua è 6220 [mgKOH/g] e per quello di polioli si rimanda a Tabella 7.2 e 7.3.  $I$  rappresenta l'indice di isocianato definito nell'equazione (1.11) 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 120.

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

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V}. \quad (7.9)$$

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:

$$V = \frac{mol \cdot R \cdot T}{P}, \quad (7.10)$$

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]):

$$V_0 = R \cdot T_0 = 22.414 \left[ \frac{L}{mol} \right]. \quad (7.11)$$

Dal rapporto tra la (7.10) e la (7.11) si ottiene:

$$V = V_0 \cdot \frac{mol \cdot T}{T_0}, \quad (7.12)$$

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

Sostituendo la (7.12) nella (7.9):

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V_0 \cdot \left( \frac{m_{espandente}}{PM_{espandente}} + \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \right) \cdot \frac{T}{T_0}}, \quad (7.13)$$

dove il rapporto  $T/T_0$  è compreso nell'intervallo 1,2-1,6, 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  $\rho$  desiderata:

$$m_{espandente} = \frac{m - \left( V \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \cdot \rho \right)}{\left( \frac{V_0}{PM_{espandente}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \rho - 1 \right)}. \quad (7.14)$$

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 biureto 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 già formato.

### 7.3 Formulazione dei poliuretani

In questo paragrafo si riportano le formulazioni degli espansi poliuretani realizzati. In particolare, in un primo momento è stato sintetizzato un riferimento, cioè un poliuretano al quale non è stato aggiunto nessun tipo di ritardante di fiamma, e in seguito si sono sviluppate tre serie di schiume, la prima in cui sono stati aggiunti gli additivi di origine naturale, la seconda in cui si sono utilizzati degli antifiamma classici cercando di evidenziare la presenza di eventuali effetti sinergici e, infine, un'ultima serie di cui fanno parte espansi caricati sia con antifiamma che con additivi di origine naturale.

### 7.3.1 Espansi caricati con additivi naturali

La prima serie di schiume consiste in poliuretani caricati con additivi di origine naturale. In un primo momento sono state sintetizzate schiume caricate con il 20% sul peso totale della schiuma delle due lignine elencate al §7.1.7. La percentuale elevata di lignina addizionata è dovuta al fatto che si è cercato di valutare le caratteristiche dell'espanso in presenza solamente di tale tipologia di carica. In Tabella 7.6 si riportano le formulazioni di questa serie e il campione *Riferimento*.

Si sono effettuate diverse prove, modificando alcuni parametri quali la densità imposta o l'indice  $T/T_0$ , e considerando l'umidità propria della lignina nel conteggio dell'acqua totale da aggiungere alla formulazione. Nonostante tali accorgimenti, tutte le schiume realizzate si sono deformate subito dopo essere state tagliate e questo ha quindi impedito la loro caratterizzazione.

**Tabella 7.6** Formule degli espansi caricati con lignina.

		<b>Riferimento</b>	<b>20%_indulinAT</b>	<b>20%_polyfonH</b>
Polycard XFN-138	[g]	80	80	80
Polycard XFN-50	[g]	20	20	20
Catalizzatore DMCEA	[g]	0.2	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV	[g]	0.2	0.2	0.2
Tensioattivo Niox L6915-LV	[g]	5	5	5
Glicerina	[g]	2	2	2
Espandente HFC	[g]	7.1	16.1	31.3
Espandente H <sub>2</sub> O	[g]	3	3	3
Isocianato MDI	[g]	184.3	217.6	181.2
Indulin AT	[g]		86.1	
Polyfon H	[g]			80.7
<b>Tempo di cream</b>	[s]	27	43	56
<b>Tempo di filo</b>	[s]	47	78	94
<b>Tempo di fuori impronta</b>	[s]	54	139	136
<b>Densità</b>	[kg/m <sup>3</sup> ]	43.0	40.7	34.1

Si è passati quindi ad una seconda serie di espansi caricati con il 10% in peso dei tre tannini elencati al §7.1.7, le cui formulazioni sono riportate in Tabella 7.7, tenendo conto anche in questo caso dell'umidità propria del tannino. La percentuale in peso di tannino caricato è stata ridotta per testare se fosse possibile ottenere un miglioramento delle proprietà meccaniche. Delle tre schiume sintetizzate, solo quella caricata con mimosa ha presentato buone proprietà meccaniche e una densità vicina a quella impostata; le altre, oltre a presentare densità molto

basse, hanno subito una deformazione durante la determinazione della conducibilità al conduttimetro. Si è quindi deciso di proseguire con l'ottimizzazione della formulazione considerando solamente il tannino mimosa e realizzando due espansi caricati al 5% e al 15% sul peso totale in modo da poter valutare le proprietà al variare della percentuale di carica addizionata. Anche le formulazioni di queste due schiume sono riportate in Tabella 7.7.

**Tabella 7.7** Formule degli espansi caricati con tannini.

		10% <b>mim</b>	10% <b>quebr</b>	10% <b>cast</b>	5% <b>mim</b>	15% <b>mim</b>
Polycard XFN-138	[g]	80	80	80	80	80
Polycard XFN-50	[g]	20	20	20	20	20
Catalizzatore DMCEA	[g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV	[g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tensioattivo Niax L6915-LV	[g]	5	5	5	5	5
Glicerina	[g]	2	2	2	2	2
Espandente HFC	[g]	11.1	11.1	11.1	9	13.5
Espandente H <sub>2</sub> O	[g]	3	3	3	3	3
Isocianato MDI	[g]	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3
Tannino mimosa	[g]	34.0			13.0	54.4
Tannino quebracho	[g]		34.0			
Tannino castagno	[g]			34.0		
<b>Tempo di cream</b>	[s]	23	32	30	25	24
<b>Tempo di filo</b>	[s]	47	58	53	47	46
<b>Tempo di fuori impronta</b>	[s]	60	76	68	60	62
<b>Densità</b>	[kg/m <sup>3</sup> ]	44.9	38.3	39.4	41.7	42.9

### 7.3.2 Espansi caricati con antifiamma

La seconda serie di schiume consiste in espansi caricati con gli antifiamma elencati al §7.1.6. Si sono sintetizzate in un primo momento una serie di schiume caricate con un singolo antifiamma per volta al 5, 10 e 15% sul peso totale per effettuare un screening preliminare finalizzato alla valutazione delle caratteristiche degli espansi al variare del tenore di carica. In seguito sono stati prodotti espansi in cui sono stati aggiunti due antifiamma per volta sempre in quantità pari al 5, 10 e 15% del peso totale. Si sono realizzate tutte le combinazioni possibili per le tre percentuali di carica considerate in modo da poter determinare l'eventuale insorgenza di effetti sinergici tra IPA, EG e CRC. Tutte le formulazioni realizzate sono riportate in Appendice A nelle Tabelle A.1, A.2, A.3 e A.4.

### 7.3.3 Espansi caricati con antifiamma e tannino mimosa

Da un'analisi preliminare sulle caratteristiche meccaniche e di resistenza al fuoco delle schiume realizzate, si è individuata una formulazione da usare come base per lo sviluppo di una ulteriore serie di espansi, sui quali è stato eseguito uno studio più approfondito. La schiuma scelta come punto di partenza è quella caricata al 10% in peso di IPA; questo antifiamma, infatti, tra quelli presi in considerazione, è il più innovativo e non ha ancora larga diffusione a livello industriale, mentre il 10% in peso permette di avere buone proprietà antifiamma senza caricare troppo l'espanso. Eccessive cariche, infatti, determinano una riduzione delle proprietà meccaniche della schiuma. Procedendo per gradi si sono realizzate inizialmente tre formulazioni: una alla quale è stato aggiunto il 5% in peso del tannino mimosa per aumentare il contenuto bio-rinnovabile dell'espanso; una seconda caricata con il 5% di grafite espandibile, un composto dalle note proprietà antifiamma (<sup>26</sup>), e una terza nella quale si sono aggiunti sia mimosa che grafite espandibile al 5% ciascuna. Le formulazioni di tali schiume sono riportate in Tabella 7.8.

**Tabella 7.8** Formule degli espansi caricati con IPA, tannino mimosa e grafite espandibile (EG).

		10%IPA	10%IPA 5% <i>mim</i>	10%IPA 5%EG	10%IPA 5%EG 5% <i>mim</i>
Polycard XFN-138	[g]	80	80	80	80
Polycard XFN-50	[g]	20	20	20	20
Catalizzatore DMCEA	[g]	0.2	0.2	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV	[g]	0.2	0.2	0.2	0.2
Tensioattivo Niox L6915-LV	[g]	5	5	5	5
Glicerina	[g]	2	2	2	2
Espandente HFC	[g]	11.1	13.5	13.5	16.3
Espandente H <sub>2</sub> O	[g]	3	3	3	3
Isocianato MDI	[g]	184.3	184.3	184.3	184.3
Tannino mimosa	[g]		18.1		19.4
Ritardante IPA	[g]	34	36.3	36.3	38.9
Ritardante EG	[g]			18.1	19.4
<b>Tempo di cream</b>	[s]	28	27	27	23
<b>Tempo di filo</b>	[s]	50	43	55	50
<b>Tempo di fuori impronta</b>	[s]	63	56	71	71
<b>Densità</b>	[kg/m <sup>3</sup> ]	44.9	42.8	44.9	45.8

Si sono poi volute testare le proprietà di questo nuovo antifiamma a base fosforo effettuando il confronto tra due espansi uno caricato con il 15% di ATH, ritardante molto usato industrialmente e dalle ben note caratteristiche, e uno al 15% IPA, entrambi contenenti comunque il 5% di tannino mimosa per le ragioni sopra esposte; l'aumentare della quantità della carica è stato necessario per cercare di simulare un prodotto industriale mantenendo costante la percentuale di ritardante addizionato per i due espansi. Si riportano le formulazioni sintetizzate in Tabella 7.9.

**Tabella 7.9** Formulazioni degli espansi caricati con IPA, tannino mimosa e ATH.

		<b>15%IPA 5%<i>mim</i></b>	<b>15%ATH 5%<i>mim</i></b>
Polycard XFN-138	[g]	80	80
Polycard XFN-50	[g]	20	20
Catalizzatore DMCEA	[g]	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV	[g]	0.2	0.2
Tensioattivo Niax L6915-LV	[g]	5	5
Glicerina	[g]	2	2
Espandente HFC	[g]	16.3	16.3
Espandente H <sub>2</sub> O	[g]	3	3
Isocianato MDI	[g]	184.3	184.3
Tannino mimosa	[g]	19.4	19.4
Ritardante IPA	[g]	116.5	
Ritardante ATH	[g]		116.5
<b>Tempo di cream</b>	[s]	33	25
<b>Tempo di filo</b>	[s]	57	40
<b>Tempo di fuori impronta</b>	[s]	72	55
<b>Densità</b>	[kg/m <sup>3</sup> ]	42.9	44.8

Le schiume realizzate con tali formulazioni non hanno presentato risultati particolarmente vantaggiosi, in quanto l'aumento della quantità di carica comporta solamente esigui incrementi in termini di LOI a scapito di una perdita di proprietà meccaniche abbastanza rilevante. Inoltre, confrontando i due espansi sempre in termini di LOI si evince il potere antifiamma molto più marcato dell'ipofosfito rispetto all'allumina.

A causa dei risultati non soddisfacenti di questi ultimi due campioni, non si è proseguito oltre nello studio di tali espansi.

Al fine di migliorare la formulazione delle schiume per permettere una ottimizzazione della reazione al fuoco si è aggiunto un nuovo sinergico ceramico formatore di *char*, il CRC, alle

formulazioni precedentemente realizzate. È stata quindi sintetizzata una ulteriore serie di espansi nei quali, su una base costituita da 10% di IPA e 5% di tannino mimosa, si sono aggiunti tenori crescenti di ritardanti di fiamma e *char former* utilizzati nello screening iniziale.

Si sono quindi realizzate due schiume caricate con il 5% e il 10% di CRC, una in cui il 10% di CRC è stato sostituito con il 10% ATH e una nella quale sono stati caricati sia CRC che ATH al 5% in peso. Le formulazioni di questa serie sono riportate in Tabella 7.10.

**Tabella 7.10** Formulazioni degli espansi caricati con IPA, tannino mimosa, ATH e CRC.

		10%IPA 5%CRC 5% <i>mim</i>	10%IPA 10%CRC 5% <i>mim</i>	10%IPA 10%ATH 5% <i>mim</i>	10%IPA 5%CRC 5%ATH 5% <i>mim</i>
Polycard XFN-138	[g]	80	80	80	80
Polycard XFN-50	[g]	20	20	20	20
Catalizzatore DMCEA	[g]	0.2	0.2	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV	[g]	0.2	0.2	0.2	0.2
Tensioattivo Niox L6915-LV	[g]	5	5	5	5
Glicerina	[g]	2	2	2	2
Espandente HFC	[g]	16.3	19.5	19.5	19.5
Espandente H <sub>2</sub> O	[g]	3	3	3	3
Isocianato MDI	[g]	184.3	184.3	184.3	184.3
Tannino mimosa	[g]	19.4	20.9	20.9	20.9
Ritardante IPA	[g]	38.9	41.9	41.9	41.9
Ritardante CRC	[g]	19.4	41.9		20.9
Ritardante ATH	[g]			41.9	20.9
<b>Tempo di cream</b>	[s]	28	26	23	25
<b>Tempo di filo</b>	[s]	42	51	48	46
<b>Tempo di fuori impronta</b>	[s]	62	73	65	70
<b>Densità</b>	[kg/m <sup>3</sup> ]	41.5	43	42.3	43.5

Per ultimi si sono realizzati due espansi nei quali è stata eliminata la mimosa per cercare di migliorare ulteriormente le proprietà antifiamma. Il tannino, infatti, essendo un composto organico brucia se portato ad elevatissime temperature; per questo motivo si è considerato come unico formatore di *char* il CRC, caricandolo in quantità pari al 10% in peso in due schiume contenenti rispettivamente il 10% e il 5% di ATH, sulla base che presentava sempre il 10% di IPA. In particolare, la riduzione dell'ATH, ha come scopo principale una diminuzione della quantità di carica nell'espanso e di conseguenza una riduzione sia della

viscosità del poliolo che del costo della formulazione. Queste ultime due formulazioni sono riportate in Tabella 7.11.

**Tabella 7.11** Formule degli espansi caricati con IPA, ATH e CRC.

		<b>10%IPA 10%CRC 5%ATH</b>	<b>10%IPA 10%CRC 10%ATH</b>
Polycard XFN-138	[g]	80	80
Polycard XFN-50	[g]	20	20
Catalizzatore DMCEA	[g]	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV	[g]	0.2	0.2
Tensioattivo Niax L6915-LV	[g]	5	5
Glicerina	[g]	2	2
Espandente HFC	[g]	19.5	23.2
Espandente H <sub>2</sub> O	[g]	3	3
Isocianato MDI	[g]	184.3	184.3
Ritardante IPA	[g]	45.4	41.9
Ritardante CRC	[g]	45.4	41.9
Ritardante ATH	[g]	45.4	20.9
<b>Tempo di cream</b>	[s]	29	27
<b>Tempo di filo</b>	[s]	53	48
<b>Tempo di fuori impronta</b>	[s]	69	64
<b>Densità</b>	[kg/m <sup>3</sup> ]	45.6	45.8

Per tutte le formulazioni descritte sopra si sono eseguite analisi più approfondite rispetto alle serie preliminari, soprattutto per quanto riguarda il comportamento al fuoco, sottoponendo le schiume alle prove richieste dalla classificazione italiana delle stesse. I risultati ottenuti hanno permesso di individuare le formulazioni migliori, sulle quali è stato eseguito lo studio della cinetica di degradazione.

Le caratteristiche delle schiume analizzate sono espone nel dettaglio nei capitoli seguenti.



# Capitolo 8

## Risultati della caratterizzazione meccanica, fisica e morfologica

Nel seguente Capitolo 8 si presentano le misure di resistenza a compressione, la conducibilità termica e la morfologia degli espansi realizzati.

### 8.1 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 poliuretanicici 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. 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  $\sigma$  vs  $\varepsilon$  risultanti si ricavano i seguenti dati:

- 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.
- Il valore del modulo elastico medio ottenuto registrando la pendenza del tratto lineare iniziale delle curve sforzo-deformazione.

I risultati dei test per il riferimento e per gli espansi caricati con tannini si riportano in Tabella 8.1.

**Tabella 8.1** Risultati delle prove a compressione per le schiume caricate con tannini.

		Riferimento	10% mimosa	10% castagno	5% mimosa	15% mimosa	
	Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	43.0	44.9	39.4	41.7	42.9
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	304.8	209.7	126.5	212.3	161.8
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	36.0	15.2	8.8	24.0	22.8
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	7740.0	6775.6	4733.3	6139.2	5968.5
⊥	Dev. Standard $E$	[-]	486.0	496.2	767.7	662.5	457.5
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	160.4	143.4	85.2	144.8	103.2
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	7.1	15.4	6.4	7.8	7.8
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	3832.7	3616.3	2246.9	3672.5	2908.7
FII	Dev. Standard $E$	[-]	293.6	502.1	387.9	81.7	321.5
	FII	[-]	1.9	1.5	1.5	1.5	1.6

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. Lo stesso si può evidenziare per il modulo elastico essendo linearmente dipendente da  $\sigma$ .

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. L'aggiunta del tannino comporta una diminuzione dell'anisotropia del materiale come evidenziano i valori di FII per gli espansi caricati.

L'analisi dei dati riportati in tabella mostra che le proprietà meccaniche delle schiume caricate presentano valori molto inferiori se confrontati con il riferimento sia per quanto riguarda le resistenze a compressione nelle due direzioni che per il modulo elastico. La ragione si deve al fatto che quando vengono addizionate delle cariche, esse alterano la struttura cellulare. Particelle dell'ordine del micron o decine di micron, come quelle dei ritardanti, facilmente si dispongono nelle pareti delle celle, peggiorando così le proprietà meccaniche del materiale.

In riferimento ai tannini, inoltre, si assiste ad un peggioramento più marcato negli espansi caricati al 15% di mimosa e soprattutto al 10% di castagno, mentre risultati migliori si ottengono dagli espansi caricati con mimosa al 5 o al 10%, senza che vengano messe in evidenza grandi differenze tra le proprietà delle due schiume. Proprio alla luce di tali risultati si è scelto di considerare solamente quest'ultima tipologia di tannino al 5% volendo ottimizzare la quantità di carica nella schiuma. Per quanto riguarda gli espansi caricati con lignina e quello caricato con il 10% di quebracho, non è stato possibile eseguire le prove a compressione a causa della deformazione subita dai campioni poco dopo il taglio degli stessi.

Tutti i risultati ottenuti eseguendo le prove meccaniche sulle schiume caricate con le diverse formulazioni contenenti i due antifiamma sono riportate in Appendice B.

Si considerano ora gli espansi appartenenti all'ultima serie di schiume realizzate, caricate con antifiamma e tannini, suddividendole in base alla percentuale di carica addizionata.

Si riportano in Tabella 8.2 i risultati per le schiume caricate al 10% sul peso totale.

**Tabella 8.2** Risultati delle prove a compressione degli espansi caricati al 10% di antifiamma.

			Riferimento	10%IPA	10%CRC
	Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	43.0	44.9	44.8
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	304.8	265.1	245.9
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	36.0	25.4	8.0
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	7740.0	7680.8	7305.8
	Dev. Standard $E$	[-]	486.0	1208.4	458.7
⊥	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	160.4	165.9	185.0
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	7.1	7.6	20.7
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	3832.7	4040.5	4577.4
	Dev. Standard $E$	[-]	293.6	260.7	249.8
	FII	[-]	1.9	1.6	1.3

Come già evidenziato, l'aggiunta della carica al poliuretano determina un peggioramento delle proprietà meccaniche in direzione parallela a quella di crescita, che risulta più marcato per la schiuma contenente CRC. La diminuzione dei valori è in ogni caso inferiore rispetto alla schiuma caricata con la stessa percentuale in peso di tannino mimosa. In direzione perpendicolare a quella di espansione si ottengono, invece, risultati completamente opposti: l'aggiunta dell'antifiamma determina un miglioramento della resistenza a compressione che è minimo per l'espanso caricato con IPA, mentre è più marcato per il CRC. Si assiste quindi ad una forte riduzione dell'indice di isotropia (FII), segno di una minore anisotropia del materiale. Anche per il modulo elastico ( $E$ ) misurato nelle due direzioni le considerazioni sono analoghe a quelle fatte per la resistenza a compressione: in direzione parallela a quella di espansione, l'aggiunta di carica comporta un peggioramento del valore del modulo  $E$ , mentre in direzione perpendicolare si ha un miglioramento abbastanza marcato soprattutto per la schiuma caricata con CRC.

Si riportano in Tabella 8.3 i valori ottenute per gli espansi caricati al 15% sul peso totale. L'aumento della carica comporta una diminuzione della resistenza a compressione del materiale nelle due direzioni e lo stesso succede per il modulo elastico.

**Tabella 8.3** Risultati delle prove a compressione degli espansi caricati al 15% di antifiamma e mimosa.

			10%IPA 5% mimosa	10%IPA 5%EG	
		Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	42.8	44.9
		Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	178.4	213.0
		Dev. Standard $\sigma$	[-]	4.2	12.4
		Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	5812.8	7404.3
		Dev. Standard $E$	[-]	133.0	648.2
⊥		Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	122.6	121.8
		Dev. Standard $\sigma$	[-]	6.7	12.5
		Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	3383.3	3280.9
		Dev. Standard $E$	[-]	165.4	325.1
		FII	[-]	1.5	1.7

L'espanso caricato con mimosa presenta una minore resistenza a compressione in direzione parallela rispetto alla schiuma con grafite espandibile ugualmente caricata; in direzione perpendicolare, invece i valori sono praticamente uguali. Questo determina un indice di isotropia superiore per la schiuma con grafite espandibile rispetto a quella con mimosa.

Si considerano, adesso, le schiume caricate al 20% sul peso totale; i risultati ottenuti dalle prove meccaniche sono riportati in Tabella 8.4.

**Tabella 8.4** Risultati delle prove a compressione degli espansi aventi carica complessiva del 20% con 5% di mimosa.

			10%IPA 5%EG 5% mimosa	10%IPA 5%CRC 5% mimosa	15%IPA 5% mimosa	15%ATH 5% mimosa	
		Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	45.8	41.5	44.8	42.9
		Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	181.3	171.9	157.0	194.2
		Dev. Standard $\sigma$	[-]	20.7	6.3	15.4	10.2
		Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	5875.5	6726.1	5744.2	7378.2
		Dev. Standard $E$	[-]	381.9	300.8	415.5	35738.0
⊥		Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	136.5	116.8	119.8	117.4
		Dev. Standard $\sigma$	[-]	9.0	5.8	11.3	20.2
		Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	3881.7	3831.5	3336.4	3733.8
		Dev. Standard $E$	[-]	323.8	307.0	504.7	649.3
		FII	[-]	1.3	1.5	1.3	1.7

L'aggiunta di tannino mimosa all'espanso contenente già IPA e EG, comporta una riduzione abbastanza importante della resistenza a compressione in direzione parallela; si ha un lieve miglioramento, invece, per quanto riguarda quella perpendicolare. Comportamento pressoché identico presentano, invece, la schiuma addizionata solo con il 10% di IPA e mimosa, e quella

in cui è stato aggiunto anche il 5% di CRC. Il peggioramento più marcato si verifica con l'aumento del dosaggio di IPA: il passaggio dal 10% al 15% di tale antifiama determina una riduzione della resistenza a compressione in direzione parallela, nonostante rimanga praticamente inalterata quella in direzione perpendicolare. I migliori risultati della serie con carica totale pari al 20% si hanno per la schiuma in cui è presente ATH, anche se i risultati ottenuti non si scostano molto dai valori corrispondenti alla l'espanso *10%IPA\_5%EG\_5%mimosa*. Considerando la densità calcolata per i diversi espansi si nota una leggera differenza che potrebbe avere ripercussioni sulle proprietà meccaniche degli stessi, modificandole leggermente anche se non in modo significativo.

Si considerano, infine, le schiume caricate al 25% sul peso totale e quella in cui la percentuale totale di carica addizionata è pari al 30%. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 8.5.

**Tabella 8.5** Risultati delle prove a compressione degli espansi aventi carica complessiva del 25% e 30%.

		10%IPA 10%CRC 5% mimosa	10%IPA 10%CRC 5% ATH	10%IPA 10%ATH 5% mimosa	10%IPA 5%CRC 5% ATH 5% mimosa	10%IPA 10%CRC 10%ATH	
	Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	43.0	45.8	42.3	43.5	45.6
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	135.1	162.0	152.4	130.4	127.8
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	6.2	12.9	21.1	6.1	8.6
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	6634.2	8170.5	7119.6	6789.3	5377.1
	Dev. Standard $E$	[-]	205.5	384.3	985.3	250.4	89.4
⊥	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	68.6	75.7	76.1	64.3	93.6
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	8.4	15.1	14.6	8.1	2.5
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	1614.8	2688.7	2323.3	1193.7	3742.2
	Dev. Standard $E$	[-]	1396.4	990.5	750.7	139.7	199.5
	FII	[-]	2.0	2.1	2.0	2.0	1.4

L'aumento del dosaggio della carica totale determina la diminuzione della resistenza a compressione del materiale in entrambe le direzioni di prova; il peggioramento ha entità inferiore nelle schiume contenenti ATH.

L'elevata carica delle schiume determina una forte differenza tra le resistenze a compressione nelle due direzioni, come si evince dall'osservazione degli indici di isotropia. Per gli espansi caricati infatti al 25% sul peso totale il valore di FII è uguale o maggiore di 2.

## 8.2 Caratterizzazione fisica. Conducibilità termica

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 il materiale, che dipende comunque dal numero di celle chiuse.

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).

I valori di conducibilità ottenuti sono riportati in Tabella 8.6.

**Tabella 8.6** Conducibilità termica degli espansi.

	Conducibilità $\pm 0.5$	
	23°C	10°C
	[mW/m·K]	[mW/m·K]
Riferimento	24.8	23.5
10%IPA	24.5	23.1
10%IPA_5% mimosa	22.8	21.5
10%IPA_5%EG	25.3	23.8
10%IPA_5%EG_5%mimosa	23.7	22.5
15%IPA	24.1	22.9
15%IPA_5% mimosa	23.6	22.4
10%CRC	23.7	22.6
10%IPA_10%CRC	23.8	21.4

Dall'osservazione dei dati riportati in Tabella 8.6 si evince che l'aggiunta del 10% di ritardante IPA non comporta variazione della conducibilità termica; l'aggiunta della stessa percentuale del pozzolanico CRC determina invece una diminuzione della conducibilità, pur presentando gli espansi diametri medi cellulari molto simili (vedi Tabella 8.7). È possibile rilevare inoltre che l'aggiunta del tannino mimosa determina una lieve riduzione del valore di  $k$ .

I valori di conducibilità ricavati per gli altri espansi sono riportati in Appendice B.

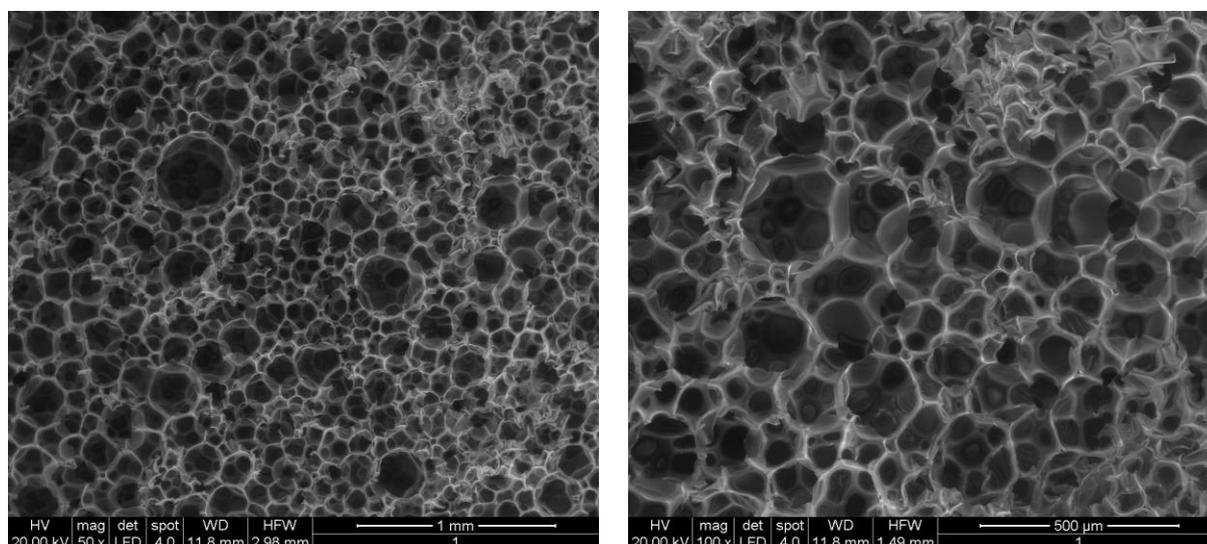
## 8.3 Caratterizzazione morfologica. Analisi ESEM

### 8.3.1 Morfologia

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 PU) 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.

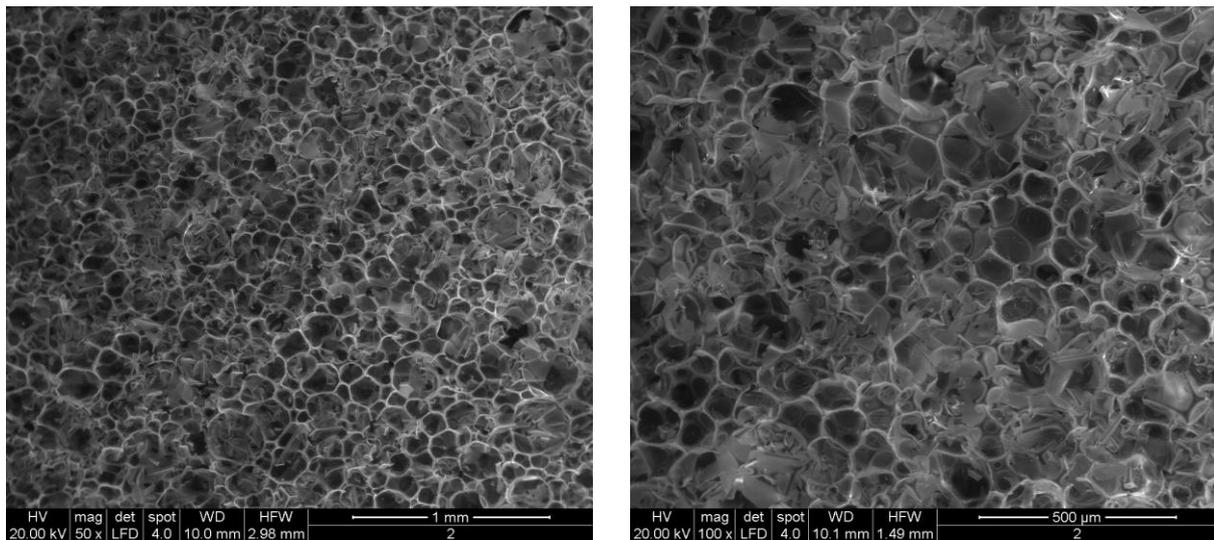
In Figura 8.1 si riportano due fotografie ad ingrandimento 50x (immagine a sinistra) e 100x (immagine a destra) del campione *Riferimento*.



**Figura 8.1** Analisi ESEM del campione *Riferimento*.

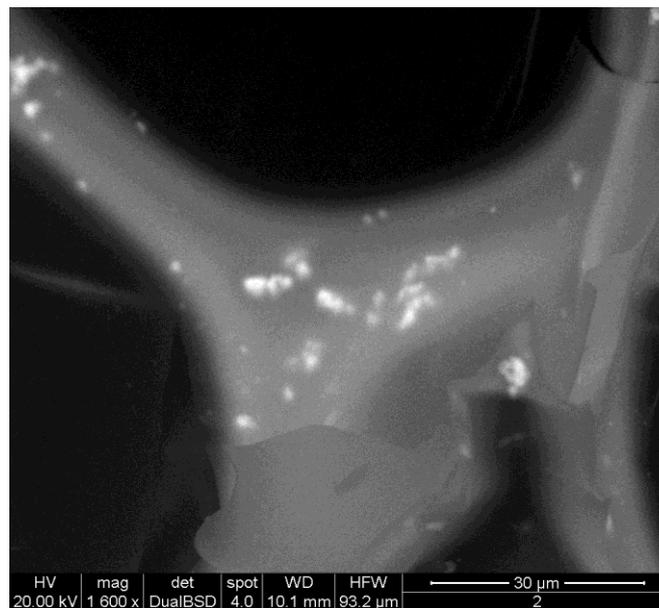
Le fotografie ESEM mettono in evidenza la caratteristica struttura cellulare dell'espanso poliuretano, dove le linee bianche sono le pareti delle celle. Le celle sono chiuse e all'interno di esse si trova l'espandente che permette al poliuretano di mantenere bassa la conducibilità; si possono notare 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 maggiori, come si può osservare in figura. Produrre la schiuma in macchina permette di ovviare a questo problema riducendo le disomogeneità.

L'introduzione della carica comporta una diminuzione delle dimensioni delle celle. Si riportano in Figura 8.2 le fotografie della schiuma 10%IPA ad ingrandimento 50x e 100x.



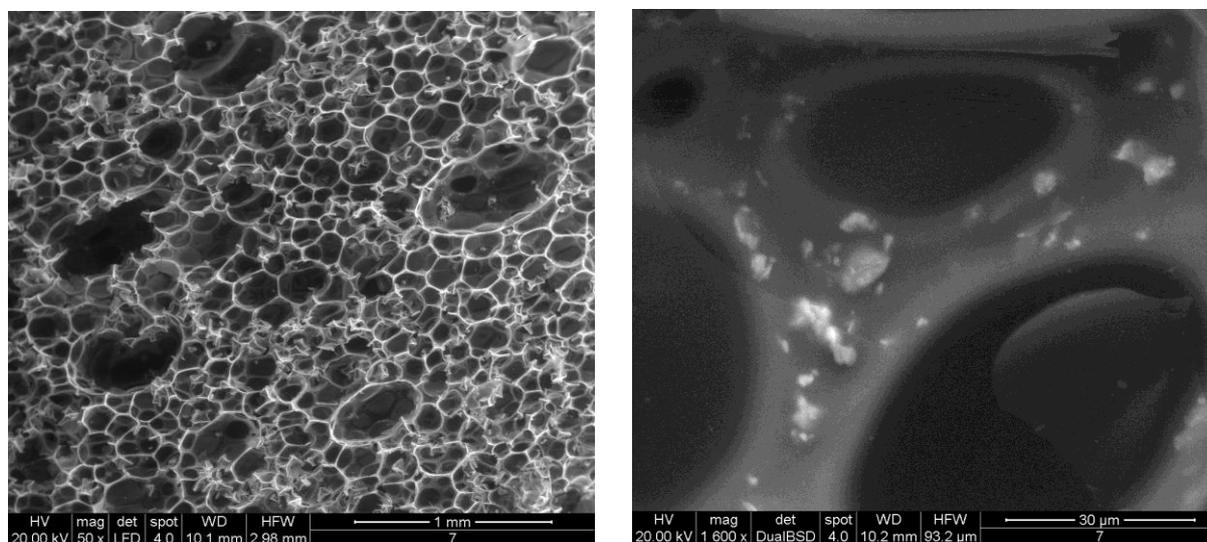
**Figura 8.2** Analisi ESEM del campione 10%IPA.

L'introduzione delle particelle di ritardante determina una modificazione della struttura cellulare in quanto le particelle si posizionano sui nodi e sulle pareti delle celle. Si riporta in Figura 8.3 la fotografia ingrandita 1500x sempre per il campione in esame. Le immagini ottenute a tale ingrandimento permettono di evidenziare meglio le cariche in quanto sono acquisite in backscatter.



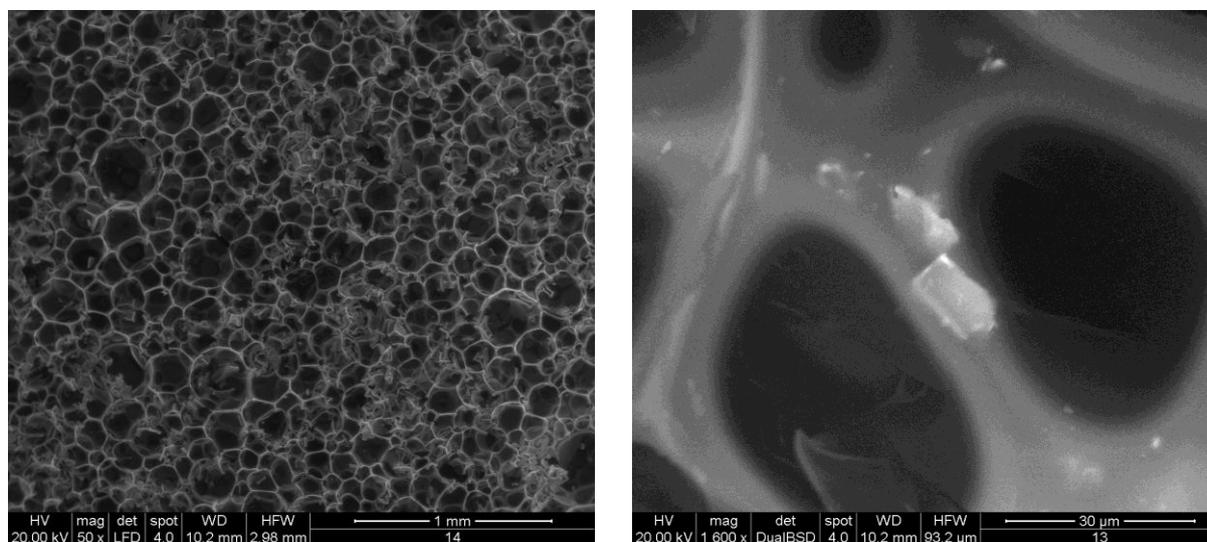
**Figura 8.3** Analisi ESEM del campione 10%IPA ad ingrandimento 1500x.

La disposizione della cariche è analoga anche per le altri espansi analizzati, come si può osservare in Figura 8.4 dove sono riportate le fotografie della schiuma *10%IPA\_10%CRC\_5%mimosa* ad ingrandimento 50x (immagine a sinistra) e 1500x (immagine a destra).



**Figura 8.4** Analisi ESEM del campione *10%IPA\_10%CRC\_5%mimosa*.

Si osserva chiaramente come le cariche si dispongano sia sui nodi delle celle che sulle pareti; si possono inoltre osservare particelle di dimensioni maggiori dovute alla presenza del CRC. In Figura 8.5 sono riportate le fotografie ad ingrandimenti 50x e 1500x per l'espanso *10%CRC*.



**Figura 8.5** Analisi ESEM del campione *10%CRC*.

La bassa quantità di carica aggiunta permette di mantenere diametri cellulari visibilmente inferiori rispetto a quelli osservati in Figura 8.4; si può inoltre individuare l'elevata dimensione della particella di CRC posizionata sulla parete cellulare.

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

### 8.3.2 Diametro medio cellulare

Si riportano in Tabella 8.7 i diametri medi cellulari misurati secondo la norma ASTM D3576 come già indicato al §4.3.

**Tabella 8.7** Diametri medi cellulari degli espansi.

	<b>d<sub>medio</sub></b> [mm]
Riferimento	0.28
10%IPA	0.21
10%IPA_5% mimosa	0.23
10%IPA_5%EG	0.29
10%IPA_5%EG_5% mimosa	0.23
15%IPA_5% mimosa	0.24
15%ATH_5% mimosa	0.26
10%IPA_5%CRC_5% mimosa	0.23
10%IPA_10%CRC_5% mimosa	0.26
10%IPA_10%ATH_5% mimosa	0.24
10%IPA_5%CRC_5%ATH_5% mim	0.34
10%IPA_10%CRC_5%ATH	0.24
10%IPA_10%CRC_10%ATH	0.32
10%CRC	0.23

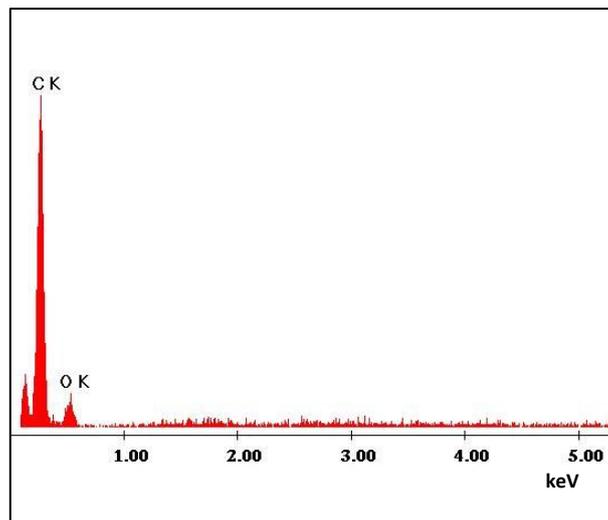
Rispetto al campione *Riferimento* si assiste ad un aumento del diametro cellulare per gli espansi che presentano una percentuale di carica elevata. Per le schiume meno caricate invece si osserva una diminuzione del diametro medio cellulare, fatto peraltro già individuato visivamente dall'osservazione delle fotografie effettuate al ESEM, a causa della disposizione delle cariche nelle pareti cellulari e nei nodi tra cella e cella.

I valori riportati in Tabella 8.7 permettono di giustificare le misure di conducibilità termica riportate in Tabella 8.6. Confrontando i risultati delle due tabelle si osserva infatti che la diminuzione del diametro medio cellulare coincide con una riduzione del valore di conducibilità termica misurata per l'espanso.

### 8.3.3 Microanalisi

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 poliuretano preso in considerazione.

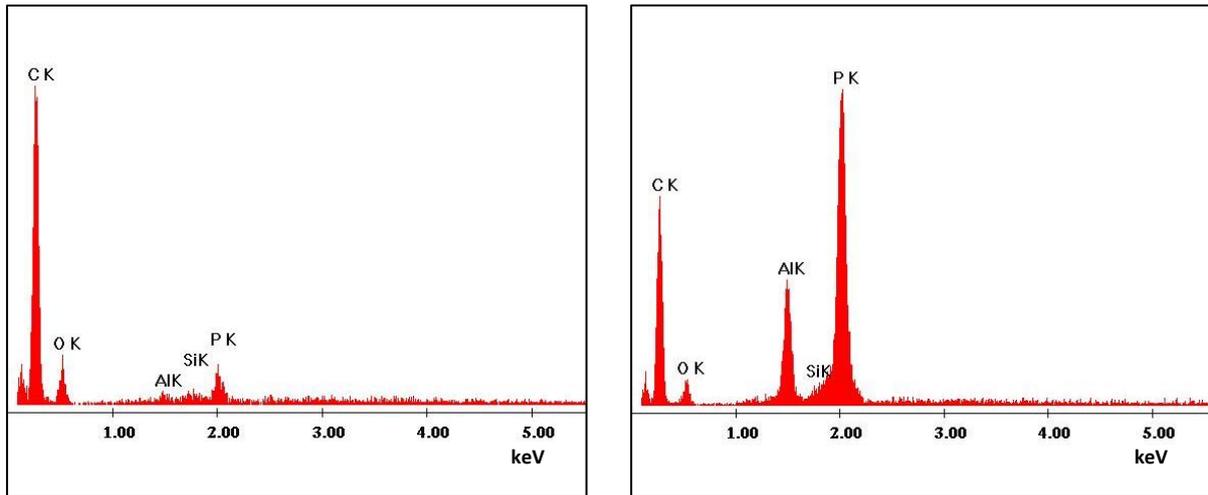
Si considera prima di tutto il campione *Riferimento* del quale si riporta il grafico ottenuto dall'analisi eseguita in Figura 8.6.



**Figura 8.6** Microanalisi superficiale campione *Riferimento*.

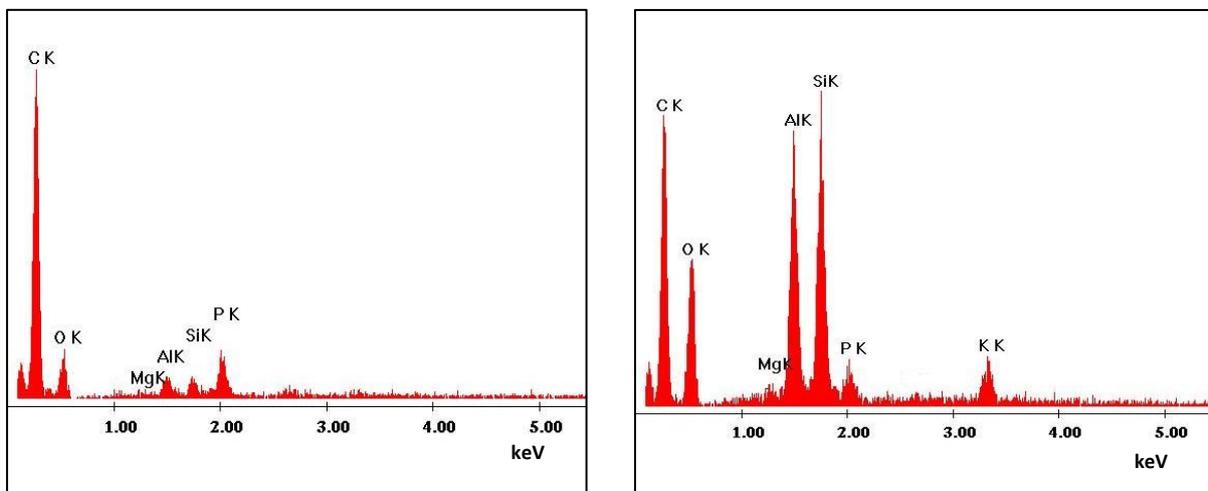
Come logico aspettarsi, nel campione non caricato sono presenti in elevata quantità solamente carbonio ed ossigeno; l'assenza di carica impedisce il rilevamento di qualsiasi altra tipologia di elemento.

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 8.7 il grafico ottenuto effettuando la microanalisi sulla schiuma (immagine a sinistra) e su una particelle di IPA collocata sulla parete dell'espanso. In quest'ultimo caso si individuano più facilmente gli elementi caratteristici dell'antifiamma addizionato. Il silicio è dovuto alla presenza del tensioattivo.

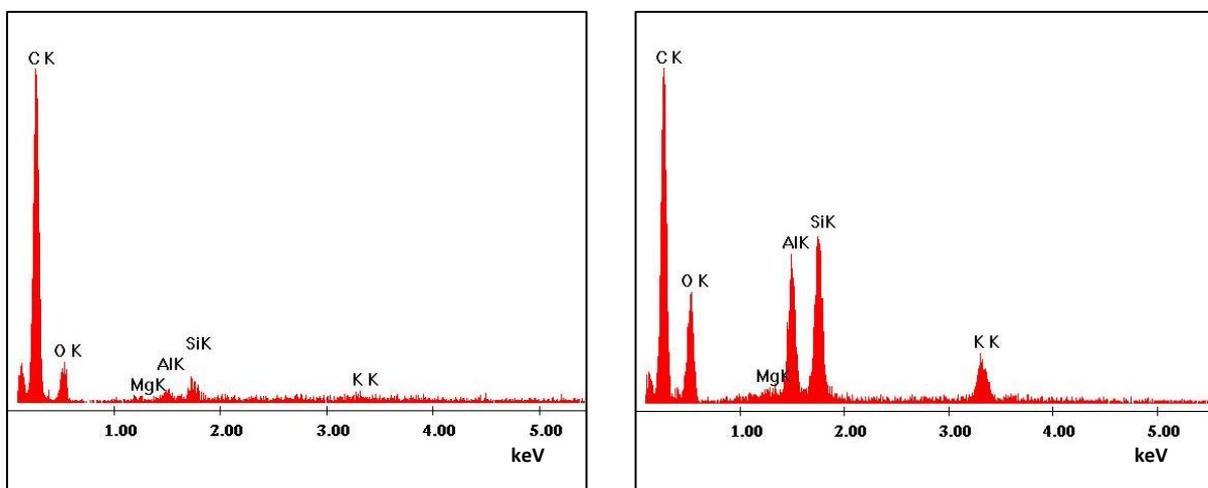


**Figura 8.7** Microanalisi superficiale campione 10%IPA.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti dalle analisi eseguite su altri campioni.



**Figura 8.8** Microanalisi superficiale campione 10%IPA\_10%CRC\_5% mimosa.



**Figura 8.9** Microanalisi superficiale campione 10%CRC.

Le microanalisi evidenziano la natura pozzolanica del CRC; esso, infatti, è composto principalmente di silicio (Si), magnesio (Mg) e potassio (K), oltre all'alluminio (Al).



# Capitolo 9

## Risultati della caratterizzazione termica

In questo Capitolo 9 si presenta le misure di stabilità termica e lo studio della cinetica di degradazione eseguito per alcune schiume.

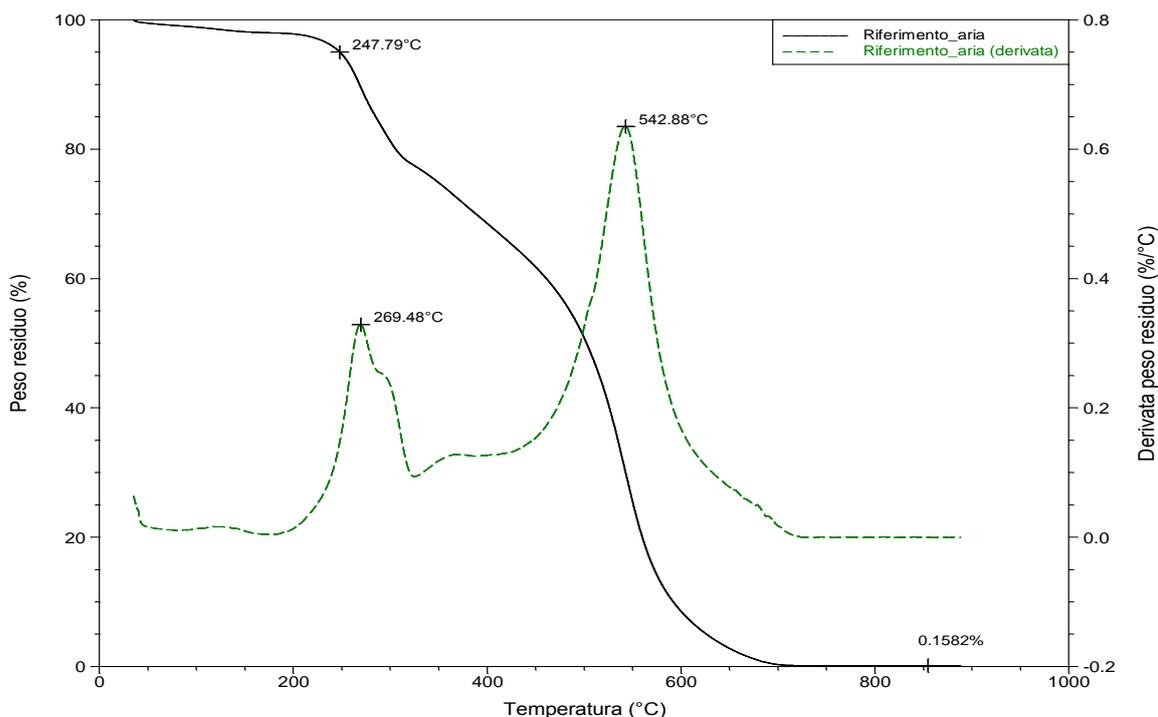
### 9.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite impiegando uno strumento *TA Instrument Q600*, ponendo una piccola quantità di campione (5-10 mg) in un'apposita capsula di allumina. I campioni sono stati analizzati sia in atmosfera ossidante (aria) che inerte (azoto), e, per la caratterizzazione termica, vengono riscaldati con una velocità di 20°C/min da temperatura ambiente fino a 900°C.

Si considera che la temperatura corrispondente ad una perdita in peso del 5% sia la temperatura di inizio degradazione del polimero (<sup>27</sup>). Inoltre si fa presente che l'errore sulla misura del peso residuo da parte dello strumento si attesta all'1%.

#### 9.1.1 Riferimento

Come primo campione si analizza il riferimento in aria e in azoto. Il termogramma e il termogramma derivato dell'analisi in aria è riportato in Figura 9.1.

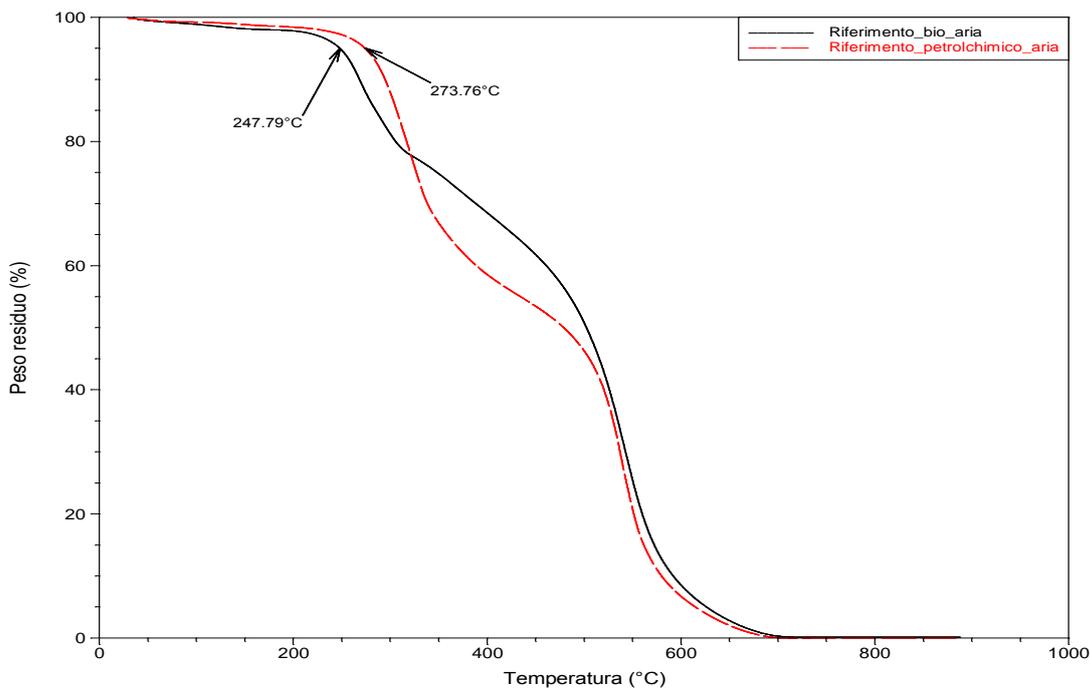


**Figura 9.1** TGA in aria del campione Riferimento.

Dall'analisi delle curve TGA si evince come la degradazione del campione inizi attorno ai 248°C. La decomposizione avviene in due stadi distinti, come indicano i due flessi; il primo comincia sopra i 200°C e l'altro attorno ai 500°C. 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 prevalentemente dall'MDI oligomerico e dai polioli<sup>(27)</sup>. Essendo i campione del tutto organico si ossida completamente, e quindi a 900°C il residuo di combustione risulta praticamente nullo.

