



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

TESI DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**CARATTERIZZAZIONE DI ESPANSI POLIURETANICI
CON MIGLIORATA REAZIONE AL FUOCO**

RELATORE: DOTT. ING. ALESSANDRA LORENZETTI

**LAUREANDA:
VALERIA TIOZZO NETTI**

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

Alla mia famiglia

INDICE

INTRODUZIONE	1
<i>Parte teorica</i>	
CAPITOLO 1:	
POLIURETANI	
1.1 Generalità e reazioni chimiche	3
1.2 Materie prime per la preparazione degli espansi	4
1.2.1 Polioli	4
1.2.2 Isocianati	4
1.2.3 Catalizzatori	5
1.2.4 Agenti espandenti	5
1.2.5 Tensioattivi	6
1.2.6 Ritardanti di fiamma	6
CAPITOLO 2:	
COMPORTAMENTO AL FUOCO	
2.1 Generalità	7
2.2 Comportamento al fuoco dei PUR	9
2.3 Processi di combustione dei polimeri	9
2.4 Meccanismi di inibizione di fiamma	10
2.4.1 Inibizione in fase condensata	10
2.4.2 Inibizione in fase gas	11
2.5 Tipologie di ritardanti di fiamma	11
2.5.1 Ritardanti a base fosforo	11
CAPITOLO 3:	
NANOCARICHE	
3.1 La montmorillonite	13

3.2 Compatibilizzazione per l'ottenimento di nanocompositi	15
---	----

CAPITOLO 4:

METODI DI SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEGLI ESPANSI

4.1 Analisi termogravimetrica (TGA)	17
4.2 Densità apparente	18
4.3 Resistenza a compressione	18
4.4 Termoconduttimetro	18
4.5 Indice di ossigeno	20
4.6 Le microonde	21

Parte sperimentale

CAPITOLO 5:

REALIZZAZIONE DELLE SCHIUME ESPANSE

5.1 Materie prime	23
5.1.1 Polioli	23
5.1.2 Isocianati	23
5.1.3 Catalizzatori	24
5.1.4 Agenti espandenti	24
5.1.5 Tensioattivi	24
5.1.6 Ritardanti di fiamma	24
5.1.7 Nanocariche	25
5.2 Preparazione dei poliuretani	25
5.2.1 1°Step: Calcolo delle quantità dei reagenti	25
5.2.2 2°Step: Sintesi in laboratorio degli espansi	29
5.2.3 Sintesi dei poliuretani e considerazioni finali	29

CAPITOLO 6:

RISULTATI DELL' ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

31

CAPITOLO 7:

RISULTATI DELLE PROVE DI COMPRESSIONE

37

CAPITOLO 8:	
RISULTATI DELLE PROVE DI CONDUCEBILITA TERMICA	41
CAPITOLO 9:	
RISULTATI DELL' INDICE DI OSSIGENO	45
CONCLUSIONI	47
BIBLIOGRAFIA	49

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, protesi, 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.

E' 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.

La Normativa Italiana non si interessa di fattori quali il rilascio di calore e l'opacità dei fumi, fattori che vengono invece considerati fondamentali dal sistema di classificazione europeo. Si è constatato, infatti, che i fumi sono responsabili della maggior parte dei decessi in caso di incendio: la loro opacità, infatti, limita la visuale delle vie di fuga.

La probabile messa al bando in un futuro prossimo di molti agenti ritardanti di fiamma a base alogeni hanno indotto la ricerca e l'industria verso nuovi ritardanti di fiamma "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. Tra i composti che riscuotono un certo interesse in questa prospettiva sono quelli a base di fosforo.

In questo ambito si colloca il presente lavoro di tesi che si pone come obiettivo quello di studiare come variano le caratteristiche dell'espanso poliuretano con l'introduzione, in un primo momento, di ritardanti di fiamma "halogen free" a base fosforo. Dato il notevole interesse assunto recentemente dalle nanotecnologie, si sono valutati anche gli effetti della presenza di questi additivi nanometrici sul comportamento al fuoco degli stessi materiali.