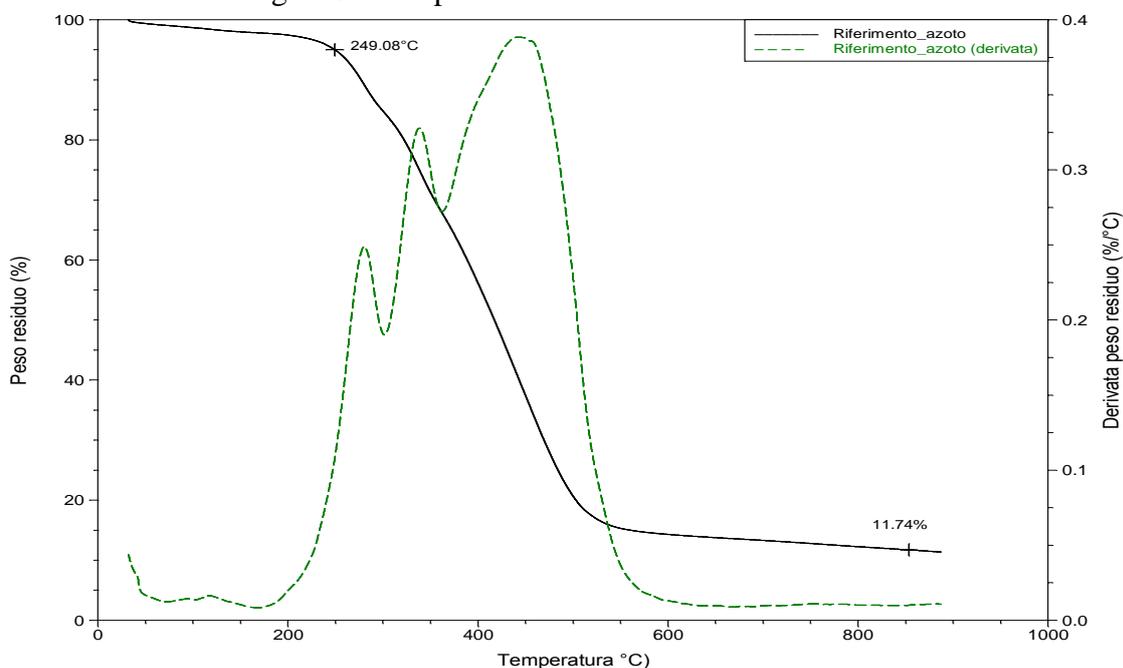
I picchi delle curve TGA derivate permettono di individuare invece la temperatura alla quale si ha la massima velocità di degradazione: per il primo stadio la temperatura è attorno ai 269°C mentre per il secondo si attesta attorno ai 543°C.

In Figura 9.2 si confronta la schiuma *Riferimento* con un espanso prodotto a partire da polioli di origine petrolchimica. Come si osserva in figura, la temperatura di inizio degradazione del poliuretano a base cardanolo risulta inferiore rispetto a quella dell'espanso di origine petrolchimica; tuttavia il campione *Riferimento* presenta una maggiore stabilità per temperature superiori ai 320°C. Questo è da imputare al cardanolo, che permette la produzione di polioli fenolici come quelli utilizzati che presentano maggiore stabilità.



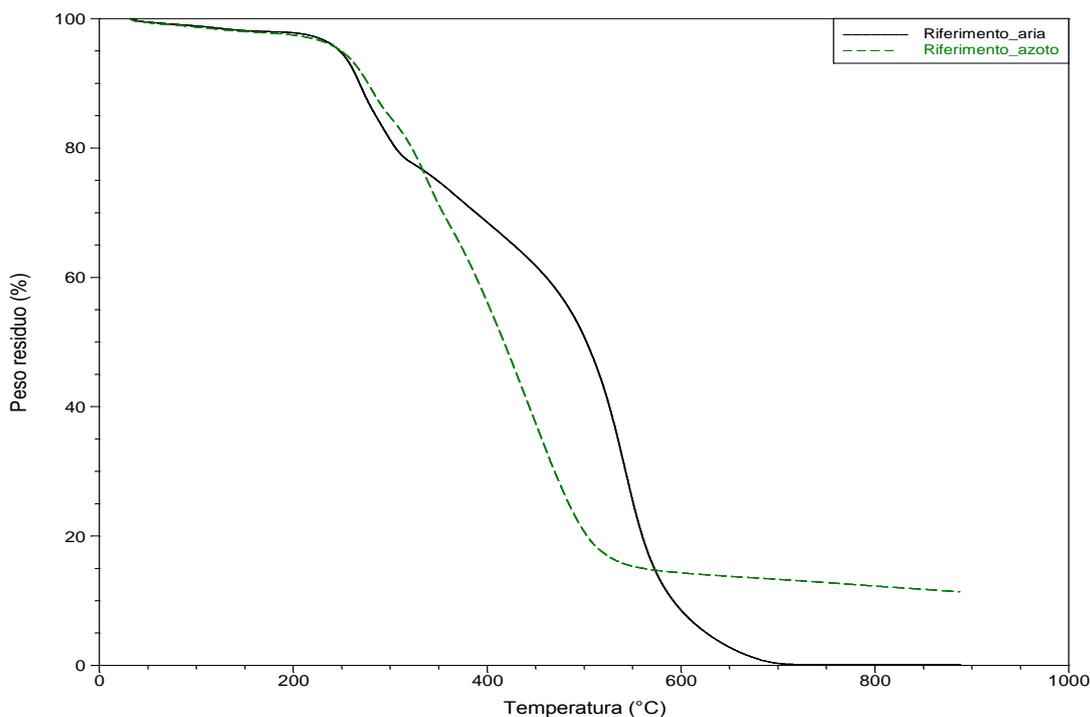
**Figura 9.2** TGA in aria del Riferimento e di un riferimento petrolchimico.

La degradazione in azoto, come si evince dall'analisi delle curve TGA, inizia a circa 249°C e si completa in tre stadi. Mancando in questo caso la degradazione di tipo ossidativo a causa dell'assenza di ossigeno (presente nell'aria), il residuo di combustione non è più nullo, ma risulta pari a circa l'11.5%. Dal termogramma derivativo si possono ricavare le temperature corrispondenti alla velocità di degradazione massima dei tre stadi: per il primo stadio la temperatura si attesta attorno ai 280°C, per il secondo è circa 338°C e infine per il terzo è attorno ai 444°C. In Figura 9.3 si riportano le curve in azoto.



**Figura 9.3** TGA e DTG in azoto del campione Riferimento.

Si confrontano in Figura 9.4 le TGA del campione *Riferimento* sia in aria che in azoto.



**Figura 9.4** Confronto tra TGA in aria e azoto del campione *Riferimento*.

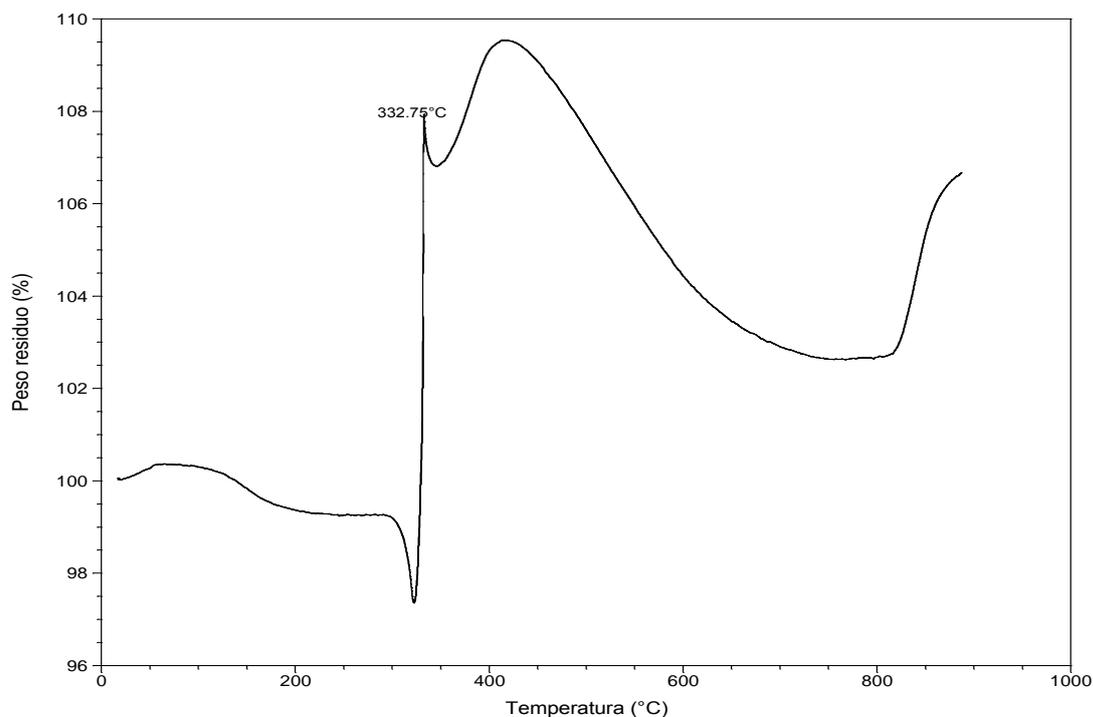
Si osserva come nell'intervallo 350÷550°C il campione risulti paradossalmente più stabile in atmosfera ossidante. La ragione va imputata alla comparsa di una reazione competitiva alla combustione, ovvero la parziale ossidazione delle specie poliaromatiche condensate che si formano nel secondo stadio e che costituiscono il *char* carbonioso. A temperature più elevate viene favorita la combustione e pertanto il *char* carbonioso viene completamente ossidato (<sup>29</sup>).

### 9.1.2 Schiume caricate

Per valutare l'intervallo di azione dei ritardanti, si cerca di andare ad analizzare gli stadi di degradazione degli stessi. Affinché un ritardante sia efficace è necessario che esso non sia completamente degradato prima che il polimero inizi a decomporsi, e che intervenga nell'intervallo di temperatura in cui si decompone il polimero stesso. La verifica si effettua sia in atmosfera ossidante che inerte.

Si prendono in considerazione in un primo momento solamente i ritardanti per verificarne le proprietà, poi si passeranno in rassegna le schiume caricate con tali antifiamma.

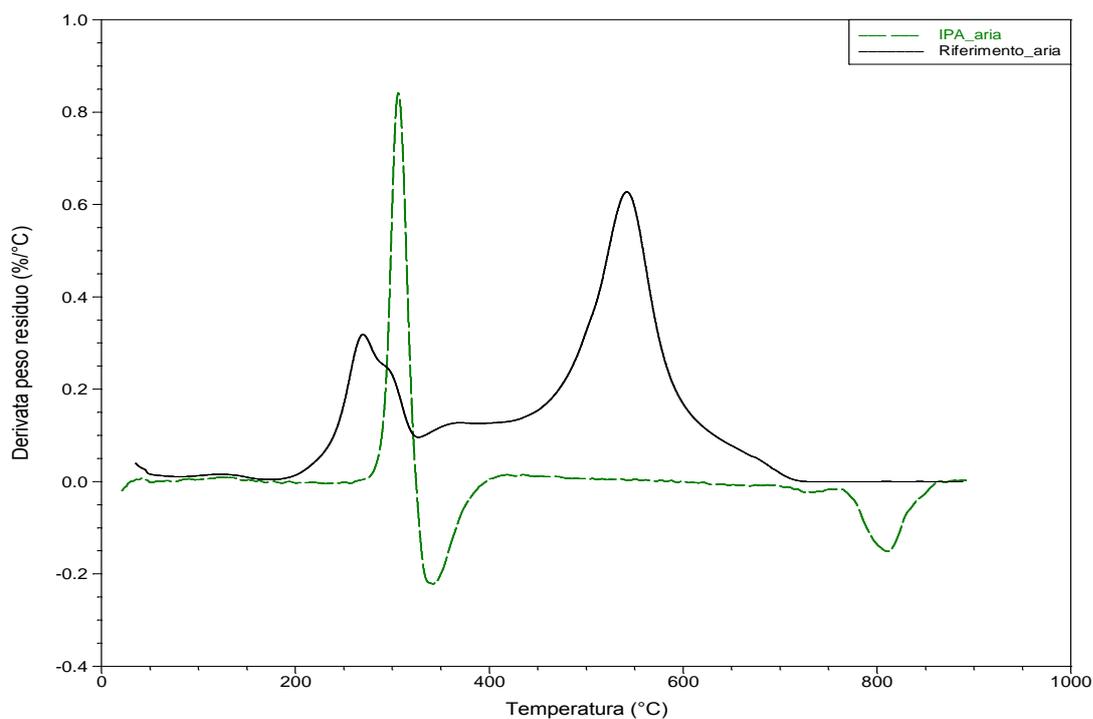
Si presentano prima di tutto i risultati relativi all'IPA (Figura 9.5).



**Figura 9.5** TGA in aria del ritardante IPA.

Dall'osservazione della Figura 9.5 si evidenzia un aumento di peso dell'IPA in aria a causa dell'ossidazione, soprattutto dopo i 300°C.

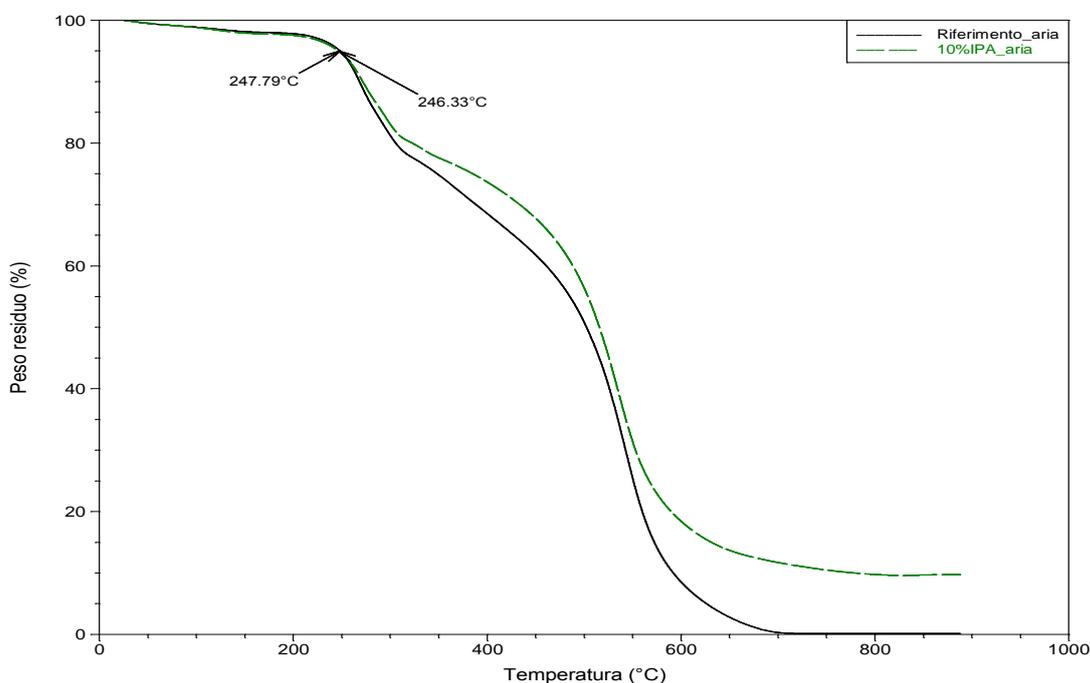
In Figura 9.6 si confrontano i termogrammi derivativi del campione *Riferimento* e dell'IPA.



**Figura 9.6** Confronto TGA derivate in aria dell'IPA e del campione *Riferimento*.

La degradazione dell'IPA è massima nell'intervallo 320-350°C ed avrebbe effetti nella fase conclusiva del primo stadio della degradazione del poliuretano vergine, dal momento che quest'ultimo varia fra i 230 e i 330°C. L'altro stadio di degradazione dell'IPA, a circa 750°C, evidentemente non può risultare utile ai fini del miglioramento della stabilità termica degli espansi.

In Figura 9.7 si riportano le TGA del *Riferimento* e del campione 10%IPA.



**Figura 9.7** Confronto TGA in aria del campione *Riferimento* e del campione 10%IPA.

La temperatura di inizio degradazione dei due campioni non presenta forti differenze, segno che la presenza dell'IPA non agisce in modo marcato sul primo stadio di degradazione della schiuma. Questo è dovuto al fatto che l'intervallo di azione dell'IPA è molto a ridosso della fine del primo stadio di degradazione della schiuma; l'azione di ritardo di fiamma risulta quindi essere praticamente nulla. Una maggiore stabilità della schiume caricata si individua a partire da circa 260°C, temperatura alla quale l'IPA comincia ad esercitare la sua azione di antifiamma.

Il residuo di combustione si attesta all'9.6%; poiché il campione 10%IPA risulta caricato al 10% di IPA, e dal momento che la natura del ritardante risulta essere completamente inorganica, è possibile che parte dell'IPA passi in fase gas<sup>(27)</sup>, espletando infatti un'azione antifiamma sia in fase condensata che in fase gas.

I risultati ottenuti in atmosfera inerte, riportati in Figura 9.8 mostrano come l'IPA intervenga in tre stadi di degradazione che incominciano rispettivamente a 310°C, 400°C e 800°C.

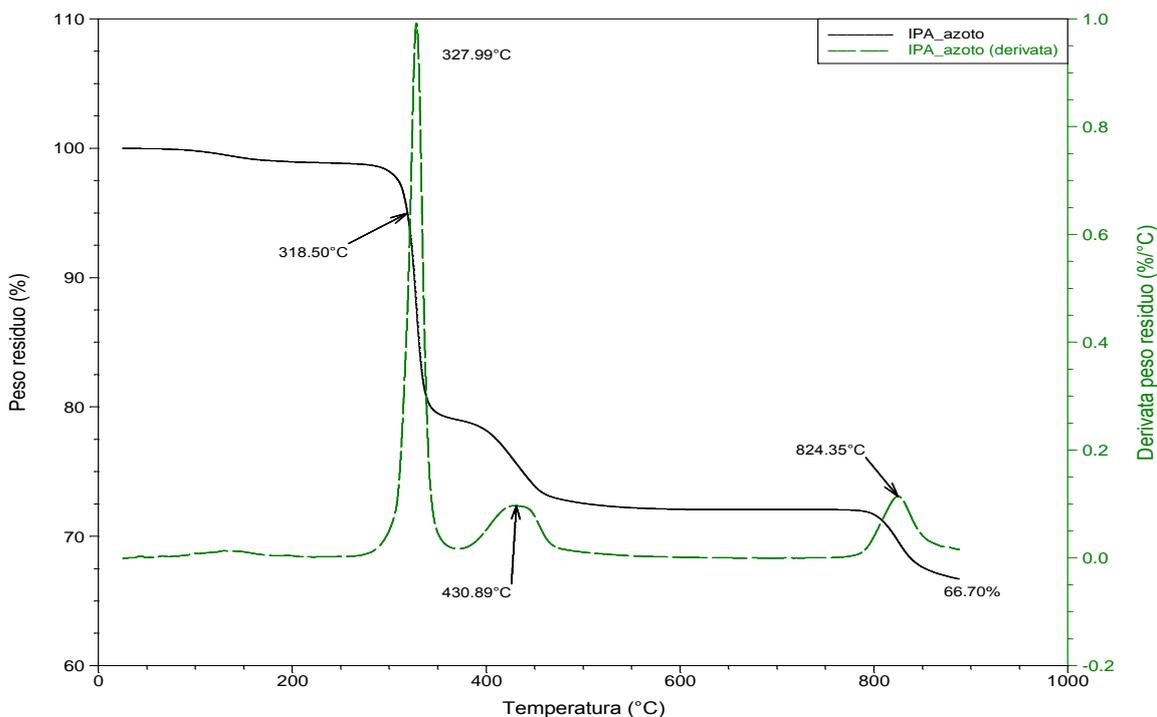


Figura 9.8 TGA in azoto del ritardante IPA.

Le temperature elevate di degradazione dell'IPA comportano un inizio della degradazione di tale composto solamente a conclusione del primo stadio di degradazione del poliuretano. La reale azione antifiamma si esplica per temperature superiori ai 330°C in corrispondenza quindi del secondo e del terzo stadio di degradazione della schiuma.

In Figura 9.9 sono riportati i termogrammi del campione *Riferimento* e di quello caricato al 10%IPA.

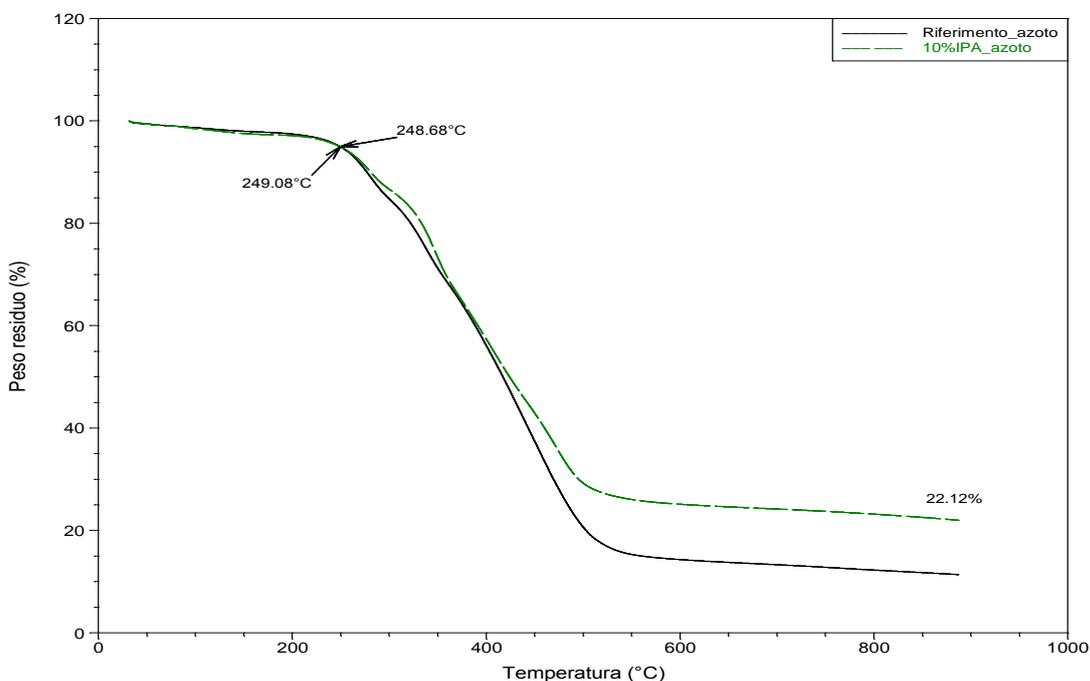
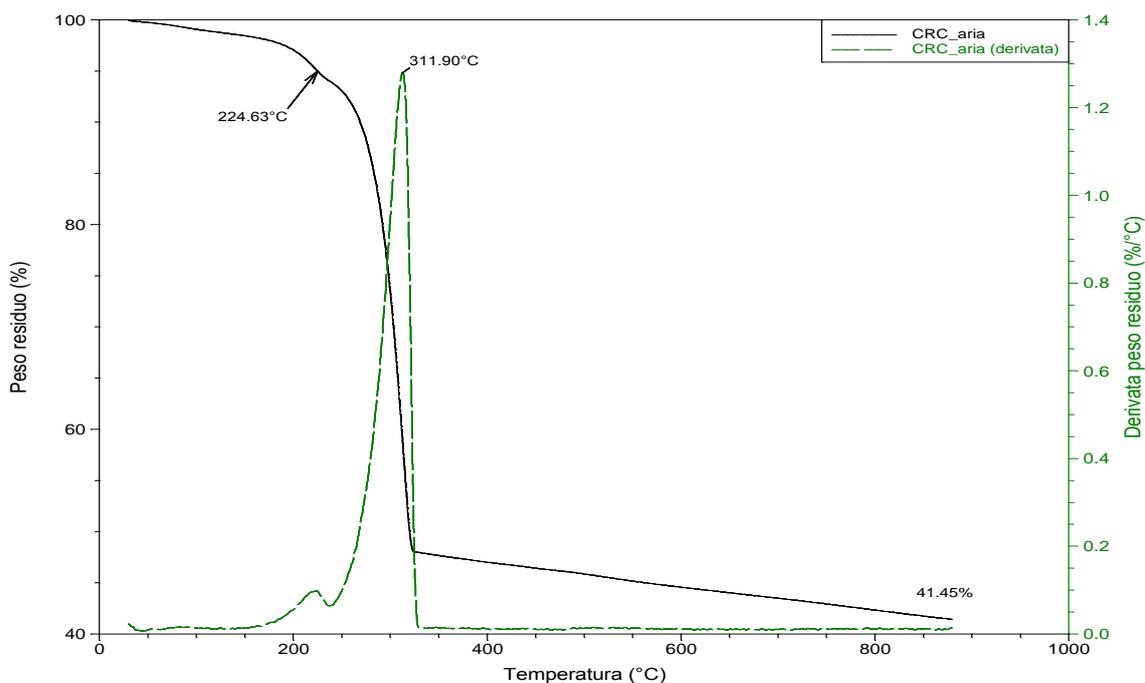


Figura 9.9 Confronto TGA in azoto del campione *Riferimento* e del campione 10%IPA.

La temperatura di inizio degradazione rimane praticamente identica a quella del riferimento, in relazione al fatto che l'azione dell'antifiamma si esplica solamente a temperature maggiori. Il residuo finale della schiuma 10%IPA è pari al 22.12%, rispetto all'11.74% ottenuto con il *Riferimento*. Il motivo è da imputare all'effetto sinergico tra la schiuma poliuretanica e l'ipofosfito che porta alla formazione di un *char* protettivo molto compatto.

L'IPA risulta dunque un efficace ritardante di fiamma sia in atmosfera ossidante che inerte. L'azione dell'IPA in entrambi i casi comunque non interessa il primo stadio di degradazione della schiuma, ma agisce a partire da temperature di circa 310°C.

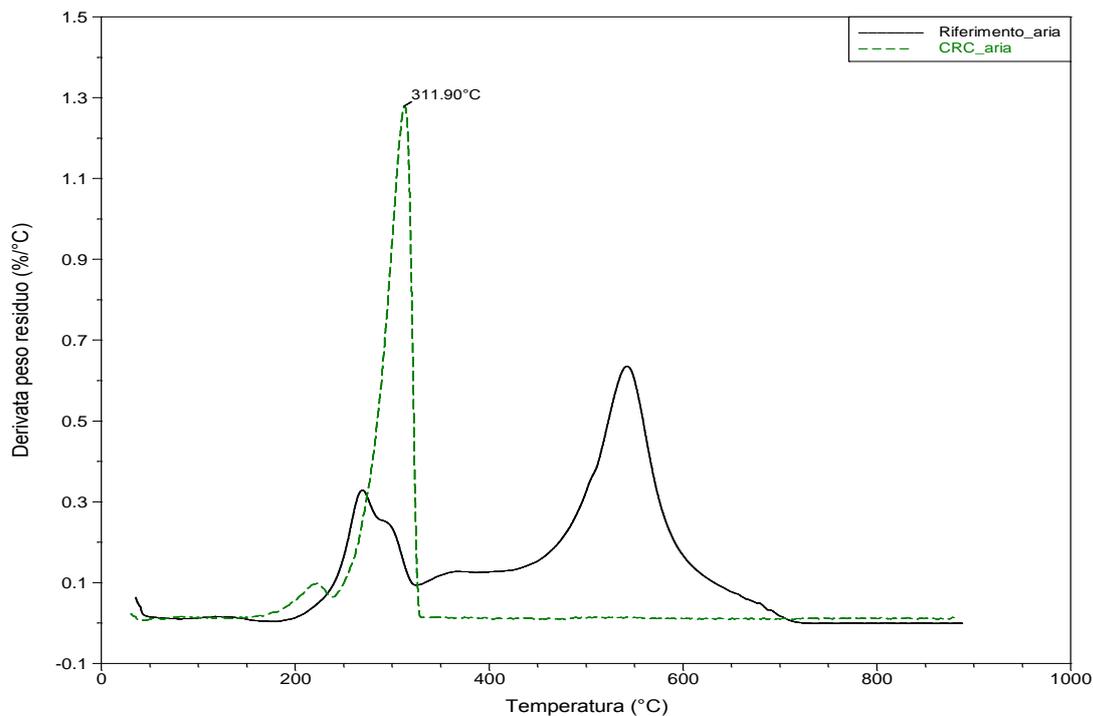
Nel caso del CRC si riportano i termogrammi in aria in Figura 9.10.



**Figura 9.10** TGA in aria del ritardante CRC.

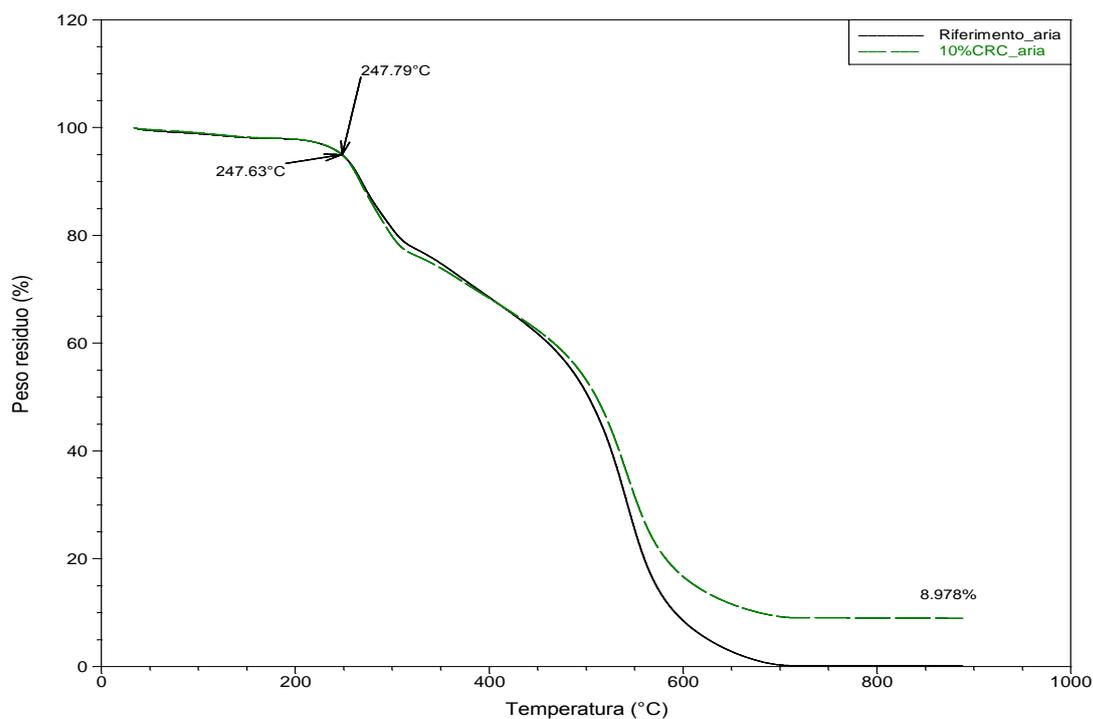
La degradazione del CRC inizia a circa 225°C e avviene in un unico stadio; la massima velocità di degradazione di tale stadio può essere individuata dal picco del termogramma derivativo e si trova attorno ai 312°C. Il residuo finale è pari al 41.45%.

Confrontando la TGA derivativa del ritardante e del campione *Riferimento*, si può osservare come questa tipologia di antifiamma vada ad agire sul primo stadio di degradazione dell'espanso; avendo il CRC un unico picco di degradazione la sua eventuale azione antifiamma si può esplicare solo in corrispondenza del primo stadio della schiuma. I termogrammi sono riportati in Figura 9.11.



**Figura 9.11** Confronto TGA derivate in aria del CRC e del campione Riferimento.

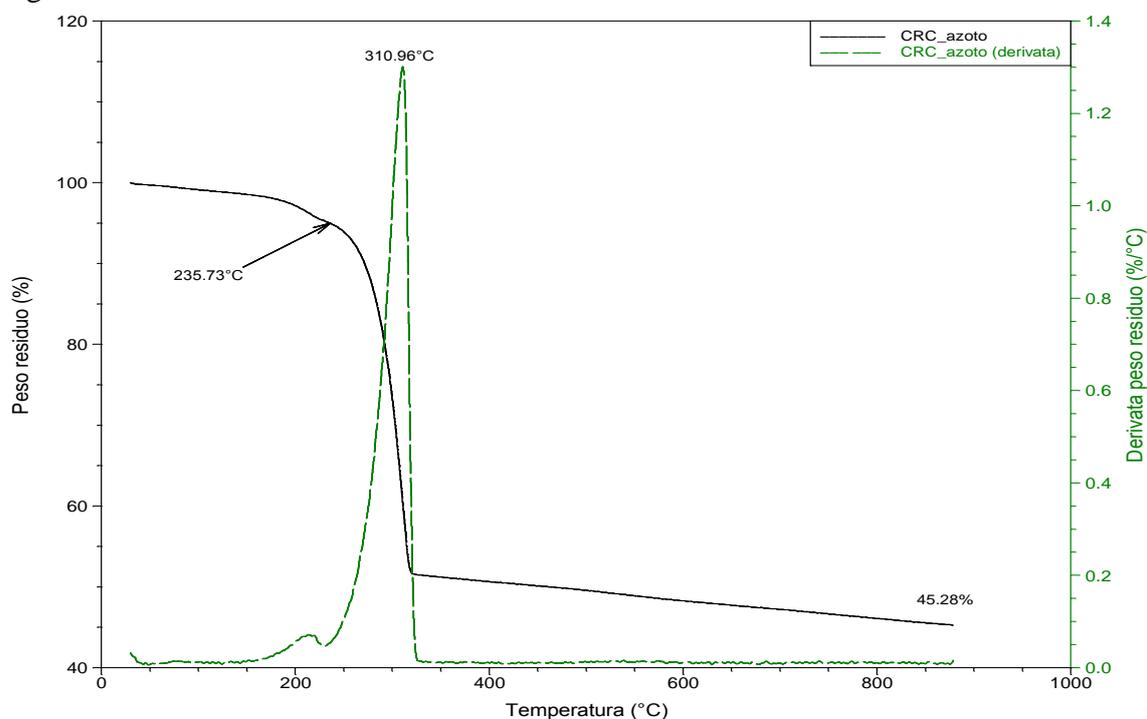
Si prende ora in considerazione il termogramma del poliuretano 10%CRC e lo si confronta anche in questo caso con il campione *Riferimento* (Figura 9.12).



**Figura 9.12** Confronto TGA in aria del campione Riferimento e del campione 10%CRC.

La temperatura di inizio degradazione per i due campioni è praticamente coincidente; si osserva inoltre che le due curve sono sovrapposte fino circa 430°C, poi la schiuma caricata con CRC risulta più stabile. Il residuo finale è circa il 9%. Il CRC non sembra quindi esercitare una azione importante come antifiamma, ma piuttosto come formatore di *char*, motivo per il quale si era deciso l'utilizzo.

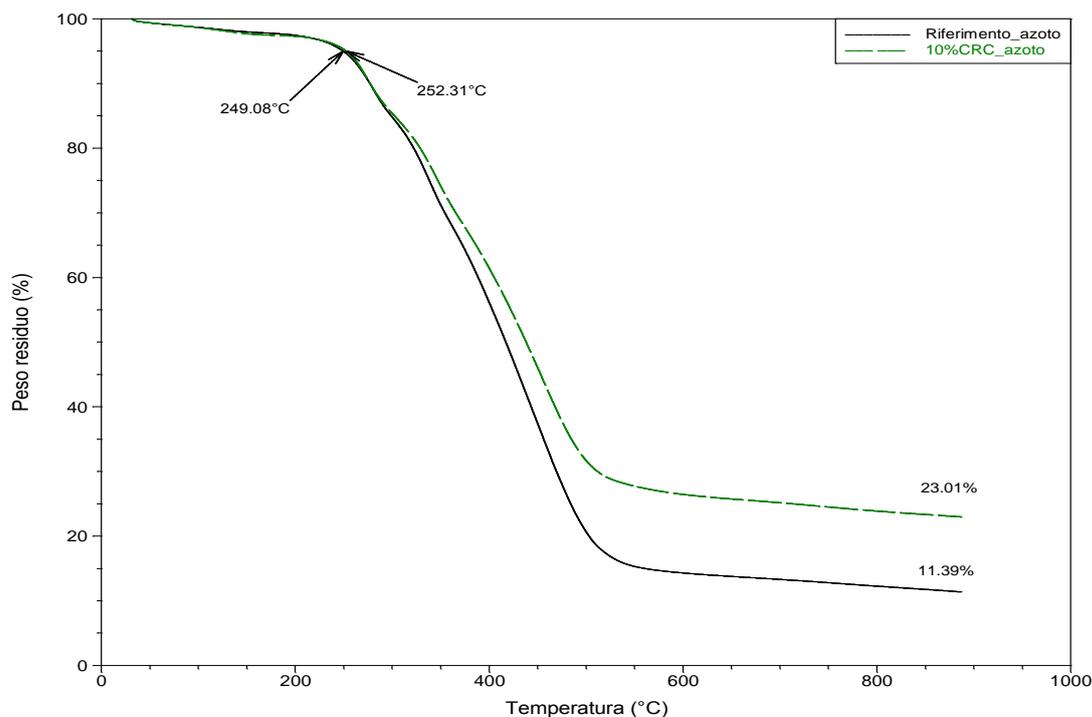
Si è tenuto conto anche dei risultati ottenuti in atmosfera inerte e i termogrammi sono riportati in Figura 9.13.



**Figura 9.13** TGA in azoto del ritardante CRC.

Il termogramma rivela un comportamento analogo a quello riscontrato nell'analisi in aria, con un unico stadio di degradazione che si esplica tra i 230°C e i 325°C, con una velocità massima a circa 311°C. Il residuo finale si attesta attorno al 45%, leggermente superiore al valore ottenuto dalla degradazione in aria; l'altra differenza rilevata è la temperatura di inizio degradazione, superiore di 10°C nel caso dell'analisi eseguita in azoto. Tale comportamento è giustificato dal fatto che il CRC è un pozzolanico che subisce una degradazione analoga sia che questa venga condotta in ambiente ossidante che inerte. La piccola variazione del peso residuo finale è dovuta probabilmente alla presenza di piccole quantità di composti che subiscono degradazione di tipo ossidativo.

Si riportano in Figura 9.14 i termogrammi della schiuma *Riferimento* e del campione *10%CRC*.



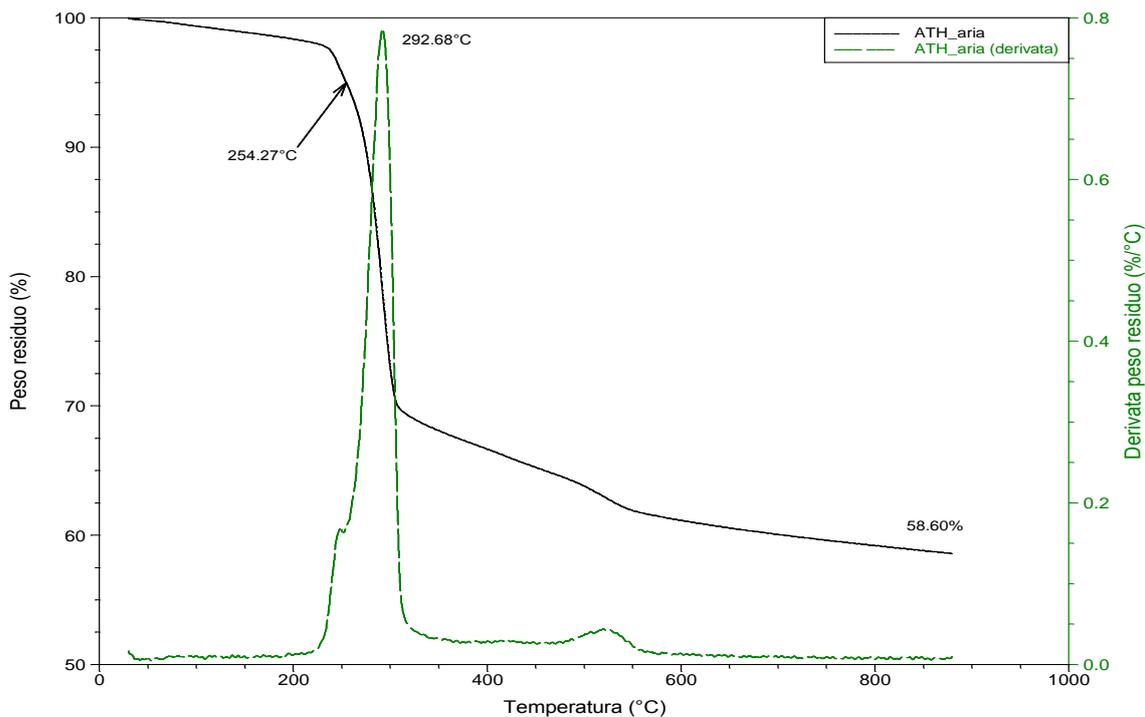
**Figura 9.13** Confronto TGA in azoto del campione Riferimento e del campione 10%CRC.

La temperatura di inizio degradazione non subisce forti cambiamenti; una maggiore stabilità dell'espanso caricato rispetto al poliuretano vergine si evidenzia, invece, a partire da 290°C, proprio in corrispondenza del primo stadio di degradazione del CRC. Anche in questo caso si può dedurre un effetto sinergico tra la schiuma poliuretanicca e il pozzolanico che porta alla formazione di un *char* protettivo, come si evince dalla forte differenza del peso residuo finale dei due campioni.

Il CRC è quindi un ritardante di fiamma efficace sia in atmosfera ossidante che inerte, anche se si ottengono risultati migliori soprattutto in azoto. In questo caso la sua azione si esplica già in corrispondenza del primo stadio di degradazione della schiuma, attorno ai 280°C.

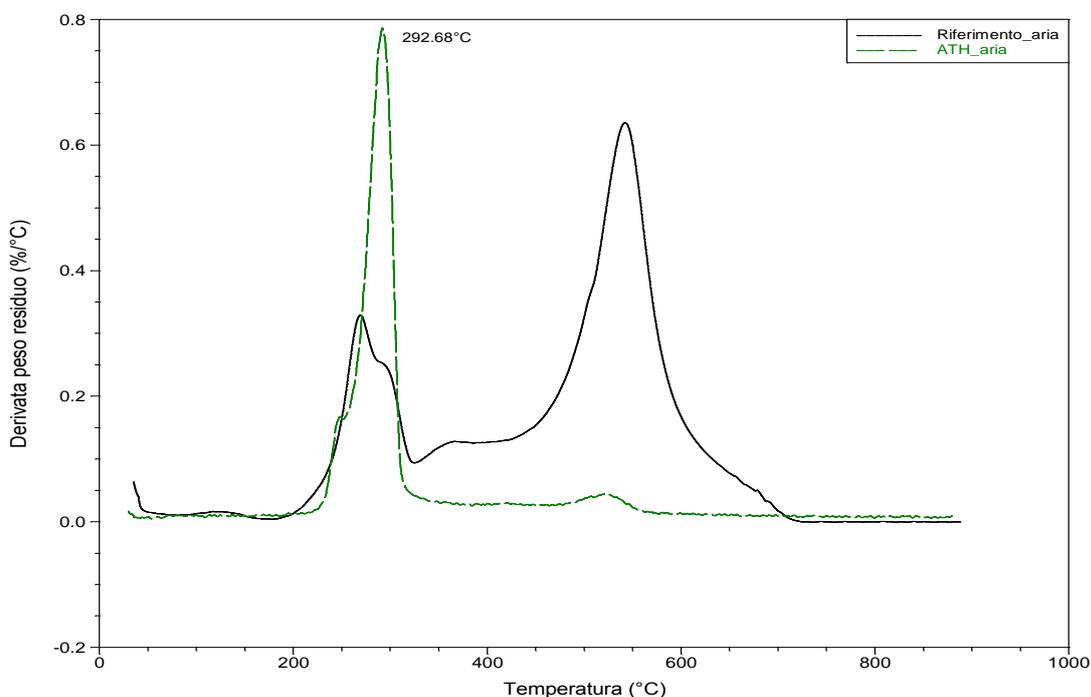
Un ulteriore antifiamma utilizzato nella sintesi degli espansi è l'ossido di alluminio triidrato (ATH), le cui curve termogravimetriche in aria sono riportate in Figura 9.14.

La temperatura di inizio degradazione si attesta attorno ai 255°C, leggermente superiore rispetto agli antifiamma analizzati in precedenza. La degradazione avviene in un unico stadio tra i 225°C e i 320°C, con un massimo a 292.68°C. Il residuo finale è abbastanza elevato, pari a 58.6%.



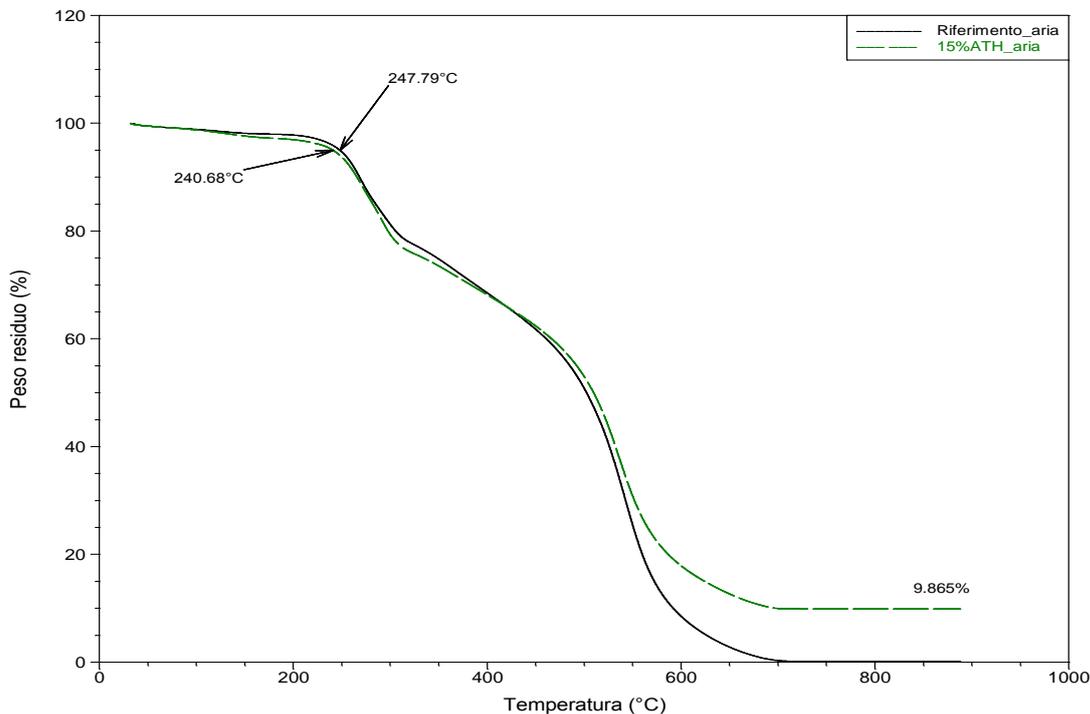
**Figura 9.14** TGA in aria del ritardante ATH.

Dal confronto tra la TGA derivativa dell'ATH e quella del campione *Riferimento* si osserva che lo stadio di degradazione dell'antifiama coincide con il primo stadio di degradazione della schiuma. Da questo si evince che il ritardante dovrebbe esplicare la sua azione proprio in corrispondenza del primo stadio. In Figura 9.15 si riportano i termogrammi derivativi del poliuretano non caricato e dell'ATH.



**Figura 9.15** Confronto TGA derivate in aria dell'ATH e del campione Riferimento.

Oltre al confronto dei termogrammi derivativi, si effettua anche il confronto tra il poliuretano caricato al 15% di ATH e il campione *Riferimento* in aria. Le due curve sono riportate in Figura 9.16.

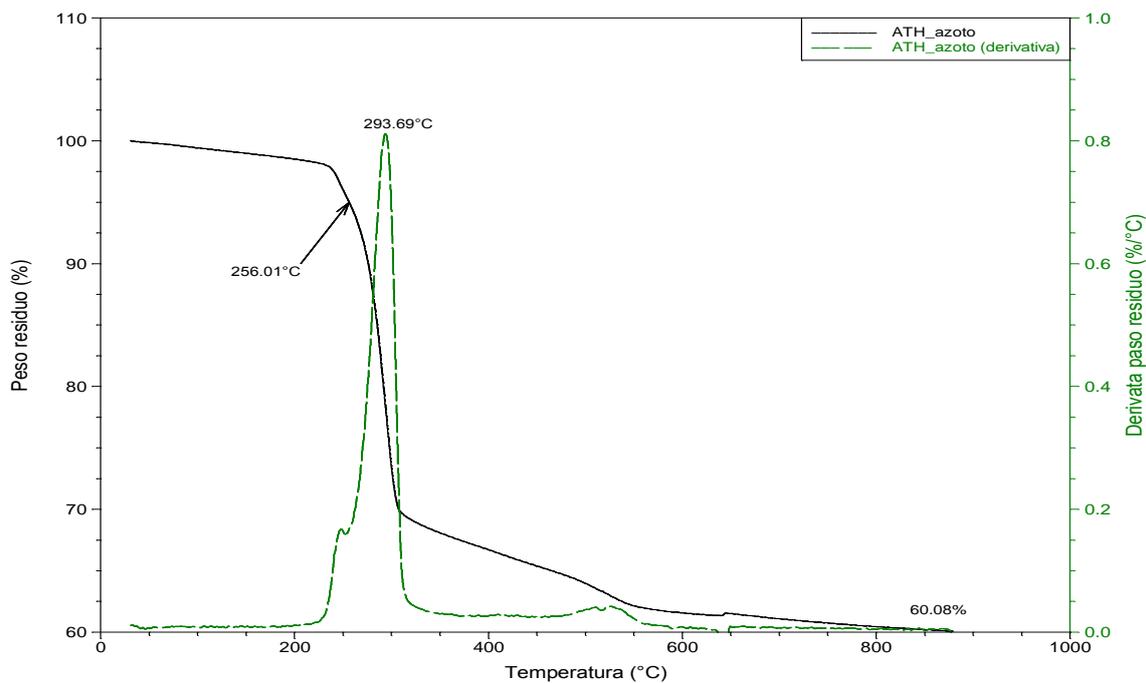


**Figura 9.16** Confronto TGA in aria del campione *Riferimento* e del campione 15%ATH.

I due termogrammi sono praticamente coincidenti fino alla temperatura di 430°C oltre la quale il poliuretano caricato si presenta maggiormente stabile. Il residuo finale è pari al 9.87%; l'antifiama infatti durante il riscaldamento in atmosfera ossidante perde le tre molecole d'acqua legate all'ossido di alluminio determinando così la perdita in peso evidenziata. La sovrapposizione delle due curve fino a temperature di circa 430°C indica comunque l'assenza di azione antifiama in corrispondenza del primo stadio di degradazione della schiuma.

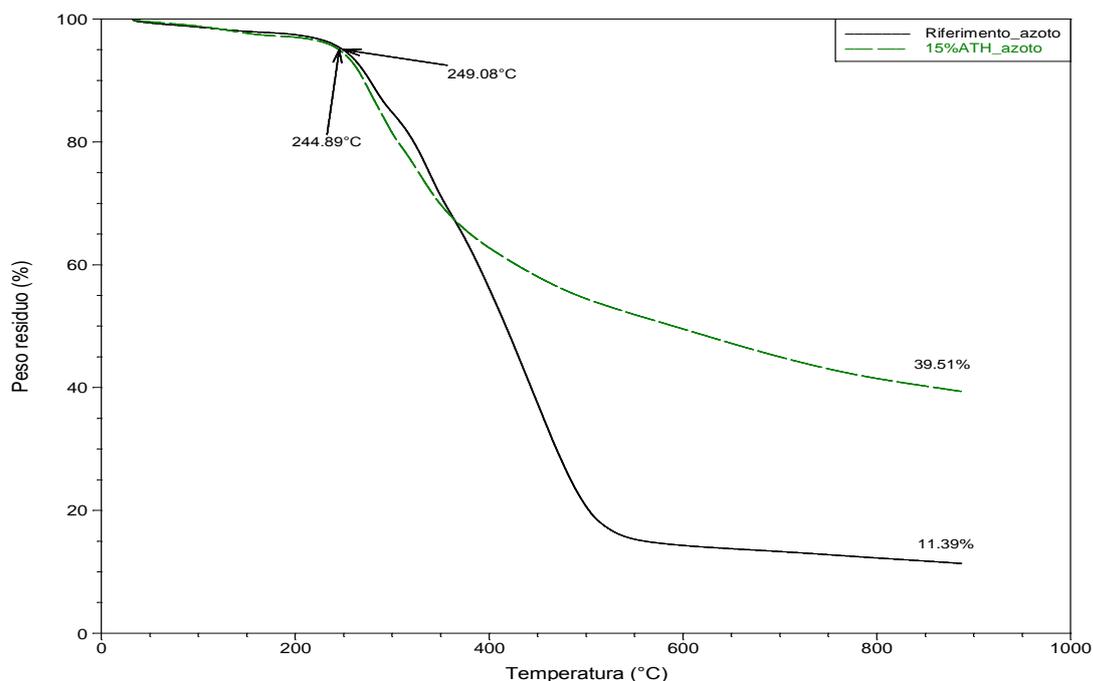
Si sono poi considerati i termogrammi ricavati in atmosfera inerte e in Figura 9.17 si riportano le curve ottenute per l'ATH. Il grafico riportato, anche in questo caso, come per il CRC, non è per nulla dissimile a quello ottenuto dall'analisi in atmosfera ossidante.

Si assiste ad un piccolissimo aumento del peso residuo finale che passa ora al 60.08%. La temperatura di inizio degradazione è pari a 256.01°C, praticamente identica a quella rilevata dalla TGA in aria.



**Figura 9.17** TGA in azoto del ritardante ATH.

In Figura 9.18 sono riportati i termogrammi in azoto dell'espanso 15%ATH e del campione Riferimento.



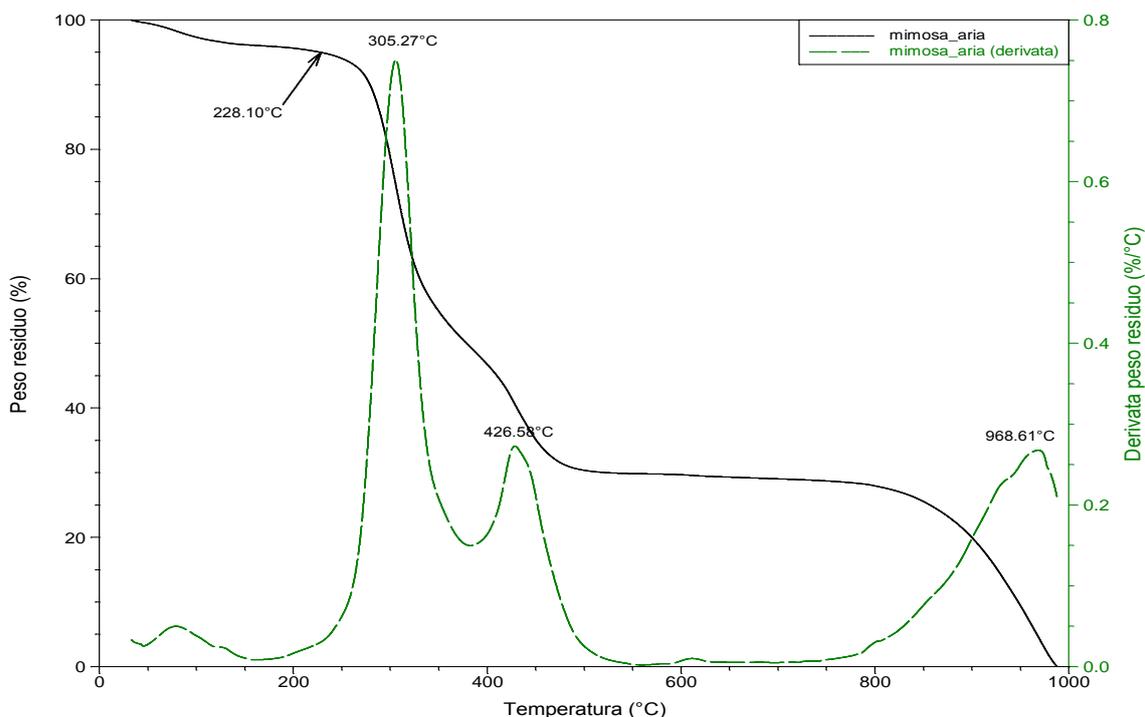
**Figura 9.18** Confronto TGA in azoto del campione Riferimento e del campione 15%ATH.

L'aggiunta dell'antifiama non comporta una variazione delle temperatura di inizio degradazione neanche in atmosfera inerte; un forte aumento si ha invece per quanto riguarda il peso residuo, indice della formazione di un *char* protettivo abbastanza elevato.

L'ATH non sembra risultare comunque un antifiama molto efficace, soprattutto per quanto riguarda la combustione in atmosfera ossidante, che peraltro è la più comune. Questi risultati saranno poi confermati dalle prove al fuoco i cui risultati dettagliati sono riportati nel Capitolo 10.

Per avere una panoramica completa degli additivi usati è stato analizzato anche il tannino mimosa evidenziando il suo comportamento sia in atmosfera ossidante che inerte.

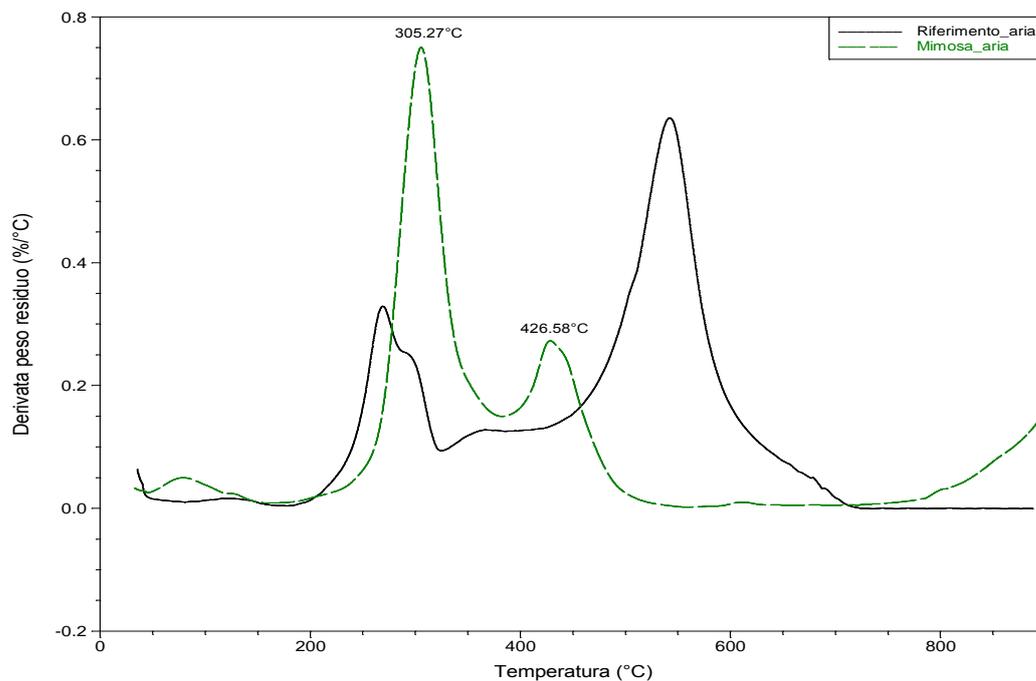
In Figura 9.19 sono riportati il termogramma e il termogramma derivativo.



**Figura 9.19** TGA in aria del tannino mimosa.

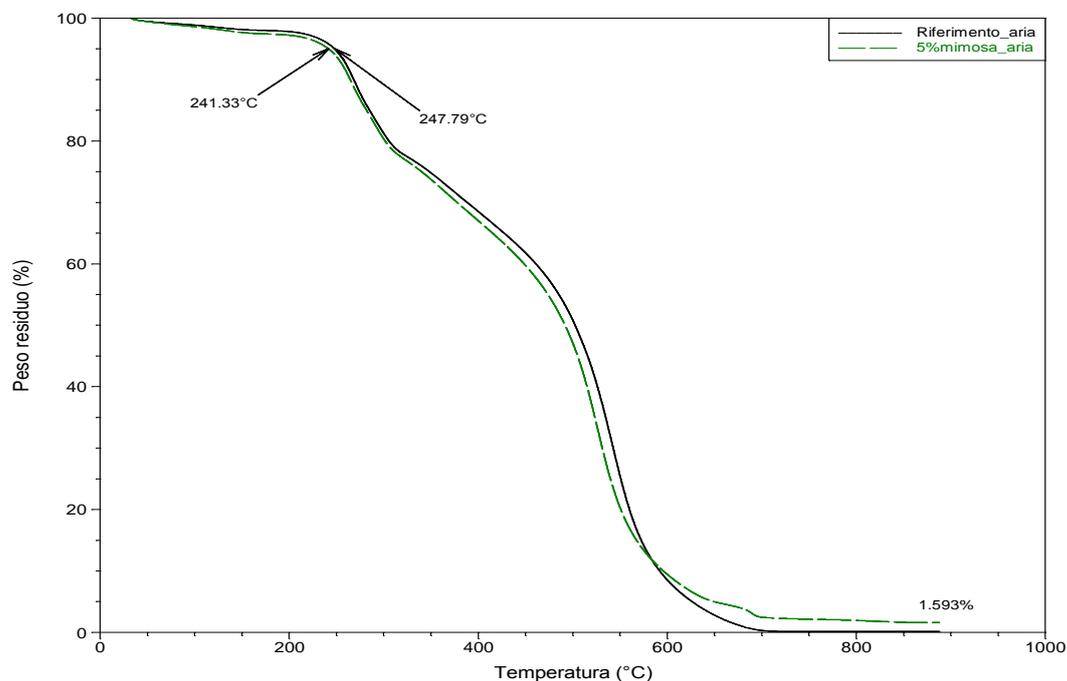
La temperatura di inizio degradazione è pari a 228.10°C e la degradazione si completa in tre stadi i cui picchi si presentano a 305.27°C, 426.58°C e 968.61°C. L'ultimo stadio ad elevata temperatura determina la completa degradazione del tannino che a 1000°C ha un peso residuo nullo.

Se si confrontano le derivate delle curve TGA (DTG) del campione *Riferimento* e del tannino mimosa (Figura 9.20) si evince che, per il tannino, nell'intervallo 245-505°C si hanno due stadi di degradazione, il primo di entità maggiore con velocità massima di degradazione pari a 305.27°C, e il secondo meno marcato con picco della curva derivativa a 426.58°C. A causa dell'intervallo interessato, quindi, tale additivo dovrebbe avere effetto nella fase conclusiva del primo stadio di degradazione della schiuma vergine e all'inizio del secondo. Il terzo stadio di degradazione della mimosa si presenta a temperature troppo elevate per avere effetto sull'espanso.



**Figura 9.20** Confronto TGA derivative in aria della mimosa e del campione Riferimento.

In Figura 9.21 si riportano le TGA del poliuretano vergine e del campione 5%*mimosa*.



**Figura 9.21** Confronto TGA in aria del campione Riferimento e del campione 5%*mimosa*.

Si osserva come la stabilità venga leggermente peggiorata fino a circa 580°C, temperatura oltre la quale si ha un parziale miglioramento. Il peso residuo finale dell'espanso caricato è pari all'1.59%.

In Figura 9.22 sono riportati il termogramma e il termogramma derivativo del tannino mimosa in azoto.

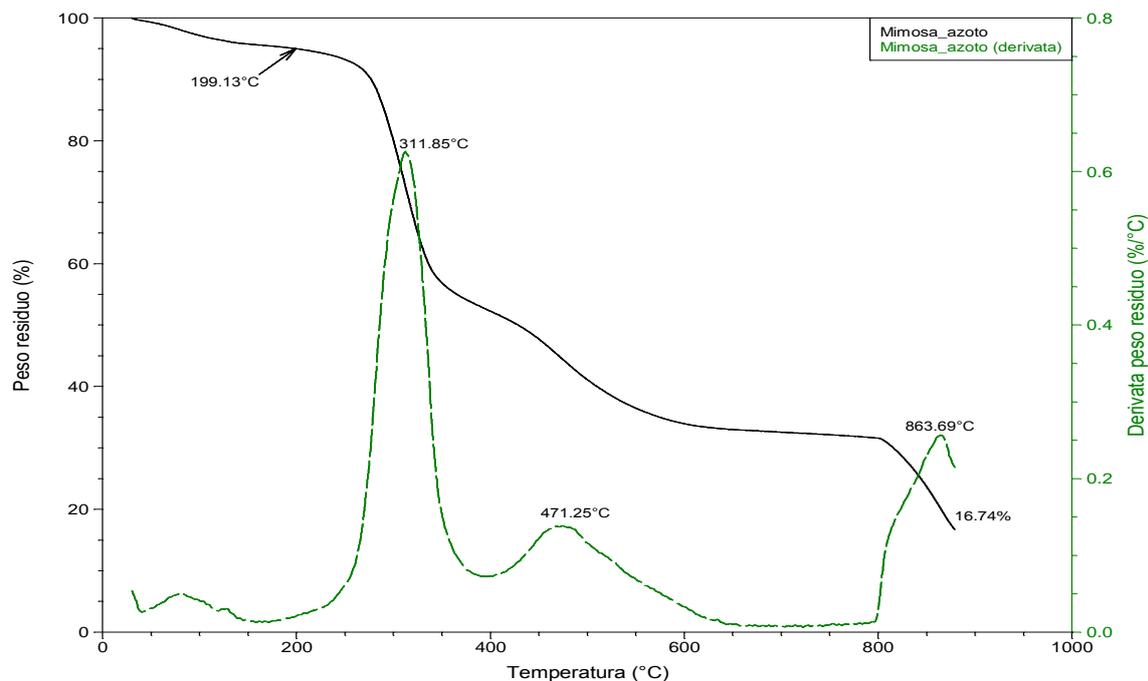


Figura 9.22 TGA in azoto del tannino mimosa.

La temperatura di inizio degradazione risulta essere inferiore rispetto all'analisi eseguita in aria di circa 20°C e la degradazione avviene comunque in tre stadi a 311.85°C, 471.25°C e 863.69°C. In Figura 9.23 sono riportati termogrammi per il riferimento e per l'espanso 5%*mimosa* ottenuti in azoto

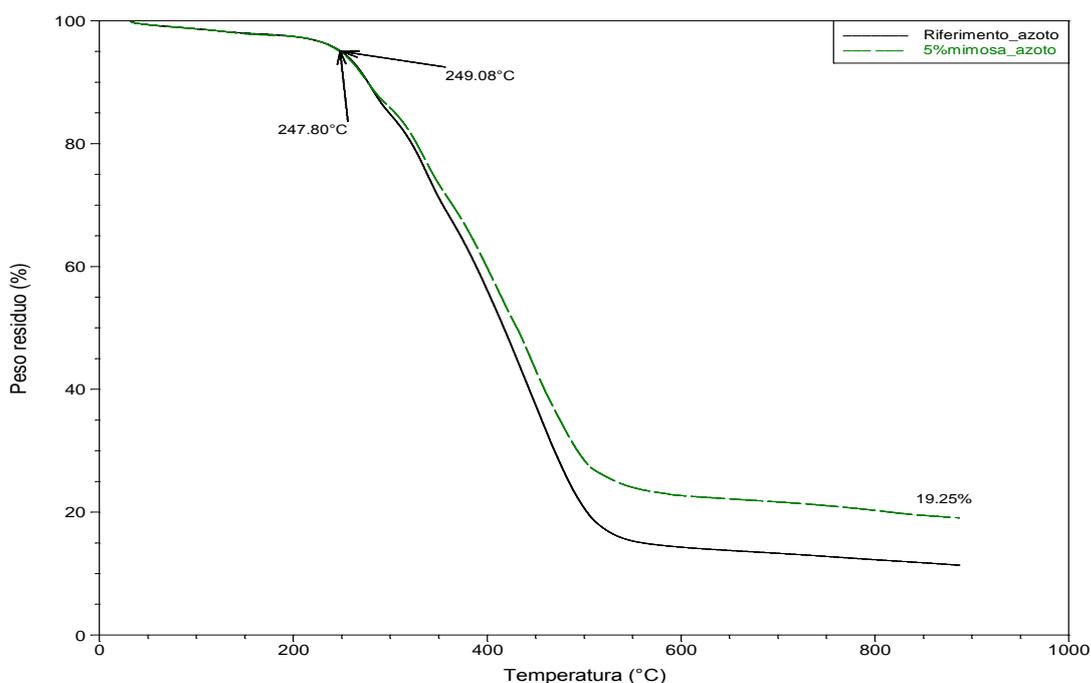
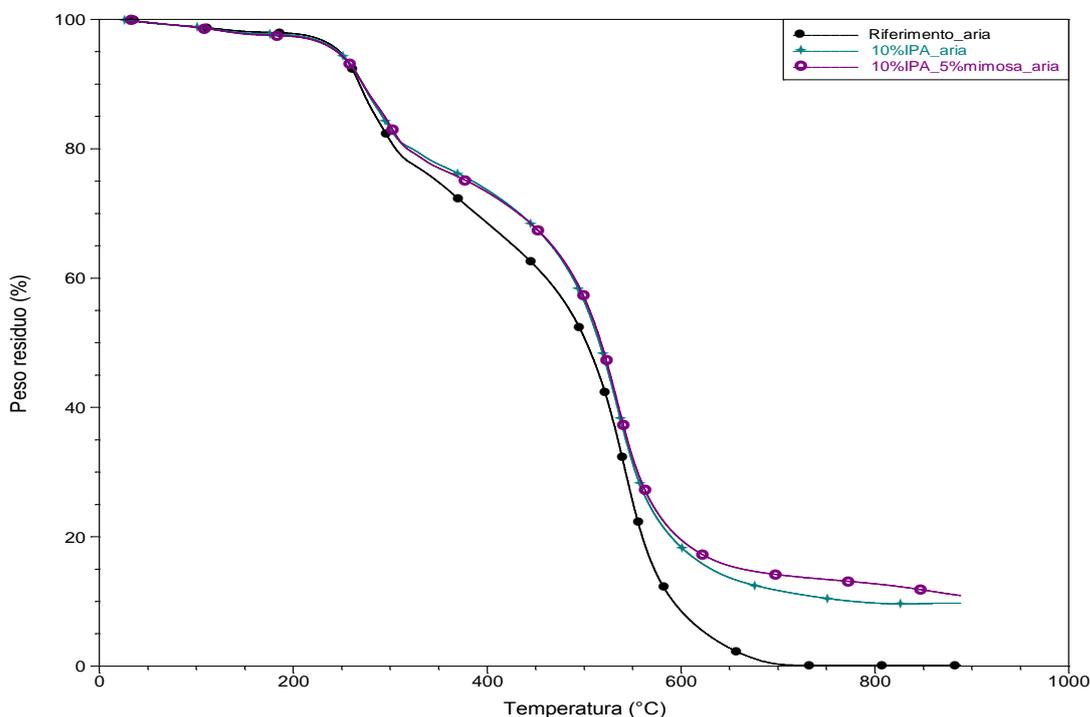


Figura 9.23 Confronto TGA in azoto del campione Riferimento e del campione 5%*mimosa*.

Le due curve sono sovrapposte fino a circa 280°C, poi la schiuma caricata con mimosa risulta più stabile; il peso residuo dell'espanso con il tannino è pari a 19.25%, superiore rispetto al poliuretano vergine. Proprio quest'ultimo dato attesta che il tannino in sinergia con il poliuretano permette la formazione di un *char* protettivo. Questo è rilevabile solamente dalle analisi in atmosfera inerte in quanto, essendo la mimosa un composto organico, in aria essa si ossida completamente.

Si confronta ora la stabilità degli espansi sintetizzati. Uno degli obiettivi dello studio consiste nella determinazione dell'eventuale capacità del tannino mimosa di migliorare la resistenza al fuoco del materiale; in particolare si vanno a ricercare eventuali effetti sinergici di tale composto in presenza di altri antifiamma.

In Figura 9.24 sono riportati i termogrammi in aria degli espansi *10%IPA* e *10%IPA\_5%mimosa*.



**Figura 9.24** TGA in aria dei campioni *10%IPA*, *10%IPA\_5%mimosa* e Riferimento.

Come già precedentemente osservato l'aggiunta di IPA determina un miglioramento della stabilità per temperature superiori a 260°C, la mimosa non sembra avere invece nessun effetto fino a 560°C; al di sopra di tale temperatura l'espanso caricato con il tannino presenta una maggiore stabilità rispetto alla schiuma addizionata solo con IPA.

Al fine di un ulteriore miglioramento delle proprietà del sistema si sono addizionati altri antifiamma, come descritto in precedenza. I termogrammi ottenuti per i vari espansi sono riportati in Figura 9.25.

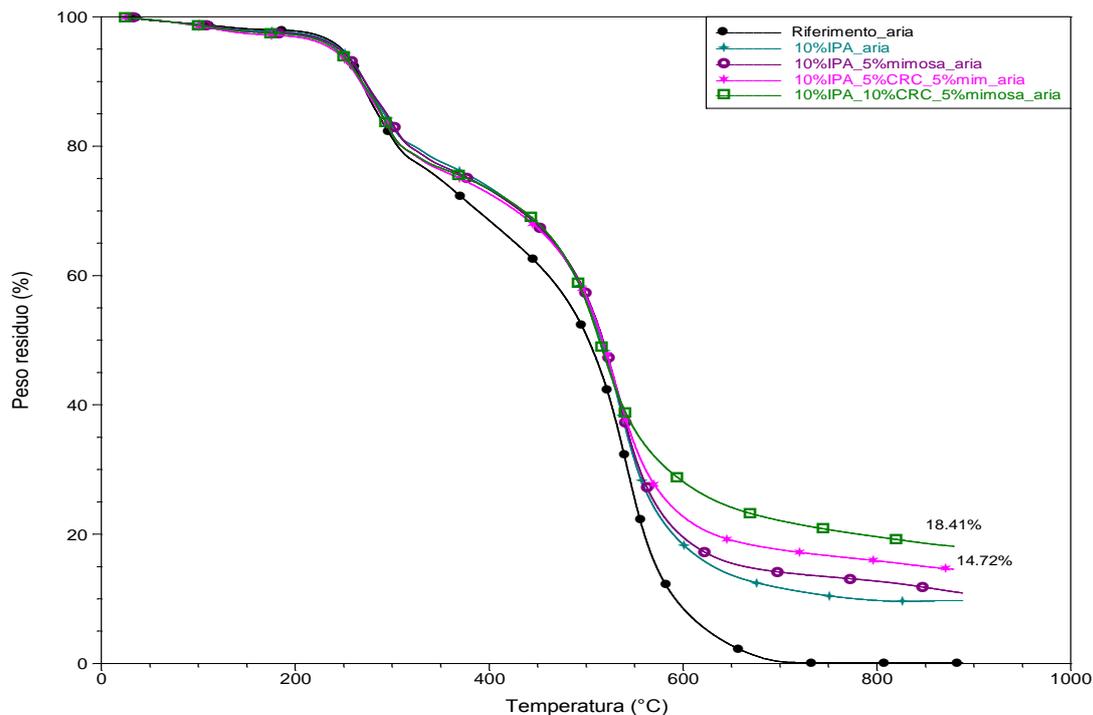


Figura 9.25 TGA in aria.

L'aggiunta di CRC non determina variazioni nel comportamento della schiuma a basse temperature, la sua azione si esplica a partire da circa 540°C sia con la carica del 5% che del 10%. In corrispondenza dell'espanso caricato con la maggior quantità di pozzolanico si ottiene un peso residuo superiore, pari al 18.41%, indice dell'elevato *char* protettivo formatosi sulla superficie della schiuma.

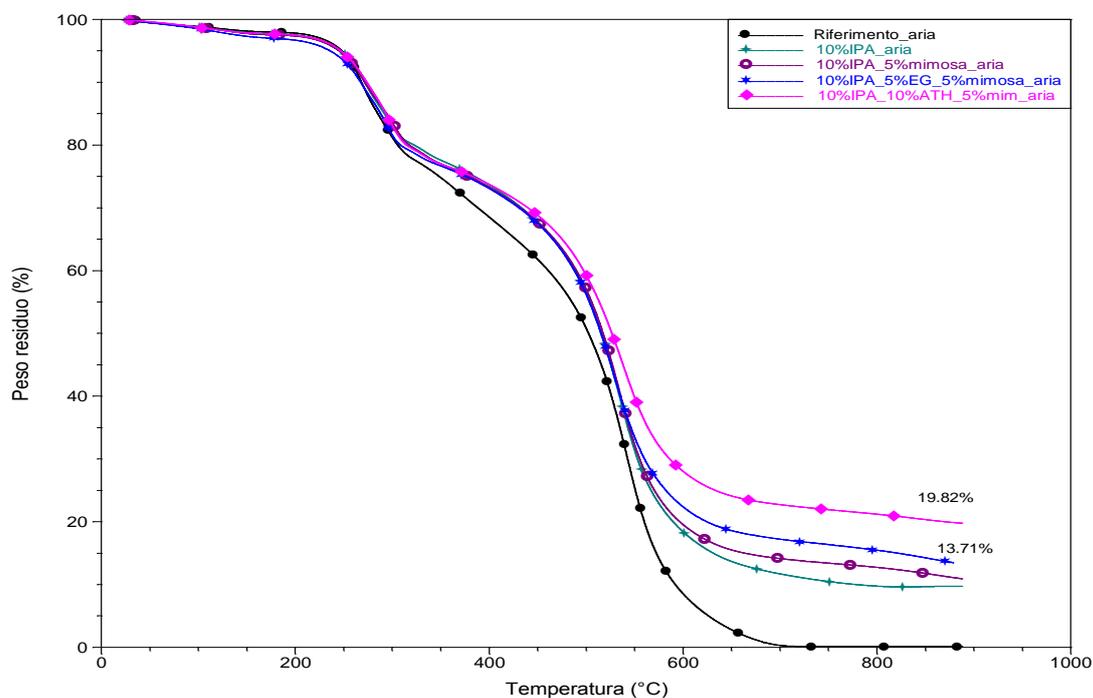
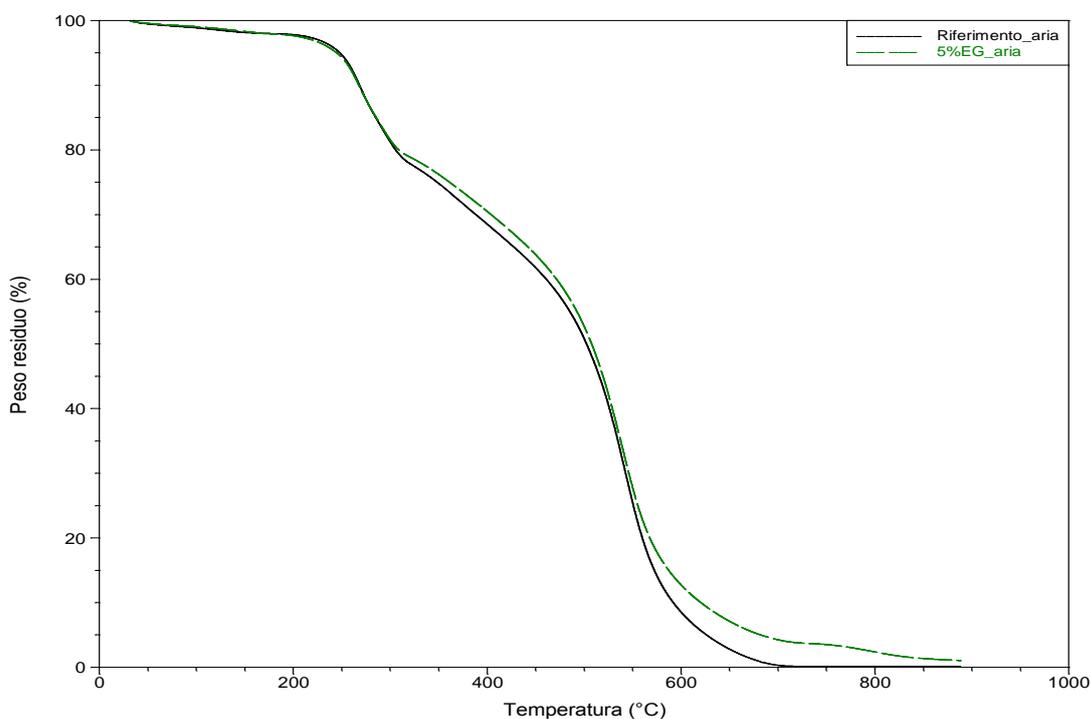


Figura 9.26 TGA in aria degli espansi caricati con IPA, EG, ATH e mimosa.

In Figura 9.26 si confrontano i termogrammi di due espansi in cui sono stati addizionati, in alternativa al CRC, altri due antifiamma, grafite espandibile (EG) al 5% in peso in una e ATH al 10% nell'altra. Le percentuali delle due cariche addizionate sono differenti per poter ottenere adeguate proprietà di ritardo alla fiamma, pur mantenendo più bassa possibile la quantità di additivo solido. Dalla figura si evince che l'ATH comincia ad esercitare un effetto sulla schiuma a partire da circa 420°C, come era già stato peraltro messo in evidenza precedentemente; il residuo finale dell'espanso è pari al 19.62%.

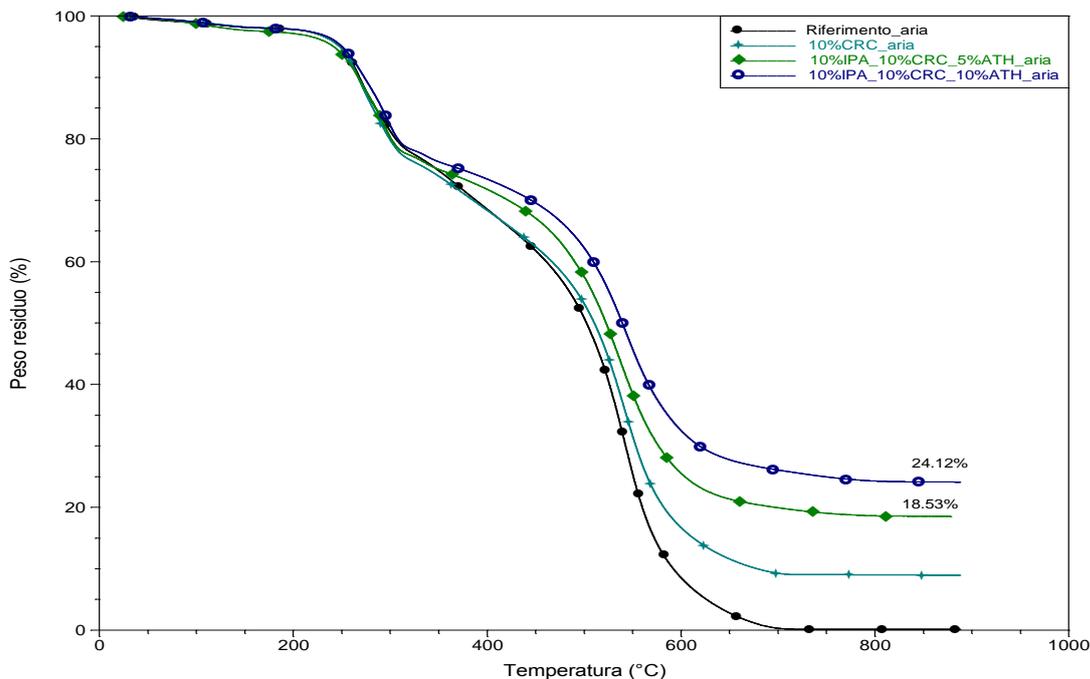
La grafite espandibile, invece, non sembra apportare un miglioramento rilevante al comportamento della schiuma già caricata con IPA e tannino mimosa. Il peso residuo finale è di poco superiore, circa il 14%. Lo scarso contributo della grafite espandibile nel miglioramento delle proprietà dell'espanso, rilevabili dall'analisi termogravimetrica, si individuano chiaramente anche dall'osservazione dei termogrammi riportati in Figura 9.27.



**Figura 9.27** TGA in aria dei campioni Riferimento e 5%EG.

Tutto questo è però in disaccordo con i risultati ottenuti all'indice di ossigeno (§10.1), in quanto proprio gli espansi con grafite, sono quelli che presentano i LOI più elevati.

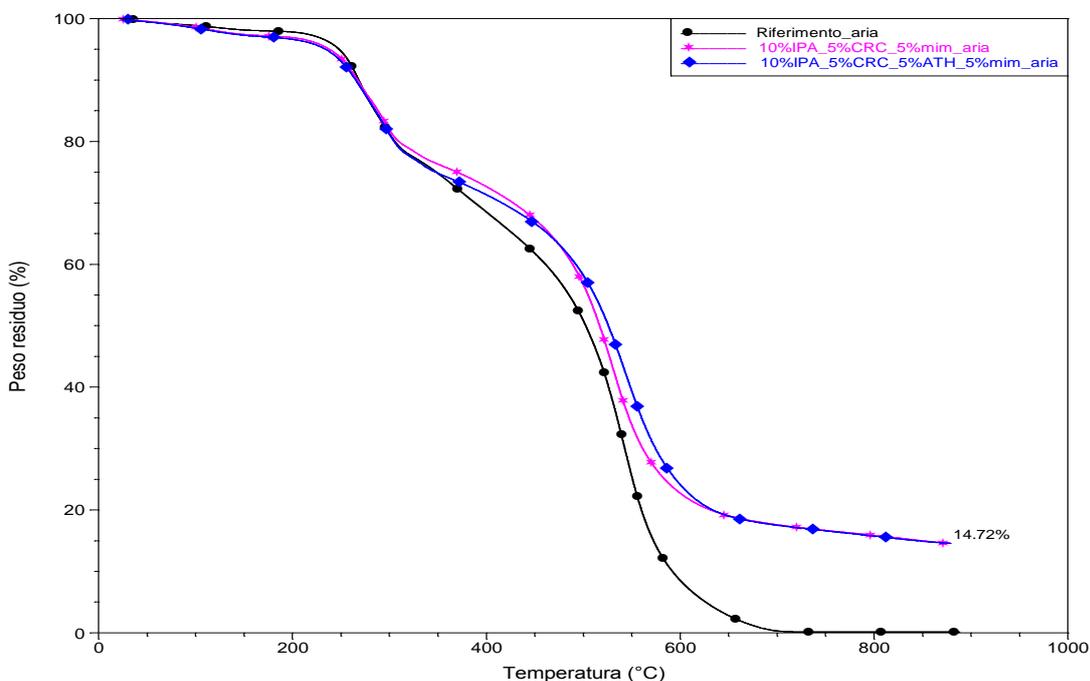
In Figura 9.28 sono riportati i termogrammi per le schiume caricate con antifiamma senza tannino mimosa.



**Figura 9.28** TGA in aria campioni caricati con IPA, CRC e ATH.

L'aumento del contenuto di ATH agisce migliorando la stabilità dell'espanso; il residuo finale della schiuma passa infatti da 18.53% a 24.12% portando il dosaggio di ATH dal 5 al 10%; da questo aumento del residuo si evince l'effetto sinergico e non additivo legato al raddoppio della percentuale di ritardante addizionato.

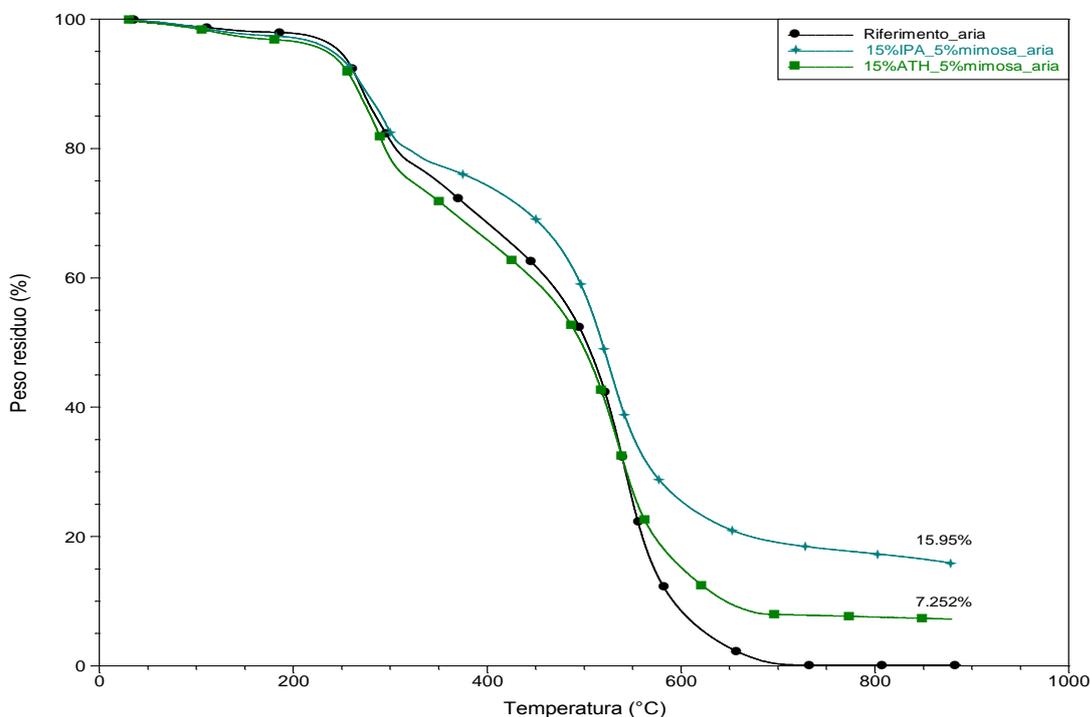
In Figura 9.29 si confronta il termogramma dell'espanso *10%IPA\_5%CRC\_5%ATH\_5%*mim** con *10%IPA\_5%CRC\_5%*mim**.



**Figura 9.29** Confronto TGA in aria del campione *10%IPA\_5%CRC\_5%ATH\_5%*mim** e del campione *10%IPA\_5%CRC\_5%*mim**.

Non si riescono in questo caso ad individuare forti differenze soprattutto per quanto riguarda il peso residuo dei due espansi (per entrambi pari a 14.72%); solamente per un breve tratto al di sopra dei 460°C il poliuretano contenente ATH risulta leggermente più stabile dell'altro espanso, fattore comunque non rilevante visto la differenza minima tra le due curve.

In Figura 9.30 sono, infine, riportati i termogrammi delle schiume *15%IPA\_5%mimosa* e *15%ATH\_5%mimosa*.



**Figura 9.30** Confronto TGA in aria dei campioni *15%IPA\_5%mimosa* e *15%ATH\_5%mimosa*.

Si può osservare come l'espanso caricato con IPA risulti molto più stabile e presenti un peso residuo finale superiore rispetto al poliuretano addizionato con ATH e mimosa. Come già detto in precedenza, infatti, ATH contiene tre molecole d'acqua che vengono perse durante il riscaldamento del campione determinando quindi la perdita in peso.

Tutte le analisi sono state eseguite anche in ambiente inerte e vi si riportano di seguito i risultati.

In Figura 9.31 sono riportati i termogrammi degli espansi caricati con IPA, CRC e tannino mimosa.

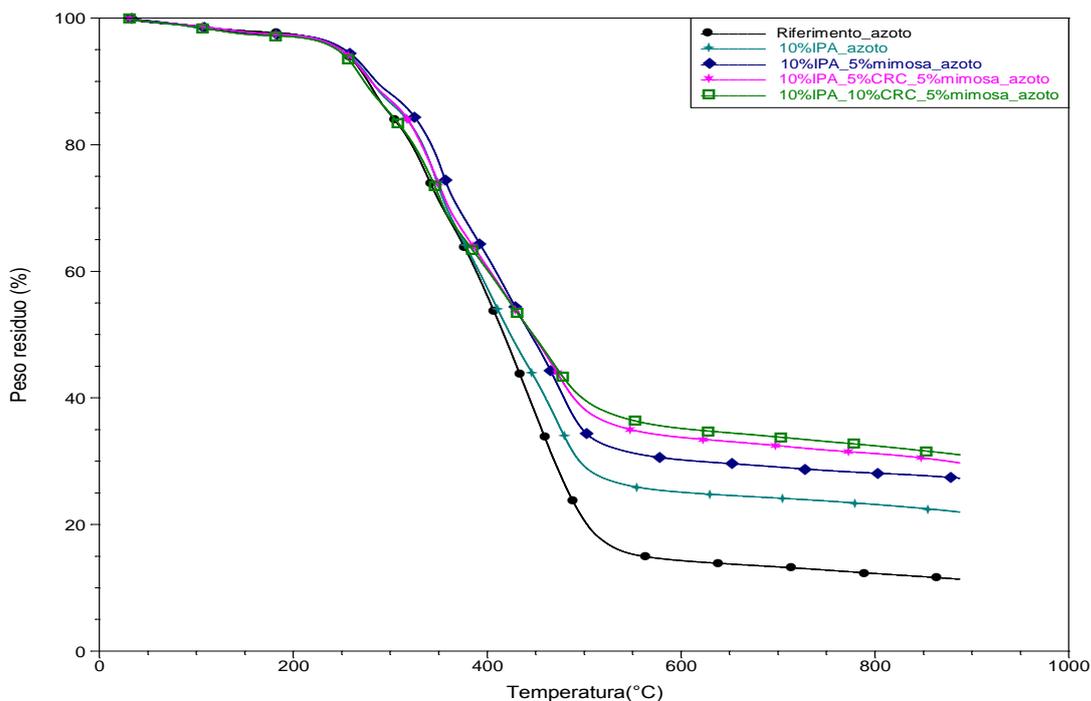


Figura 9.31 TGA in azoto dei campioni caricati con IPA, CRC e mimosa.

Le considerazioni sono analoghe al caso delle analisi dei termogrammi in aria: il CRC esplica la sua azione ad elevate temperature e comporta un peso residuo finale maggiore, indice della capacità del silicato di formare un *char* carbonioso compatto.

In Figura 9.32 si riportano i termogrammi in azoto degli espansi caricati con IPA, ATH, EG e mimosa.

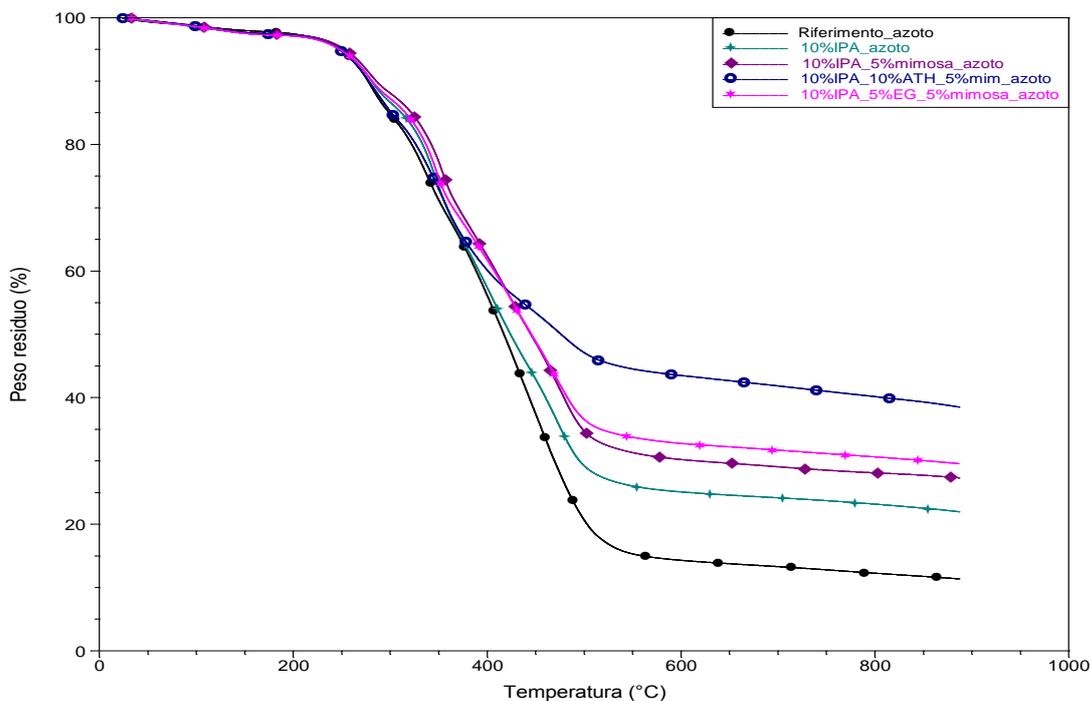
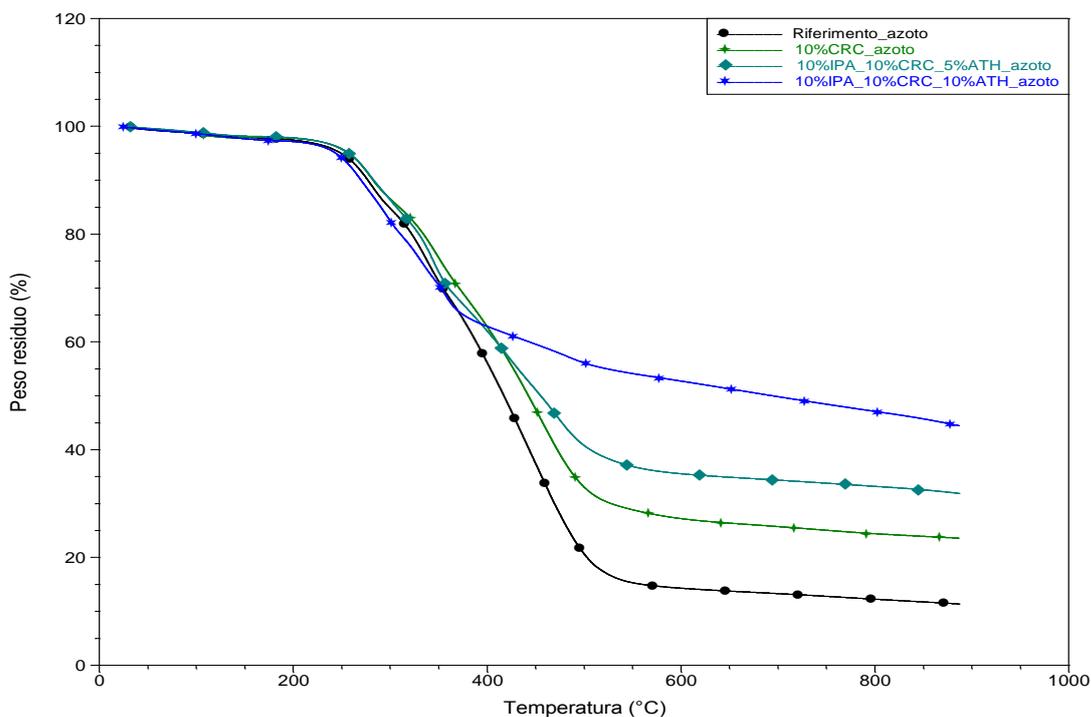


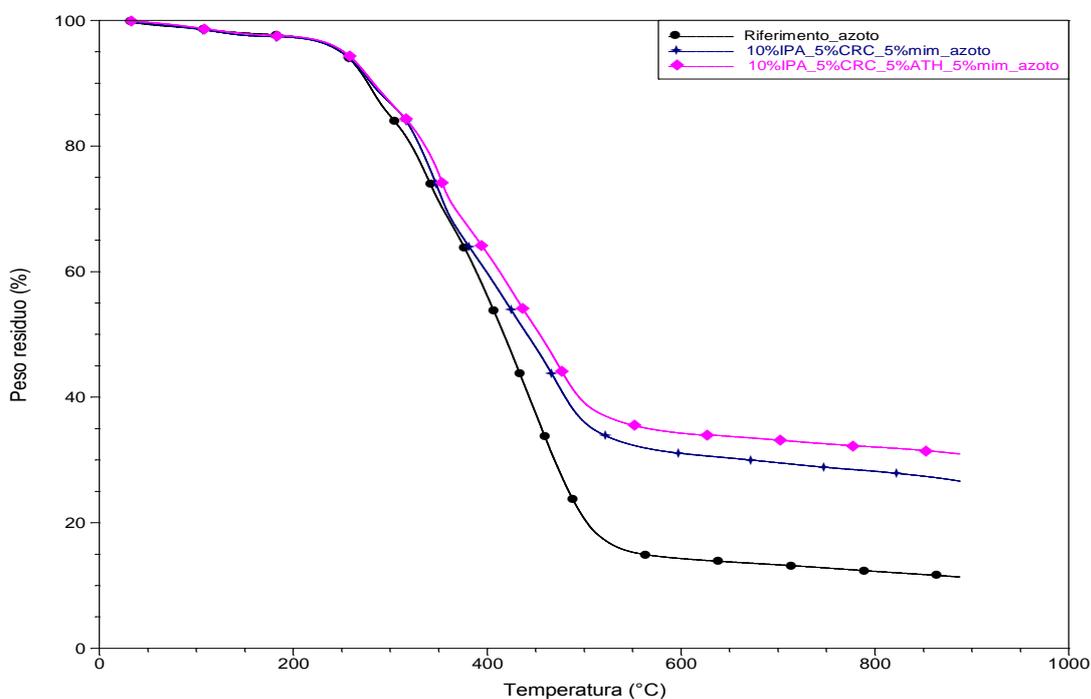
Figura 9.32 TGA in azoto dei campioni caricati con IPA, ATH, EG e mimosa.

In Figura 9.33 sono riportati i termogrammi in azoto degli espansi caricati con CRC, IPA e ATH, senza il tannino mimosa.



**Figura 9.33** TGA in azoto dei campioni caricati con IPA, ATH e CRC.

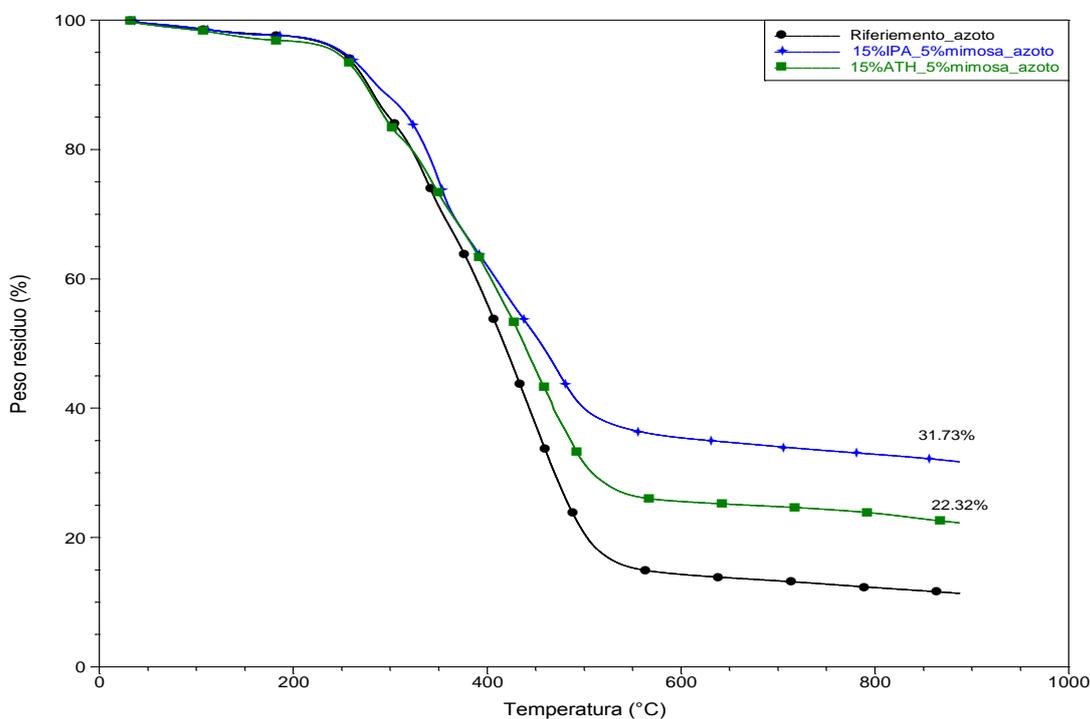
L'aggiunta di IPA e ATH determina un forte aumento del peso residuo finale oltre ad una maggiore stabilità dell'espanso a partire dai 400°C.



**Figura 9.34** TGA in azoto dei campioni caricati con IPA, ATH, CRC e mimosa.

La Figura 9.34 riporta il confronto tra l'espanso *10%IPA\_5%CRC\_5%*mim** e *10%IPA\_5%CRC\_5%ATH\_5%*mim**. Si osserva come l'introduzione dell'ATH nella formulazione agisce positivamente determinando sia una maggiore stabilità che un superiore peso residuo finale.

Si riportano, infine, in Figura 9.35, i termogrammi dei due espansi caricati al 15% di IPA e ATH con il 5% di tannino mimosa ciascuno.



**Figura 9.35** TGA in azoto dei campioni caricati con IPA, ATH e mimosa.

Come già osservato in aria, l'espanso caricato con IPA risulta più stabile e presenta un peso residuo finale superiore rispetto al poliuretano con ATH.

## 9.2 Determinazione della cinetica di degradazione

La determinazione delle cinetiche di degradazione degli espansi poliuretanicici avviene attraverso l'applicazione di metodi termogravimetrici; in particolare si sono considerati un modello differenziale, il modello di Kissinger, e uno integrale, quello di Ozawa (vedi §5.2). Questi permettono di calcolare l'energia di attivazione ( $E_a$ ) senza il bisogno di conoscere il meccanismo di reazione, ma non permettono la determinazione di altri parametri cinetici come l'ordine di reazione o il fattore pre-esponenziale.

Per permettere l'applicazione di tali modelli sono necessari una serie di dati ottenibili sottoponendo i campioni ad analisi termogravimetriche.

La determinazione della cinetica di degradazione è stata condotta sia in atmosfera ossidante che inerte. Sugli espansi sono state, quindi, eseguite delle TGA riscaldando il campione da temperatura ambiente fino a 900°C in aria e in azoto a diverse velocità di riscaldamento (5, 10, 20, 30 e 50°C/min).

Lo studio della cinetica di degradazione è stato effettuato solamente per alcuni espansi scelti tra le schiume appartenenti all'ultima serie realizzata con l'aggiunta di ritardanti di fiamma e tannino mimosa.

### 9.2.1 Riferimento

Si analizza come primo campione il *Riferimento*; di seguito sono riportati i termogrammi ottenuti alle diverse velocità di riscaldamento ( $\beta$ ) in aria (Figura 9.36) e in azoto (Figura 9.37).