Dato che per ottenere un'opportuna dispersione di cariche micrometriche, al fine di ottenerle in dimensioni nanometriche, in sistemi termoindurenti non possono essere utilizzate le tecnologie attualmente utilizzate per polimeri termoplastici (principalmente estrusione), si è posta particolare attenzione nel metodo di dispersione attraverso le microonde. E' infatti noto che, in sistemi termoplastici, condizione essenziale per l'ottenimento di buoni incrementi delle proprietà è un'adeguata dispersione delle cariche a livello nanometrico. Per verificare l'impatto di tali additivi sull'espanso sono state effettuate svariate prove per testare da un lato la stabilità termica e la migliorata reazione al fuoco attraverso il test dell'indice di ossigeno e dall'altro l'influenza sulle proprietà dell'espanso in termini di applicabilità quali la conducibilità termica e le proprietà meccaniche attraverso l'utilizzo di strumentazioni quali la TGA, il conduttimetro e il dinamometro.

Parte teorica

CAPITOLO 1: POLIURETANI

1.1 Generalità e reazioni chimiche

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

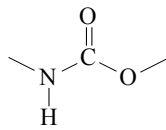


Figura 1.1 Legame uretano

Esso prende il nome di legame uretano, o carbammato, e si ottiene dalla reazione tra un isocianato e un poliolo, secondo lo schema di Figura 1.2:

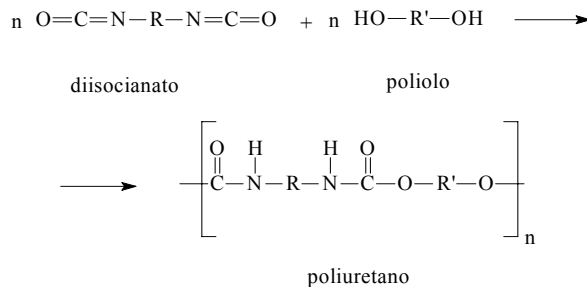


Figura 1.2 Reazione che porta alla formazione di poliuretani

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 sopra citata è esotermica e avviene facilmente anche a temperatura ambiente; la sua velocità dipende da diversi fattori, quali ad esempio il tipo di reagenti e di catalizzatori usati.

Va detto che l'isocianato reagisce, oltre che con i polioli, anche con altri composti secondo le seguenti reazioni:

- Con l' acqua per dare CO₂
- Con se stesso, reazione detta di ciclotrimerizzazione per dare l'isocianurato

Entrambi i composti che si ottengono sono composti ben accetti all'interno della schiuma: l'acqua, infatti, funge da espandente chimico, essendo la CO₂ che si sviluppa utilizzata per espandere la schiuma poliuretanic; l'isocianurato è invece un composto che si decompone a temperature superiori ai 270°C e quindi aiuta la schiuma ad essere più stabile termicamente.

1.2 Materie prime per la preparazione degli espansi

In questo paragrafo verranno elencate e brevemente descritte le materie prime utilizzate per la preparazione degli espansi rigidi poliuretanic. In particolare, per ciascuna di esse, si cercherà di sottolineare la funzione specifica svolta.

1.2.1 Polioli

I polioli sono componenti fondamentali perché concorrono in gran parte a determinare le caratteristiche finali del prodotto.

Esistono due grandi famiglie di polioli: i polieteri e i poliesteri. I primi sono ottenuti per reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene o propilene) ad iniziatori polifunzionali, quali ad esempio glicoli o ammine. Essi hanno il pregio di possedere una bassa viscosità, ma lo svantaggio di essere scarsamente resistenti alla luce e all'ossidazione. I polioli poliesteri, invece, si ottengono per policondensazione tra glicoli e acidi bicarbossilici. Un tempo, la maggiore viscosità e il maggior costo di questi polioli rispetto ai precedenti giustificavano il loro minore utilizzo; oggi, tuttavia, essi sono diventati competitivi con i polieteri, dato che possono essere ottenuti a partire da diacidi di recupero (come ad esempio il PET, polietilentereftalato).

Un'altra classificazione possibile per i polioli prevede la distinzione tra alifatici ed aromatici: questi ultimi sono più economici, termicamente stabili e resistenti al fuoco, caratteristiche quindi che li rendono interessanti per il nostro lavoro.

1.2.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale più utilizzato per la produzione di espansi PIR-PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI), di formula:

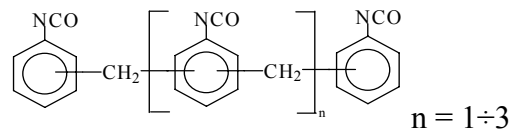


Figura 1.3 MDI oligomerico

L'MDI oligomerico ($n > 0$) è preferito a quello monomerico ($n = 0$), per diverse ragioni:

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

1.2.3 Catalizzatori

I catalizzatori sono sostanze strettamente necessarie per la realizzazione delle schiume perché permettono di regolare la velocità di crescita, aspetto di fondamentale importanza in quanto solo con determinate velocità di reazione, è possibile andare ad intrappolare la giusta quantità di gas all'interno della massa e ottenere la completa reticolazione del polimero. I catalizzatori utilizzati nella produzione degli espansi sono di due tipi:

- catalizzatori attivi per la reazione tra isocianato e poliolo e tra isocianato e acqua
- catalizzatori di trimerizzazione, necessari per ottenere la struttura isocianurica

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:

- espandenti fisici: 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), gli idroclorofluorocarburi (HCFC), oggi non più utilizzabili, gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC);

- espandenti chimici: sono sostanze che producono gas in seguito alla reazione chimica con un componente del formulato; l'esempio più tipico è quello dell'acqua che, reagendo con l'isocianato, conduce alla formazione di anidride carbonica (secondo la reazione già citata sopra).

1.2.5 Tensioattivi

I tensioattivi vengono aggiunti alla formulazione degli espansi principalmente per la loro capacità di ridurre la tensione superficiale del liquido. Questa proprietà comporta molteplici effetti. I principali sono:

- maggior compatibilità tra le varie sostanze presenti nel formulato,
- stabilizzazione e regolazione della dimensione delle celle;
- permettono di ottenere un gran numero di bolle finemente disperse in modo da rendere uniforme la struttura cellulare.

I tensioattivi utilizzati sono di tipo siliconico e in pratica non influenzano in maniera significativa il comportamento al fuoco del polimero.

1.2.6 Ritardanti di fiamma

L'uso di questi additivi verrà meglio discusso nel capitolo 2, dedicato al comportamento al fuoco dei poliuretani espansi rigidi. In questa sede ci limitiamo a dire che i ritardanti di fiamma servono a limitare il processo di combustione di un polimero, e possono agire in fase gas e/o solida, secondo diversi tipi di meccanismo:

- 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.

CAPITOLO 2: COMPORTAMENTO AL FUOCO

2.1 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, appunto, 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 dell'oggetto e la sua posizione 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.

Nel nostro lavoro ci occuperemo soltanto del primo di questi due aspetti. 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. Vediamo ora nello specifico la combustione [1]. Essa altro non è che 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.

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 [2].

Durante la combustione le molecole di ossigeno (comburente) presenti nell'aria si combinano con gli atomi di una sostanza combustibile, tipicamente con il carbonio e con l'idrogeno,

sviluppando molecole di acqua, anidride carbonica, monossido di carbonio e altre: questi composti si definiscono prodotti di combustione.

Si definisce incendio una qualsiasi combustione che sfugge al controllo dell'uomo. Esso è un fenomeno complesso e quindi difficilmente schematizzabile; tuttavia, generalmente, è possibile individuare quattro fasi, come da Figura 2.1:

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

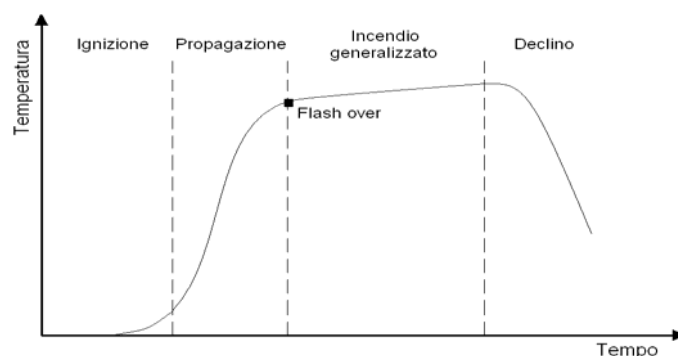


Figura 2.1 Curva ideale di progressione di un incendio

Nelle due fasi iniziali, ossia ignizione e parte della propagazione, le fiamme sono localizzate e le temperature sono variabili, ma comunque contenute: è quindi possibile intervenire per limitare i danni causati dall'incendio con pochi rischi e buone probabilità di successo.

Con il flash over ha inizio la combustione propriamente detta: la miscela di gas infiammabili 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.

Sono necessarie alcune precisazioni:

- affinché la reazione di combustione abbia inizio è necessario che i reagenti (comburente e combustibile) siano entrambi in fase gas: quindi per materiali solidi o liquidi è necessario un preventivo passaggio in fase vapore;
- la 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. Al di sopra di tale temperatura è possibile la combustione solo in presenza di un innesco esterno (ad esempio una scintilla), ovviamente se la miscela combustibile-comburente è entro i limiti di infiammabilità;
 - la seconda si definisce temperatura di autoaccensione e, come visto prima, è quella oltre la quale la combustione si avvia anche senza innesco.