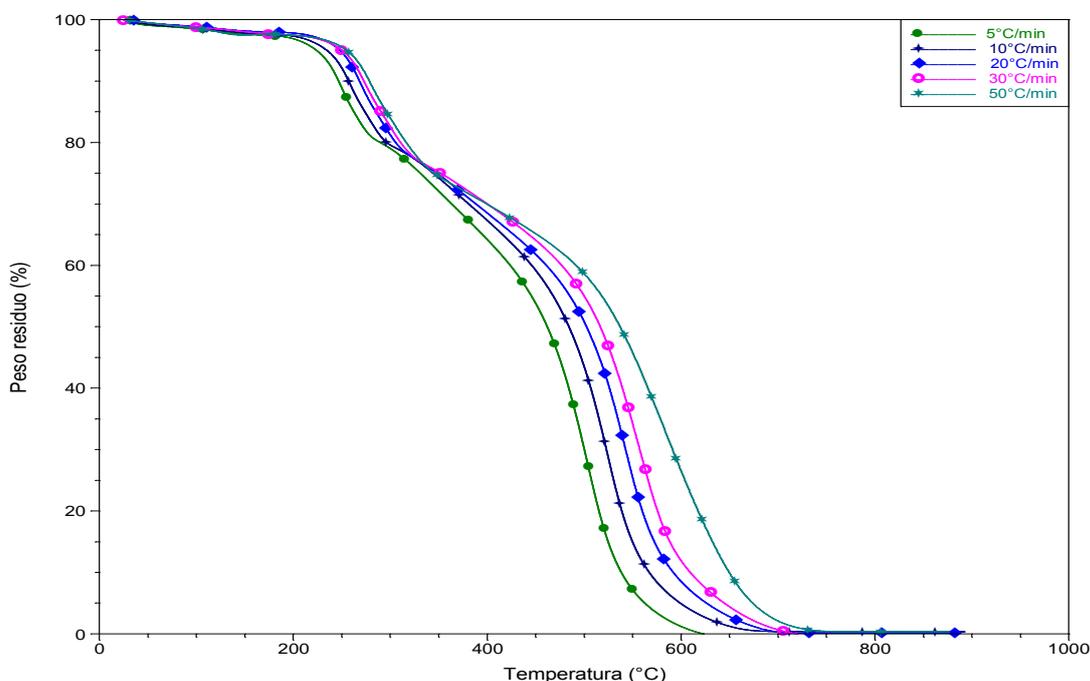
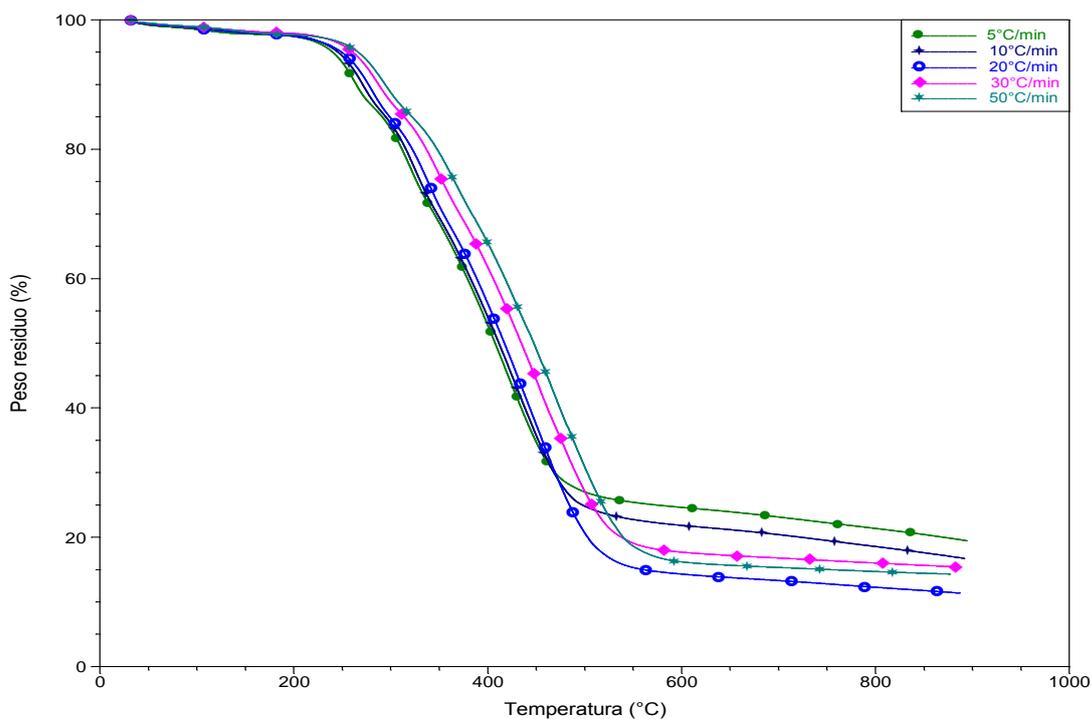
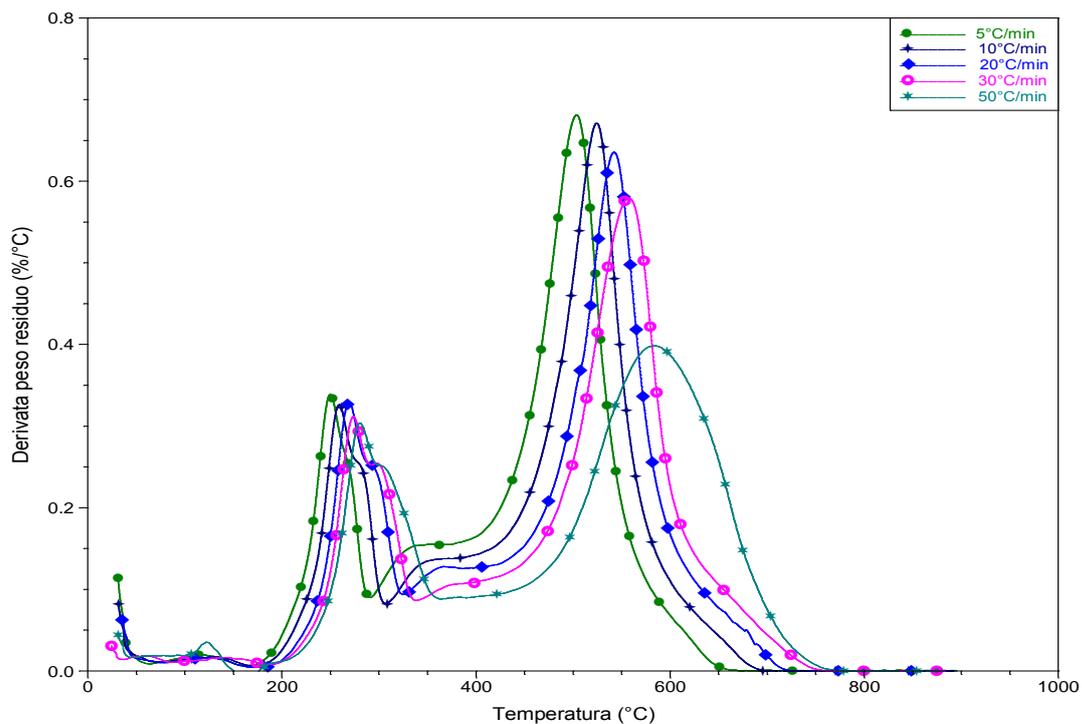


Figura 9.36 Curve TGA in aria a diverse velocità di riscaldamento del campione Riferimento.

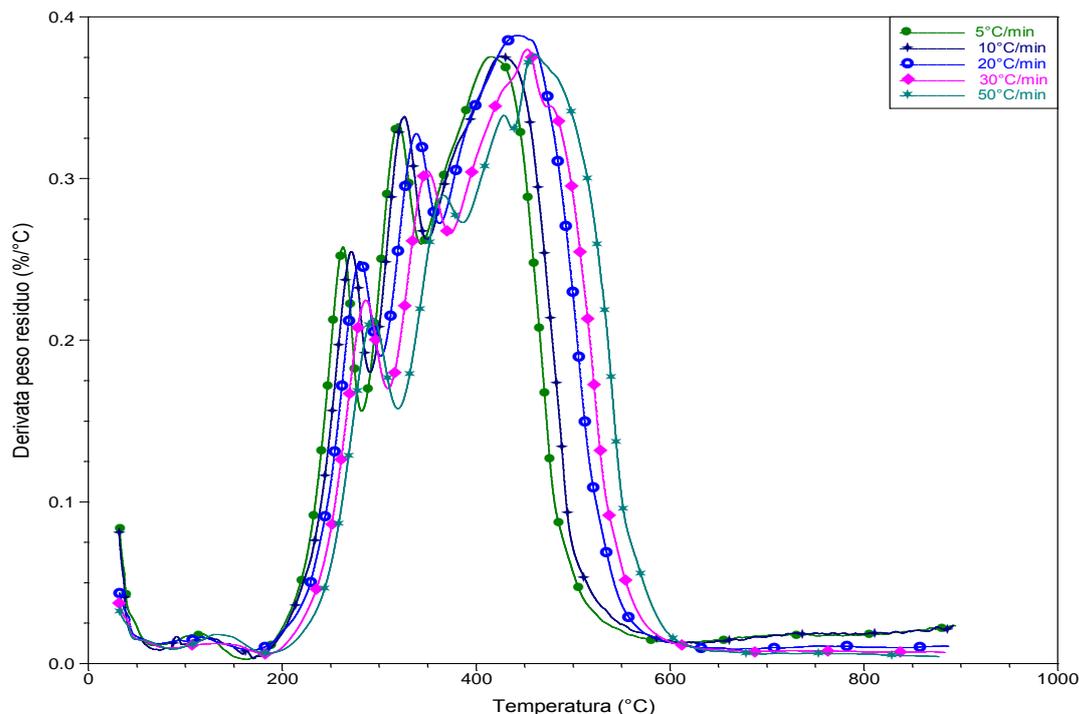


**Figura 9.37** Curve TGA in azoto a diverse velocità di riscaldamento del campione Riferimento.

In Figura 9.38 e 9.39 si riportano rispettivamente la sovrapposizione dei termogrammi derivativi in aria e azoto.



**Figura 9.38** Curve DTG in aria a diverse velocità di riscaldamento del campione Riferimento.



**Figura 9.39** Curve DTG in azoto a diverse velocità di riscaldamento del campione Riferimento.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti applicando i due modelli scelti per l'analisi.

### **Modello di Kissinger**

Come già precedentemente osservato, la degradazione dell'espanso avviene in due stadi, il primo compreso tra i 250 e i 280°C, e il secondo tra 503 e 585°C. Per lo studio delle cinetiche si sono presi in considerazione solamente gli stadi principali, individuabili in modo preciso dai picchi delle curve DTG; si sono invece tralasciati picchi di minore intensità, dovuti alla presenza di fenomeni di degradazione termossidativa ai quali si incorre conducendo le analisi in atmosfera ossidante. Le temperature corrispondenti alla massima velocità di degradazione ( $T_{max}$ ), indicate dal picco dei termogrammi derivativi, sono riportate per le diverse velocità di riscaldamento in Tabella 9.1.

**Tabella 9.1** Temperature di massima velocità di degradazione in aria.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	249.50	258.83	269.26	273.05	280.63
	2° stadio	503.34	524.19	542.20	557.36	583.90

Per quanto riguarda, invece, la degradazione in atmosfera inerte, essa si completa in tre stadi: il primo nell'intervallo compreso tra 262 e 293°C, il secondo attorno ai 320-365°C e il terzo

tra i 415 e 458°C. Le temperature corrispondenti alle massime velocità di degradazione sono riportate in Tabella 9.2.

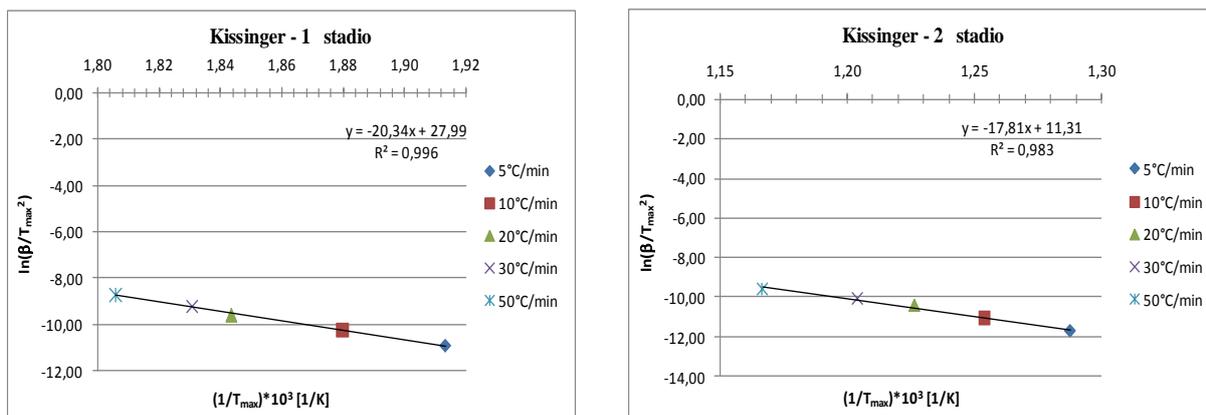
**Tabella 9.2** Temperature di massima velocità di degradazione in azoto.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	262.42	270.49	280.57	286.63	292.68
	2° stadio	319.92	326.98	338.08	349.18	365.82
	3° stadio	415.76	428.88	444.01	452.08	458.13

Dai risultati riportati in Tabella 9.1 e 9.2 si evince come un aumento della velocità di riscaldamento comporti uno spostamento del picco verso temperature sempre più elevate, fatto che può essere individuato anche in Figura 9.38 - 9.39.

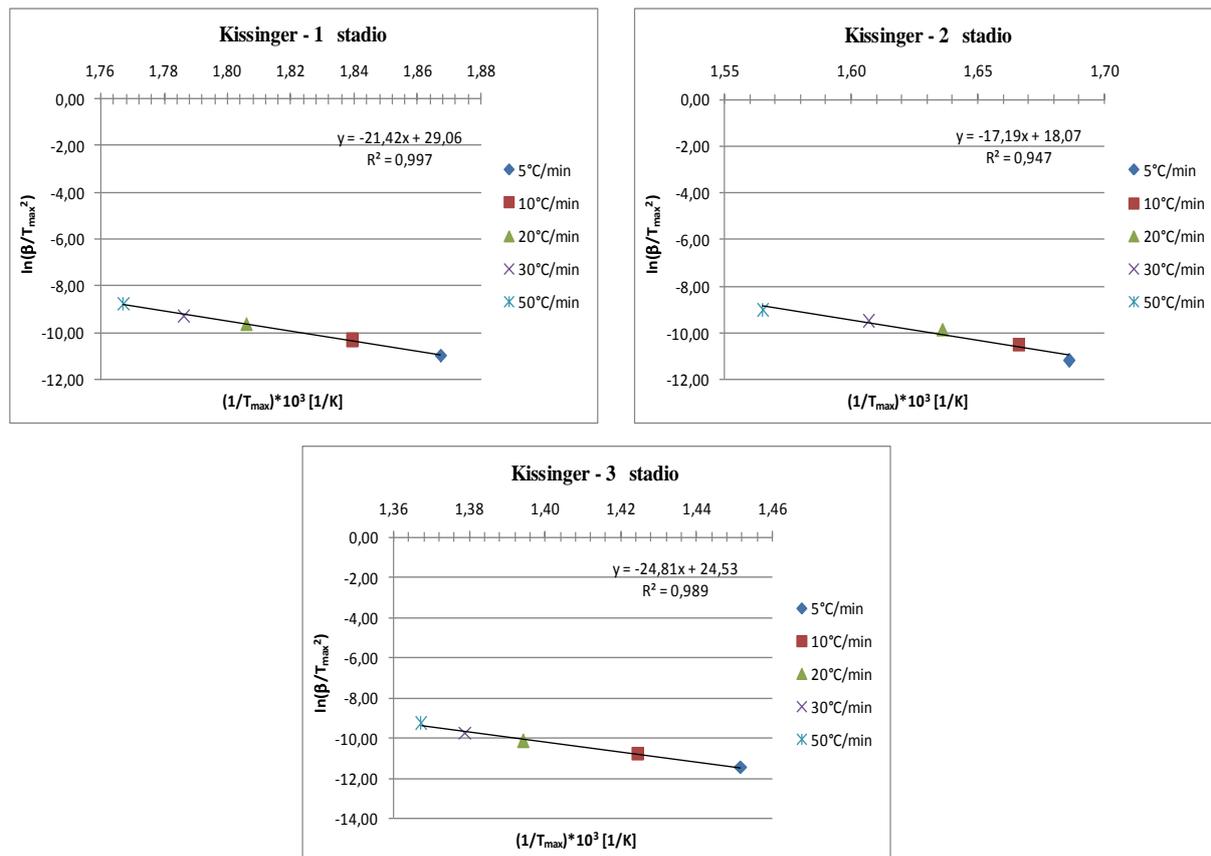
Il modello di Kissinger prevede che l'energia di attivazione corrispondente ai vari stadi di degradazione si ottenga dalla pendenza della retta costruita riportando  $\ln(\beta/T_{max}^2)$  vs  $1/T_{max}$  per tutte le velocità di riscaldamento.

In Figura 9.40 si riportano le rette ottenute regredendo linearmente i dati per i due stadi di degradazione in aria.



**Figura 9.40** Rette costruite per gli stadi di degradazione del Riferimento in aria.

In Figura 9.41 sono rappresentate, invece, le rette ottenute per i tre stadi di degradazione in azoto.



**Figura 9.41** Rette costruite per gli stadi di degradazione del Riferimento in azoto.

Le energie di attivazione calcolate nei due casi (aria e azoto) vengono riportate in Tabella 9.3.

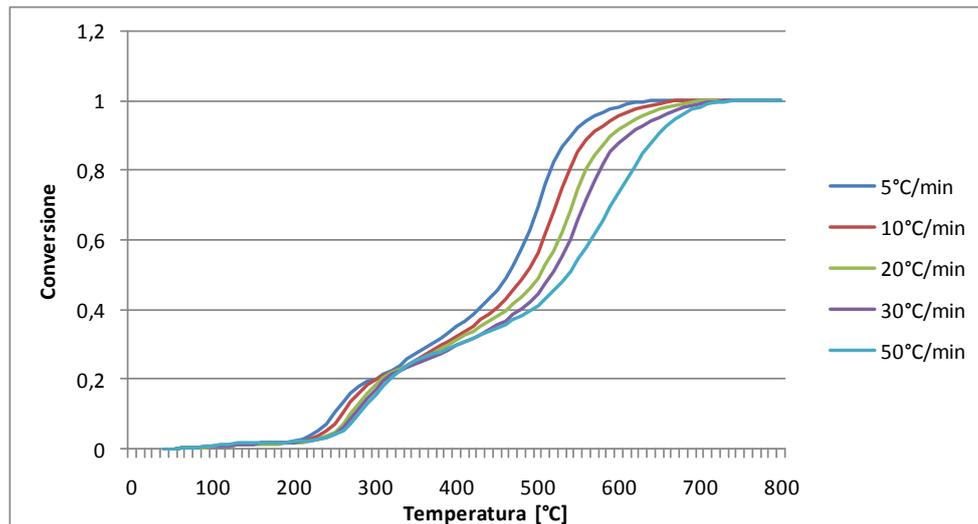
**Tabella 9.3** Energie di attivazione per il campione Riferimento.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	169.14	0.997	178.09	0.998
2° stadio	148.11	0.984	142.99	0.947
3° stadio	[-]	[-]	206.31	0.989

Il modello di Kissinger permette di ottenere i risultati desiderati con un ristretto numero di dati sperimentali, infatti è richiesta solamente la determinazione della  $T_{max}$  degli stadi di degradazione ricavate alle diverse velocità di riscaldamento.

### **Modello di Ozawa**

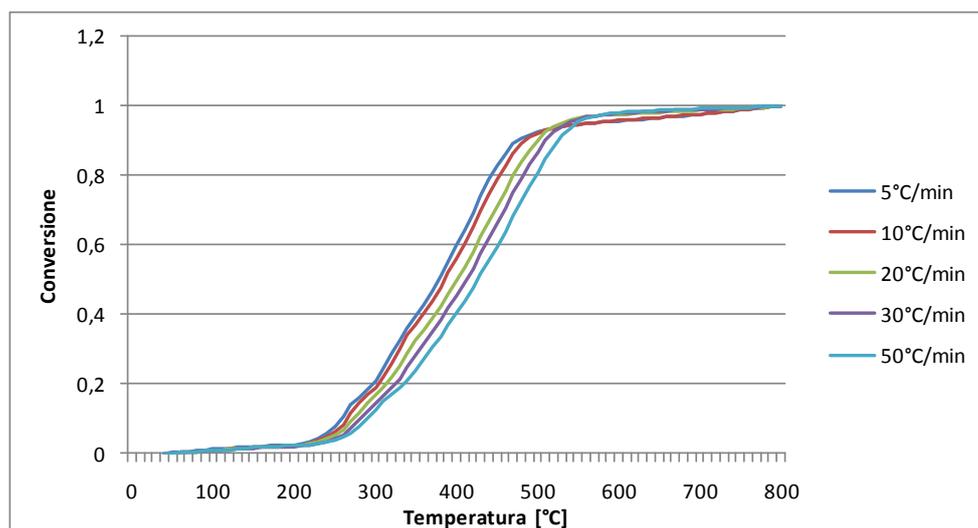
Il modello di Ozawa, preso ora in considerazione, fa riferimento al grado di conversione della schiuma ( $\alpha$ ); per tale motivo si riporta in Figura 9.42 l'andamento di  $\alpha$  in funzione della temperatura alle diverse velocità di riscaldamento in aria.



**Figura 9.42** Andamento del grado di conversione in funzione della temperatura per il campione Riferimento in aria.

I due stadi di degradazione della schiuma si individuano in corrispondenza degli intervalli di conversione 5-20% e 40-90%.

Si riportano in Figura 9.43 le curve delle conversioni in dipendenza dalla temperatura ottenute, invece, per le analisi in atmosfera inerte.



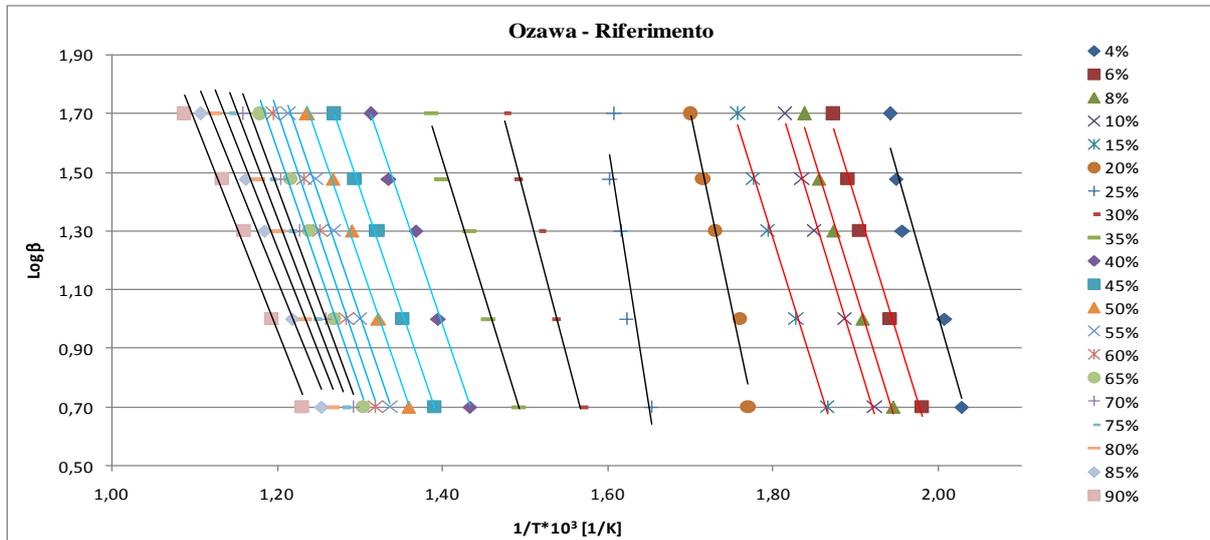
**Figura 9.43** Andamento del grado di conversione in funzione della temperatura per il campione Riferimento in azoto.

In corrispondenza del primo stadio di degradazione il grado di conversione varia tra il 5 e il 20%, è compreso tra il 20 e il 50% per il secondo, mentre il terzo stadio interessa conversioni tra il 50 e l'85%.

L'energia di attivazione è ottenuta dalla pendenza delle rette costruite riportando  $\text{Log}(\beta)$  vs  $1/T$  per i diversi gradi di conversione. Poiché il modello di Ozawa utilizza l'approssimazione

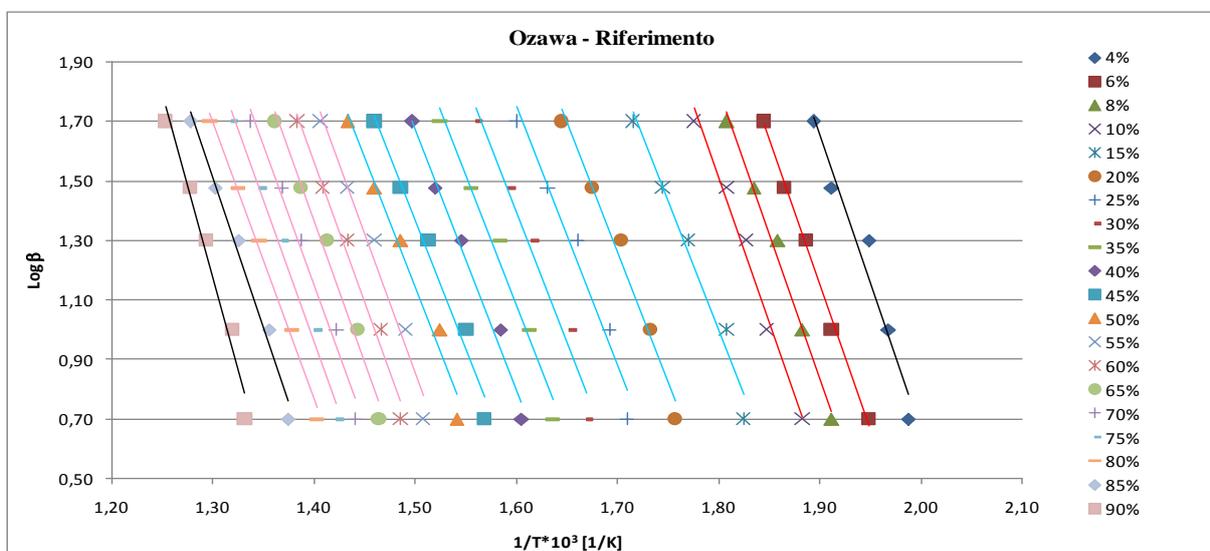
di Doyle (<sup>23</sup>), a rigore, sarebbero attendibili solamente i valori calcolati nell'intervallo di conversione compreso tra il 5 e il 20%. Tuttavia se le rette costruite ai diversi gradi di conversione sono parallele tra loro, è possibile l'applicazione di questo modello anche per valori di  $\alpha$  più elevati, per lo meno finché la variazione dell'energia di attivazione con il grado di conversione risulta limitata.

Si riporta in Figura 9.44 le rette ottenute regredendo linearmente i risultati ai diversi gradi di conversione.



**Figura 9.44** Rette costruite a diverse conversioni per il campione Riferimento in aria.

Per il campione in aria le rette sono pressoché parallele negli intervalli 6-15% e 40-65%; in tal modo è possibile l'applicazione del modello per il calcolo dell'energia di attivazione di entrambi gli stadi di degradazione.



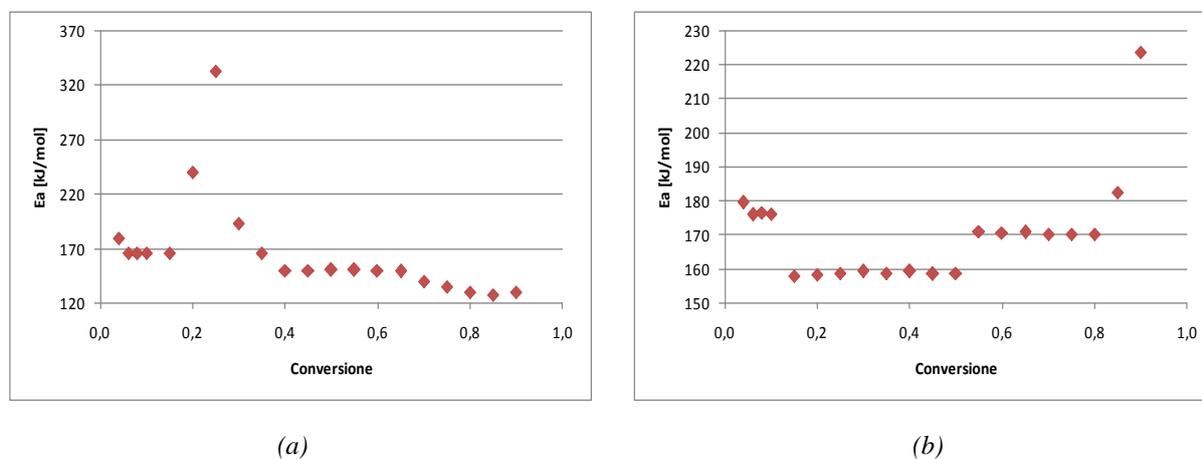
**Figura 9.45** Rette costruite a diverse conversioni per il campione Riferimento in azoto.

Per quanto riguarda le misure in azoto, le rette (Figura 9.45) risultano pressoché parallele nei range 6-10%, 15-50% e 55-80% rendendo quindi applicabile il modello di Ozawa per tutti e tre gli stadi di degradazione. Le energie di attivazione medie ottenute sono riportate in Tabella 9.4.

**Tabella 9.4** Energie di attivazione per il campione Riferimento.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	165.74	0.993	176.15	0.991
2° stadio	149.89	0.994	158.67	0.978
3° stadio	[-]	[-]	170.49	0.984

Si riporta in Figura 9.46 l'andamento dell'energia di attivazione in funzione della conversione.

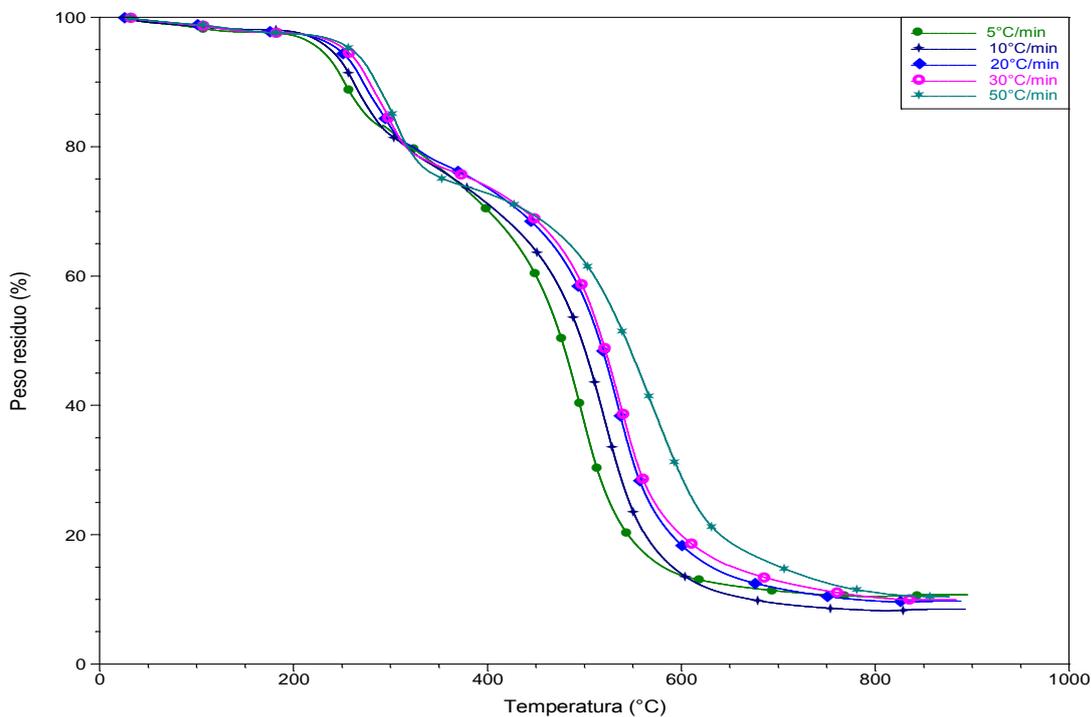


**Figura 9.46** Energia di attivazione a diverse conversioni per il Riferimento in aria (a) e in azoto (b).

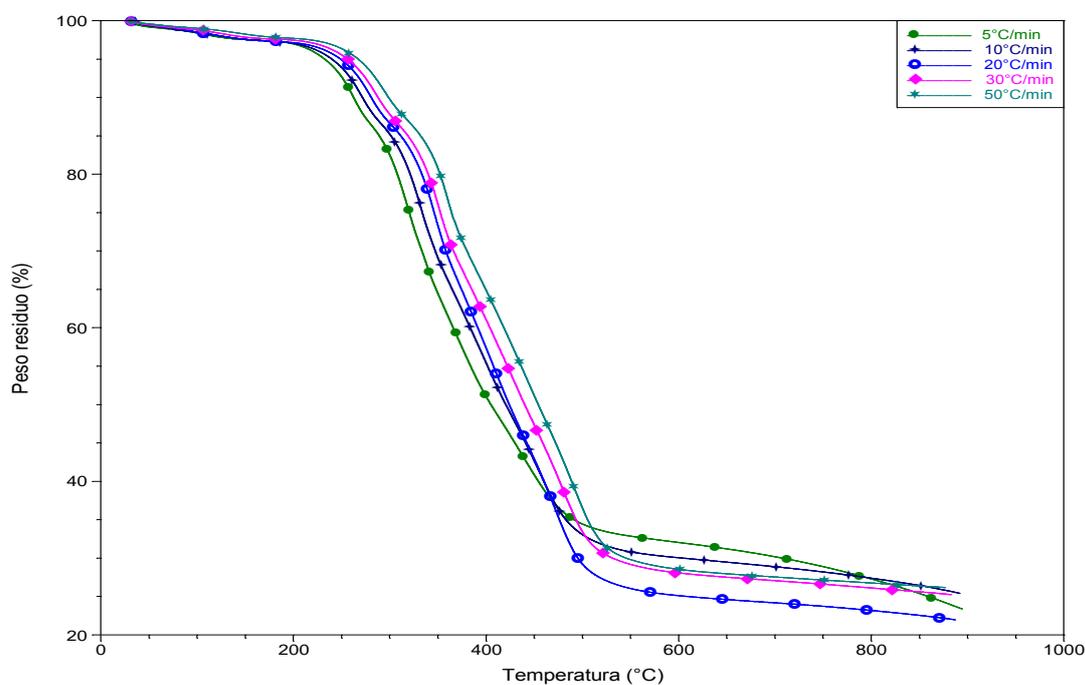
In figura si può notare come  $E_a$  vari fortemente al di fuori dell'intervallo considerato, indicando la non applicabilità del modello per tali conversioni.

### 9.2.2 Schiuma 10%IPA

Dopo aver analizzato il *Riferimento*, viene preso in esame l'espanso caricato solamente con il 10% in peso dell'antifiamma a base fosforo, IPA. In Figura 9.47 e 9.48 sono riportati i termogrammi ottenuti alle diverse velocità di riscaldamento in aria e azoto.

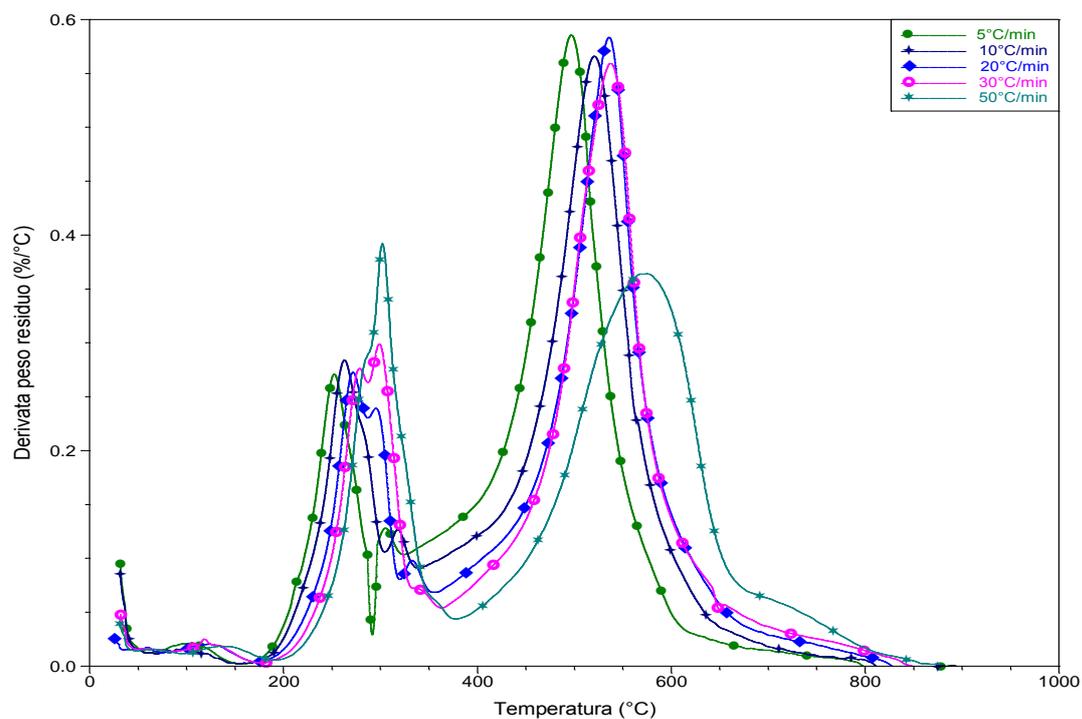


**Figura 9.47** Curve TGA in aria a diverse velocità di riscaldamento del campione 10%IPA.

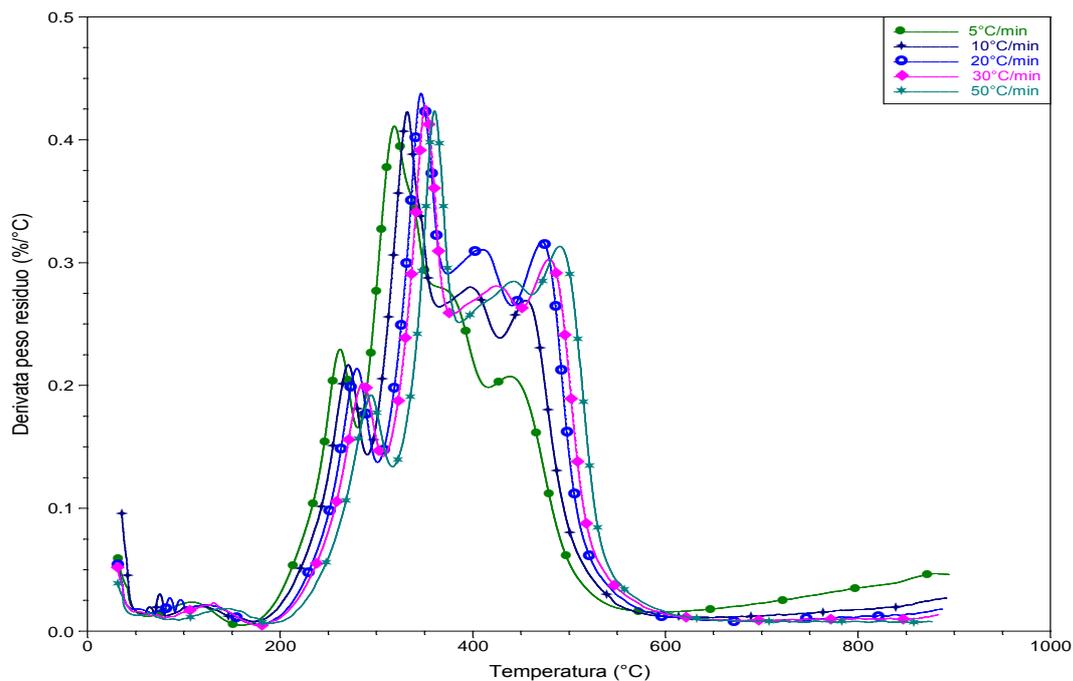


**Figura 9.48** Curve TGA in azoto a diverse velocità di riscaldamento del campione 10%IPA.

In Figura 9.49 e 9.50 sono riportati, invece, i termogrammi derivativi in aria e azoto, utili per individuare più facilmente i vari stadi di degradazione dell'espanso.



**Figura 9.49** Curve DTG in aria a diverse velocità di riscaldamento del campione 10%IPA.



**Figura 9.50** Curve DTG in azoto a diverse velocità di riscaldamento del campione 10%IPA.

Si espongono di seguito i risultati ottenuti dall'analisi di tale campione.

### Modello di Kissinger

Analogamente al *Riferimento*, in atmosfera ossidante il campione 10%IPA presenta due stadi di degradazione: il primo compreso tra 252°C e 285°C, e il secondo tra 497°C e 573°C. Le temperature corrispondenti alla massima velocità di degradazione per i diversi stadi sono riportati in Tabella 9.5.

**Tabella 9.5** Temperature di massima velocità di degradazione in aria.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	252.20	263.57	271.15	278.73	285.16
	2° stadio	497.65	520.40	535.56	537.46	572.52

Nel caso si consideri la degradazione dell'espanso in atmosfera inerte essa, diversamente dal *Riferimento*, avviene in quattro stadi, ognuno dei quali interessa diversi intervalli di temperatura. Il primo stadio si completa tra i 262 e i 295°C, il secondo tra i 317°C e i 360°C, il terzo interessa l'intervallo compreso tra 375°C e 442°C e, infine, il quarto è tra i 437°C e i 491°C. Le temperature corrispondenti alla massima velocità di degradazione in azoto sono riportate in Tabella 9.6.

**Tabella 9.6** Temperature di massima velocità di degradazione in azoto.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	262.42	270.49	279.57	284.61	293.69
	2° stadio	317.90	332.03	346.15	351.19	360.27
	3° stadio	376.65	397.60	408.70	424.84	441.99
	4° stadio	437.96	455.11	471.25	479.32	490.42

Come per il campione *Riferimento*, si assiste anche qui ad uno spostamento del picco verso temperature sempre maggiori all'aumentare della velocità di riscaldamento.

In Figura 9.51 sono rappresentate le rette ottenute dalla regressione lineare dei punti determinati riportando nel grafico  $\ln(\beta/T_{max}^2)$  vs  $1/T_{max}$  i dati di Tabella 9.5 per i due stadi di degradazione in aria.

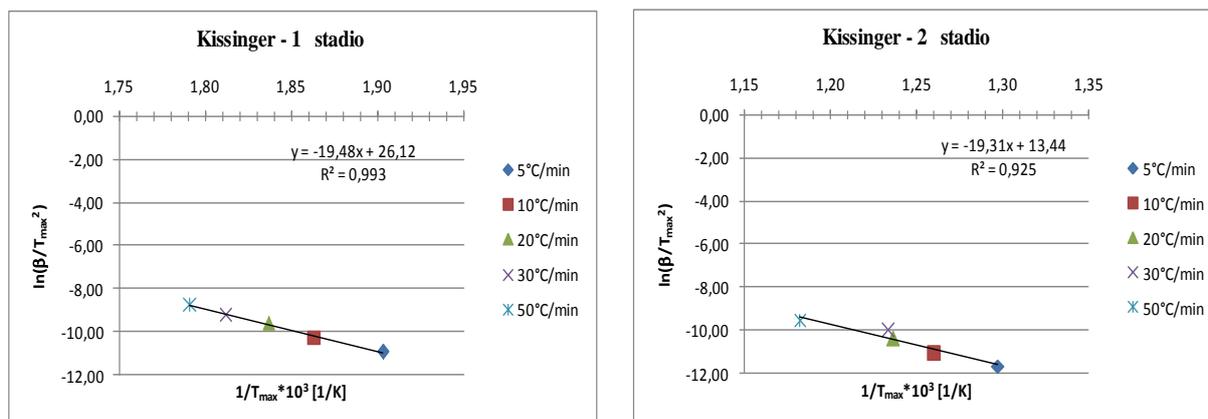


Figura 9.51 Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%IPA in aria.

Riportando, invece, i dati di Tabella 9.6 si sono ottenute le rette riportate in Figura 9.52 per i quattro stadi di degradazione in azoto della schiuma.

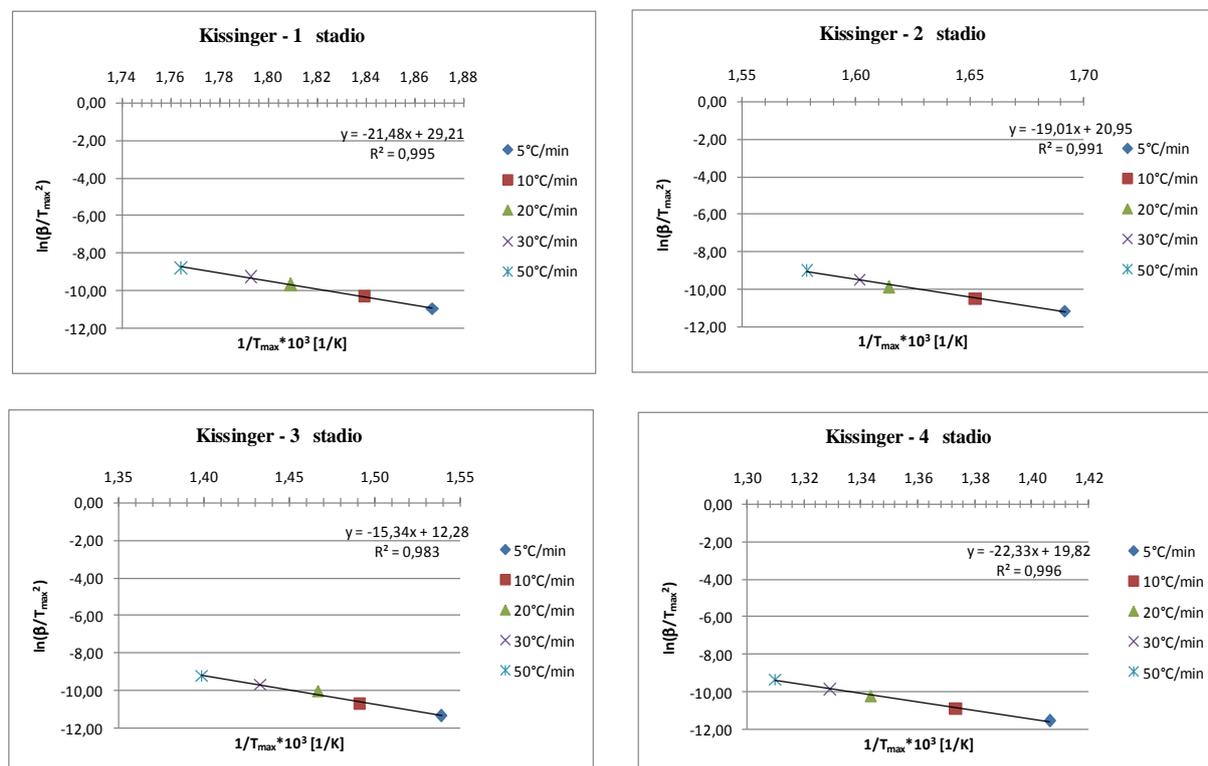


Figura 9.52 Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%IPA in azoto.

Dalla pendenza di tali rette si ricavano le energie di attivazione corrispondenti ai vari stadi di degradazione per le due diverse modalità di analisi. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 9.7.

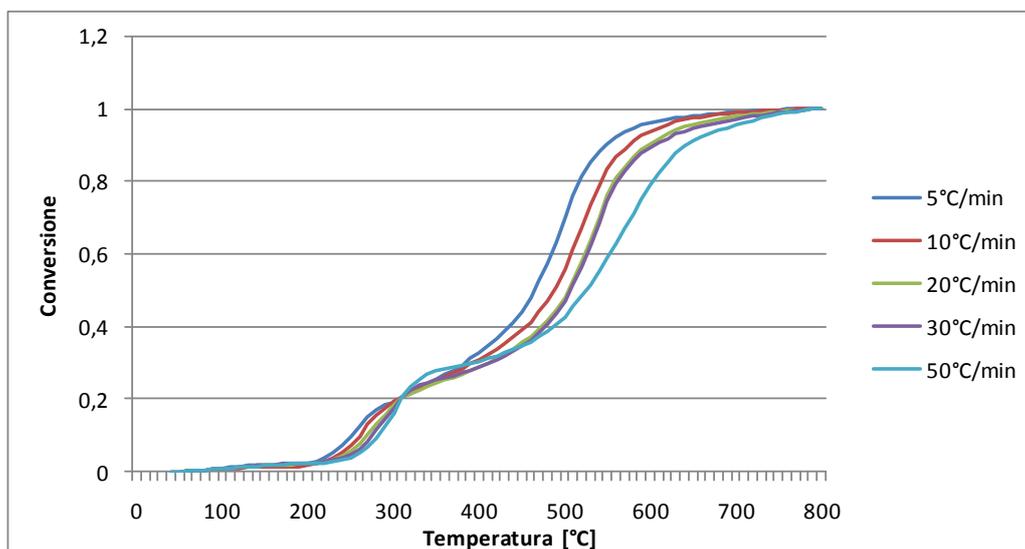
**Tabella 9.7** Energie di attivazione per il campione 10%IPA.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	161.97	0.994	178.65	0.996
2° stadio	160.56	0.925	158.10	0.992
3° stadio	[-]	[-]	127.58	0.983
4° stadio	[-]	[-]	185.66	0.996

Dal confronto con i risultati ottenuti per il campione *Riferimento* si può osservare una corrispondenza tra l'energia di attivazione calcolata al primo stadio per i due campioni sia in atmosfera ossidante che inerte.

### **Modello di Ozawa**

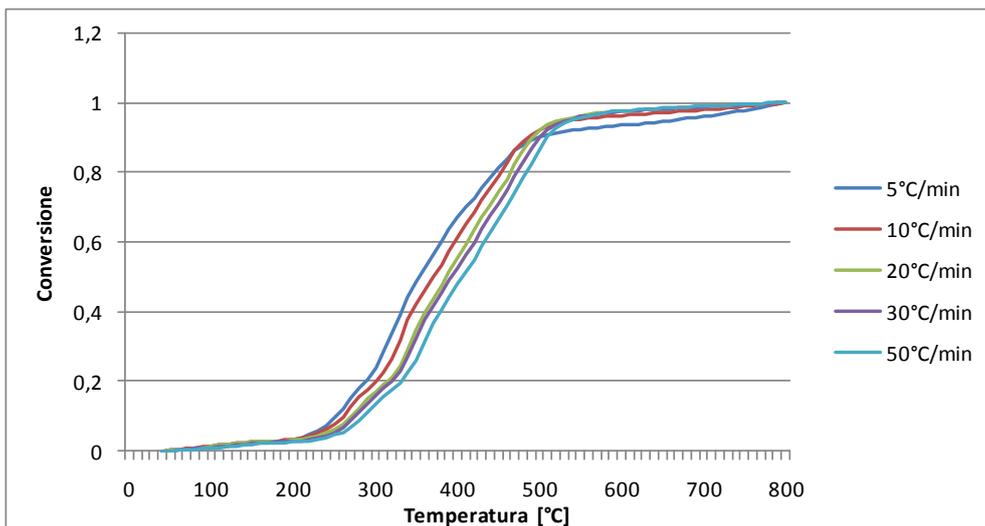
Per permettere l'applicazione del modello di Ozawa è stato necessario calcolare il grado di conversione alle diverse velocità di riscaldamento. Le curve ottenute rappresentando  $\alpha$  in relazione alla temperatura per le analisi in aria sono riportate in Figura 9.53.



**Figura 9.53** Andamento del grado di conversione in funzione della temperatura per 10%IPA in aria.

I due stadi di degradazione della schiuma in aria interessano gli intervalli compresi tra il 5 e il 15% di conversione per il primo e tra il 40 e il 95% per il secondo.

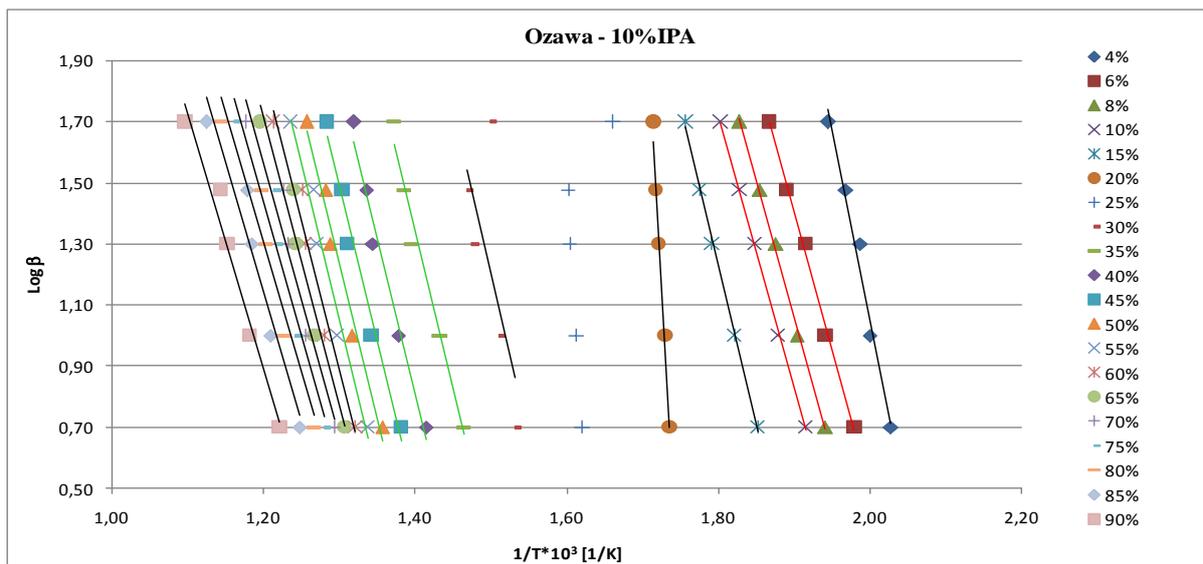
In Figura 9.54 è invece riportato l'andamento della conversione al variare della temperatura per il caso in atmosfera di azoto.



**Figura 9.54** Andamento del grado di conversione in funzione delle temperatura per 10%IPA in azoto.

I quattro stadi di degradazione interessano i seguenti intervalli di conversione: per il primo stadio  $\alpha$  varia tra il 6 e il 20%, il secondo è compreso tra il 20 e il 50%, il terzo varia tra il 40 e l'80% e infine il quarto è tra il 65 e il 90%.

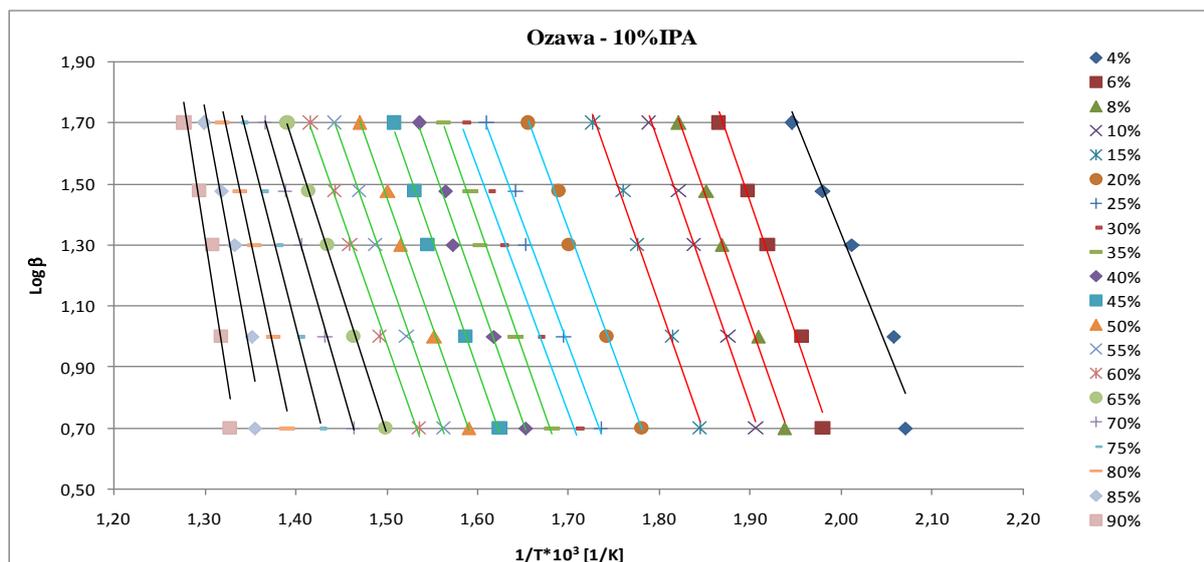
Si riportano in Figura 9.55 le rette ottenute regredendo i dati riportati alle diverse conversioni relativi alla degradazione in atmosfera ossidante.



**Figura 9.55** Rette costruite a diverse conversioni per il campione 10%IPA in aria.

Come si osserva in figura le rette sono pressoché parallele per le conversioni comprese tra il 6 e 15% e tra 35 e 55%; si può quindi usare il modello di Ozawa per il calcolo dell'energia di attivazione nei due stadi di degradazione.

Si riportano, ora, in Figura 9.56 le rette ottenute ai diversi gradi di conversione per l'espanso analizzato in atmosfera inerte.



**Figura 9.56** Rette costruite a diverse conversioni per il campione 10%IPA in azoto.

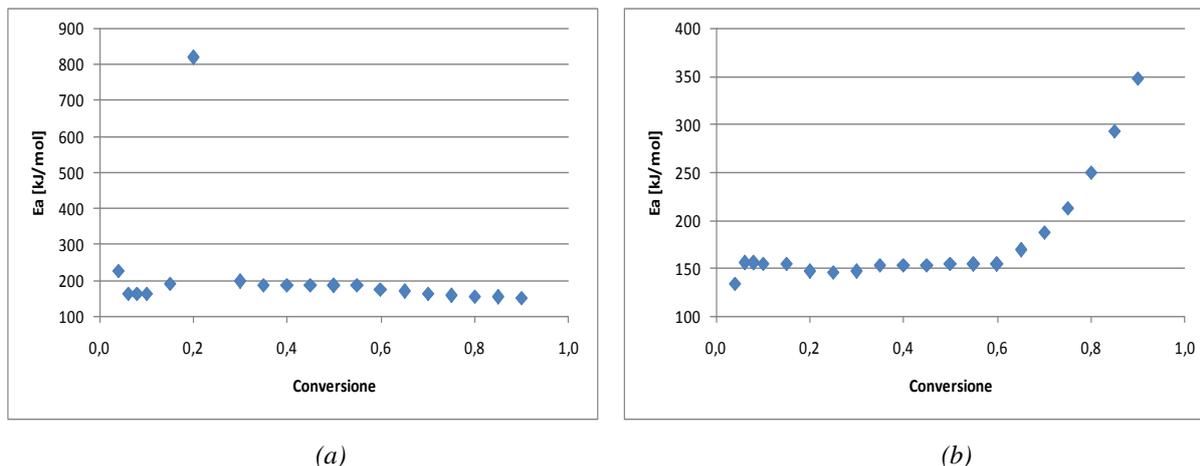
Le limitazioni introdotte dall'utilizzo dell'approssimazione di Doyle rendono, in questo caso, applicabile il modello solamente per il calcolo delle energie di attivazione dei primi tre stadi di degradazione. Le rette, infatti, risultano pressoché parallele negli intervalli di conversione 6-15%, 20-30% e 35-60% che corrispondono praticamente ai primi tre stadi di degradazione; per i quali è stata calcolata l'energia di attivazione.

I risultati ottenuti in aria e azoto sono riportati in Tabella 9.8.

**Tabella 9.8** Energie di attivazione per il campione 10%IPA.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	162.89	0.998	155.41	0.994
2° stadio	186.14	0.977	146.48	0.993
3° stadio	[-]	[-]	154.13	0.994
4° stadio	[-]	[-]	[-]	[-]

Si riportano in Figura 9.57 i grafici in cui sono riportate le energie di attivazione calcolate a tutti i gradi di conversione.

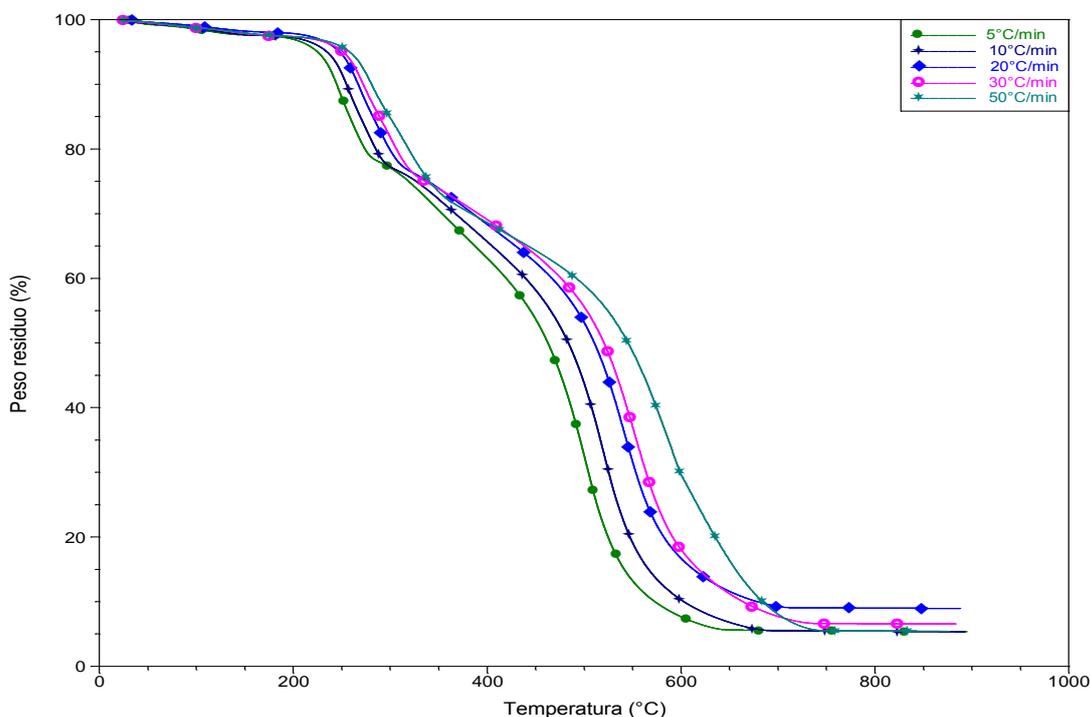


**Figura 9.57** Energia di attivazione a diverse conversioni per 10%IPA in aria (a) e in azoto(b).

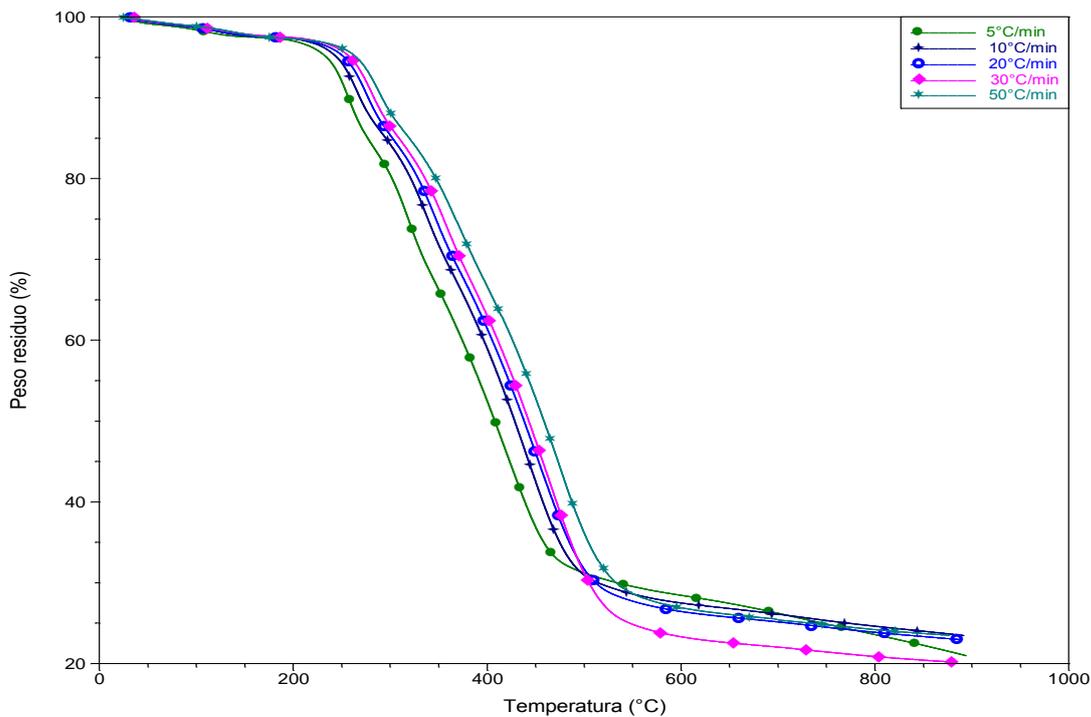
Al di fuori degli intervalli di applicabilità del modello subiscono una brusca variazione, evidenziando l'impossibilità di utilizzare il modello di Ozawa per intervalli diversi da quelli considerati.

### 9.2.3 Schiuma 10%CRC

Si considerata ancora un espanso caricato con un solo antifiamma, questa volta il CRC sempre in quantità pari al 10% sul peso totale. In Figura 9.58 e 9.59 sono riportati i termogrammi ai diversi  $\beta$  ottenuti in atmosfera ossidante e inerte.

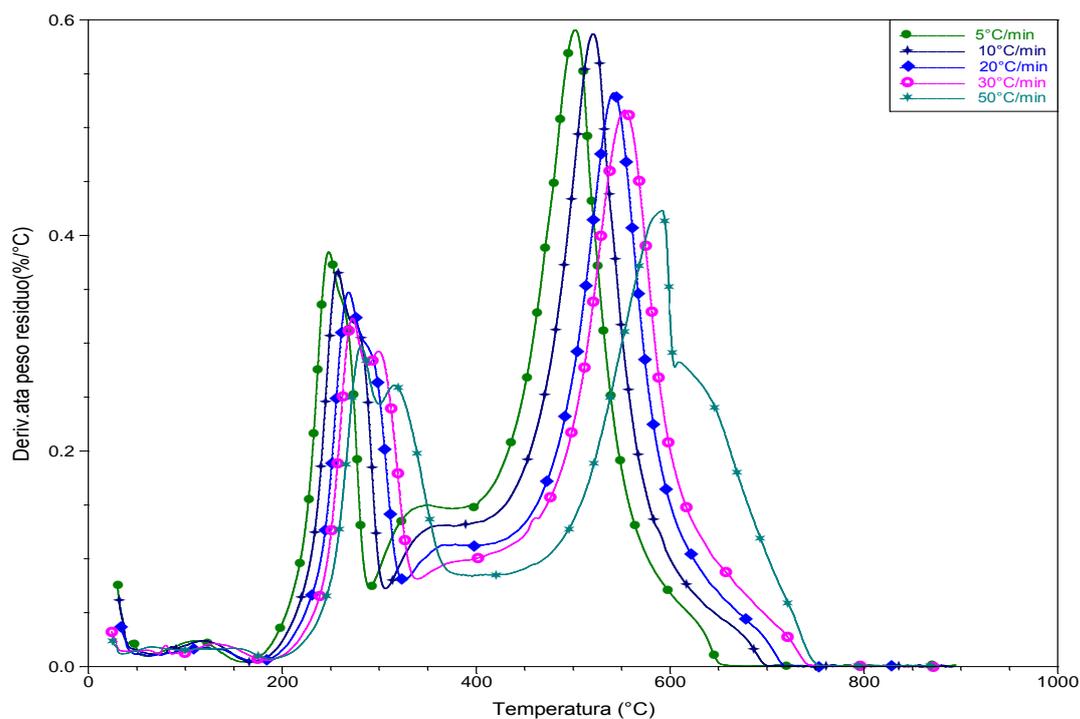


**Figura 9.58** Curve TGA in aria a diverse velocità di riscaldamento del campione 10%CRC.



**Figura 9.59** Curve TGA in azoto a diverse velocità di riscaldamento del campione 10%CRC.

I termogrammi derivati alle diverse velocità di riscaldamento sono, invece riportati in Figura 9.60 e 9.61.



**Figura 9.60** Curve DTG in aria a diverse velocità di riscaldamento del campione 10%CRC.

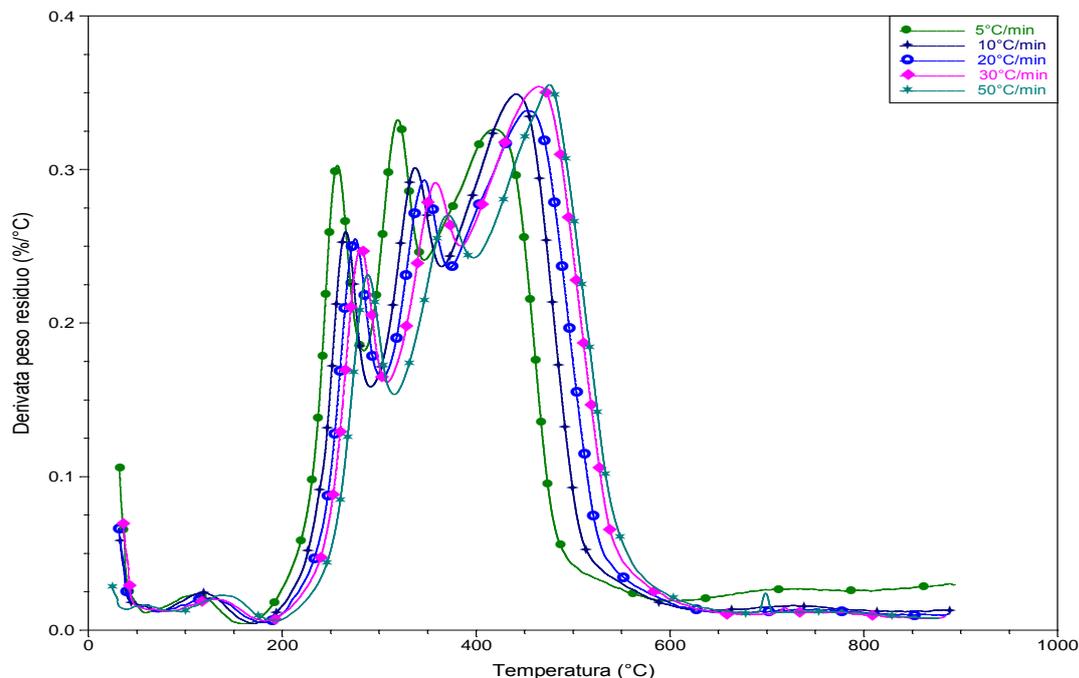


Figura 9.61 Curve DTG in azoto a diverse velocità di riscaldamento del campione 10%CRC.

Si analizzano di seguito i dati ricavati dalle analisi termogravimetriche.

### Modello di Kissinger

In corrispondenza delle massime velocità di degradazione per le diverse velocità di riscaldamento in aria si ottengono le temperature  $T_{max}$  riportate in Tabella 9.9.

Tabella 9.9 Temperature di massima velocità di degradazione in aria.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	247.46	256.94	268.31	272.10	281.58
	2° stadio	502.39	520.40	541.25	553.57	592.43

In Tabella 9.10 sono invece le temperature corrispondenti ai picchi dei termogrammi derivativi ottenuti dalle analisi in azoto.

Tabella 9.10 Temperature di massima velocità di degradazione.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	256.55	265.47	274.94	281.58	288.21
	2° stadio	318.54	336.54	346.97	357.39	370.66
	3° stadio	419.63	440.79	454.06	464.48	474.91

Riportando i dati contenuti in Tabella 9.9 e regredendo linearmente per il campione in aria si ottengono le rette riportate in Figura 9.62.

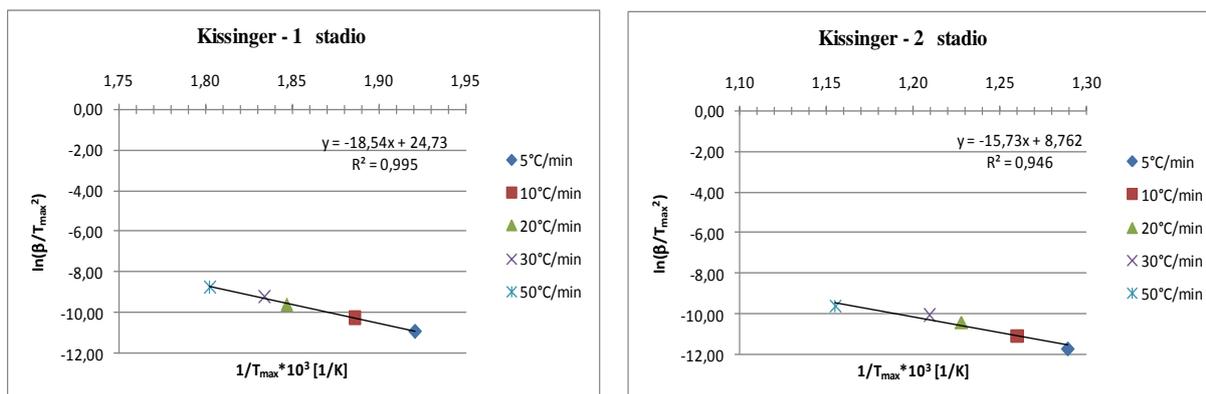


Figura 9.62 Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%CRC in aria.

Mentre in Figura 9.63 si riportano le rette ottenute dalla regressione lineare dei dati ottenuti per i tre stadi di degradazione presentati dalla schiuma in azoto.

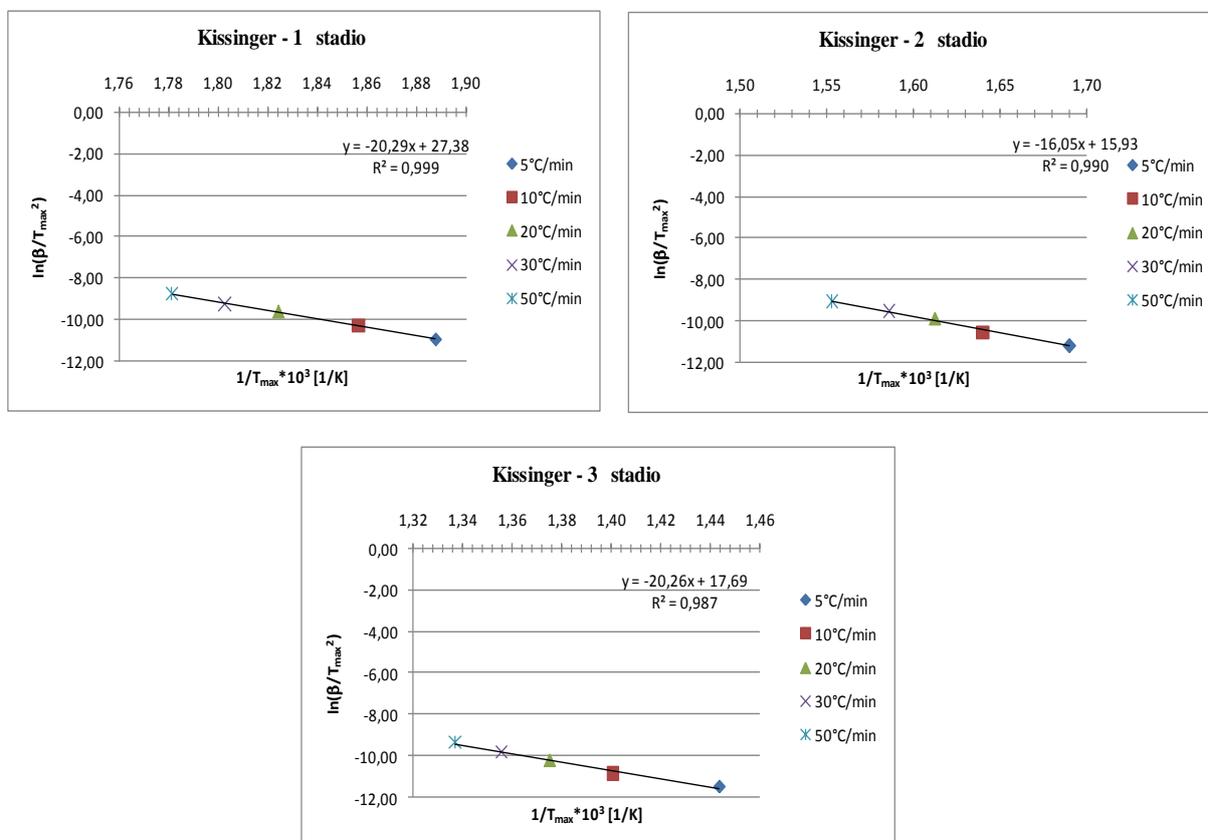


Figura 9.63 Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%CRC in azoto.

Ricavate le pendenze delle rette è possibile la determinazione dell'energia di attivazione per tutti gli stadi di degradazione in aria e azoto. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 9.11.

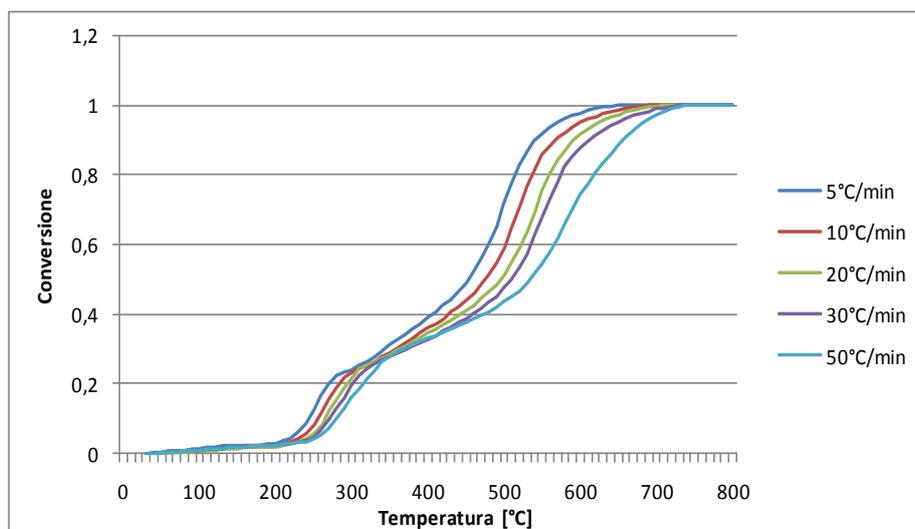
**Tabella 9.11** Energie di attivazione per il campione 10%CRC.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	154.20	0.996	168.71	0.999
2° stadio	130.78	0.946	133.47	0.990
3° stadio	[-]	[-]	168.52	0.988

Dai dati esposti in tabella si evidenzia una leggera diminuzione dell'energia di attivazione per i tutti gli stadi rispetto al caso del campione *Riferimento* (vedi Tabella 9.3).

### Modello di Ozawa

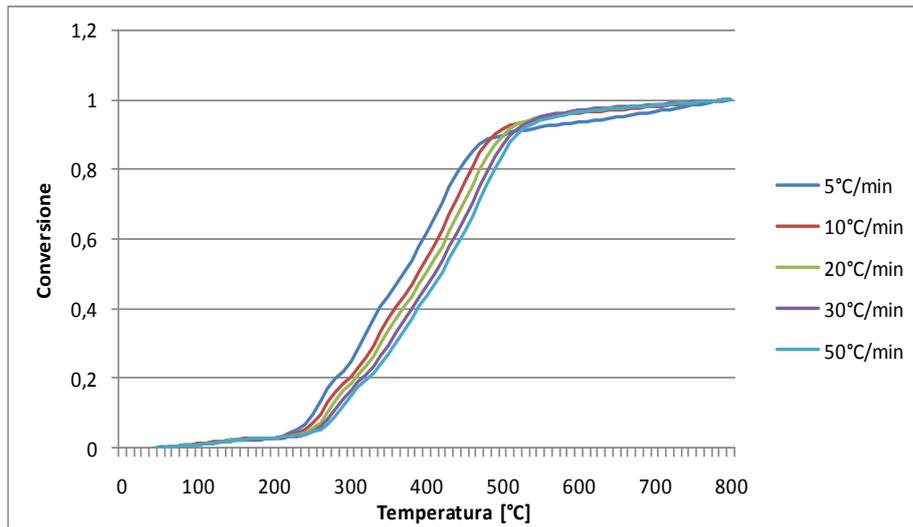
Si riporta in Figura 9.64 l'andamento delle curve di conversione in dipendenza della temperatura a tutte le velocità di riscaldamento in aria.



**Figura 9.64** Andamento del grado di conversione in funzione della temperatura per 10%CRC in aria.

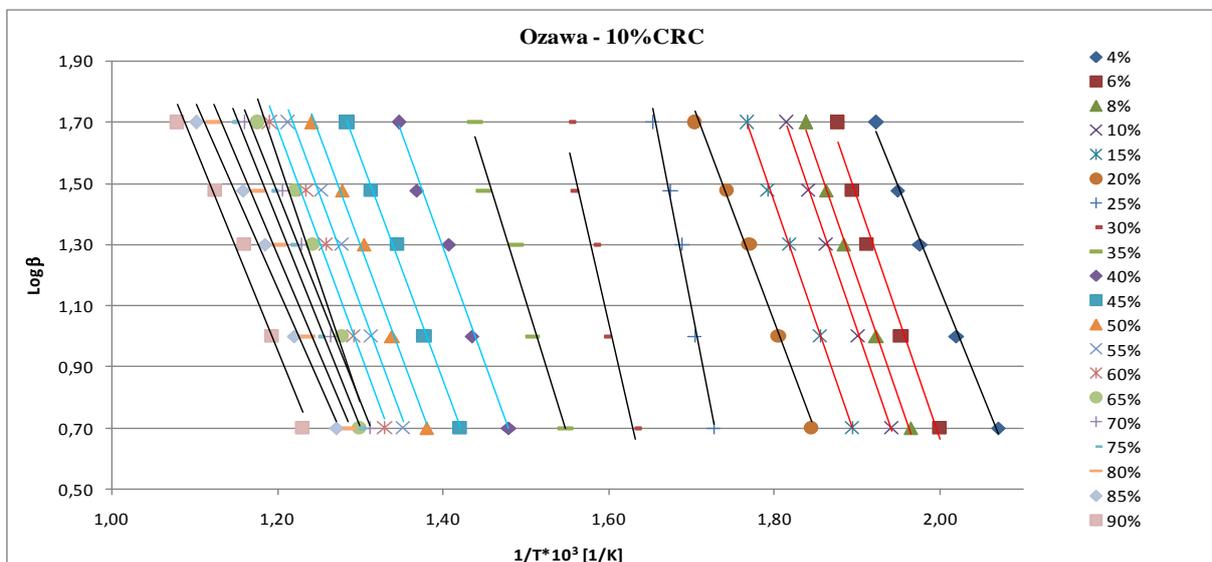
In aria la degradazione si completa in due stadi principali, uno compreso nell'intervallo di temperatura 247-282°C e l'altro tra 502-593°C; le conversioni interessano i range 5-20% e 40-85%.

La degradazione in atmosfera inerte si completa invece in tre stadi rispettivamente negli intervalli di temperatura 255-289°C, 318-371°C e 419-475°C; ad essi corrispondono gradi di conversione compresi tra il 5 e il 20% per il primo stadio, tra il 20 e il 50% per il secondo stadio e tra il 50 e l'85% per il terzo. Si riporta in Figura 9.65 l'andamento del grado di conversione al variare della temperatura per le velocità di riscaldamento considerate.



**Figura 9.65** Andamento del grado di conversione in funzione della temperatura per 10%CRC in azoto.

Riportando nel grafico  $\text{Log}(\beta)$  vs  $1/T$  i dati ottenuti in aria ai diversi gradi di conversione si ottengono le rette riportate in Figura 9.66.



**Figura 9.66** Rette costruite a diverse conversioni per il campione 10%CRC in aria.

Il parallelismo tra le rette si individua negli intervalli 6-15% e 40-60% così da permettere l'applicabilità del modello di Ozawa per entrambi gli stadi di degradazione della schiuma.

Le rette ottenute dalla regressione lineare dei dati raccolti in azoto alle diverse conversioni sono riportate in Figura 9.67.

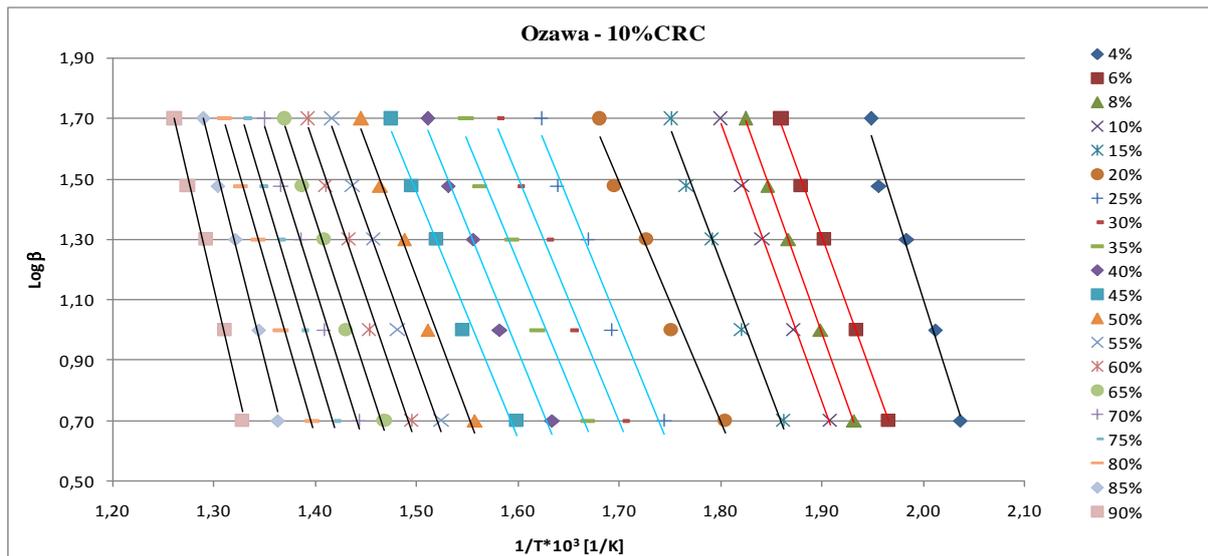


Figura 9.67 Rette costruite a diverse conversioni per il campione 10%CRC in azoto.

Le rette risultano pressoché parallele tra il 6 e il 10% e tra 25 e il 45%, rendendo possibile quindi il calcolo dell'energia di attivazione solamente per i primi due stadi di degradazione. I valori medi ottenuti sono riportati in Tabella 9.12.

Tabella 9.12 Energie di attivazione per il campione 10%CRC.

	Aria		Azoto	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	142.79	0.995	168.39	0.999
2° stadio	133.72	0.992	147.75	0.981
3° stadio	[-]	[-]	[-]	[-]

In Figura 9.68 è riportato l'andamento delle energie di attivazione calcolate per tutti i gradi di conversione.

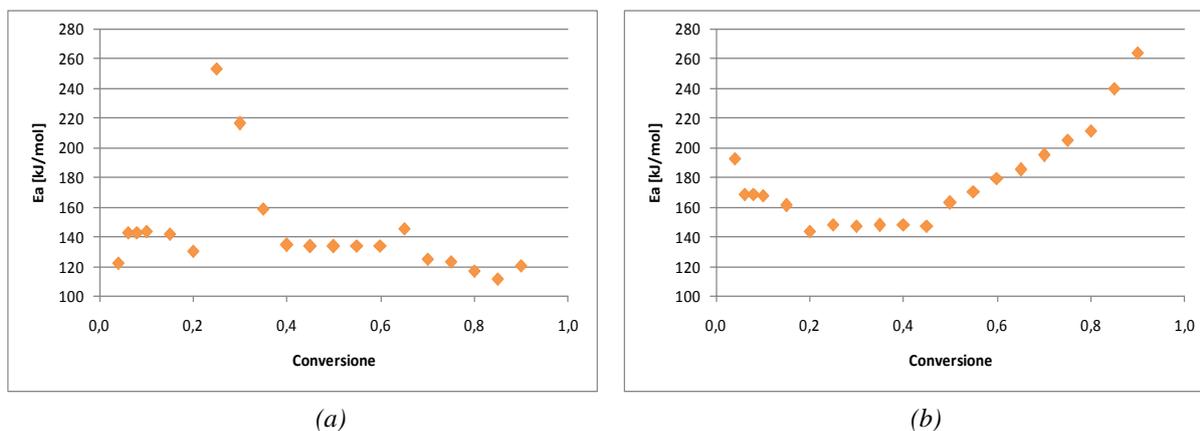
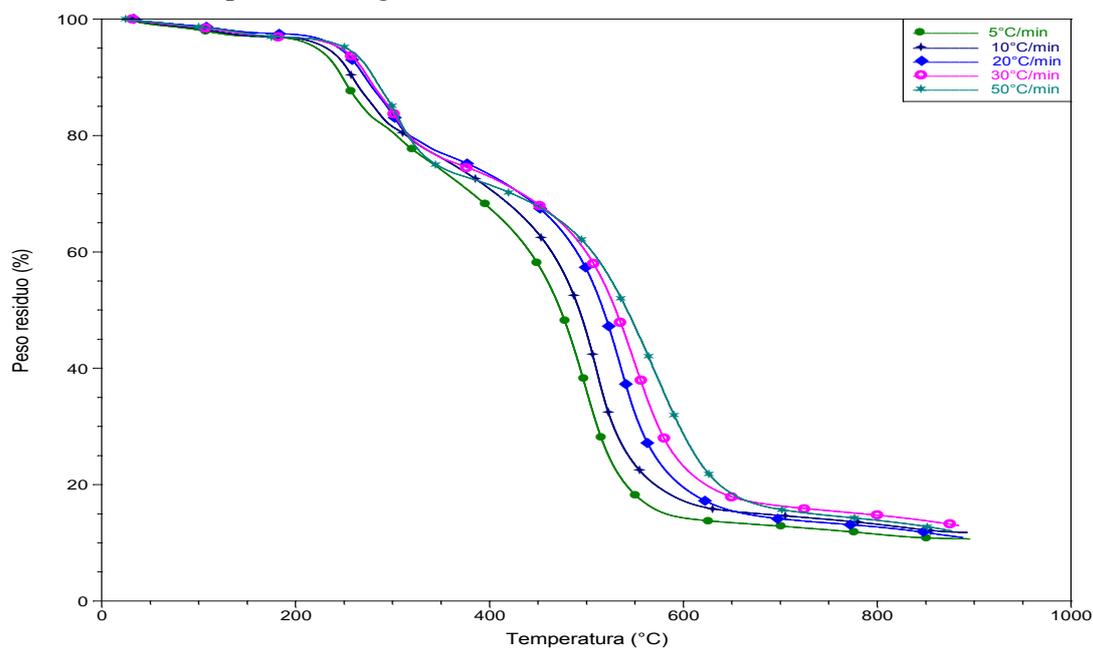


Figura 9.68 Energia di attivazione a diverse conversioni per 10%CRC in aria (a) e azoto (b).

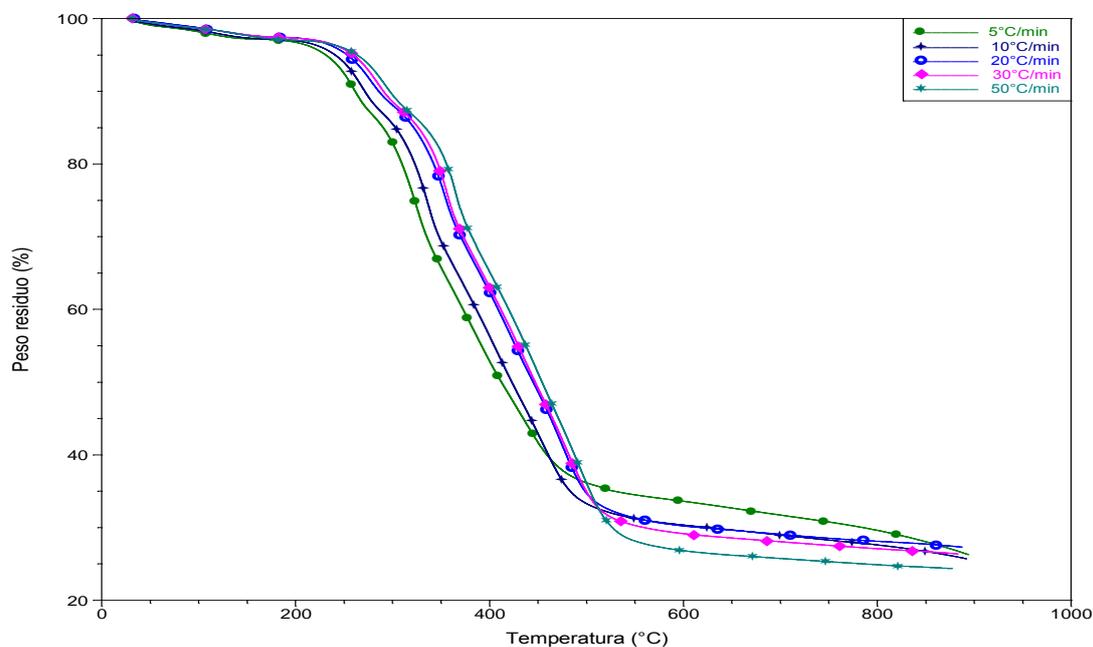
La non applicabilità del modello si evince in modo chiaro dall'andamento irregolare dei valori dell'energia di attivazione calcolata negli intervalli esterni a quelli in cui è valida l'approssimazione di Doyle.

### 9.2.4 Schiuma 10%IPA\_5%*mimosa*

Prendiamo in esame, ora, una schiuma alla quale, oltre all'antifiamma viene addizionata anche una certa quantità di tannino mimosa. I termogrammi ottenuti nel caso di tale espanso in aria e azoto sono riportati in Figura 9.69 e 9.70.

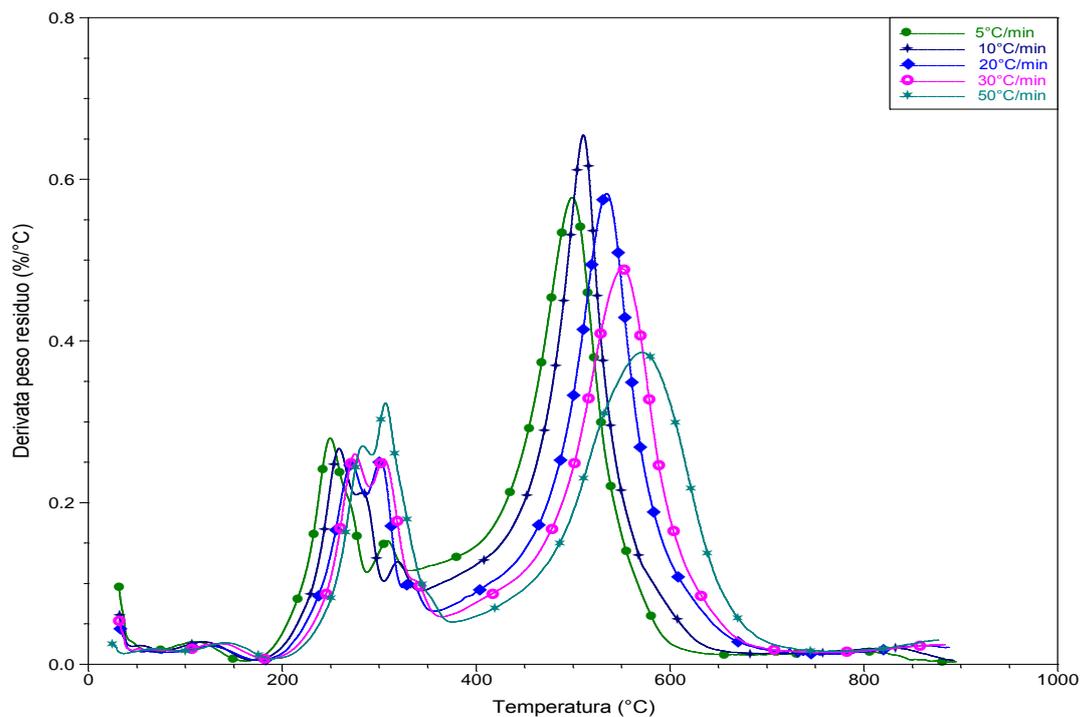


**Figura 9.69** Curve TGA in aria a diverse velocità di riscaldamento per 10%IPA\_5%*mimosa*.

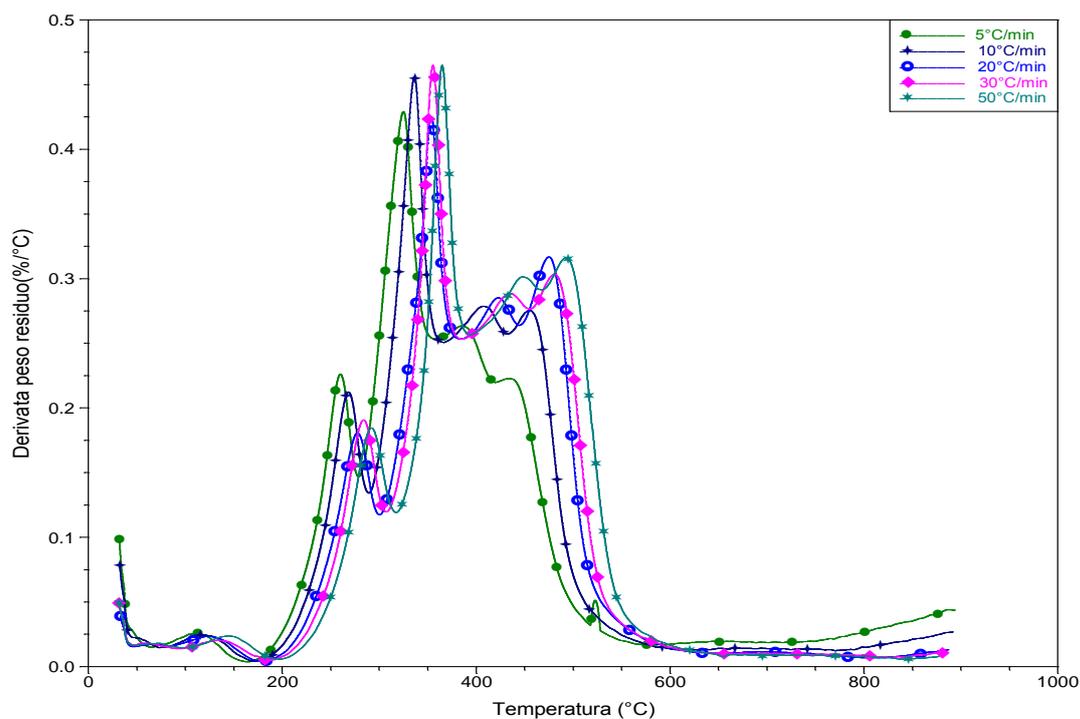


**Figura 9.70** Curve TGA a diverse velocità di riscaldamento per 10%IPA\_5%*mimosa*.

I termogrammi derivativi sono, invece, riportati in Figura 9.71 e 9.72.



**Figura 9.71** Curve DTG in aria a diverse velocità di riscaldamento per 10%IPA\_5% mimosa.



**Figura 9.72** Curve DTG in azoto a diverse velocità di riscaldamento per 10%IPA\_5% mimosa.

Si passa quindi all'esposizione dei risultati ottenuti.

### Modello di Kissinger

La degradazione in aria si completa sempre in due stadi di degradazione; la presenza di degradazioni di tipo termossidativo, collegate all'atmosfera ossidante in cui vengono compiute le misure, genera la formazione di altri piccoli picchi dei termogrammi derivativi che non vengono comunque presi in considerazione. I due stadi di degradazione si esplicano rispettivamente negli intervalli di temperatura 248-288°C e 499-572°C, analogamente agli altri espansi analizzati. Le temperature corrispondenti alla massima velocità di degradazione alle varie velocità di riscaldamento sono riportate per i due stadi in Tabella 9.13.

**Tabella 9.13** Temperature di massima velocità di degradazione in aria.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	248.41	258.83	271.15	275.89	281.35
	2° stadio	499.55	510.92	534.62	550.73	571.58

Nel caso di atmosfera inerte, in modo analogo alla schiuma in cui era stato addizionato il 10% di IPA, la degradazione si esplica in quattro stadi che interessano rispettivamente le temperature comprese tra 259-292°C, 324-365°C, 386- 448°C e 436-493°C.

In Tabella 9.14 sono riportati i valori di  $T_{max}$  determinati per tutti gli stadi di degradazione.

**Tabella 9.14** Temperature di massima velocità di degradazione in azoto.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	259.93	268.03	277.55	283.60	291.05
	2° stadio	324.96	336.04	353.21	355.23	364.98
	3° stadio	386.50	408.12	422.82	434.93	447.43
	4° stadio	436.95	455.84	475.28	481.34	492.92

A partire dai dati di Tabella 9.14 si calcolano i valori di  $\ln(\beta/T_{max}^2)$  e  $1/T_{max}$  e per ogni stadio di degradazione si regrediscono linearmente. Le rette ottenute per i due stadi sono riportate in Figura 9.73.

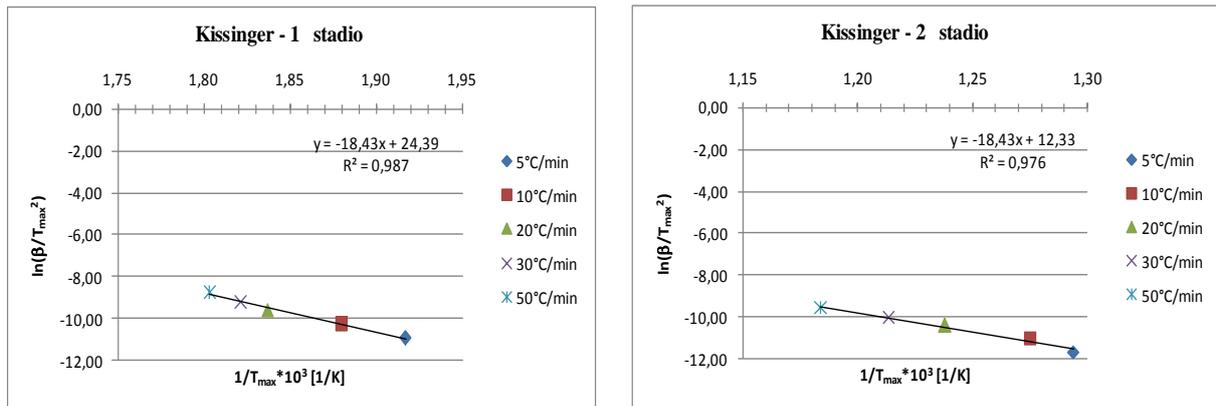


Figura 9.73 Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%IPA\_5% mimosa in aria.

Le quattro rette ottenute dalla regressione lineari dei dati ricavati a partire dalle temperature contenute in Tabella 9.14 sono riportati in Figura 9.74.

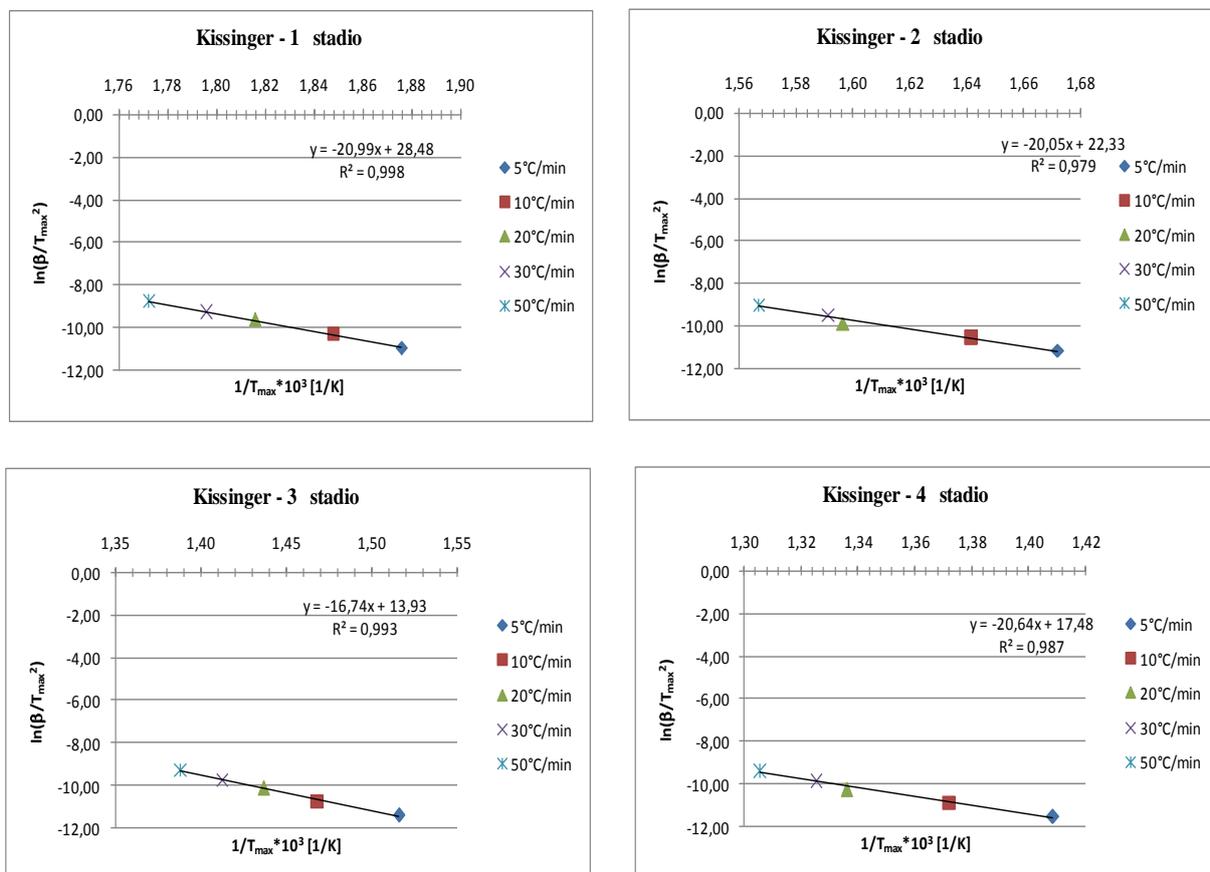


Figura 9.74 Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%IPA\_5% mimosa in azoto.

La pendenza delle rette permette la determinazione delle energie di attivazione, i cui valori sono riportati in Tabella 9.15 per entrambe le modalità in cui sono state eseguite le prove.

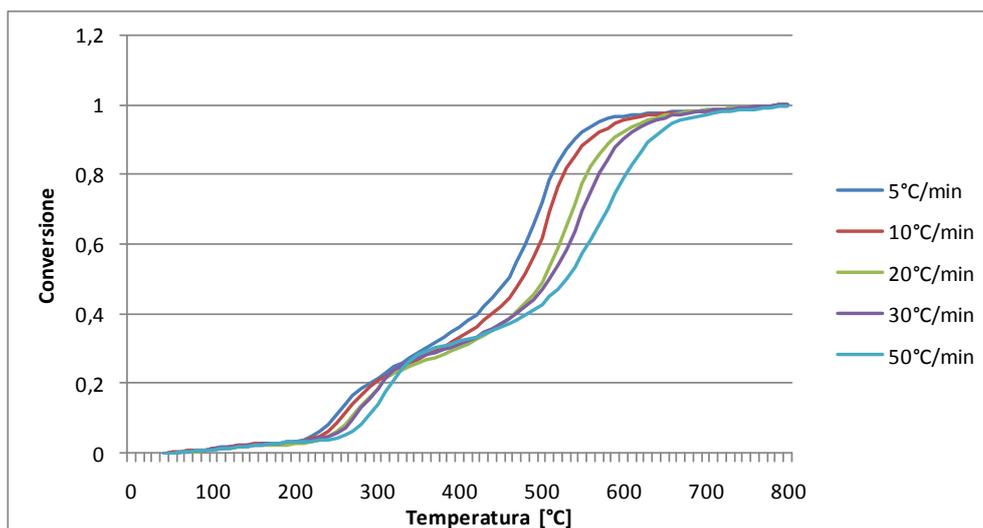
**Tabella 9.15** Energie di attivazione per il campione 10%IPA\_5%*mimosa*.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	153.24	0.988	174.59	0.999
2° stadio	153.23	0.976	166.69	0.979
3° stadio	[-]	[-]	139.18	0.993
4° stadio	[-]	[-]	171.62	0.987

Confrontando tali risultati con quelli ottenuti con lo stesso modello dalla schiuma caricata solamente con IPA non si osservano forti differenze tra le energie di attivazione dei quattro stadi di degradazione in azoto. Si ha una piccola diminuzione per quelle in aria che rimangono anche per questo espanso invariate tra il primo e il secondo stadio.

### **Modello di Ozawa**

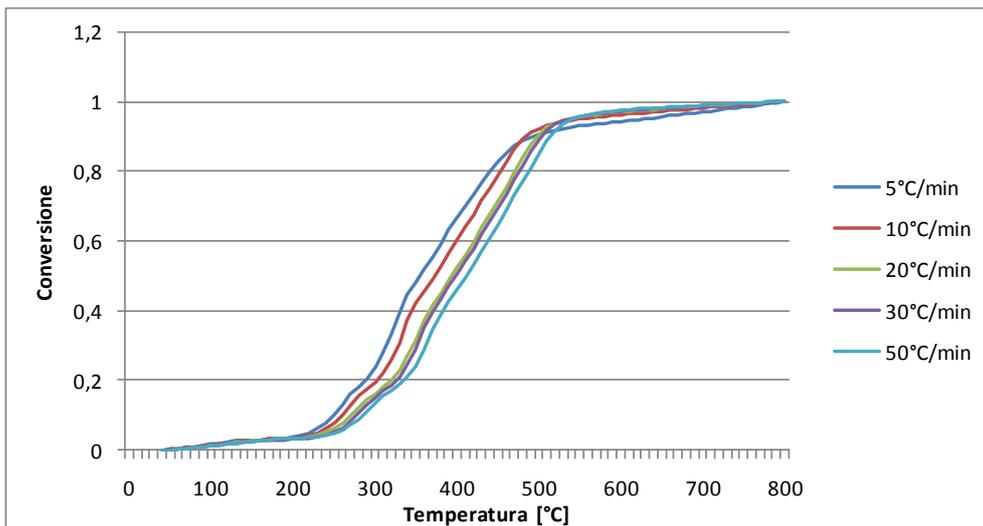
In Figura 9.75 sono riportate le curve ottenute dal calcolo del grado di conversione dell'espanso alle diverse temperature di riscaldamento in dipendenza dalla temperatura per l'analisi dell'espanso in aria.



**Figura 9.75** Andamento del grado di conversione in funzione delle temperatura per il campione 10%IPA\_5%*mimosa* in aria.

In corrispondenza dei due stadi di degradazione si hanno gradi di conversione compresi tra 5-20% per il primo stadio e il 45-80% per il secondo.

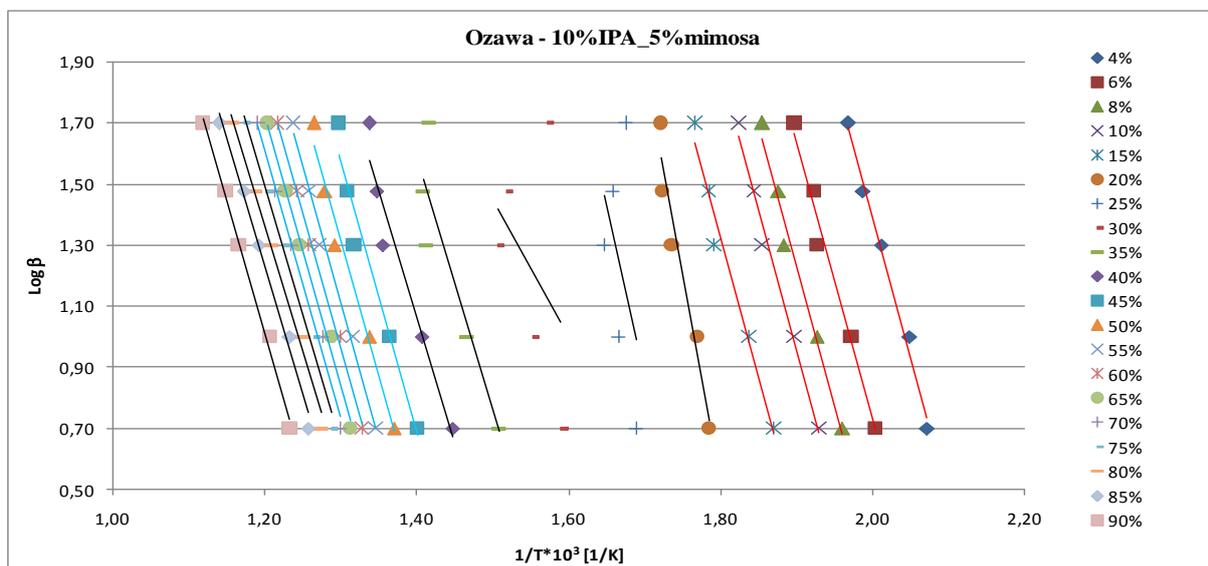
In Figura 9.76 si riporta l'andamento del grado di conversione calcolato in azoto alle diverse velocità di riscaldamento.