Quanto detto può essere riassunto nel diagramma in Figura 2.2: da notare che, al crescere della temperatura, si allarga l'intervallo di infiammabilità.

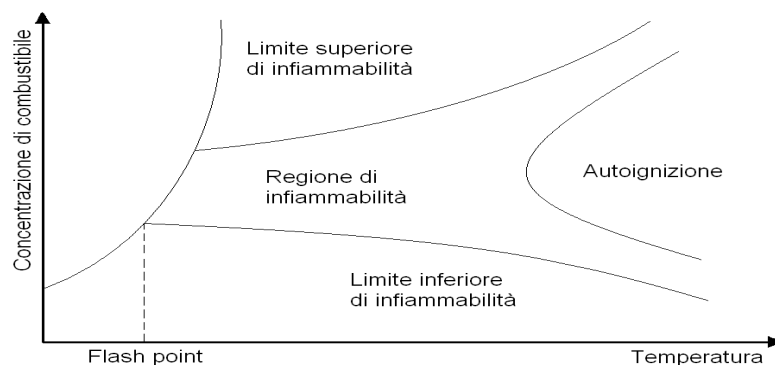


Figura 2.2 Limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti

2.2 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. Quando la loro superficie è esposta alla radiazione, essi disperdono una quantità trascurabile di calore, per cui raggiungono velocemente la temperatura di degradazione.

2.3 Processi di combustione dei polimeri

Il meccanismo di combustione può essere schematizzato come in Figura 2.3 [3]:

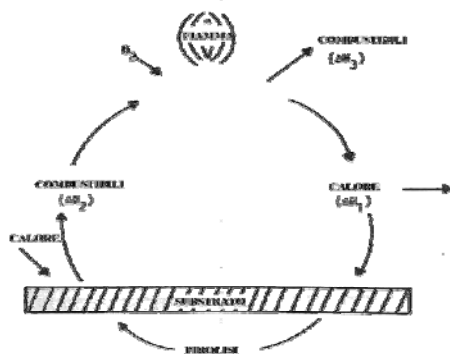


Figura 2.3 Meccanismo di combustione

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

2.4 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

2.4.1 Inibizione in fase condensata

Sempre in riferimento alla Figura 2.3, possiamo 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 (ΔH_2). L'azione antifiamma di un ritardante che agisce in fase condensata si esplica, generalmente, nella formazione di uno strato protettivo carbonioso (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 a celle chiuse anziché a celle aperte, perché migliorano le proprietà di isolamento termico.

Di solito i ritardanti che agiscono in fase solida, oltre a formare un char, si decompongono liberando dei vapori, esempio vapore d'acqua, che vanno a diluire i gas prodotti dalla degradazione del polimero.

2.4.2 Inibizione in fase gas

In questo caso l'inibizione non agisce sulla pirolisi del substrato, bensì direttamente sulla fiamma: riferendoci sempre alla Figura 2.3 possiamo dire che ΔH_2 rimane costante, mentre invece cala ΔH_1 : riducendosi la quantità di calore liberata, quindi, si rallenta la decomposizione del substrato.

2.5 Tipologie di ritardanti di fiamma

In linea generale distinguiamo tre categorie di antifiamma come riportato sotto, ma in questa trattazione ci si concentrerà solo sui primi essendo oggetto di argomento in questa tesi:

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

2.5.1 Ritardanti a base fosforo

Riguardo a questa tipologia di ritardanti di fiamma è stata evidenziata la capacità di agire attraverso svariati meccanismi. La loro azione, infatti, è stata provata essere rivolta sia alla fase condensata che a quella gassosa [4], con meccanismi sia chimici che fisici.

Per quanto riguarda la fase condensata essi sono efficaci promotori di char, specie nei polimeri contenenti ossigeno, quali ad esempio i poliuretani espansi rigidi [5]. Abbiamo già menzionato come il char sia importante nel diminuire la quantità di materiale pirolizzato; quello che vogliamo aggiungere ora è che spesso la formazione di char è accompagnata dal sviluppo d'acqua (che diluisce i gas combustibili) e/o reazioni endotermiche (che sottraggono calore). 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, probabilmente mediante la formazione di una struttura carboniosa molto resistente a base di polifosfazeni [2]. Non da ultimo va segnalato come i ritardanti a base fosforo possano dare luogo a sistemi intumescenti: un tipico esempio è costituito da [6]:

- APP (agente disidratante);
- dipentaeritrolo (formatore di char);
- melammina (agente espandente).