**Figura 9.76** Andamento del grado di conversione in funzione delle temperatura per il campione 10%IPA\_5% mimosa in azoto.

I quattro stadi di degradazione interessano invece i seguenti intervalli di conversione: 5-20% per il primo, 20-50% per il secondo, 40-80% per il terzo e 65-90% per il quarto.

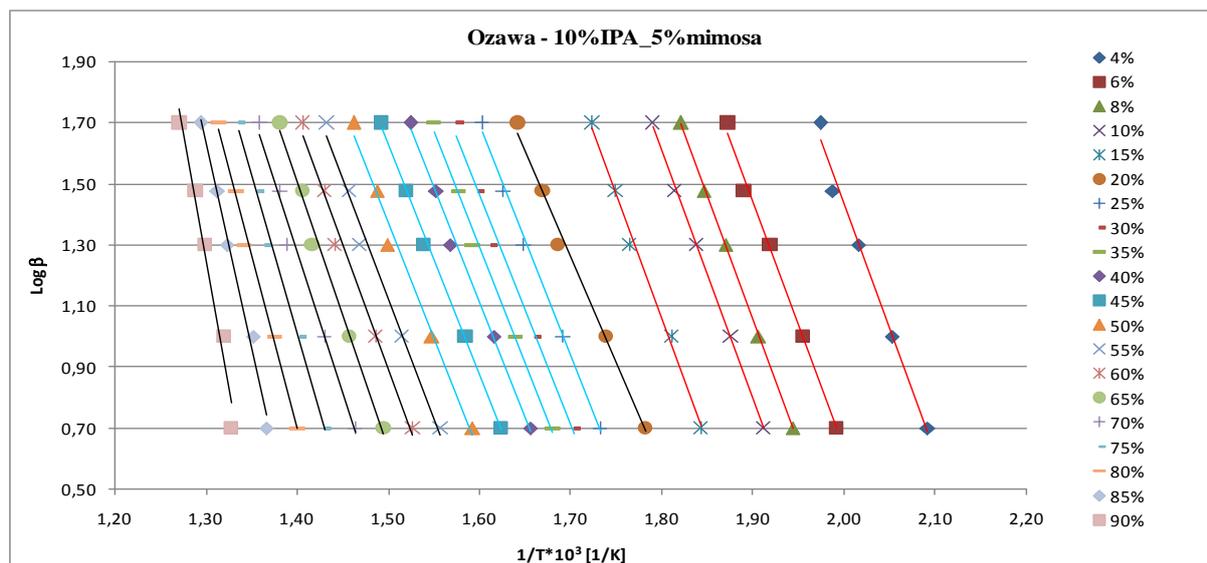
In Figura 9.77 sono riportate le rette ottenute in aria ai diversi gradi di conversione.



**Figura 9.77** Rette costruite in aria a diverse conversioni per il campione 10%IPA\_5% mimosa.

Tali rette sono pressoché parallele nell'intervallo 4-15%, praticamente coincidente con il primo stadio di degradazione, e 45-75%, in cui può essere calcolata l'energia di attivazione per il secondo stadio.

In Figura 9.78 sono riportate le rette ottenute regredendo linearmente i dati ricavati dalle analisi in atmosfera inerte.



**Figura 9.78** Rette costruite in azoto a diverse conversioni per il campione 10%IPA\_5%*mimosa*.

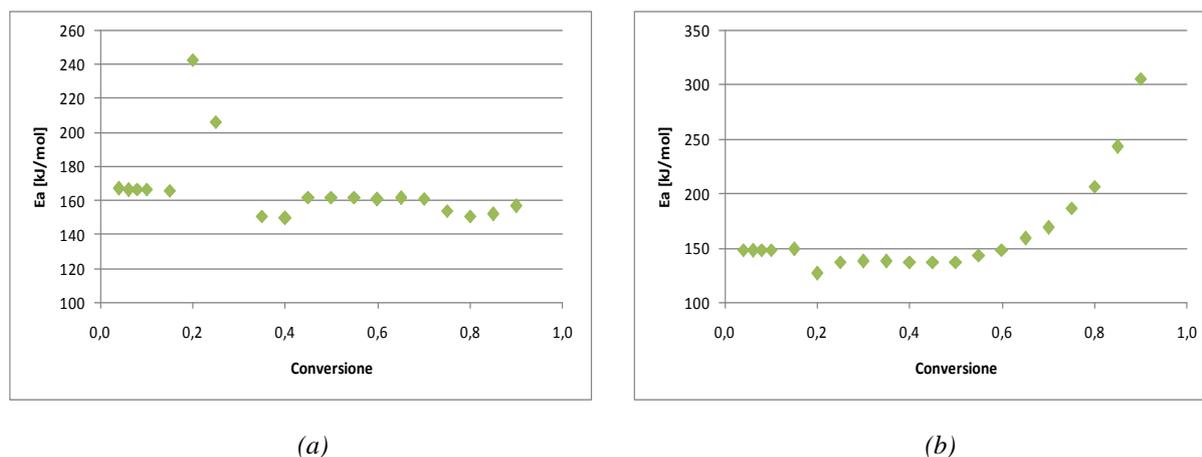
Il parallelismo si ha per le rette comprese negli intervalli di conversione 4-15% e 25-50% rendendo quindi applicabile il modello di Ozawa solamente per il calcolo dell'energia di attivazione nei primi due stadi di degradazione.

Le energie di attivazione, ottenute come valori medi di quelle calcolate per tutte le conversioni comprese all'interno degli intervalli in cui si ha parallelismo, sono riportate in Tabella 9.16.

**Tabella 9.16** Energie di attivazione per il campione 10%IPA\_5%*mimosa*

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	166.51	0.983	148.16	0.996
2° stadio	161.41	0.986	137.22	0.993
3° stadio	[-]	[-]	[-]	[-]
4° stadio	[-]	[-]	[-]	[-]

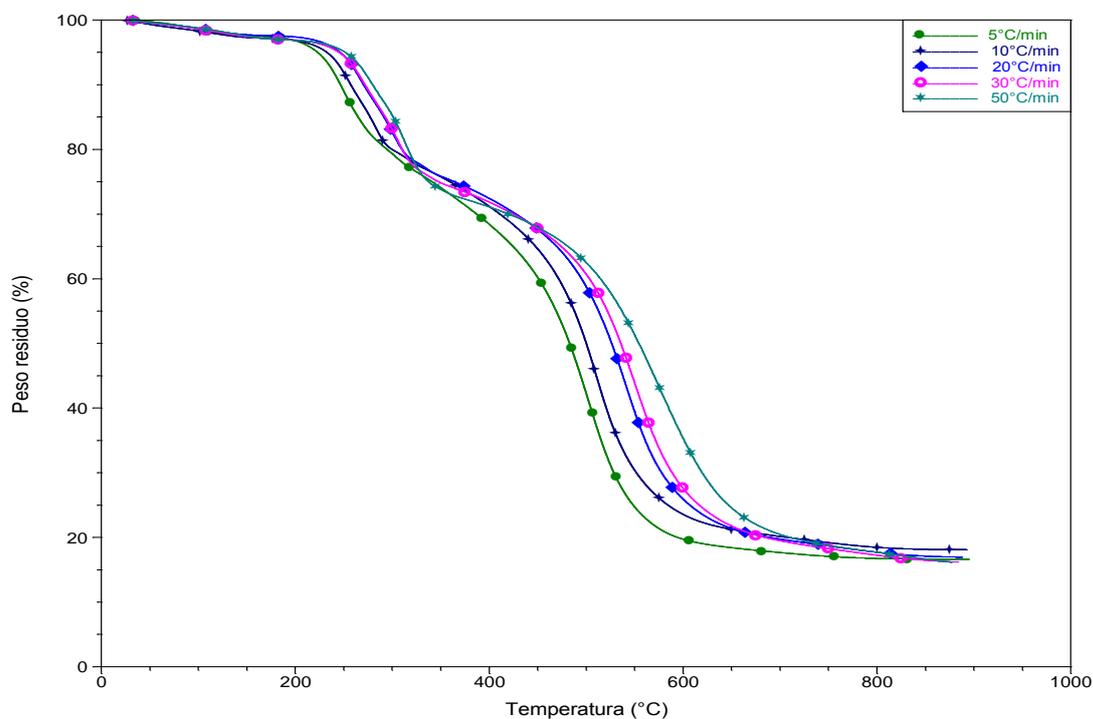
In Figura 9.79 sono invece riportati i grafici in cui sono rappresentate le energie di attivazione calcolate per tutte le conversioni.



**Figura 9.79** Energia di attivazione a diverse conversioni per 10%IPA\_5%mimosa in aria (a) e azoto (b).

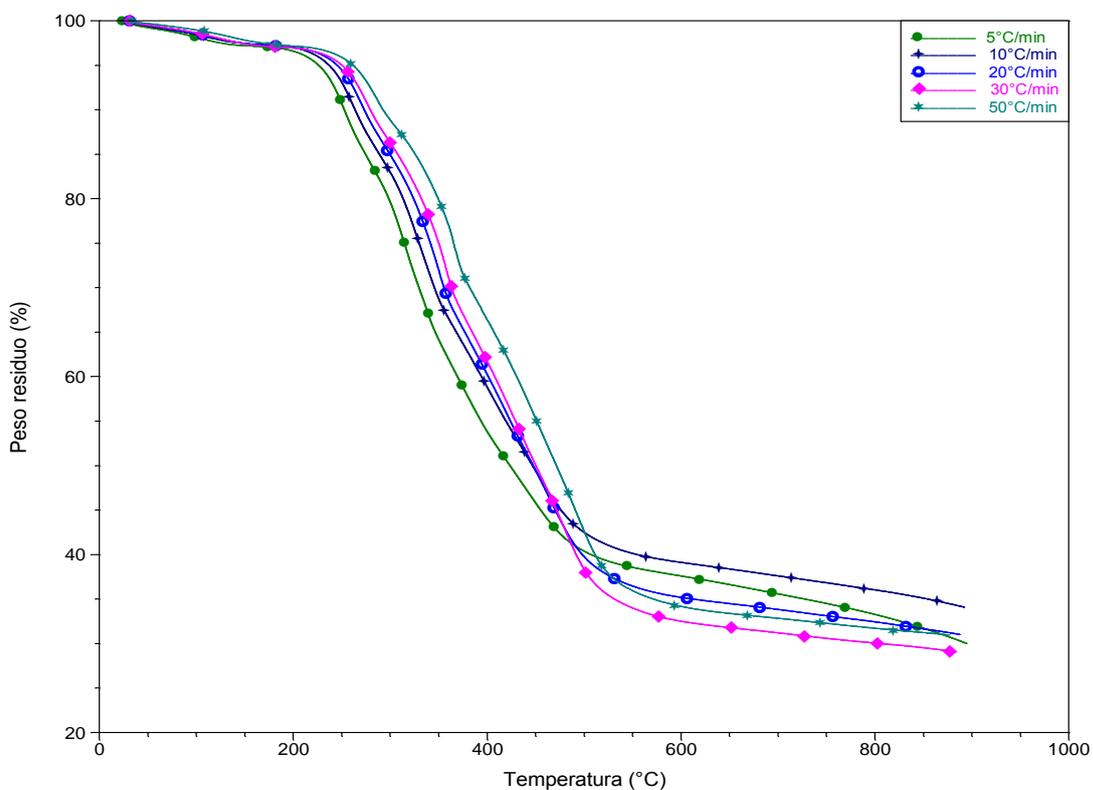
### 9.2.5 Schiuma 10%IPA\_10%CRC\_5%mimosa

Si considera ora la schiuma caricata con 10%IPA, 10% CRC e 5% di tannino mimosa. Si riporta in Figura 9.80 la sovrapposizione dei termogrammi ottenuti alle diverse velocità di riscaldamento per le analisi in aria.



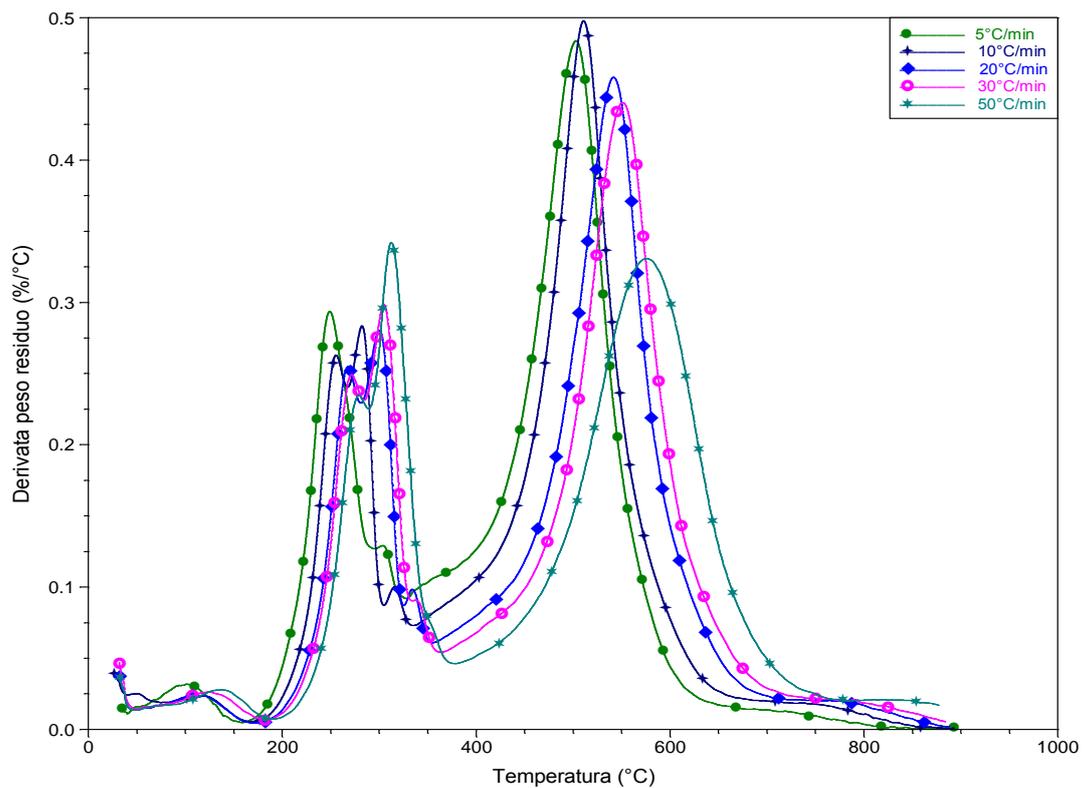
**Figura 9.80** Curve TGA a diverse velocità di riscaldamento di 10%IPA\_10%CRC\_5% mim in aria.

In Figura 9.81 sono rappresentati, invece i termogrammi ottenuti in azoto.

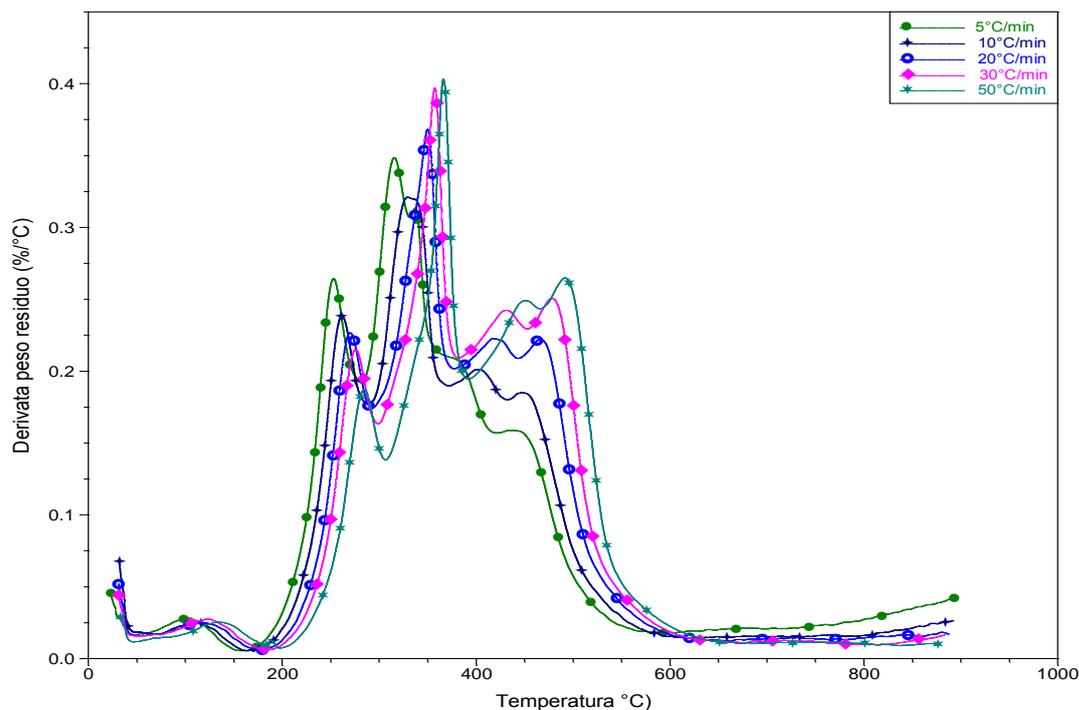


**Figura 9.81** Curve TGA a diverse velocità di riscaldamento di 10%IPA\_10%CRC\_5%min in azoto.

Si riportano, inoltre, i termogrammi derivativi in aria e azoto in Figura 9.82 e 9.83.



**Figura 9.82** Curve DTG a diverse velocità di riscaldamento di 10%IPA\_10%CRC\_5%min in aria.



**Figura 9.83** Curve DTG a diverse velocità di riscaldamento di 10%IPA\_10%CRC\_5%min in azoto.

Di seguito sono discussi i risultati ottenuti dallo studio del campione analizzato.

### **Modello di Kissinger**

L'aumento della carica non comporta una variazione del numero di stadi di degradazione del poliuretano in atmosfera ossidante. Gli stadi principali, infatti, sono due e interessano sempre le temperature comprese tra 249-278°C e 502-576°C. Si riportano in Tabella 9.17 i valori di  $T_{max}$  ricavati.

**Tabella 9.17** Temperature di massima velocità di degradazione in aria.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	249.35	255.99	267.36	271.15	278.73
	2° stadio	502.39	510.92	541.25	550.73	576.31

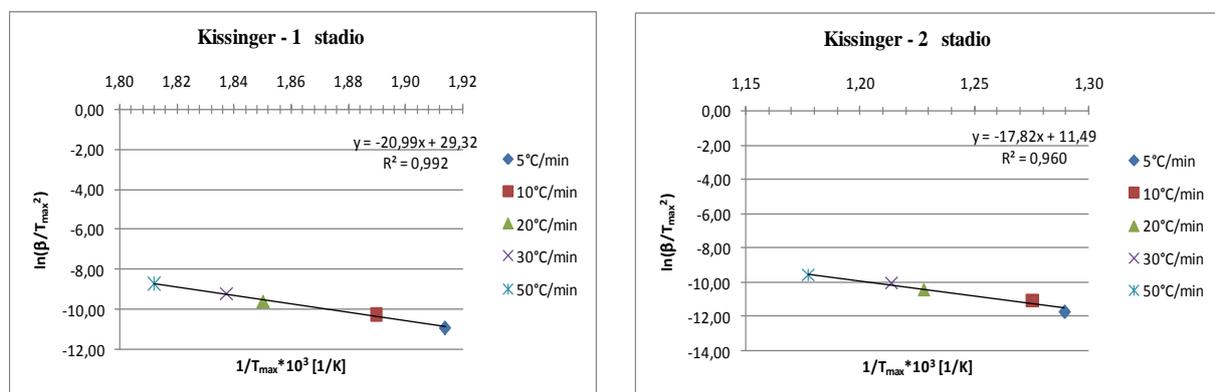
La degradazione dell'espanso in azoto avviene, invece, in quattro stadi negli intervalli di temperatura compresi tra 252-284°C, 315-367°C, 381-448°C e 443-492°C. In Tabella 9.18 sono riportate tutte le temperature a cui corrispondono i picchi del diagramma derivativo per i quattro stadi determinati alle diverse velocità di riscaldamento.

**Tabella 9.18** Temperature di massima velocità di degradazione in azoto.

		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	252.33	261.41	269.48	274.52	283.60
	2° stadio	315.88	331.02	349.18	356.24	366.33
	3° stadio	381.46	403.65	419.80	429.88	448.04
	4° stadio	443.00	448.04	466.20	478.31	491.42

Come già evidenziato per i campioni precedentemente analizzati, anche in questo caso si assiste ad uno spostamento del picco verso temperature sempre più alte in relazione all'aumento di velocità di riscaldamento.

Determinate le temperature massime corrispondenti ad ogni stadio di degradazione si sono costruite le rette necessarie al calcolo dell'energia di attivazione, riportate in Figura 9.84 per il campione in aria.

**Figura 9.84** Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%IPA\_10%CRC\_5%min in aria.

Le rette costruite a partire dai dati ottenuti per il campione in azoto per i quattro stadi sono riportate in Figura 9.85.

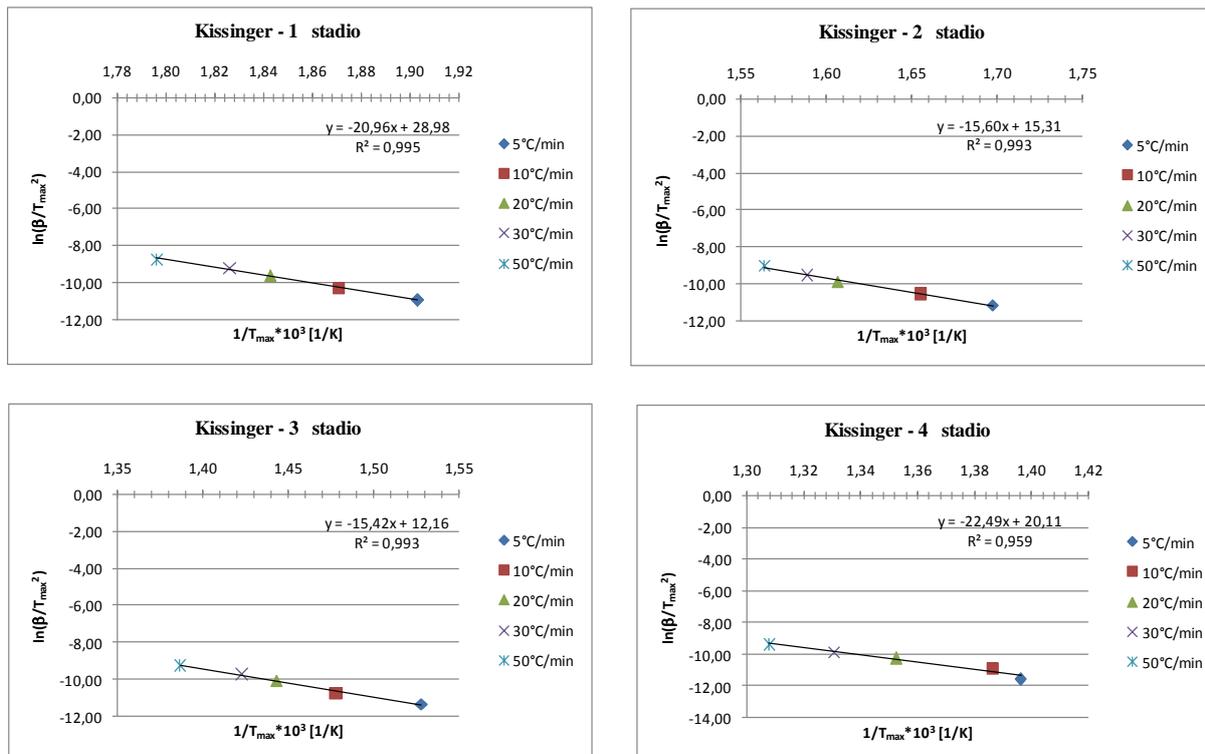


Figura 9.85 Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%IPA\_10%CRC\_5%min in azoto.

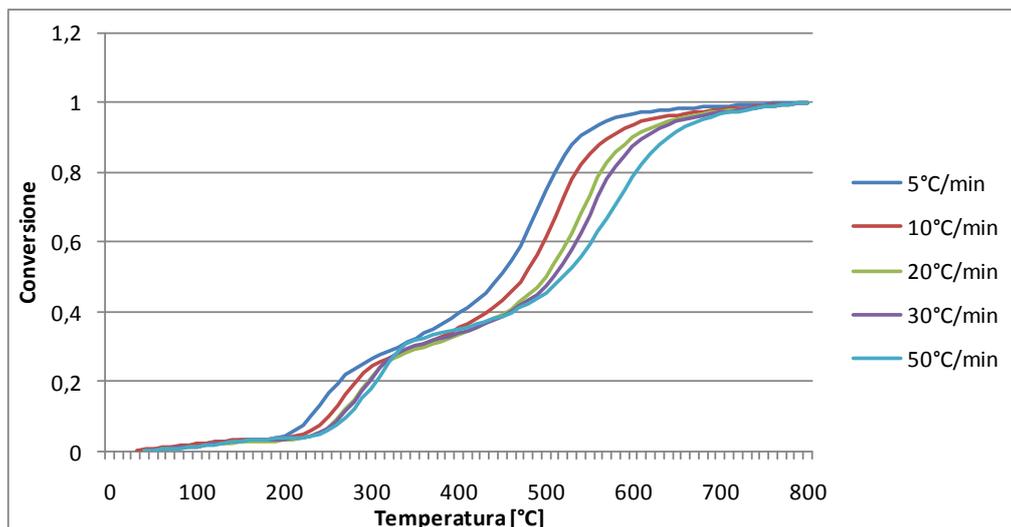
Dalla pendenza della retta ottenuta regredendo linearmente i dati rappresentati in Figura per tutti gli stadi di degradazione si sono calcolate le energie di attivazione riportate in Tabella 9.19.

Tabella 9.19 Energie di attivazione di 10%IPA\_10%CRC\_5%min.

	Aria		Azoto	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	174.53	0.992	174.27	0.995
2° stadio	148.18	0.961	129.73	0.993
3° stadio	[-]	[-]	128.24	0.994
4° stadio	[-]	[-]	187.06	0.959

### Modello di Ozawa

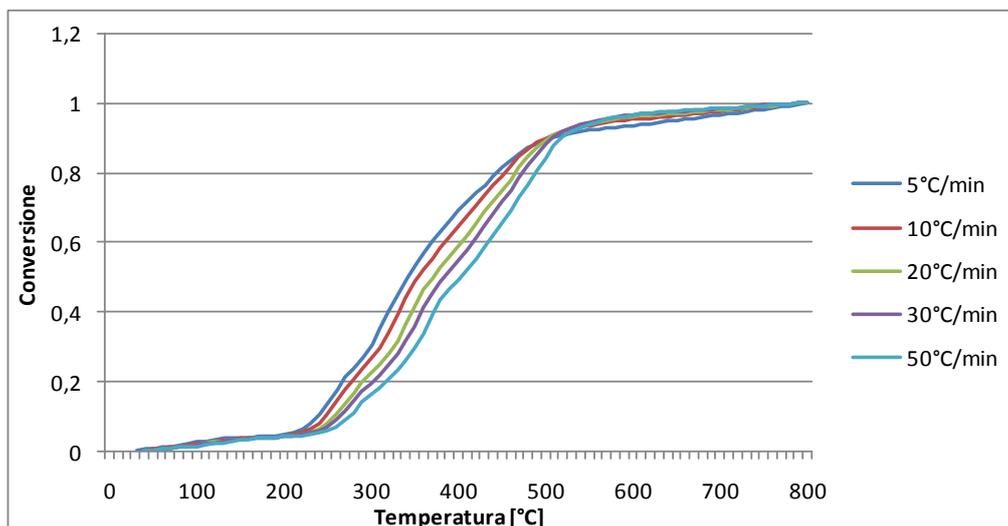
Per l'applicazione del modello di Ozawa si è reso necessario il calcolo del grado di conversione al variare della temperatura. Le curve ottenute per le diverse velocità di riscaldamento sono riportate in Figura 9.86 per il campione in aria.



**Figura 9.86** Andamento del grado di conversione in funzione della temperatura per il campione 10%IPA\_10%CRC\_5%min in aria.

Per l'espanso qui considerato i due stadi di degradazione interessano le conversioni comprese negli intervalli 5-25% e 45-95%.

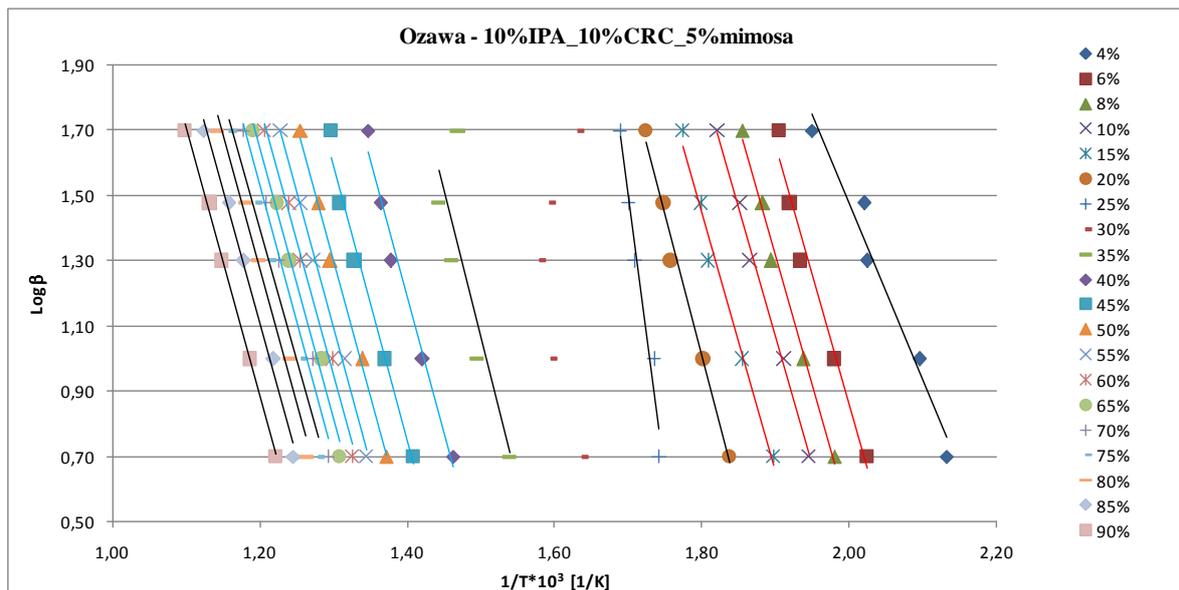
L'andamento del grado di conversione in atmosfera inerte alle diverse velocità di riscaldamento sono riportate in Figura 9.87.



**Figura 9.87** Andamento del grado di conversione in funzione della temperatura per il campione 10%IPA\_10%CRC\_5%min in azoto.

Il grado di conversione è compreso tra il 5 e il 25% nel primo stadio di degradazione, si attesta tra il 20 e il 55% nel secondo, varia tra il 40 e l'80% per il terzo stadio, e, infine, è tra il 65 e l'85% nel quarto.

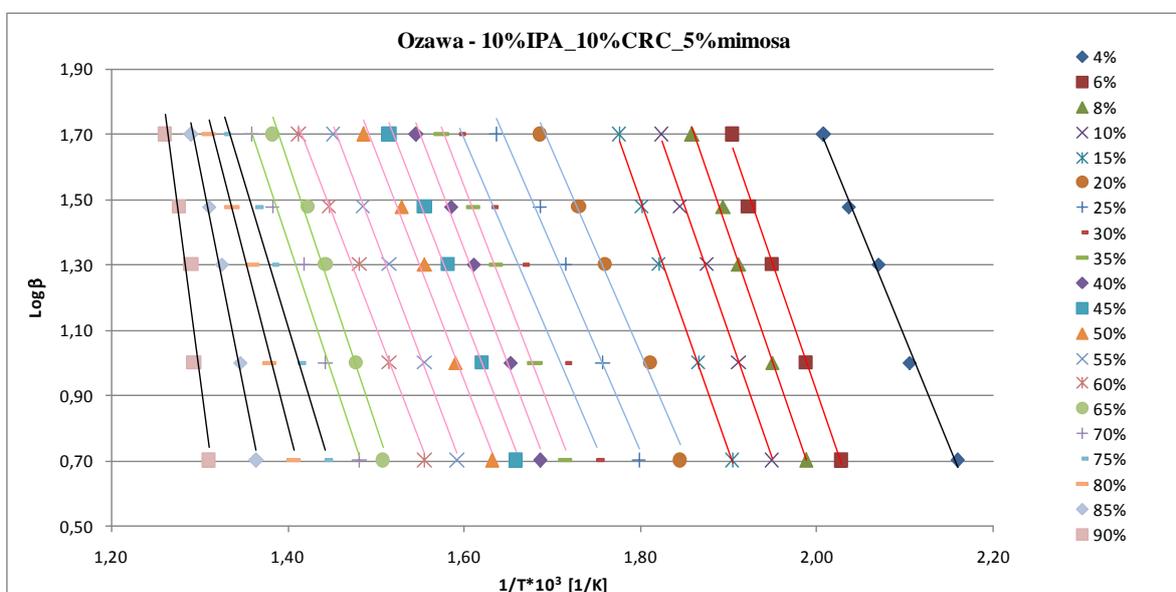
In Figura 9.88 si riportano le rette costruite ai diversi gradi di conversione dalla pendenza delle quali si otterrà poi l'energia di attivazione per il campione in aria.



**Figura 9.88** Rette costruite a diverse conversioni in aria per 10%IPA\_10%CRC\_5%*mim.*

Le considerazioni sull'applicabilità del modello di Ozawa, in relazione all'utilizzo dell'approssimazione di Doyle, già esposte in precedenza, sono ugualmente valide anche per il caso ora considerato. La costruzione delle rette alle diverse conversioni ha permesso di individuare, comunque, dei range nei quali esse risultano essere pressoché parallele. In particolare si ha parallelismo tra le rette costruite a conversioni comprese tra 6-15% e tra 40-70% permettendo così l'utilizzo di tale modello per il calcolo dell'energia di attivazione di tutti e due gli stadi di degradazione della schiuma.

In Figura 9.89 si riportano le rette costruite riportando i dati ricavati alle diverse conversioni dalle analisi in azoto.



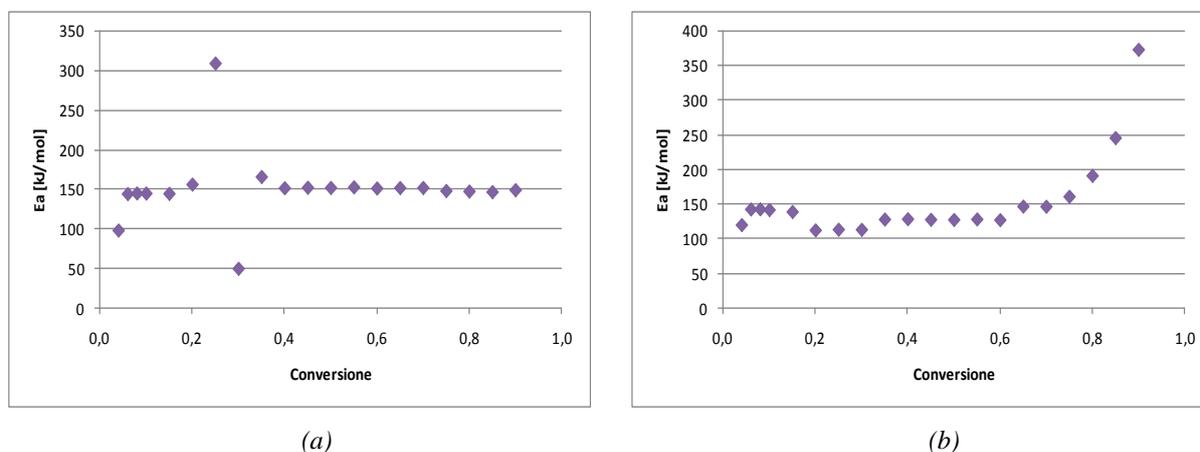
**Figura 9.89** Rette costruite a diverse conversioni in azoto per 10%IPA\_10%CRC\_5%*mim.*

In questo caso si ha parallelismo tra le rette costruite a conversioni comprese tra 6-15%, 20-30%, 35-60% e 65-70% permettendo così l'utilizzo di tale modello per il calcolo dell'energia di attivazione di tutti e quattro gli stadi di degradazione della schiuma. I valori ottenuti in aria e azoto sono riportati in Tabella 9.20.

**Tabella 9.20** Energie di attivazione di 10%IPA\_10%CRC\_5%*mim*.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	144.75	0.986	142.08	0.996
2° stadio	151.99	0.989	113.48	0.990
3° stadio	[-]	[-]	128.35	0.993
4° stadio	[-]	[-]	147.21	0.988

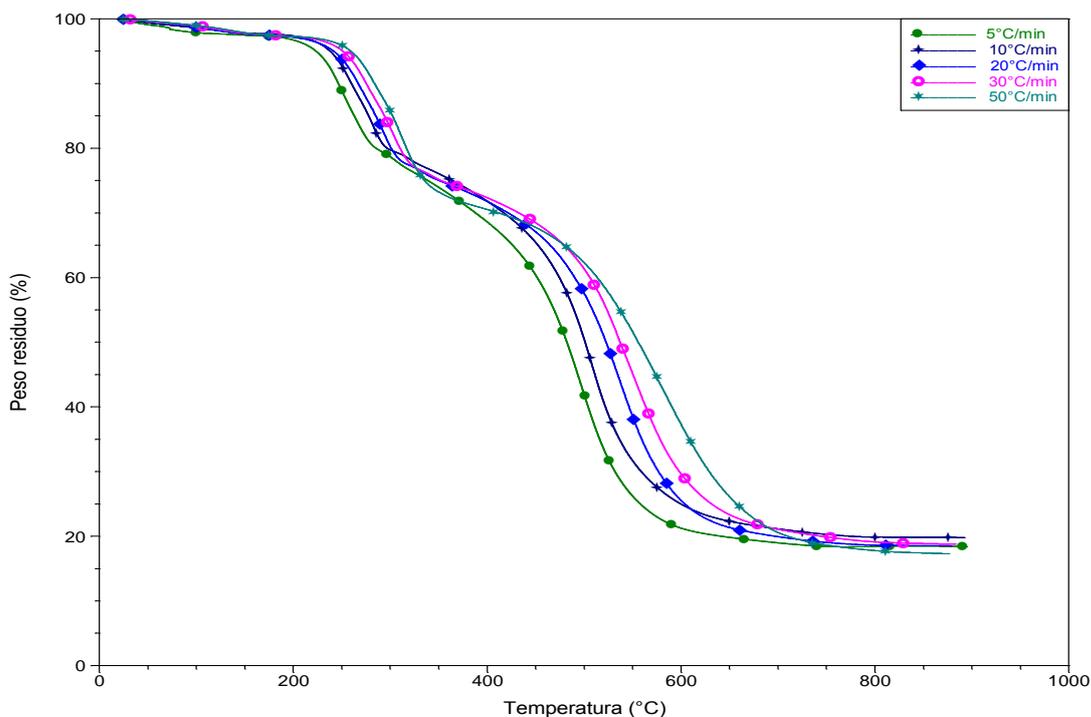
I risultati riportati in Tabella sono i valori medi calcolati nel range di parallelismo delle rette. In Figura 9.90 sono riportate, invece, le energie di attivazione calcolate ai vari gradi di conversione.



**Figura 9.90** Energia di attivazione a diverse conversioni per il campione 10%IPA\_10%CRC\_5%*mim* in aria (a) e azoto (b).

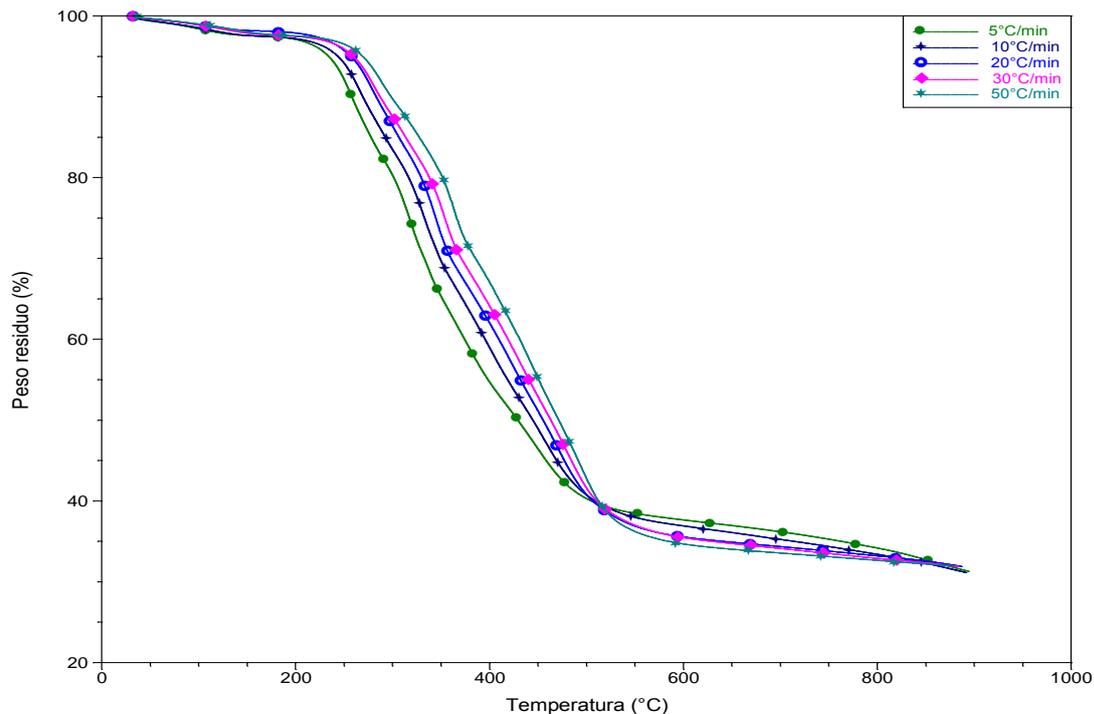
### 9.2.6 Schiuma 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH

Si è analizzato, infine, l'espanso 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH volendo mettere in evidenza le variazioni legate alla sostituzione del 5% di tannino con la stessa quantità di un antifiama classico come l'ATH. La Figura 9.91 riporta la sovrapposizione dei termogrammi ottenuti alle diverse velocità di riscaldamento in aria.



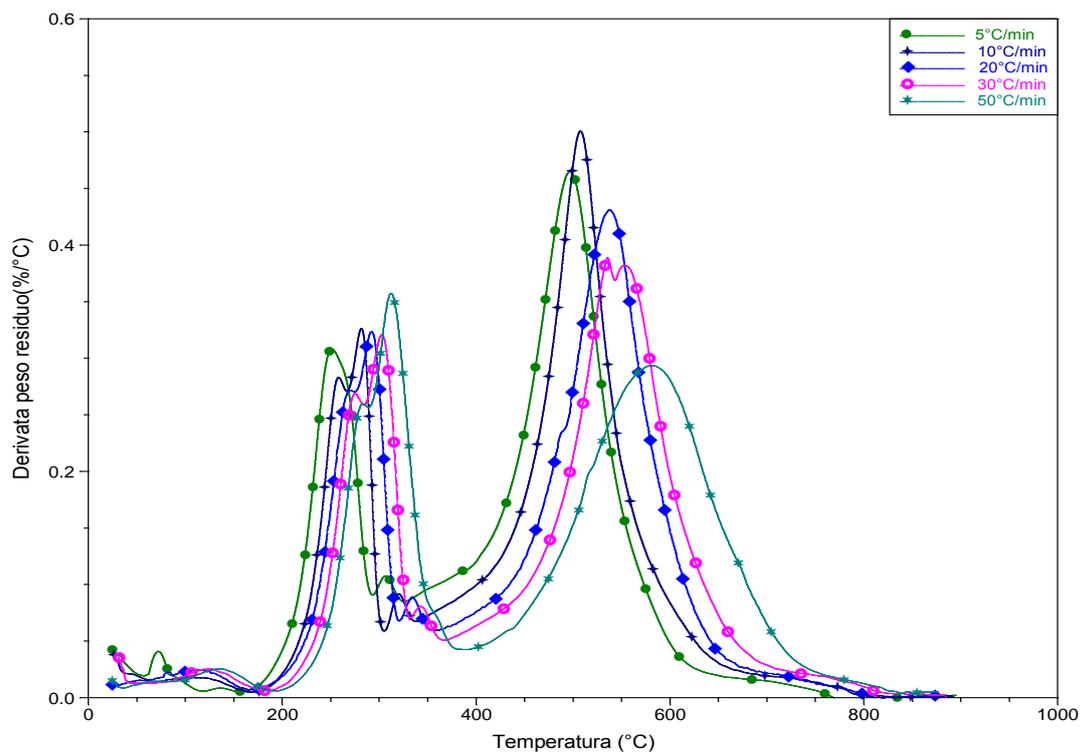
**Figura 9.91** Curve TGA a diverse velocità di riscaldamento di 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in aria.

In Figura 9.92 sono, invece, riportati i termogrammi ottenuti in azoto.

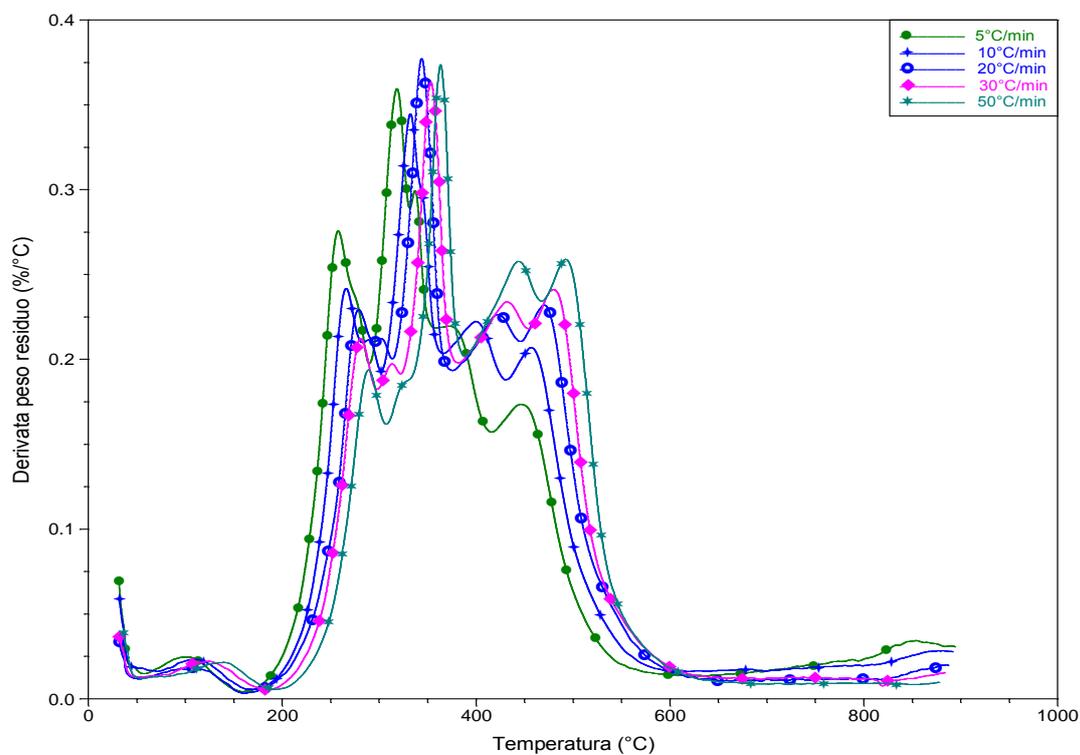


**Figura 9.92** Curve TGA a diverse velocità di riscaldamento di 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in azoto.

Si riportano, invece, in Figura 9.93 e 9.94, i termogrammi derivativi per il campione analizzato rispettivamente in aria e azoto.



**Figura 9.93** Curve DTG a diverse velocità di riscaldamento di 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in aria.



**Figura 9.94** Curve DTG a diverse velocità di riscaldamento di 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in azoto.

Si discutono di seguito i risultati ottenuti.

### Modello di Kissinger

Come per tutti i casi precedentemente analizzati, la degradazione dell'espanso in aria si completa in due stadi principali che interessano rispettivamente gli intervalli di temperatura compresi tra 252-283°C e 497-582°C. In Tabella 9.21 si riportano i valori di  $T_{max}$  ottenuti in corrispondenza dei picchi dei termogrammi derivativi.

**Tabella 9.21** Temperature di massima velocità di degradazione aria.

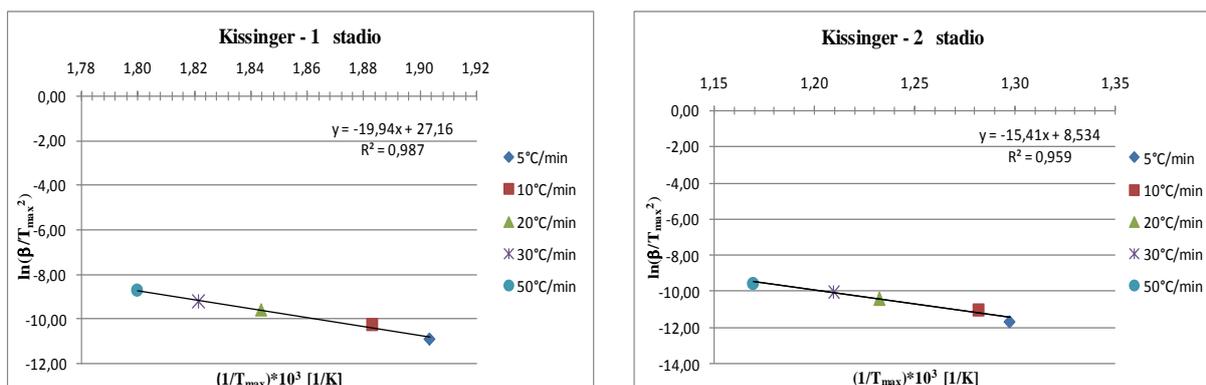
		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	252.20	257.88	269.26	275.89	282.52
	2° stadio	497.65	507.13	538.41	553.57	582.00

Considerando la degradazione in atmosfera inerte, in modo analogo agli espanso addizionati con IPA precedentemente analizzati, anche per la schiuma in esame essa avviene in quattro stadi individuabili nei seguenti intervalli di temperatura: 256-288°C, 317-364°C, 377-443°C e 446-493°C. In Tabella 9.22 sono riportati tutti i valori di  $T_{max}$  determinati in corrispondenza dei punti di massima velocità di degradazione.

**Tabella 9.22** Temperature di massima velocità di degradazione in azoto.

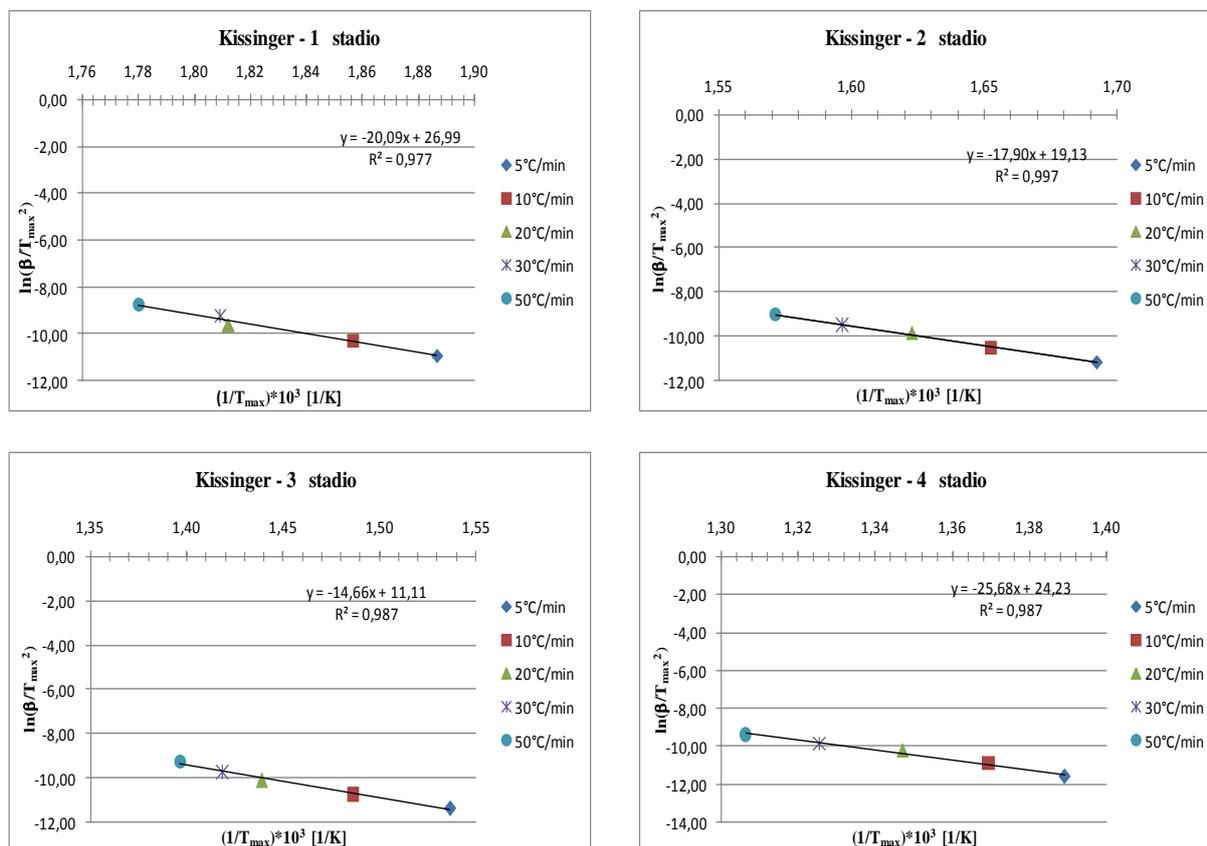
		$\beta$				
		5°C/min	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min
$T_{max}$ [°C]	1° stadio	256.86	265.44	278.73	279.57	288.65
	2° stadio	317.77	332.03	343.18	353.21	363.30
	3° stadio	377.67	399.62	421.84	431.90	443.00
	4° stadio	446.70	457.12	469.22	481.34	492.43

Si riportano in Figura 9.95 le rette ottenute regredendo linearmente i dati di temperatura ottenuti per il campione in aria.



**Figura 9.95** Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in aria.

La Figura 9.96 riporta invece le rette ottenute per i quattro stadi di degradazione della schiuma in atmosfera inerte.



**Figura 9.96** Rette costruite per gli stadi di degradazione di 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in azoto.

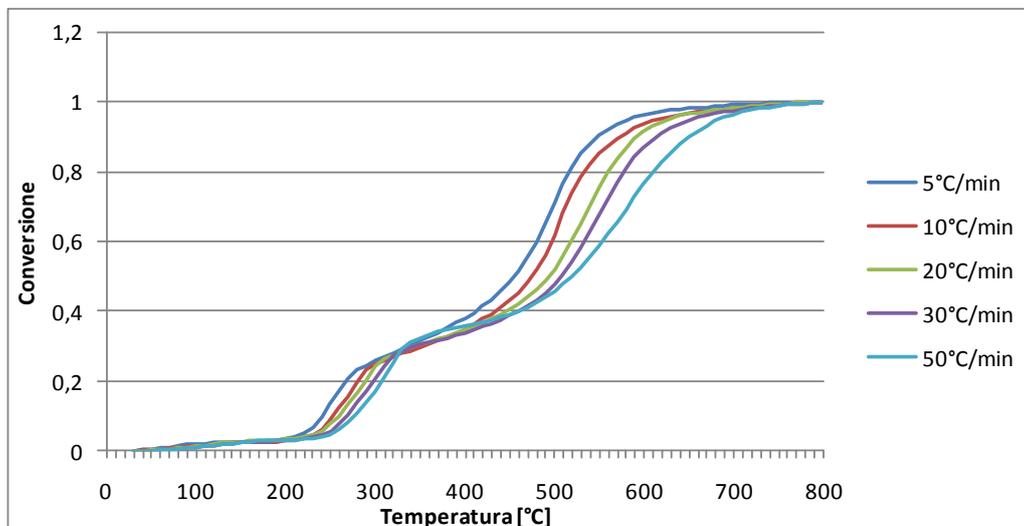
Le energie di attivazione calcolate per tutti gli stadi di degradazione dell'espanso in aria e azoto sono elencate in Tabella 9.23.

**Tabella 9.23** Energie di attivazione di 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	165.85	0.987	167.10	0.978
2°stadio	128.14	0.960	148.89	0.997
3°stadio	[-]	[-]	121.92	0.987
4°stadio	[-]	[-]	213.52	0.987

### Modello di Ozawa

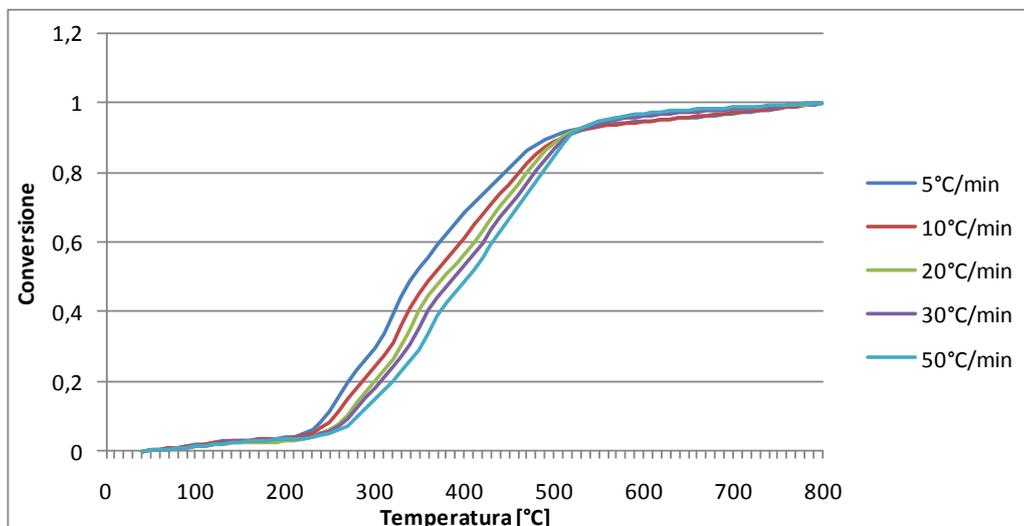
Si è calcolato il grado di conversione della schiuma analizzata in funzione della temperatura alle diverse velocità di riscaldamento. In Figura 9.97 è rappresentato il grafico ottenuto dalla sovrapposizione delle curve ricavate dalla schiuma in aria.



**Figura 9.97** Andamento del grado di conversione in funzione delle temperatura per il campione 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in aria.

Anche per quest'ultimo caso i gradi di conversione interessati sono 5-20% per il primo stadio e 45-95% per il secondo.

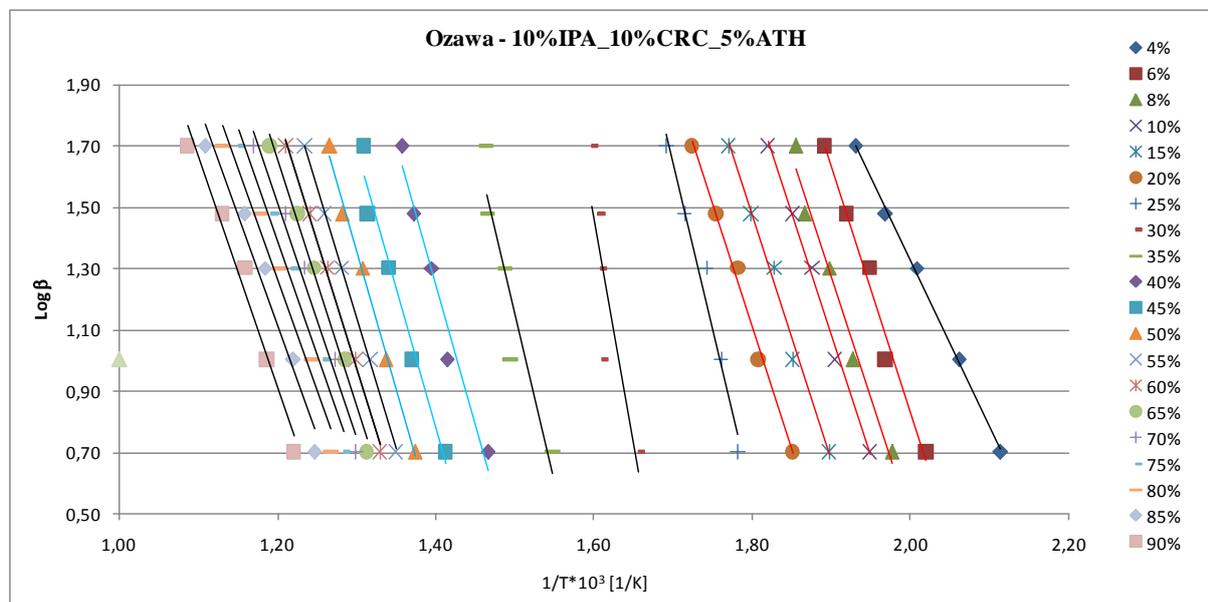
Si riportano ora in Figura 9.98 le curve del grado di conversione ricavate dalle analisi in azoto.



**Figura 9.98** Andamento del grado di conversione in funzione delle temperatura per il campione 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in azoto.

Il primo stadio di degradazione della schiuma interessa gradi di conversione tra il 5 e il 20%, il secondo si esplica per valori compresi tra il 20 e il 55%, il terzo tra il 45 e l'80% e infine il quarto stadio impegna gradi di conversioni molto elevati, tra il 70 e 90%.

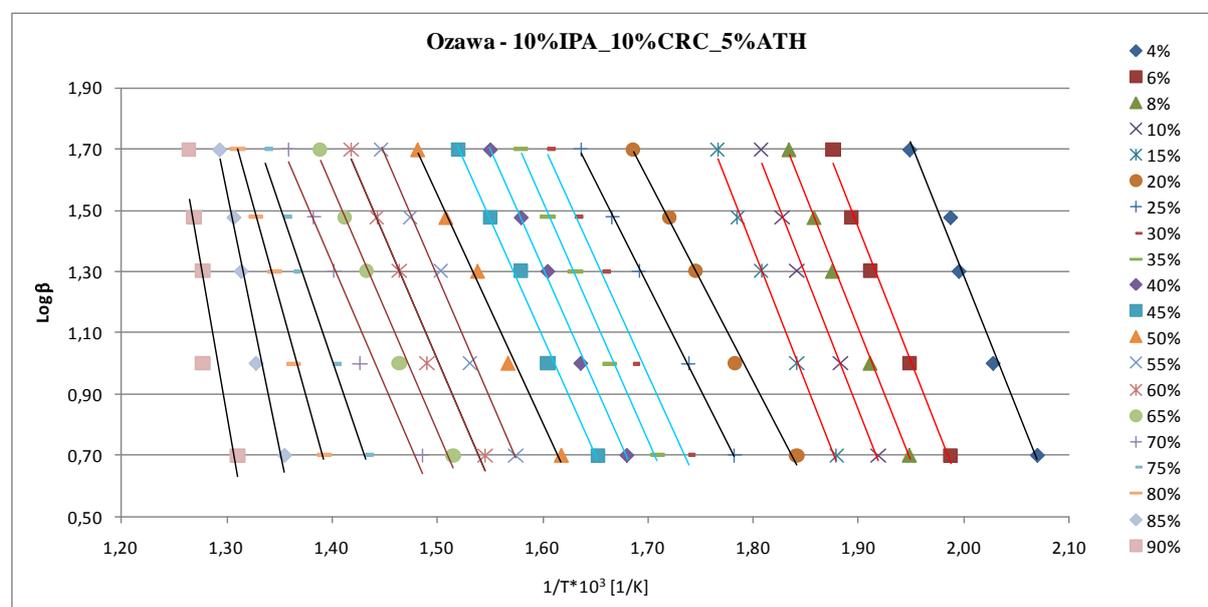
Le rette ottenute regredendo i dati alle diverse conversioni per il campione in aria sono riportate in Figura 9.99.



**Figura 9.99** Rette costruite a diverse conversioni in aria per 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH.

Le rette sono pressoché parallele tra 6-20% e tra 40-55% rendendo così possibile il calcolo dell'energia di attivazione di entrambi gli stadi di degradazione.

In Figura 9.100 si riportano le rette ottenute dalle analisi della schiuma in azoto.



**Figura 9.100** Rette costruite a diverse conversioni in azoto per 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH.

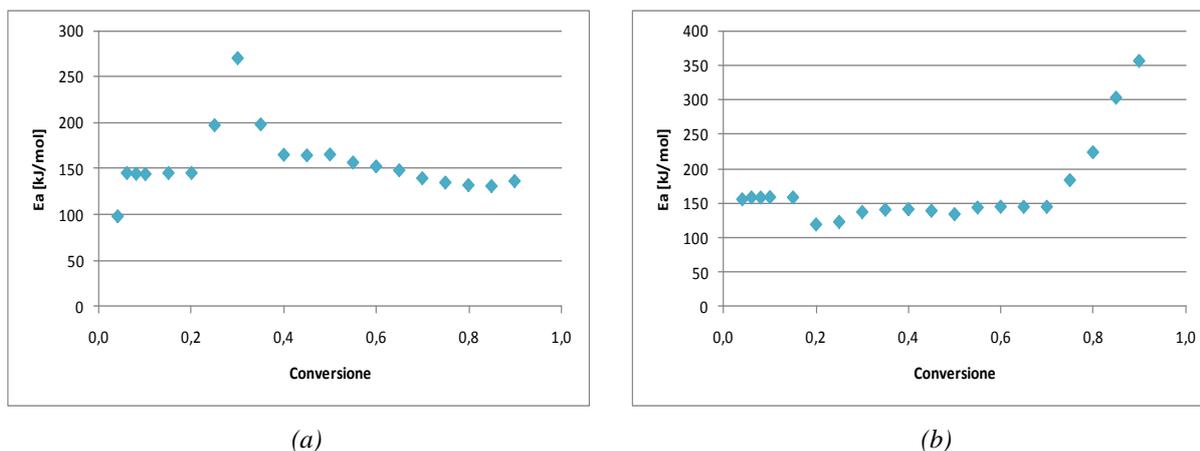
Le restrizioni dovute all'utilizzo dell'approssimazione di Doyle non permettono, in questo caso, di applicare il modello per il calcolo dell'energia di attivazione per tutti gli stadi di degradazione. Le rette ottenute regredendo i dati risultano pressoché parallele tra il 6 e 15%, tra il 30 e il 45% e tra il 55 e il 70%. Tali intervalli corrispondono praticamente ai primi tre stadi di degradazione.

Le energie di attivazione calcolate sono elencate in Tabella 9.24.

**Tabella 9.24** Energie di attivazione di 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH.

	<i>Aria</i>		<i>Azoto</i>	
	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[-]
1° stadio	144.93	0.987	159.03	0.994
2° stadio	165.08	0.977	140.15	0.994
3° stadio	[-]	[-]	145.17	0.983
4° stadio	[-]	[-]	[-]	[-]

In Figura 9.101 sono riportati i grafici dell'energie di attivazione calcolate ai diversi gradi di conversione in aria e azoto.



**Figura 9.101** Energia di attivazione a diverse conversioni per il campione 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH in aria (a) e azoto (b).

Come nei casi precedentemente considerati, si assiste ad una brusca variazione dell'energia di attivazione al di fuori dei range di parallelismo delle rette.

L'interpretazione dei risultati ottenuti dall'analisi eseguita sui vari espansi richiederebbe un'ulteriore fase di studio dei prodotti di combustione attraverso la combinazione di TGA e gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS). E' possibile fare comunque alcune valutazioni di carattere generale analizzando le energie di attivazione ottenute.

Dal confronto fra le energie di attivazione calcolate in azoto per le schiume *10%IPA* (Tabella 9.7) e *10%IPA\_5%mimosa* (Tabella 9.15) con il campione *Riferimento* (Tabella 9.3) si osserva un'equivalenza tra le energie di attivazione calcolate in corrispondenza del primo stadio di degradazione per le tre schiume. L'azione dell'IPA, infatti, si esplica a partire da 310°C, in corrispondenza del secondo stadio di degradazione che presenta energia di attivazione superiore rispetto al *Riferimento*, sia per il campione caricato solo con IPA che in quello in cui è addizionato anche il tannino mimosa. Se si considera poi l'espanso *10%CRC* (Tabella 9.11), sempre in azoto, si osserva una energia di attivazione inferiore rispetto al poliuretano vergine, indice che la degradazione dell'espanso è maggiormente favorita. Il CRC infatti è stato addizionato alla formulazione per permettere la formazione di un *char* compatto, ma non agisce in modo efficace come ritardante. Prendendo in esame le energie di attivazione per l'espanso *10%IPA\_10%CRC\_5%*mim** (Tabella 9.19) si osserva che anche in questo caso l'energia di attivazione del primo stadio di degradazione non subisce modificazioni importanti rispetto al riferimento; la stessa cosa non può essere detta per il secondo stadio che presenta un valore molto inferiore. Il campione *10%IPA\_10%CRC\_5%*ATH** (Tabella 9.23) presenta, invece un comportamento opposto: per il primo stadio di degradazione si ottiene un'energia di attivazione inferiore rispetto al poliuretano vergine, mentre per il secondo i valori per le due schiume sono uguali.

I risultati ottenuti in aria sono di più difficile interpretazione a causa della presenza di degradazioni di tipo ossidativo. Analizzando le energie di attivazione ottenute per l'espanso *10%IPA* e mettendole a confronto con il poliuretano non caricato si osserva un comportamento analogo alla degradazione in atmosfera inerte: il primo stadio presenta energia di attivazione simile per entrambe le schiume, mentre il secondo stadio di degradazione è meno favorito (energia di attivazione superiore) per l'espanso addizionato con IPA. Lo stesso non si può dire per la schiuma *10%IPA\_5%*mimosa** che probabilmente a causa della natura organica del tannino, che in aria subisce ossidazione, presenta un'energia di attivazione inferiore rispetto al riferimento per il primo stadio di degradazione e leggermente superiore per il secondo stadio.

Analogamente al caso in azoto, anche in aria l'espanso caricato solamente con CRC presenta energie di attivazione inferiori per entrambi gli stadi di degradazione. Prendendo infine in considerazione i due espansi *10%IPA\_10%CRC\_5%*mimosa** e *10%IPA\_10%CRC\_5%*ATH** si osserva che per entrambe le schiume il primo stadio presenta valori simili al corrispondente stadio del campione *Riferimento*. Per il secondo stadio si hanno invece comportamenti differenti: per l'espanso addizionato con tannino si ottiene un'energia di attivazione simile a quella del poliuretano vergine, nell'altro caso, il valore ottenuto è inferiore e quindi la degradazione è maggiormente favorita.

# Capitolo 10

## Risultati della caratterizzazione del comportamento al fuoco

In questo Capitolo 10 si presentano i risultati per l'indice di ossigeno, il calorimetro a cono, le prove su piccola fiamma e il pannello radiante.

### 10.1 Indice di ossigeno (LOI)

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.

In Tabella 10.1 si presentano i valori relativi agli espansi caricati con tannini, oltre al *Riferimento*.

**Tabella 10.1** Valori del LOI per gli espansi caricati con tannini.

	Nome espanso	LOI (Errore $\pm 0.5\%$ ) [%]
	Riferimento	21.4
Tannini	5% mimosa	21.5
	10% mimosa	21.7
	15% mimosa	21.8
	10% quebracho	21.0
	10% castagno	21.7

I risultati dimostrano chiaramente che l'aggiunta di tannini non comporta un incremento del LOI della schiuma; l'effetto di tali composti organici si esplica solamente nella formazione di *char*.

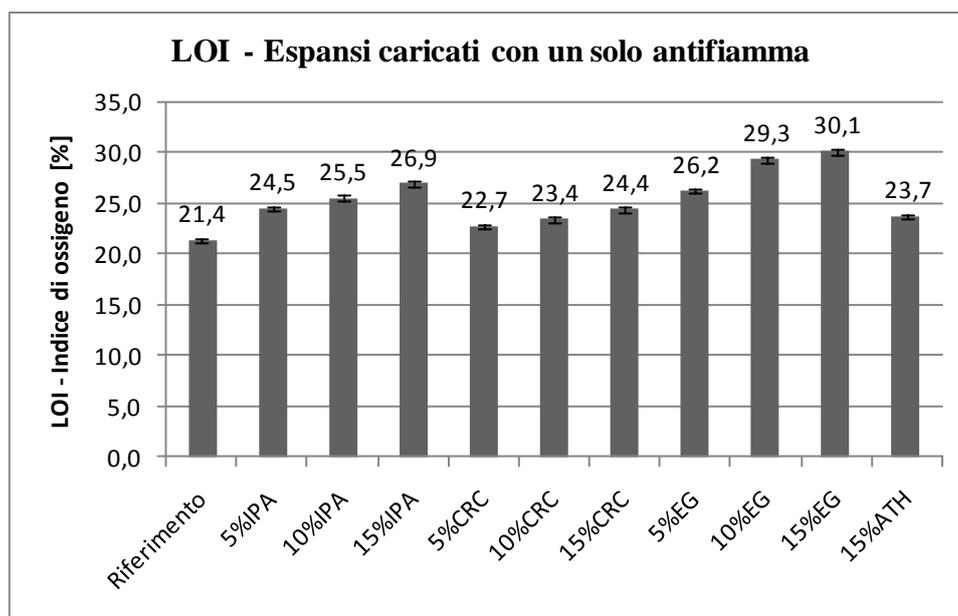
In Tabella 10.2 si riportano i LOI degli espansi caricati con un singolo antifiamma.

**Tabella 10.2** Valori del LOI per gli espansi caricati con un singolo antifiamma.

	Nome espanso	LOI (Errore $\pm 0.5\%$ ) [%]
Espansi con un singolo antifiamma	5%IPA	24.5
	10%IPA	25.5
	15%IPA	26.9
	5%CRC	22.7
	10%CRC	23.4
	15%CRC	24.4
	5%EG	26.2
	10%EG	29.3
	15%EG	30.1
	15%ATH	23.7

I dati presentati in Tabella 10.2 mettono in evidenza che i migliori effetti si hanno negli espansi caricati con grafite espandibile (EG). Aggiungendo solamente il 5% in peso di EG si riesce ad ottenere un incremento del LOI del 23%, passando dal 21.4% del riferimento al 26.2% della schiuma 5%EG. L'incremento aumenta ulteriormente per gli espansi 10%EG e 15%EG che presentano rispettivamente un LOI di 29.3 e 30.1%, con un miglioramento del 37% e del 41% rispetto al poliuretano vergine. Effetti rilevanti si ottengono anche dall'aggiunta di IPA che permette un miglioramento del LOI tra il 15 e il 27%, ottenendo valori di 24.5% dall'espanso 5%IPA, di 25.5% per 10%IPA, fino a LOI del 26.9% per la schiuma 15%IPA. Si hanno solamente deboli miglioramenti dall'aggiunta del CRC (tra il 6 e il 15%). Per la formulazione 5%CRC risulta un LOI di 22.7%, per 10%CRC è pari a 23.4 e infine per 15%CRC si arriva a 24.4%, miglioramento molto modesto se si tiene conto dell'elevata quantità di carica aggiunta.

Il risultato peggiore si ottiene dalla schiuma caricata con il 15% di ATH: anche se addizionato in elevate quantità permette solamente un debole incremento del LOI, attorno all'11% (LOI=23.7%).



**Figura 10.1** Valori del LOI per gli espansi caricati con un singolo antifiamma.

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 considerati. In realtà, visto gli scarsi risultati ottenuti precedentemente, non si è proseguito con l'utilizzo dell'ATH.

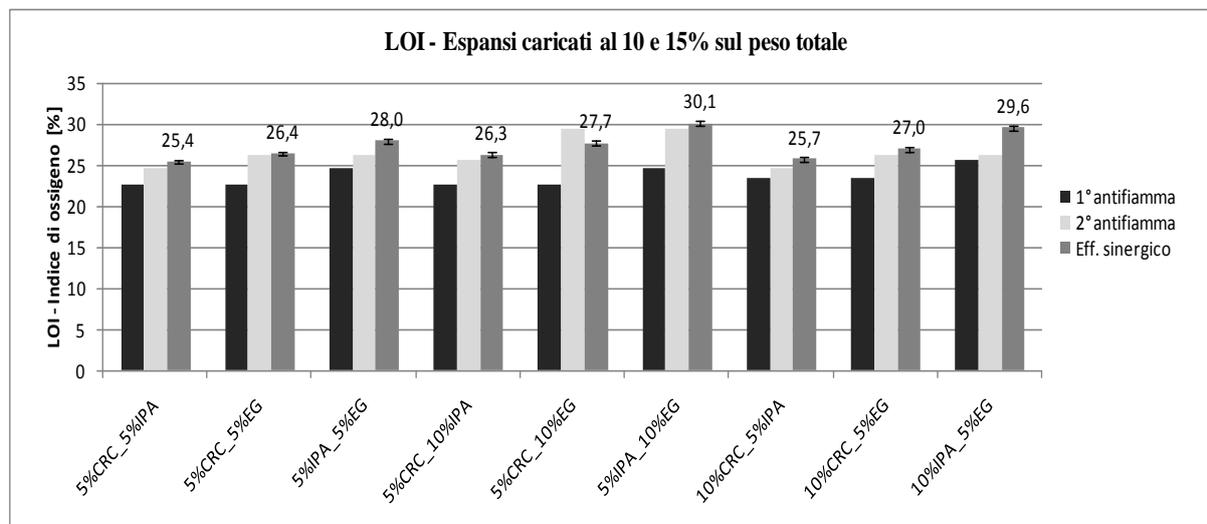
Nello screening iniziale sono stati analizzati gli espansi con una carica complessiva pari al 10 e 15% sul peso totale, aggiungendo due per volta le tre cariche prese in esame. Si riportano in Tabelle 10.3 i valori di LOI ottenuti.

**Tabella 10.3** Valori del LOI per gli espansi caricati con due antifiamma al 10 e 15% sul peso totale.

	Nome espanso	LOI (Errore $\pm 0.5\%$ ) [%]
Espansi con due antifiamma caricati al 10 e 15%	5%CRC_5%IPA	25.4
	5%CRC_5%EG	26.4
	5%IPA_5%EG	28.0
	5%CRC_10%IPA	26.3
	5%CRC_10%EG	27.7
	5%IPA_10%EG	30.1
	10%CRC_5%IPA	25.7
	10%CRC_5%EG	27.0
	10%IPA_5%EG	29.6

In Figura 10.2 è riportato, invece, il grafico che rappresenta in modo più chiaro gli eventuali effetti sinergici, mettendo a confronto i valori ottenuti per gli espansi caricati con un singolo antifiamma e quelli caricati con due. Con "1° antifiamma" ci si riferisce al primo ritardante

nominato nella formulazione e analogamente con “2° antifiamma” si fa riferimento al secondo. La colonna denominata “Eff. sinergico” riporta, invece, il valore del LOI ottenuto per la schiuma siglata in ordinata.



**Figura 10.2** Valori del LOI per gli espansi caricati con due antifiamma al 10 e 15% sul peso totale.

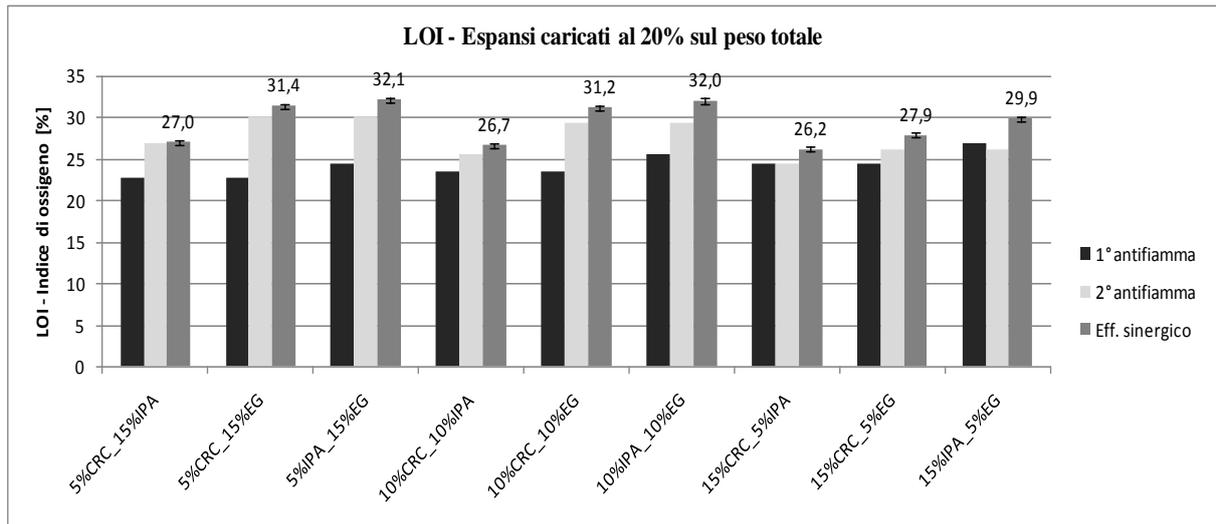
L'effetto più marcato si è rilevato per gli espansi caricati con IPA e EG, mentre è praticamente nullo per le schiume nelle quali è stato addizionato CRC, pur evidenziando un parziale miglioramento all'aumentare della quantità di tale antifiamma. In relazione all'espanso 5%CRC\_10%EG si è verificata una diminuzione del valore del LOI rispetto alla schiuma 10%EG.

Si è quindi passati all'analisi degli espansi con carica totale pari al 20%, i cui valori di LOI registrati sono riportati in Tabelle 10.4.

**Tabella 10.4** Valori del LOI per gli espansi caricati con due antifiamma al 20% sul peso totale.

	Nome espanso	LOI (Errore $\pm 0.5\%$ ) [%]
Espansi con due antifiamma caricati al 20%	5%CRC_15%IPA	27.0
	5%CRC_15%EG	31.4
	5%IPA_15%EG	32.1
	10%CRC_10%IPA	26.7
	10%CRC_10%EG	31.2
	10%IPA_10%EG	32.0
	15%CRC_5%IPA	26.2
	15%CRC_5%EG	27.9
	15%IPA_5%EG	29.9

In Figura 10.3 è riportato il grafico rappresentante gli effetti sinergici.



**Figura 10.3** Valori del LOI per gli espansi caricati con due antifiamma al 20% sul peso totale.

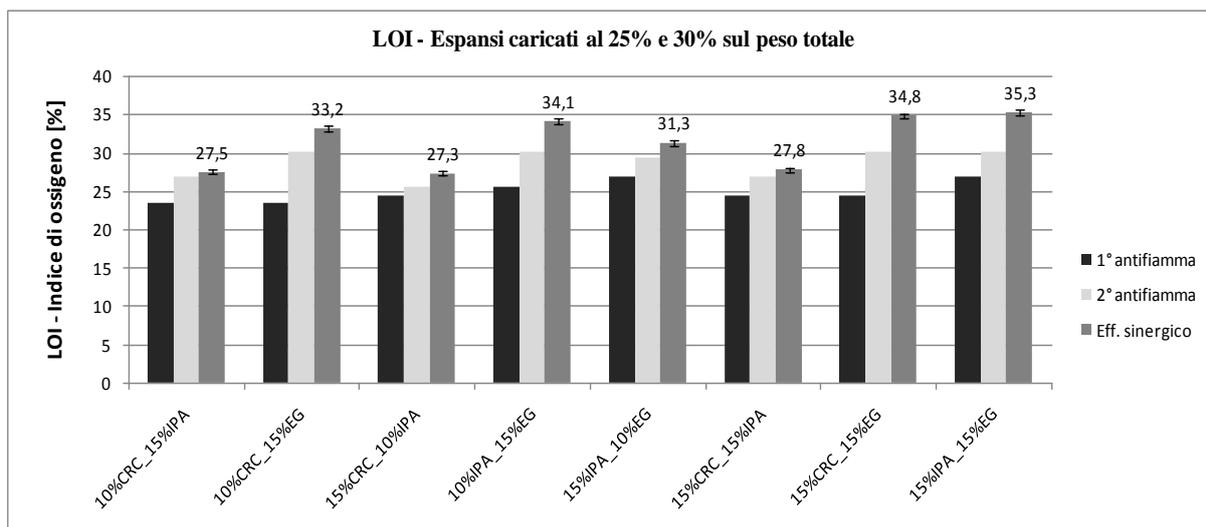
Le considerazioni sono analoghe a quelle fatte al caso precedente; non si evince comunque un effetto sinergico rilevante in presenza del CRC.

Si sono considerati, infine, gli espansi caricati al 25 e 30%; i valori dei LOI ottenuti sono riportati in Tabella 10.5.

**Tabella 10.5** Valori del LOI per gli espansi caricati con due antifiamma al 25 e 30% sul peso totale.

	Nome espanso	LOI (Errore $\pm 0.5\%$ ) [%]
Espansi con due antifiamma caricati al 25% e 30%	10%CRC_15%IPA	27.5
	10%CRC_15%EG	33.2
	15%CRC_10%IPA	27.3
	10%IPA_15%EG	34.1
	15%IPA_10%EG	31.3
	15%CRC_15%IPA	27.8
	15%CRC_15%EG	34.8
	15%IPA_15%EG	35.3

In Figura 10.4 è riportato il grafico rappresentante gli effetti sinergici.



**Figura 10.4** Valori del LOI per gli espansi caricati con due antiinfiamma al 25 e 30% sul peso totale.

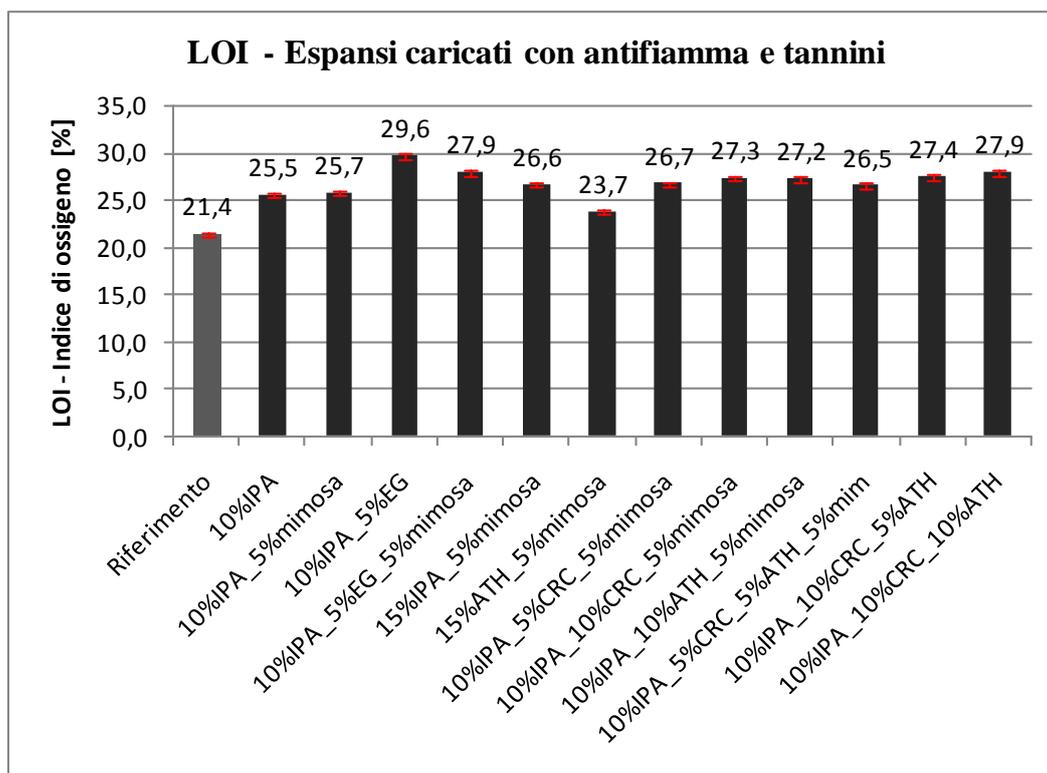
I valori di LOI ottenuti in questo caso preso in esame sono molto elevati, grazie alla grande quantità di antiinfiamma addizionato. Proprio l'elevata carica determina però una forte perdita di proprietà meccaniche, come evidenziato nel §8.1, rendendo l'espanso non adatto agli scopi per il quale è stato sintetizzato (vedi Tabelle B.4 e B.5).

Si prendono ora in considerazione gli espansi appartenenti all'ultima serie, caricati con antiinfiamma e tannino mimosa. I valori degli indici di ossigeno sono riportati in Tabella 10.6.

**Tabella 10.6** Valori del LOI per gli espansi caricati con antiinfiamma e tannino mimosa.

Nome espanso	LOI (Errore $\pm 0.5\%$ ) [%]
10%IPA	25.5
10%IPA_5% mimosa	25.7
10%IPA_5%EG	29.6
10%IPA_5%EG_5% mimosa	27.9
15%IPA_5% mimosa	26.6
15%ATH_5% mimosa	23.7
10%IPA_5%CRC_5% mimosa	26.7
10%IPA_10%CRC_5% mimosa	27.3
10%IPA_10%ATH_5% mimosa	27.2
10%IPA_5%CRC_5%ATH_5% mim	26.5
10%IPA_10%CRC_5%ATH	27.4
10%IPA_10%CRC_10%ATH	27.9

L'istogramma in Figura 10.5 ripropone per via grafica i risultati presentati in Tabella 10.6.



**Figura 10.5** Valori del LOI per gli espansi caricati con antifiamma e tannino mimosa.

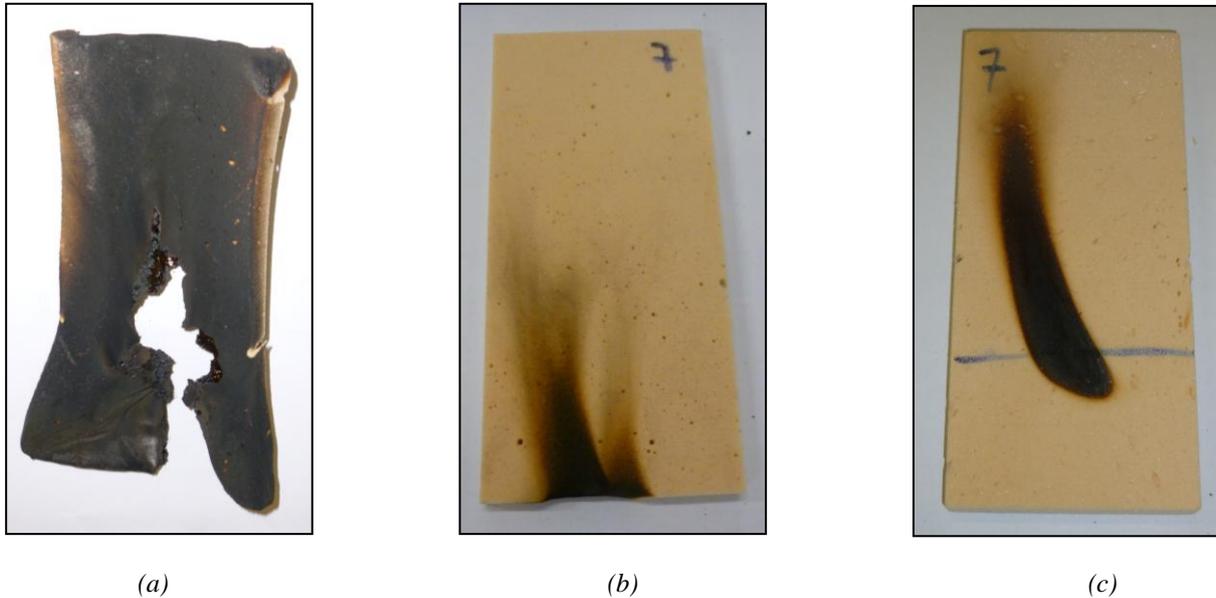
Per questa serie di espansi il LOI non è un indice discriminante; si può osservare infatti che i valori degli indici di ossigeno sono molto simili tra loro (tranne per la schiuma caricata solamente con ATH e tannino mimosa). Tenendo conto dell'errore di misura ( $\pm 0,5\%$ ), la combinazione con il tannino mimosa non comporta miglioramenti significativi; si osserva inoltre che l'aggiunta di mimosa all'espanso contenente 10%IPA e 5%EG determina un peggioramento del LOI dell'1,7%. Si può ipotizzare che questo avvenga a causa dell'interazione tra l'acido solforico contenuto nella grafite espandibile e il tannino mimosa.

## 10.2 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 §6.5.

Sottoponendo tutti i campioni appartenenti alla serie di espansi realizzati con antifiamma e tannini alla prova sia su una che 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. Ovviamente comportamento totalmente diverso ha avuto la schiuma *Riferimento* in cui l'incendio è stato innescato molto velocemente e ha portato ad una completa combustione del provino.



**Figura 10.6** Piccola fiamma su *Riferimento* e su una schiuma caricata innescata su entrambe le facce (b) e su una (c).

In Figura 10.6 è riportato come esempio il confronto tra il *Riferimento* e un espanso caricato dopo essere stati sottoposti alla prova; è stato riportata solo una schiuma in quanto il comportamento si è rivelato analogo per tutti i campioni.

In base ai risultati dei test eseguiti tutti gli espansi rientrano in Classe 1.

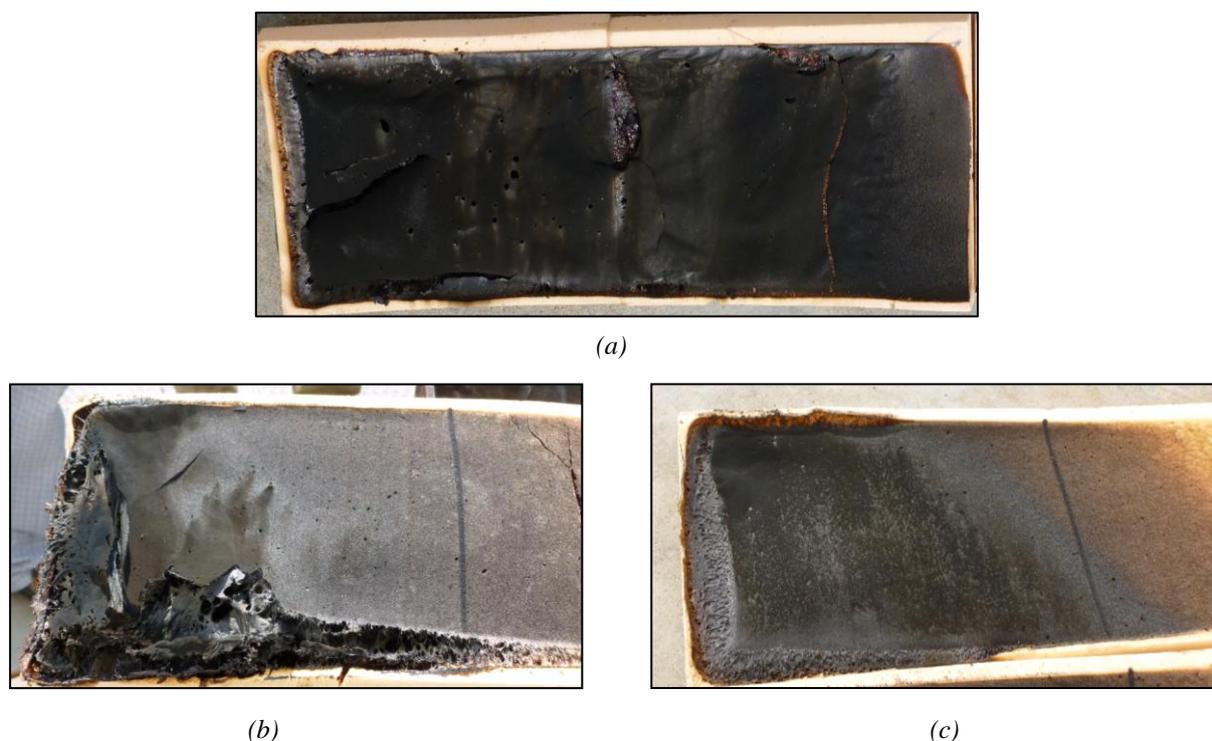
### 10.3 Pannello radiante

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 §6.6.

I campioni sottoposti a tale prova sono gli stessi sui quali è stato eseguito il test con piccola fiamma e quindi gli espansi realizzati con antifiama e tannini; si sono però ottenute, in questo caso, risposte differenti per i vari campioni testati.

I risultati peggiori si sono riscontrati con la schiuma *15%ATH\_5%mimosa* in quanto la fiamma si è propagata molto velocemente, a conferma degli scarsi valori ottenuti dall'indice di ossigeno. In altri casi però si sono potute individuare importanti caratteristiche che non

erano state messe in evidenza dalla prove precedenti. In particolare dal confronto della schiume *10%IPA* e *10%IPA\_5%*mimosa** si è riscontrato il vantaggio ottenuto dall'aggiunzione del tannino *mimosa* espresso nella formazione di un *char* più compatto. Nonostante ciò il basso contenuto di antifiamma non ha impedito alla fiamma di propagare rendendo le schiume inadatte a rientrare in Classe 1. Proprio per tale motivo si è deciso di aggiungere un ulteriore antifiamma, il CRC, verificando il suo importante contributo nella formazione di un *char* compatto soprattutto nell'espanso caricato con il 10% di tale antifiamma, come si vede chiaramente in Figura 10.7.



**Figura 10.7** Confronto tra il campione Riferimento (a), *10%IPA\_5%*mimosa** (b) e *10%IPA\_10%CRC\_5%*mimosa** (c).

Il miglioramento marcato del *char* ha ridotto comunque solo in parte la propagazione della fiamma, fatto ottenuto invece per l'espanso *10%IPA\_10%ATH\_5%*mimosa**. Proprio per cercare di sfruttare in maniera combinata le proprietà dei due antifiamma si sono realizzate le schiume nelle quali sono stati addizionati entrambi: *10%IPA\_5%CRC\_5%ATH\_5%*mim**, *10%IPA\_10%CRC\_5%ATH* e *10%IPA\_10%CRC\_10%ATH*. Il *char* ottenuto è risultato meno compatto rispetto al caso precedente, anche se la presenza dell'ATH ha diminuito fortemente l'attitudine del materiale a propagare la fiamma permettendo alle schiume di rientrare in Classe 1.

In Tabella 10.7 è riportato il riepilogo della classe di appartenenza degli espansi analizzati determinata secondo la normativa.

**Tabella 10.7** Classe di appartenenza degli espansi sottoposti alla prova del pannello radiante.

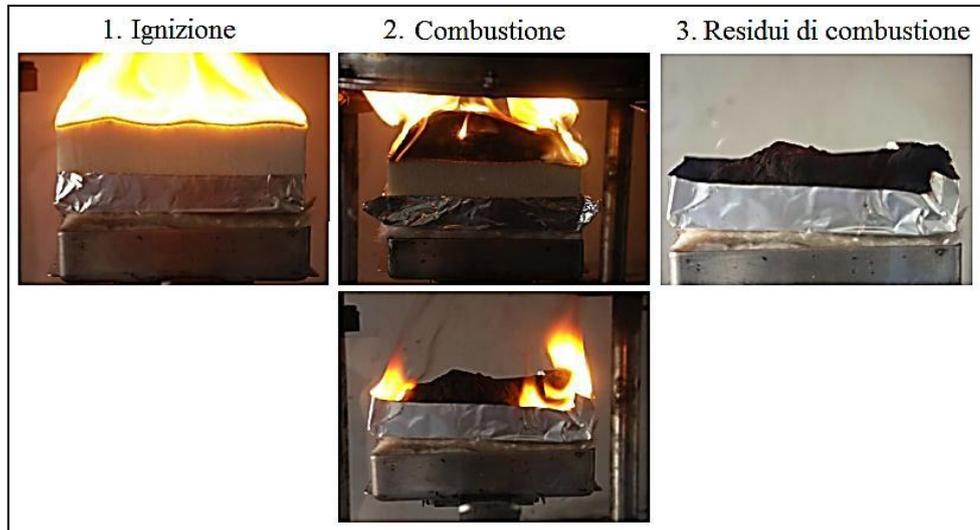
Nome espanso	Classe
10%IPA	2
10%IPA_5% mimosa	2
10%IPA_5%EG	2
10%IPA_5%EG_5% mimosa	2
15%IPA_5% mimosa	2
15%ATH_5% mimosa	3
10%IPA_5%CRC_5% mimosa	2
10%IPA_10%CRC_5% mimosa	1
10%IPA_10%ATH_5% mimosa	1
10%IPA_5%CRC_5%ATH_5% mim	1
10%IPA_10%CRC_5%ATH	1
10%IPA_10%CRC_10%ATH	1

Dalla realizzazione di tale test è stato possibile verificare come espansi che presentano valori di LOI non molto diversi fra loro e 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.

## 10.4 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  $50 \text{ kW/m}^2$ . In Figura 10.8 si riportano immagini delle fasi caratteristiche della prova, ovvero ignizione, combustione e residui finali.



**Figura 10.8** Osservazione visiva della prova.

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.

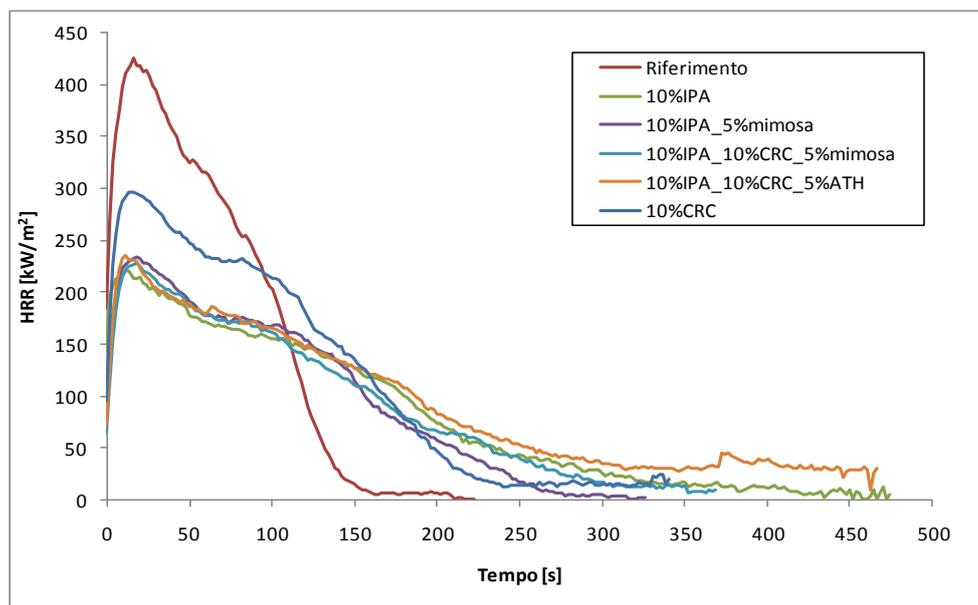
Tale prova è stata eseguita limitatamente agli espansi per i quali si era osservata una reazione positiva alla prova con pannello radiante.

### 10.4.1 Calore rilasciato e ignizione

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

I dati ottenuti al calorimetro a cono mostrano che il tempo di accensione TTI (*time to ignition*) per tutti i campioni testati risulta sempre molto basso (pochi secondi) a causa della struttura cellulare del materiale e dell'elevato flusso radiante di calore impiegato ( $50 \text{ kW/m}^2$ ).

In Figura 10.9 si riporta il grafico in cui sono confrontati i valori di HRR degli espansi analizzati.



**Figura 10.9** Confronto HRR espansi analizzati.

I valori ottenuti per gli espansi analizzati sono tipici dei materiali formatori di *char*; tutti i campioni mostrano un iniziale crescita del valore di HRR finché non si forma lo strato di *char* protettivo sulla superficie della schiuma. Tutti i campioni presentano un unico picco pronunciato e in certi casi una spalla più o meno importante.

Come si evince dal grafico, l'azione degli antifiamma si esplica in una sensibile riduzione del pHRR dovuta al fatto che i ritardanti favoriscono la formazione di un *char* più compatto rispetto al poliuretano vergine. Si riportano in Tabella 10.8 i valori di pHRR per tutti gli espansi.

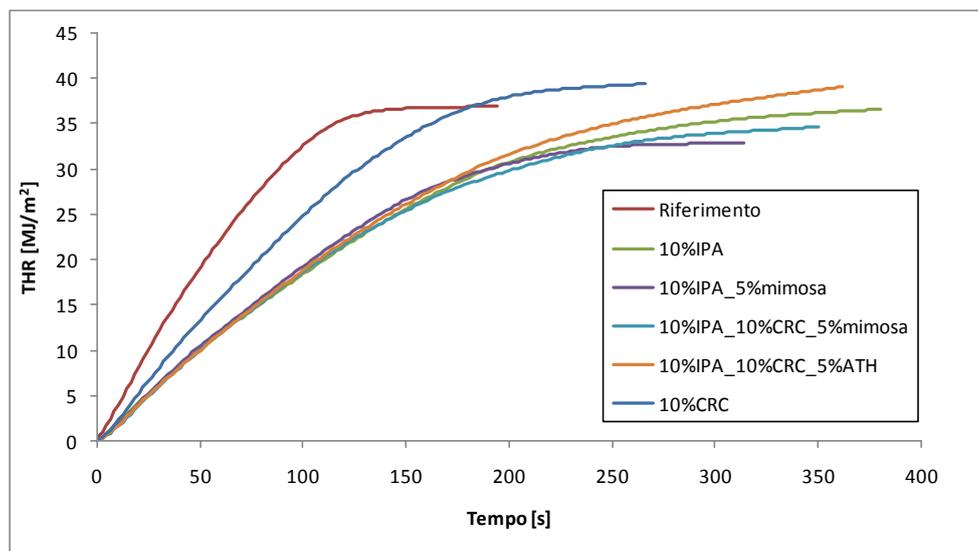
**Tabella 10.8** Valori pHRR degli espansi analizzati.

	<i>pHRR</i> ± 53 [kW/m <sup>2</sup> ]
Riferimento	430.2
10%IPA	223.2
10%IPA_5% mimosa	235.9
10%IPA_10%CRC_5% mimosa	231.5
10%IPA_10%CRC_5% ATH	235.8
10%CRC	303.2

I valori di pHRR sono molto simili per le schiume caricate con IPA e altri antifiamma, mentre il risultato peggiore si ha con l'espanso addizionato solo con CRC. Il confronto tra i valori mette anche in evidenza che il principale fattore che permette il miglioramento di tale parametro è l'utilizzo dell'IPA, il quale permette l'ottenimento dei valori migliori in assenza

di altre cariche. Dalla Figura 10.9 si evince inoltre che l'espanso *10%CRC* presenta valori di HRR più bassi rispetto agli altri espansi a partire da 250 [s].

Si riporta in Figura 10.10 il confronto tra le curve dei valori di THR per tutti i campioni considerati.



**Figura 10.10** Confronto THR degli espansi analizzati.

La funzione THR riportata in figura mostra che nel caso degli espansi caricati con IPA si hanno curve con pendenza minore rispetto alla schiuma caricata con solo CRC. Questo sta ad indicare la minore velocità di rilascio di calore degli espansi in cui è presente questo antifiama. Come già visto con il parametro HRR, anche per il THR non si riescono ad individuare sostanziali differenza tra le schiume che presentano il 10% di IPA nella propria formulazione. Si riportano in Tabella 10.9 i valori medi dei parametri HRR e THR.

**Tabella 10.9** Valori medi di HRR e THR per i vari espansi.

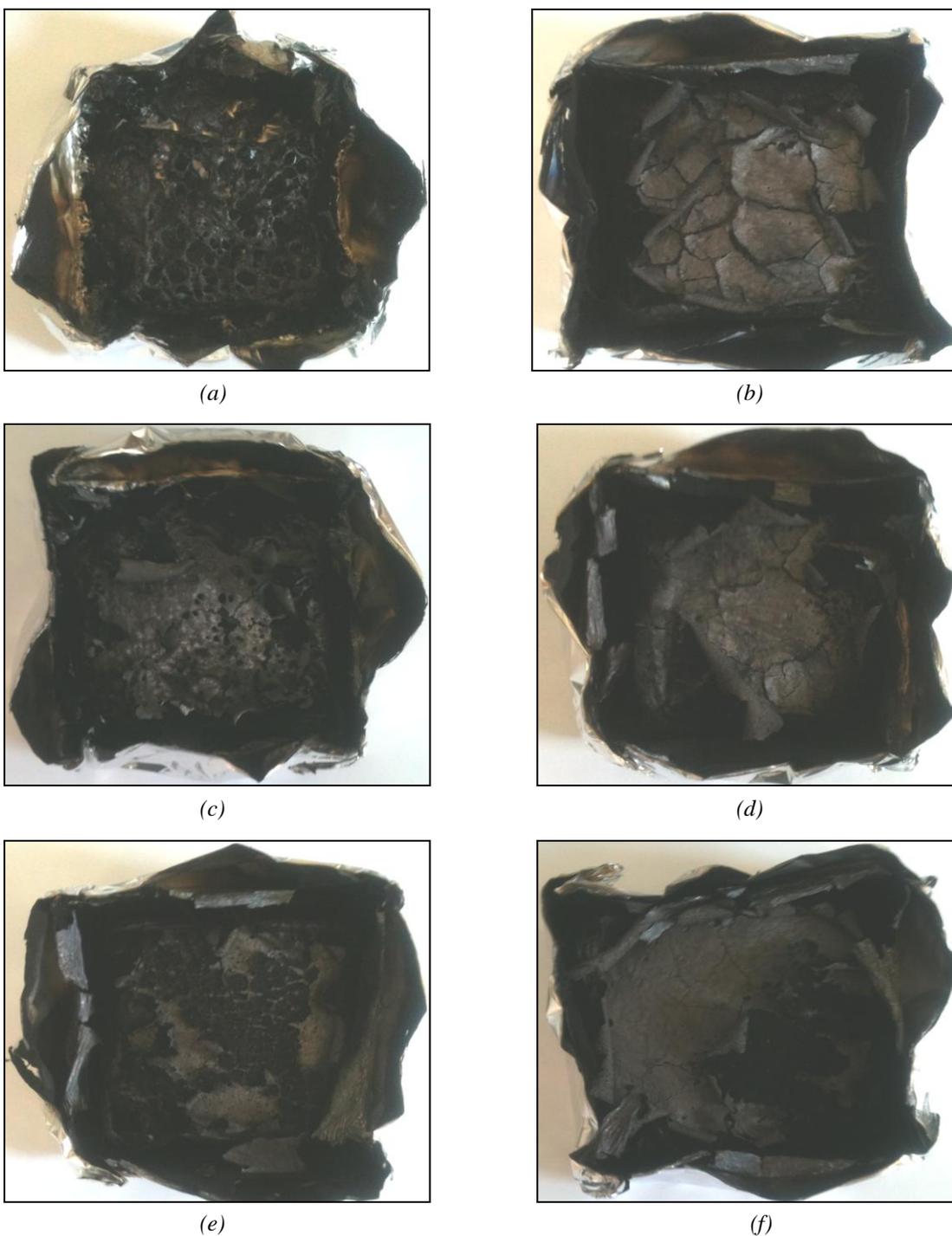
	<b>HRR</b> ± 32 [kW/m <sup>2</sup> ]	<b>THR</b> ± 8.7 [MJ/m <sup>2</sup> ]
Riferimento	225	36.8
10%IPA	103	36.4
10%IPA_5% mimosa	125	32.7
10%IPA_10%CRC_5% mimosa	115	33.9
10%IPA_10%CRC_5% ATH	236	38.4
10%CRC	169	39.1

I valori di THR per le varie schiume risultano molto simili fra loro, in quanto tale parametro è pari all'integrale temporale della funzione HRR. Il veloce consumo del campione *Riferimento* confrontato con il maggior tempo impiegato dagli espansi caricati a raggiungere lo stato in cui

si forma il *char* e non viene più rilasciato calore, determinano la somiglianza tra i parametri ottenuti.

#### 10.4.2 Comportamento durante la combustione: residui e meccanismo

L'osservazione visiva dei residui di combustione (Figura 10.11) permette di valutare l'effetto degli additivi sulla struttura del *char* formatosi.



**Figura 10.11** Residui di combustione per i campioni Riferimento (a), 10%IPA (b), 10%CRC (c), 10%IPA\_5%*mim* (d), 10%IPA\_10%CRC\_5%*mim* (e), 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH (f).

Rispetto al campione *Riferimento*, si osserva un netto miglioramento con l'aggiunta di IPA (Figura 10.11 (b)), infatti, la schiuma caricata con tale antifiama presenta un *char* carbonioso compatto anche se sono ancora visibili molte fessurazioni. L'aggiunta del tannino mimosa risolve in parte questo problema determinando la produzione di un *char* compatto in cui la presenza di fessurazioni è molto ridotta (Figura 10.11 (d)). L'osservazione del residuo di combustione del campione caricato con solo CRC (Figura 10.11 (c)) mostra piccole rotture sulla superficie, che si riscontrano anche nel residuo della schiuma *10%IPA\_10%CRC\_5% mim.* La sostituzione del tannino con ATH contribuisce alla formazione un *char* più compatto che presenta comunque segni di rottura localizzati in alcune parti dell'espanso (Figura 10.11 (f)).

In Tabella 10.10 si riportano il TML (*total mass loss*) la % del peso residuo.

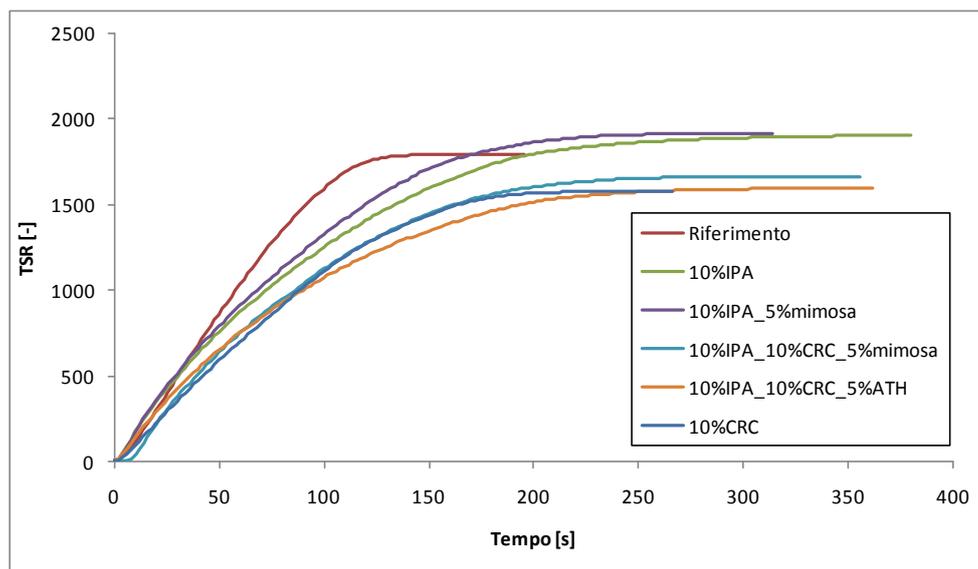
**Tabella 10.10** TML e peso residuo percentuale per gli espansi analizzati.

	<b>TML</b> ± 0.9	<b>Residuo</b> ± 2.0
	[g]	[%]
Riferimento	17.3	14.6
10%IPA	15.2	34.5
10%IPA_5% mimosa	14.5	35.2
10%IPA_10%CRC_5% mimosa	14.3	39.5
10%IPA_10%CRC_5% ATH	14.7	39.8
10%CRC	17.7	22.5

L'analisi dei risultati evidenzia un aumento del peso residuo percentuale a fine test in proporzione alla percentuale di carica addizionata e al tipo di antifiama utilizzato. Il caso peggiore coincide con l'espanso caricato con solo CRC in quanto si ottiene solamente un piccolo miglioramento. I risultati migliori, se si considera la percentuale di antifiama addizionato, si hanno in relazione agli espansi *10%IPA* e *10%IPA\_5% mimosa*.

#### 10.4.3 Comportamento durante la combustione: fumi

Per studiare il meccanismo della fase gas si considerano anche i parametri TSR (*total smoke release*), CO e CO<sub>2</sub> yield (produzione di CO e CO<sub>2</sub>). Si riportano in Figura 10.12 le curve del TSR per i vari campioni.



**Figura 10.12** Confronto TSR tra le schiume analizzate.

La figura evidenzia un aumento della quantità di fumi prodotti per i campioni *10%IPA* e *10%IPA\_5% mimosa* rispetto al poliuretano vergine, mentre si assiste ad una diminuzione per gli espansi in cui è addizionato il CRC. Si riportano in Tabella 10.11 i valori medi dei parametri TSR, CO e CO<sub>2</sub> yield e il rapporto CO/CO<sub>2</sub>.

**Tabella 10.11** Parametri TSR, CO e CO<sub>2</sub> yield e il rapporto CO/CO<sub>2</sub> per gli espansi analizzati.

	TSR ± 127 [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	CO yield ± 0.550 [g/g]	CO <sub>2</sub> yield ± 0.125 [g/g]	CO/CO <sub>2</sub> ± 0.629 [g/g]
Riferimento	1799	0.061	2.040	0.030
10%IPA	1912	0.105	2.060	0.051
10%IPA_5% mimosa	1910	0.333	1.733	0.196
10%IPA_10%CRC_5% mimosa	1667	0.098	1.790	0.055
10%IPA_10%CRC_5% ATH	1599	0.101	2.008	0.050
10%CRC	1576	0.046	2.130	0.022

I dati riportati confermano quanto era già stato osservato in Figura 10.12: si evidenzia un aumento del parametro TSR in relazione alla schiume *10%IPA* e *10%IPA\_5% mimosa*. Un miglioramento di tale parametro rispetto al campione *Riferimento* si osserva per l'espanso *10%CRC*. La riduzione associata alla presenza del pozzolanico si ripercuote poi anche sugli espansi in cui esso è addizionato: l'espanso *10%IPA\_10%CRC\_5% mimosa* e *10%IPA\_10%CRC\_5%ATH*, infatti, presentano valori inferiori rispetto alle schiume caricate solamente con IPA e mimosa. Tale comportamento è associato alla natura dell'antifiamma, una miscela sinergica di prodotti ritardati alla fiamma e ceramica, la quale impedisce allo stesso di bruciare generando così prodotti di combustione e impedendo in parte la

combustione del poliuretano, riducendo quindi la produzione di fumi. Un ragionamento analogo può essere applicato nella descrizione dei risultati ottenuti per la produzione di CO. Negli espansi caricati con IPA si verifica un aumento della produzione di CO, resa ancora maggiore dall'aggiunta del tannino mimosa, fatto imputabile alla natura organica dello stesso. Buoni risultati si osservano per le schiume caricate con CRC, analogamente a quanto già evidenziato precedentemente.



# Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è studiato come variano le proprietà termiche ed il comportamento al fuoco di poliuretani rigidi espansi (PUR) realizzati con polioli prodotti a partire da materie prime rinnovabili, modificati con l'ausilio di innovativi ritardanti di fiamma *halogen-free*, a base fosforo inorganico (IPA) e una miscela sinergica di prodotti ritardati alla fiamma e ceramica (CRC), oltre ad alcuni antifiamma classici quali la grafite espandibile (EG) e l'ossido di alluminio triidrato (ATH). Inoltre, dato l'interesse recente verso l'utilizzo di materie prime rinnovabili si sono aggiunti altri additivi quali la lignina e tannini di tre diverse specie (castagno, quebracho e mimosa). Degli espansi ottenuti caricando tali composti organici solamente le schiume addizionate con tannino mimosa hanno presentato proprietà fisico-meccaniche adeguate per permettere la prosecuzione dello studio con l'aggiunta dei ritardanti di fiamma considerati. I vantaggi ottenuti in relazione al comportamento al fuoco con l'aggiunta esclusiva di mimosa sono risultati modesti, anche se si è potuto evidenziare un miglioramento della compattezza del *char*.

Le schiume poliuretatiche sono state preparate secondo la procedura *one-shot* utilizzando polioli derivati dall'olio di anacardo, addizionando di volta in volta diverse quantità di antifiamma e in varie combinazioni per cercare di sfruttare al meglio eventuali effetti sinergici. Sugli espansi realizzati sono state condotte le caratterizzazioni che hanno portato ai seguenti risultati.

Relativamente al comportamento al fuoco, si è verificato che l'aggiunta congiunta di diversi antifiamma determina un incremento del LOI rispetto agli espansi caricati con un solo ritardante. Tuttavia in alcuni casi l'incremento è minimo, tale da non poter definire un reale effetto sinergico. La combinazione dei ritardanti con il tannino mimosa non risulta significativa in termini di incremento del LOI, ma permette la formazione di un *char* più compatto valutato tramite i test del pannello radiante e del calorimetro a cono. Per quanto riguarda l'innovativo antifiamma pozzolanico silicato (CRC) si è evidenziato solamente un debole contributo in relazione all'incremento del LOI, ma un'azione più importante nella formazione di un *char* compatto rilevato tramite la prova del pannello radiante. L'azione di tale antifiamma è inoltre efficace nel miglioramento del comportamento al fuoco valutato con il calorimetro a cono. Sebbene, infatti, il solo CRC determini una riduzione del picco della funzione HRR minore rispetto a quella ottenuta con l'aggiunta di IPA, il pozzolanico permette una riduzione dello sviluppo di fumi (TSR e CO) rispetto al riferimento.

Nelle prove meccaniche a compressione si è constatato come l'aggiunta di ritardanti solidi determini una diminuzione della resistenza a compressione e del modulo elastico a causa dell'alterazione della struttura cellulare; si osserva, inoltre, che tanto maggiore è la quantità di carica addizionata, tanto peggiore è la resistenza a compressione.

Dalle analisi di conducibilità termica si evidenzia un parziale miglioramento della capacità isolante per gli espansi caricati con CRC e tannino mimosa rispetto al campione *Riferimento*. Dall'analisi all'ESEM, infatti, è stato possibile osservare che le celle delle schiume caricate presentano diametro medio inferiore rispetto a quelle del poliuretano vergine; le minori dimensioni determinano una diminuzione del contributo radiativo e quindi della conducibilità termica.

Relativamente allo studio delle cinetiche di degradazione in azoto si è osservato che il ritardante IPA non esplica la sua azione antifiamma sul primo stadio di degradazione della schiuma, che mantiene costante la sua energia di attivazione. In corrispondenza del secondo stadio la degradazione è meno favorita per le schiume *10%IPA* e *10%IPA\_5%mimosa* in quanto queste presentano energie di attivazione superiori rispetto al corrispondente stadio del campione *Riferimento*. Osservazioni analoghe si possono fare nel caso dell'espanso caricato solo con IPA in relazione ai risultati ottenuti per le analisi in aria: si assiste ad un aumento dell'energia di attivazione solo in corrispondenza del secondo stadio di degradazione.

In conclusione questo lavoro ha permesso di determinare che:

- relativamente al comportamento al fuoco il tannino mimosa agisce solo debolmente come formatore di *char*, ma non comporta complessivamente un miglioramento delle proprietà dell'espanso;
- sempre in relazione al comportamento al fuoco il pozzolanico silicato CRC determina la formazione di un *char* carbonioso compatto e una riduzione della produzione di fumi e monossido di carbonio;
- il ritardante IPA non agisce in corrispondenza del primo stadio di degradazione della schiuma;
- l'aggiunta di mimosa e CRC all'espanso comporta una riduzione del diametro medio cellulare e di conseguenza una riduzione del valore di conducibilità termica calcolato nel primo giorno di vita della schiuma.

Gli sviluppi futuri di questo lavoro prevedono l'analisi dei prodotti ottenuti sia in fase gas che solida per permettere lo studio più preciso del meccanismo d'azione dei ritardanti di fiamma.

# Appendice A

## Formulazioni espansi realizzati

Si riportano di seguito le tabelle in cui sono elencate le formulazioni degli espansi caricati con antinfiamma.

**Tabella A.1** Formulazioni espansi caricati con un singolo antinfiamma.

	5%IPA	10%IPA	15%IPA	5%CRC	10%CRC	15%CRC	5%EG	10%EG	15%EG	15%ATH
Polycard XFN-138 [g]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Polycard XFN-50 [g]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Catalizzatore DMCEA [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Niix L6915-LV [g]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Glicerina [g]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Espandente HFC [g]	9.0	11.1	13.5	9.0	11.1	13.5	9.0	11.1	13.5	13.5
Espandente H <sub>2</sub> O [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Isocianato MDI [g]	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3
Ritardante IPA [g]	16	34	55.4							
Ritardante CRC [g]				16	34	55.4				
Ritardante EG [g]							16	34	55.4	
Ritardante ATH [g]										55.4
Tempo di cream [s]	29	28	28	36	30	26	26	26	25	28
Tempo di filo [s]	50	50	46	58	50	54	48	48	50	53
Tempo di fuori impronta [s]	66	63	66	73	62	75	61	59	76	69
Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	46.2	44.9	48.3	49.9	44.8	44.7	48.6	47.8	47.4	48.1

**Tabella A.2** Formulazioni espansi caricati con due antinfiamma al 10%e al 15% sul peso totale.

	5%CRC 5%IPA	5%CRC 5%EG	5%IPA 5%EG	5%CRC 10%IPA	5%CRC 10%EG	5%IPA 10%EG	10%CRC 5%IPA	10%CRC 5%EG	10%IPA 5%EG
Polycard XFN-138 [g]	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Polycard XFN-50 [g]	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Catalizzatore DMCEA [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Niax L6915-LV [g]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Glicerina [g]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Espandente HFC [g]	11.1	11.1	11.1	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
Espandente H <sub>2</sub> O [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Isocianato MDI [g]	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3
Ritardante IPA [g]	17	17	17	36.3	18.1	18.1	18.1	36.3	36.3
Ritardante CRC [g]	17	17	17	18.1	18.1	18.1	36.3	36.3	36.3
Ritardante EG [g]		17	17		36.3	36.3		18.1	18.1
Ritardante ATH [g]									
<b>Tempo di cream [s]</b>	30	29	27	11	32	24	29	29	27
<b>Tempo di filo [s]</b>	51	49	49	52	62	55	51	52	55
<b>Tempo di fuori impronta [s]</b>	70	64	64	62	87	77	65	67	71
<b>Densità [kg/m<sup>3</sup>]</b>	49	47.1	46.7	49.7	50.3	46.6	47.2	48.1	46.6

**Tabella A.3** Formulazioni espansi caricate con due antinfiamma al 20% sul peso totale.

	5%CRC 15%IPA	5%CRC 15%EG	5%IPA 15%EG	10%CRC 10%IPA	10%CRC 10%EG	10%IPA 10%EG	15%CRC 5%IPA	15%CRC 5%EG	15%IPA 5%EG
Polycard XFN-138 [g]	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Polycard XFN-50 [g]	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Catalizzatore DMCEA [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Niax L6915-LV [g]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Glicerina [g]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Espandente HFC [g]	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3
Espandente H <sub>2</sub> O [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Isocianato MDI [g]	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3
Ritardante IPA [g]	58.3		19.4	38.9		38.9	19.4		58.3
Ritardante CRC [g]	19.4	19.4		38.9	38.9		58.3	58.3	
Ritardante EG [g]		58.3	58.3		38.9	38.9		19.4	19.4
Ritardante ATH [g]									
<b>Tempo di cream [s]</b>	32	32	31	32	25	38	29	26	26
<b>Tempo di filo [s]</b>	55	64	60	50	54	63	53	48	58
<b>Tempo di fuori impronta [s]</b>	64	91	84	78	73	89	65	68	76
<b>Densità [kg/m<sup>3</sup>]</b>	49.4	50	48.2	48.3	45.3	48.7	49.2	47.3	46.9

**Tabella A.4** Formulazioni espansi caricati con due antinfiamma al 25% e 30% sul peso totale.

	10%CRC 15%IPA	10%CRC 15%EG	15%CRC 10%IPA	15%CRC 10%EG	10%IPA 15%EG	15%IPA 10%EG	15%CRC 15%IPA	15%CRC 15%EG	15%IPA 15%EG
Polycard XFN-138 [g]	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Polycard XFN-50 [g]	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Catalizzatore DMCEA [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Catalizzatore 33-LV [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Niax L6915-LV [g]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Glicerina [g]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Espandente HFC [g]	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	23.2	23.2	23.2
Espandente H <sub>2</sub> O [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Isocianato MDI [g]	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3
Ritardante IPA [g]	62.8		41.9		41.9	62.8	68.1		68.1
Ritardante CRC [g]	41.9	41.9	62.8	62.8			68.1	68.1	
Ritardante EG [g]		62.8		41.9	62.8	41.9		68.1	68.1
Ritardante ATH [g]									
Tempo di cream [s]	34	33	29	25	38	25	31	27	38
Tempo di filo [s]	61	68	46	60	73	65	62	63	65
Tempo di fuori impronta [s]	77	99	66	74	106	93	81	91	107
Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	48	46.6	51.1	51.6	45.8	45	52.3	49	46

# Appendice B

## Proprietà meccaniche e fisiche delle schiume caricate con antifiamma

Si riportano di seguito le Tabelle in cui sono riportati i risultati delle prove a compressione eseguite sugli espansi realizzati aggiungendo due antifiamma per volta in quantità diverse.

**Tabella B.1** Risultati delle prove a compressione per le schiume caricate con un antifiamma.

		5%IPA	15%IPA	15%CRC	5%EG	10%EG	15%EG	
	Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	46.2	48.3	44.7	48.6	47.8	47.4
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	284.7	250.4	218.1	308.9	256.9	250.5
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	8.8	19.6	26.0	37.1	13.8	37.3
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	7785.6	6990.6	6051.7	7523.5	8231.9	8393.6
	Dev. Standard $E$	[-]	520.1	640.3	351.0	808.8	722.3	1281.8
⊥	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	192.7	187.2	154.7	185.6	205.8	148.5
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	16.7	12.6	6.9	15.3	79.3	11.4
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	4116.2	4369.0	4285.6	4451.3	5068.7	3936.6
	Dev. Standard $E$	[-]	263.7	412.2	278.1	176.4	344.8	372.6
	FII	[-]	1.5	1.3	1.4	1.7	1.2	1.7

**Tabella B.2** Risultati delle prove a compressione degli espansi caricati al 15% con due antifiamma.

			<b>5%CRC</b>	<b>5%CRC</b>	<b>5%IPA</b>	<b>5%IPA</b>	<b>10%CRC</b>	<b>10%CRC</b>	<b>10%IPA</b>
			<b>5%IPA</b>	<b>5%EG</b>	<b>5%EG</b>	<b>10%EG</b>	<b>5%IPA</b>	<b>5%EG</b>	<b>5%EG</b>
	Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	49.0	47.1	46.7	46.6	47.2	48.1	46.6
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	286.7	274.0	266.6	247.3	244.5	223.6	213.0
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	34.6	31.7	20.3	36.9	19.6	34.0	12.4
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	8229.3	8217.4	7002.0	7450.8	7253.0	6179.8	7404.3
	Dev. Standard $E$	[-]	761.4	1143.2	527.1	749.2	537.1	1111.3	648.2
└	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	209.6	176.4	140.6	131.9	141.1	159.6	121.8
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	13.6	13.5	4.1	10.9	14.5	8.6	12.5
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	5802.6	4729.5	3738.7	2992.7	4087.0	4304.3	3280.9
	Dev. Standard $E$	[-]	476.7	290.4	264.3	230.3	620.0	332.2	325.1
	FII	[-]	1.4	1.6	1.9	1.9	1.7	1.4	1.7

**Tabella B.3** Risultati delle prove a compressione degli espansi caricati al 20% con due antifiamma.

			<b>5%IPA</b>	<b>10%CRC</b>	<b>10%CRC</b>	<b>10%IPA</b>	<b>15%CRC</b>	<b>15%CRC</b>
			<b>15%EG</b>	<b>10%IPA</b>	<b>10%EG</b>	<b>10%EG</b>	<b>5%IPA</b>	<b>5%EG</b>
	Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	48.2	48.3	45.3	48.7	49.2	47.3
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	190.3	212.4	174.9	195.9	193.0	228.6
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	23.8	19.6	34.0	23.4	6.4	12.2
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	7140.9	6749.3	6777.0	6997.2	5005.3	6730.7
	Dev. Standard $E$	[-]	1084.7	151.1	640.4	504.5	628.3	262.3
└	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	102.6	138.0	97.8	123.0	163.1	139.3
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	12.6	14.0	4.6	20.1	16.2	6.5
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	2801.7	3786.7	2625.0	3323.9	4442.6	3818.2
	Dev. Standard $E$	[-]	618.6	321.6	492.1	713.4	409.7	360.9
	FII	[-]	1.9	1.5	1.8	1.6	1.2	1.6

**Tabella B.4** Risultati delle prove a compressione degli espansi caricati al 25% con due antifiamma.

			<b>10%CRC 15%IPA</b>	<b>10%CRC 15%EG</b>	<b>15%CRC 10%IPA</b>	<b>15%CRC 10%EG</b>	<b>10%IPA 15%EG</b>	<b>15%IPA 10%EG</b>
	Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	48.0	46.6	51.1	51.6	45.8	45.0
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	181.6	118.0	176.7	209.1	140.9	148.9
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	12.5	5.8	3.5	15.2	20.9	32.0
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	6617.7	4833.5	6416.3	6932.2	5734.9	5935.1
	Dev. Standard $E$	[-]	405.4	320.6	198.0	130.4	780.6	824.2
⊥	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	126.4	72.9	153.2	139.8	86.3	89.3
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	16.9	8.2	5.9	3.3	9.6	10.0
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	3832.6	1807.7	4636.7	3785.2	2301.0	2326.1
	Dev. Standard $E$	[-]	833.7	742.6	207.7	110.8	295.6	493.8
	FII	[-]	1.4	1.6	1.2	1.5	1.6	1.7

**Tabella B.5** Risultati delle prove a compressione degli espansi caricati al 30% con due antifiamma.

			<b>15%CRC 15%IPA</b>	<b>15%CRC 15%EG</b>
	Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	52.3	49.0
	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	166.2	154.9
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	12.0	10.8
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	6435.2	6768.8
	Dev. Standard $E$	[-]	532.4	266.3
⊥	Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	116.2	79.0
	Dev. Standard $\sigma$	[-]	12.2	8.6
	Modulo elastico ( $E$ )	[kPa]	3309.3	2438.3
	Dev. Standard $E$	[-]	534.3	576.8
	FII	[-]	1.4	2.0

Si riportano ora le Tabelle in cui sono contenuti i valori di conducibilità termica ricavati per gli alcuni degli espansi realizzati. La misura è stata effettuata nel primo giorno di vita della schiuma.

**Tabella B.6** *Conducibilità termica espansi caricati con una solo antifiamma.*

	Conducibilità ± 0.5	
	23°C	10°C
	[mW/m·K]	[mW/m·K]
Riferimento	24.8	23.5
5% IPA	24.7	23.3
10% IPA	24.5	23.1
15% IPA	24.1	22.9
5% EG	25.2	23.8
10% EG	25.3	23.9
15% EG	25.5	24.0
10% CRC	23.7	22.6
15% CRC	23.0	22.0

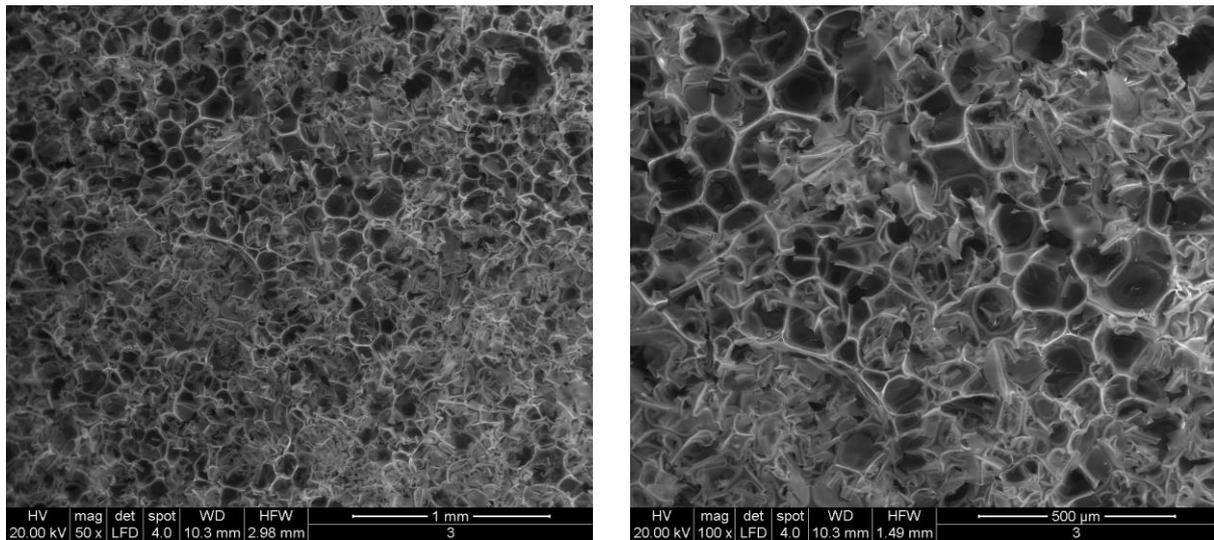
**Tabella B.7** *Conducibilità termica espansi caricati con due diversi antifiamma.*

	Conducibilità ± 0.5	
	23°C	10°C
	[mW/m·K]	[mW/m·K]
5% IPA_5% CRC	23.7	22.3
5% EG_5% CRC	24.8	23.5
5% IPA_10% CRC	24.3	22.9
10% IPA_10% CRC	23.8	21.4
15% IPA_10% CRC	23.5	22.4
5% EG_10% CRC	24.5	23.1
10% EG_10% CRC	24.7	23.3
15% EG_10% CRC	25.3	23.9
5% IPA_15% CRC	23.6	22.5
10% IPA_15% CRC	23.4	22.2
15% IPA_15% CRC	23.8	22.7
5% EG_15% CRC	23.8	22.4
10% EG_15% CRC	24.0	22.8
15% EG_15% CRC	24.9	23.6

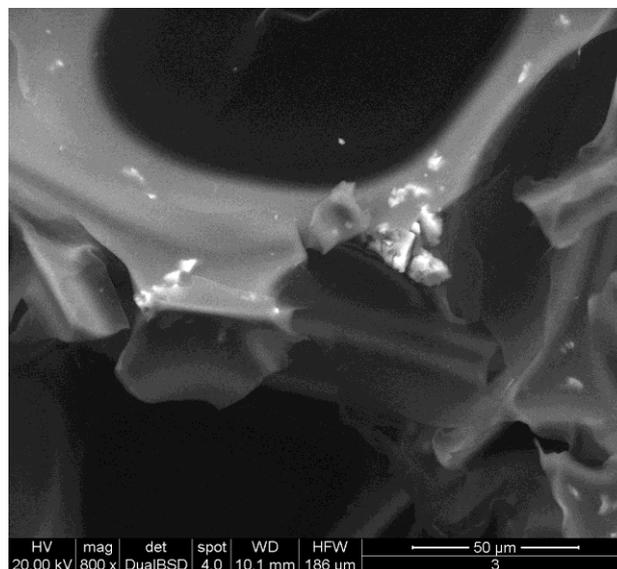
# Appendice C

## Risultati analisi ESEM

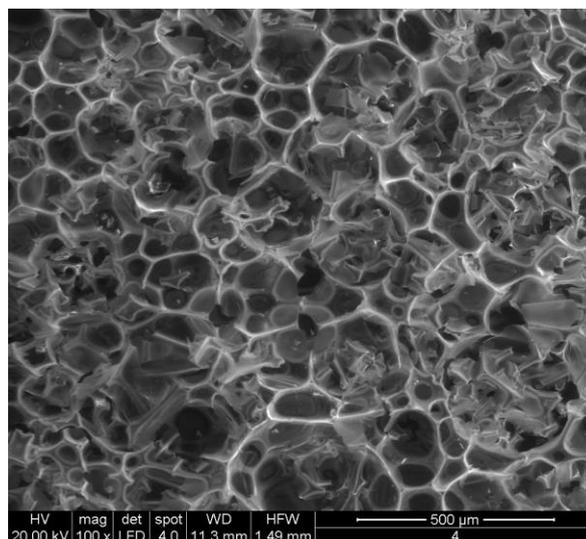
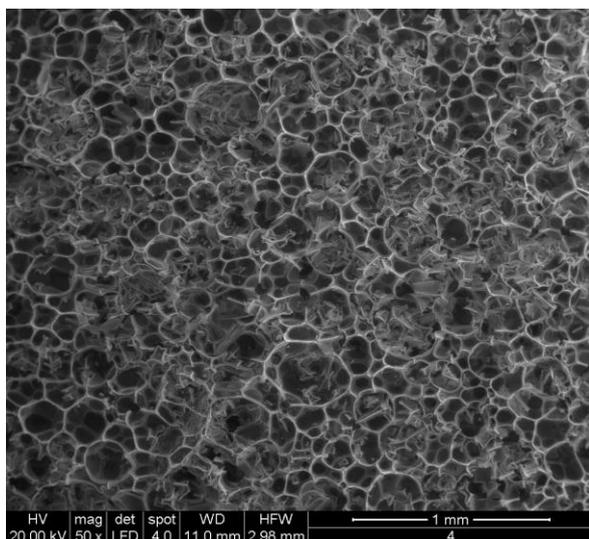
Si riportano le immagini ottenute all'ESEM per i diversi espansi, impiegando un voltaggio pari a 20 [kV]. Per tutte le schiume si hanno ingrandimenti a 50x e 100x, per qualche espanso si hanno ingrandimenti maggiori (1500x) per permettere una più facile individuazione della posizione delle cariche.



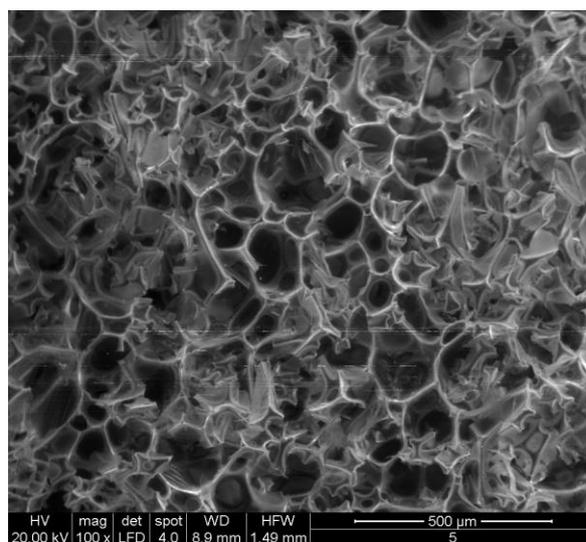
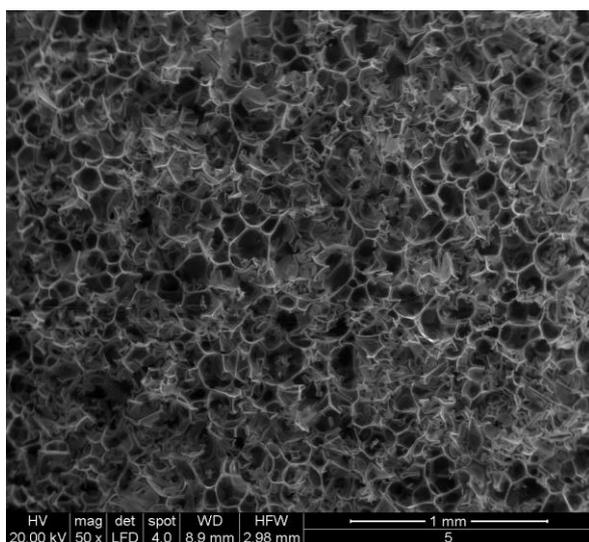
**Figura C.1** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_5%mimosa.



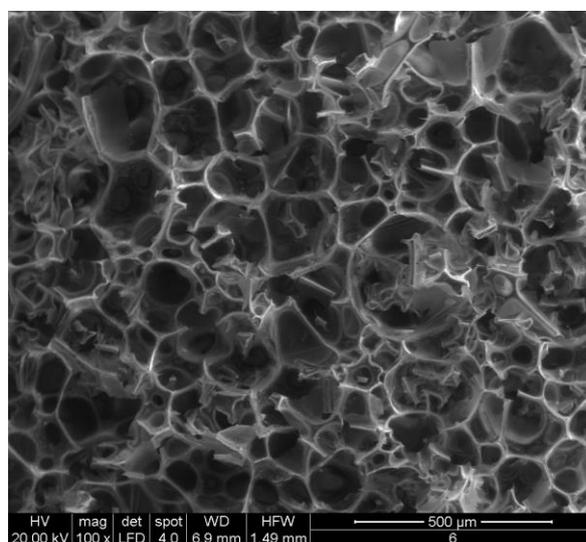
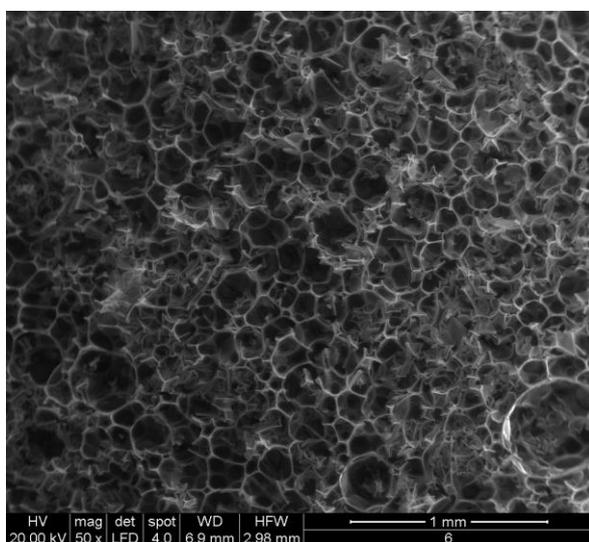
**Figura C.2** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_5%mimosa a 1500x.



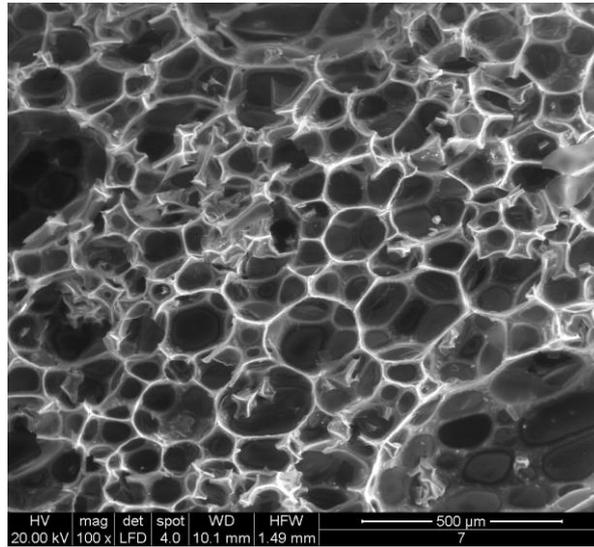
**Figura C.3** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_5%EG.



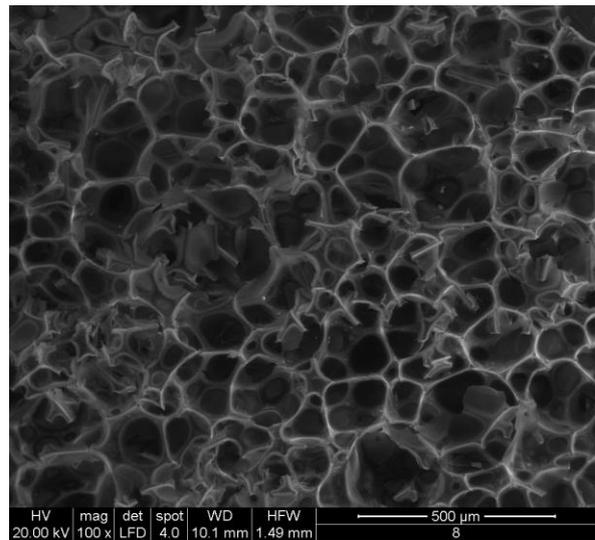
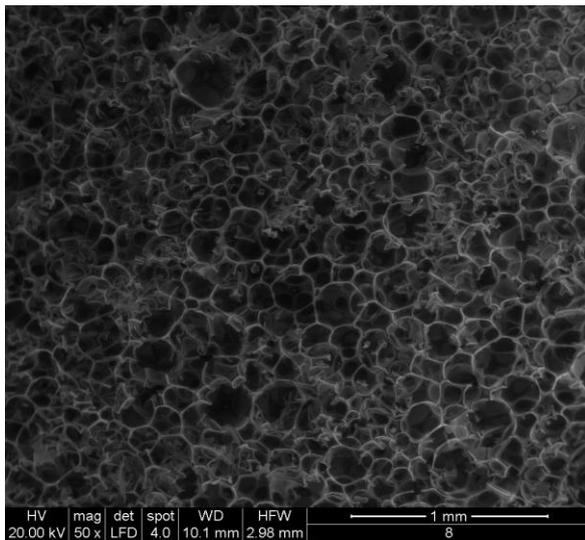
**Figura C.4** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_5%EG\_5%mimosa.



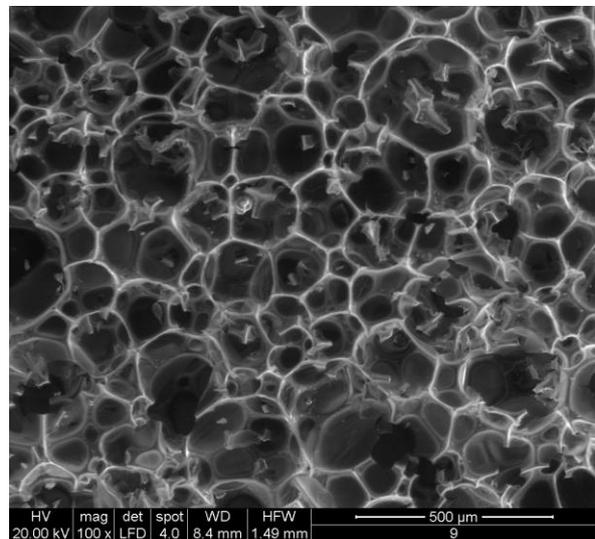
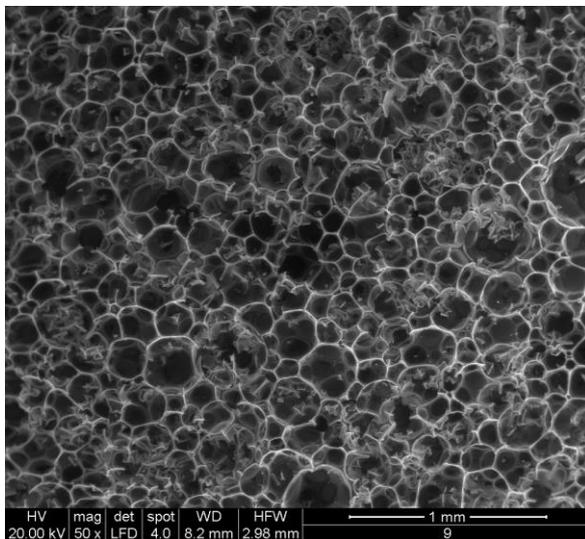
**Figura C.5** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_10%ATH\_5%mimosa.



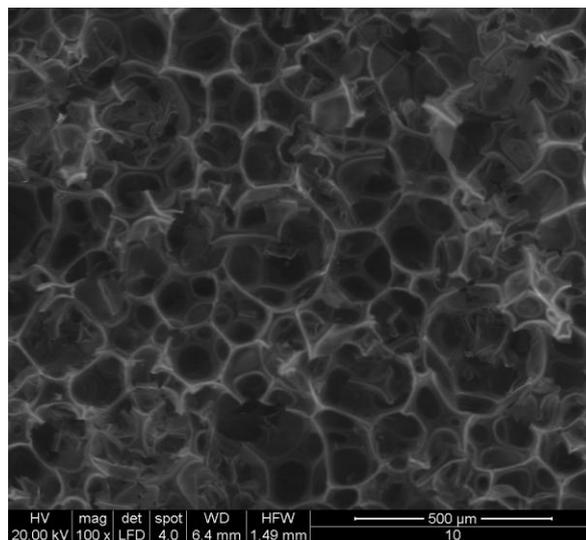
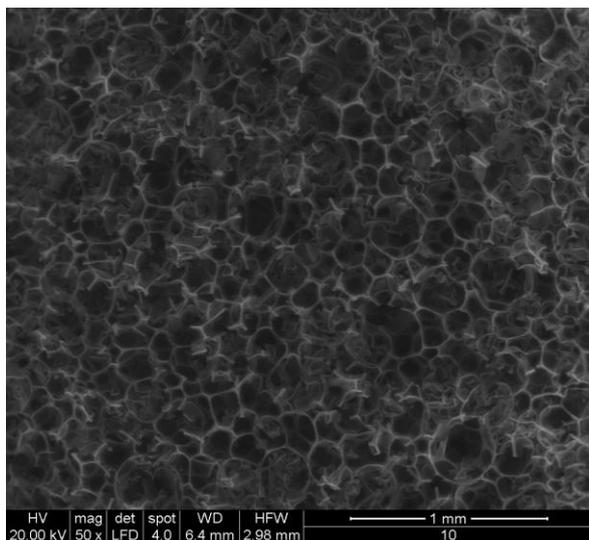
**Figura C.6** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_10%CRC\_5%*mimosa* a 100x.



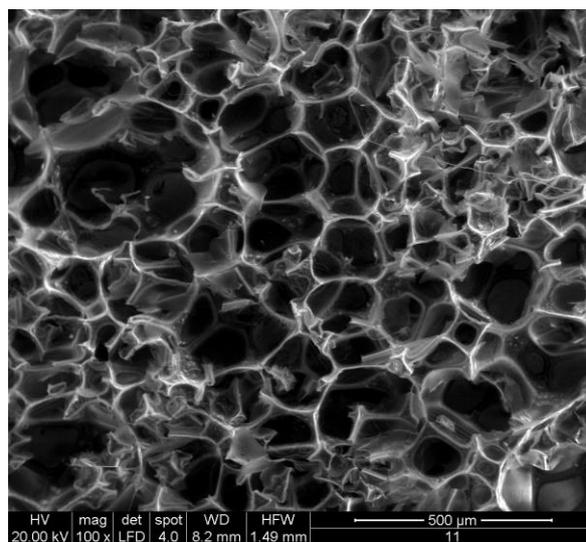
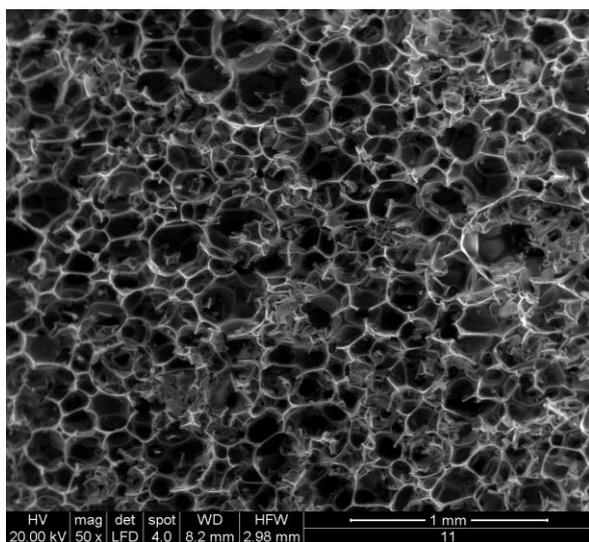
**Figura C.7** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_5%CRC\_5%*mimosa*.



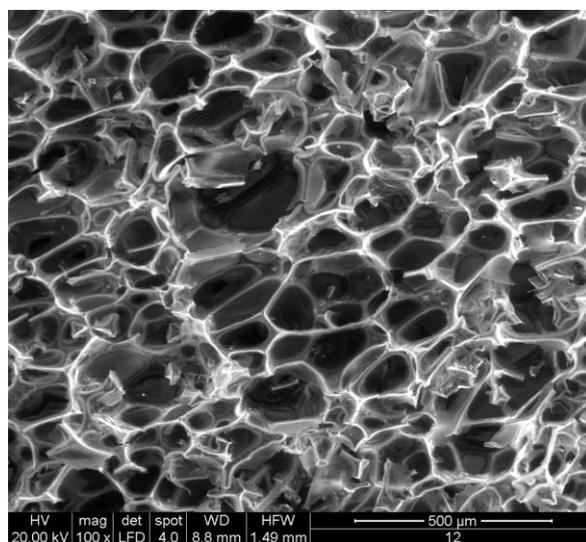
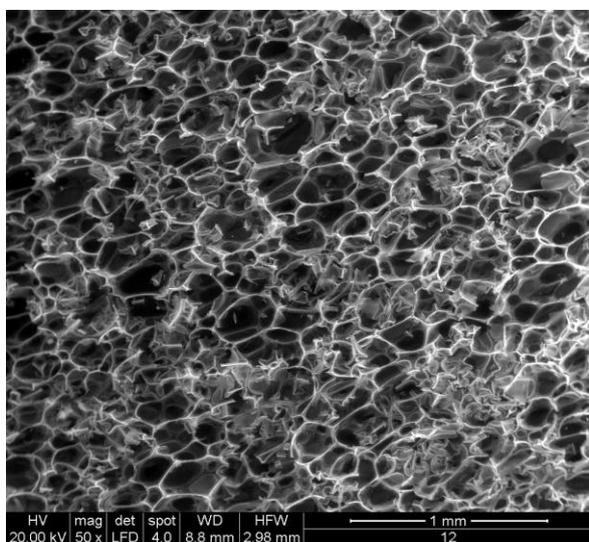
**Figura C.8** Immagini ESEM del campione 15%ATH\_5%*mimosa*.



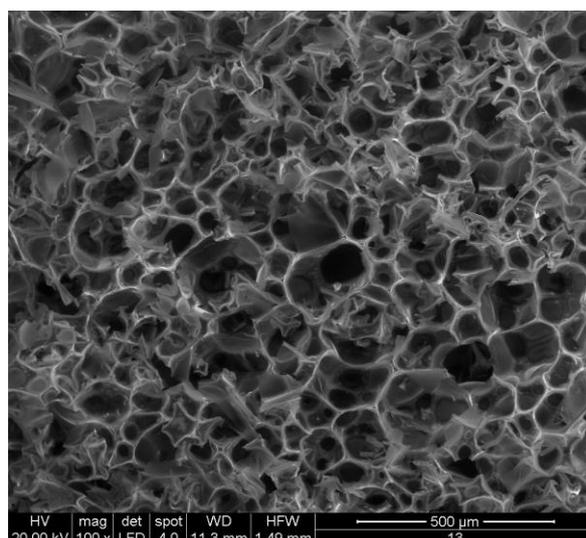
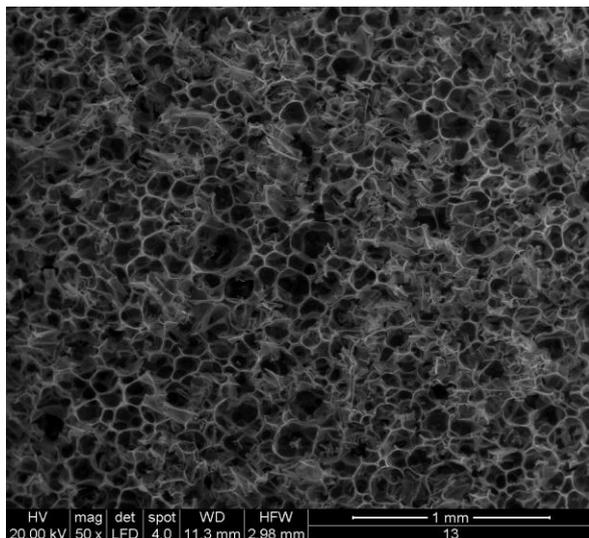
**Figura C.9** Immagini ESEM del campione 15%IPA\_5%mimosa.



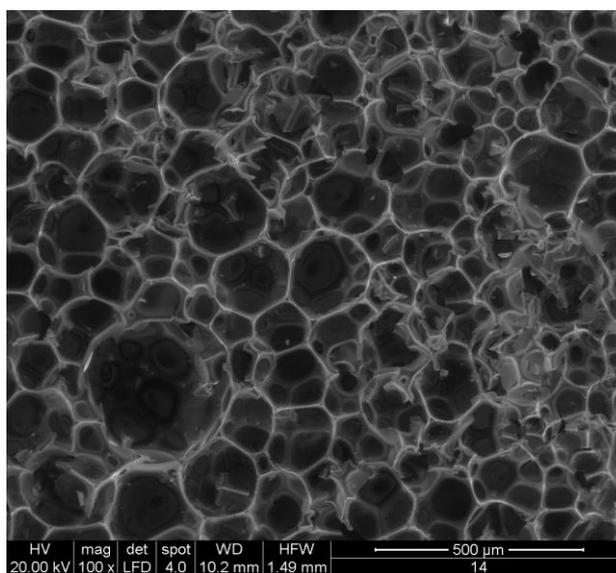
**Figura C.10** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_10%ATH\_10%CRC.



**Figura C.11** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_5%ATH\_5%CRC\_5%mimosa.



**Figura C.12** Immagini ESEM del campione 10%IPA\_10%CRC\_5%ATH.



**Figura C.13** Immagini ESEM del campione 10%CRC a 100x.



# Riferimenti bibliografici

1. Zambon, M. (2010). Sviluppo di espansi poliuretanic nanocompositi 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. Chattopadhyay<sup>1</sup>, 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. David Eaves (2004). *Handbook of polymer foams*. Rapra Technology limited.
6. Ionescu, M. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Smithers Rapra
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. F. Seniha Gunera, Yusuf Yagcı, A. Tuncer Erciyas (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, **31**, 633–670.
11. Suresh KI, Kishanprasad VS. (2005). Synthesis, structure, and properties of novel polyols from cardanol and developed polyurethanes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **44**, 4504-4512.
12. Dittadi, M. (2011). Sviluppo di espansi poliuretanic da materie prime rinnovabili. *Tesi di Laurea in Scienza e Ingegneria dei materiali*, DPCI, Università di Padova.
13. 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".
14. Kiliaris, P.e C.D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, **35**, 902–958.

15. 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.
16. Bari L. (2005). Reazione al fuoco. Le pareti Poroton® e la nuova normativa italiana. *Pubblicazione online*.
17. 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*
18. 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.
19. Stefani, A. (2005). I nuovi poliuretani. Presentato al *Convegno sull'Efficienza energetica in edilizia*, Venezia (Italia), 7-9 Aprile.
20. 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.
21. Kissinger H., *Anal Chem* 1957; 29, 1702-6.
22. Ozawa T., *Bull Chem Soc Jpn* 1965; 38,1881.
23. Doyle C., *Journal of Applied Polymer Science* 1961; 5, 285-92.
24. Cateto C. A., Barreiro M. F., Rodrigues A. E., Belgacem M. N., Kinetic study of the formation of lignin-based polyurethanes in bulk. *Elsevier. Reactive & functional polymer* 71 (2011) pp.863-869.
25. Canetti M., De Chirico A., Audisio G., Morphology, Crystalliation and Melting Properties of Isotactic Polipropylene Blended with Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 1435–1442 (2004).
26. 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.
27. 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.
28. Duquesne S., M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels (2001). Thermall degradation of polyurethane an polyurethane/expandable graphite coatings. *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 493-499.
29. 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.

30. 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.
31. 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.

Siti web:

<http://www.minerva.unito.it/Chimica&industria/SR/Card/css/Cardanolo2.htm>

(Ultimo accesso 9/10/2012)

[http://www.darapri.it/immagini/nuove\\_mie/esercitazioni/tannini.htm](http://www.darapri.it/immagini/nuove_mie/esercitazioni/tannini.htm)

(Ultimo accesso 12/10/2012)