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, secondo altri autori [7], essi svolgerebbero un'azione come tensioattivi, favorendo la dispersione di altri ritardanti, ad esempio l'allumina idrata (ATH): in tal modo si avrebbero miglioramenti nella struttura del char e quindi anche nel comportamento al fuoco.

Per quanto riguarda la fase vapore, invece, essi risultano degli efficienti inibitori radicalici. Infine, in riferimento alle interazioni con altre sostanze possiamo 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.

CAPITOLO 3: LE NANOCARICHE

Come già accennato nell'introduzione, in questa tesi si parlerà di sviluppo di materiali nanocompositi.

La difficoltà di preparare un materiale nanocomposito sta nella necessità di lavorare con strutture di dimensioni dell'ordine del miliardesimo di metro (10^{-9} m). E' pertanto facile immaginare come la sintesi e il trattamento di questi nanocompositi sia un processo assai delicato. Si cerca pertanto di sfruttare minerali e strutture che siano in grado di diventare di dimensioni nanometriche in seguito a lavorazioni adeguate, partendo da strutture di dimensioni maggiori.

Per il lavoro sperimentale di questa tesi sono stati utilizzati fillosilicati (silicati a strati) commerciali opportunamente modificati. Tali silicati possono essere naturali o sintetici, un esempio è la montmorillonite.

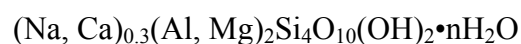
3.1 La montmorillonite

La montmorillonite è un fillosilicato idrato di alluminio e magnesio.



Figura 3.1 Montmorillonite

La struttura di questo minerale è formata da due fogli di tetraedri di silice tra i quali è interposto un foglio di ottaedri di allumina. Essa è rappresentabile con la formula chimica:



Lo spessore di questi tre strati è di circa 1nm, mentre la dimensione media di una particella di montmorillonite arriva a circa $1\mu\text{m}$.

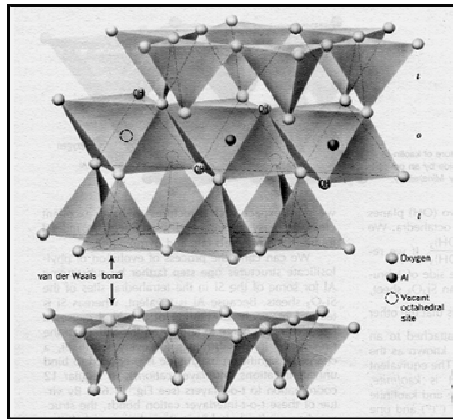


Figura 3.2 Struttura della montmorillonite

In figura 3.2 sono ben visibili gli strati lamellari che compongono il silicato. Questa tipica struttura cristallina rappresenta la particella elementare della montmorillonite che ha la forma di una lamella. Tali lamelle sono raccolte in cumuli di dimensioni micrometriche e sono tenute assieme da forze di Van der Waals, lo spazio interlamellare viene chiamato *interlayer* o *gallery*: tale strutturazione conferisce alla montmorillonite un'alta superficie specifica (circa $750\text{m}^2/\text{g}$), un elevato fattore di forma (rapporto tra la lunghezza e lo spessore), superiore a 50, e uno spessore delle singole laminette di circa 10\AA . Ogni cristallo di montmorillonite presenta cariche negative nette sulla superficie e cariche positive parziali sui bordi. Questo è dovuto alla sostituzione isomorfa di alcuni atomi di alluminio (Al^{3+}) e di silicio (Si^{4+}) rispettivamente con altri di magnesio (Mg^{2+}) e di alluminio (Al^{3+}); tali sostituzioni creano uno sbilanciamento di cariche nella struttura cristallina che lascia sulla superficie delle cariche negative. Nella montmorillonite queste cariche negative vengono neutralizzate molto spesso da ioni di metalli alcalini o alcalino-terrosi, situati negli interstizi lamellari, che prendono il nome di cationi scambiabili. A causa della forte carica positiva, gli ioni idratati bivalenti del calcio sono più strettamente legati agli strati cristallini della montmorillonite e risulta molto improbabile che molecole d'acqua si infiltrino tra di essi per aprirli e disperderli. Questa difficoltà all'idratazione e al rigonfiamento è un comportamento tipico dei silicati il cui catione scambiabile è il calcio, che rigonfiano molto poco in acqua. Quando invece il catione scambiabile è il sodio, a causa delle sue dimensioni maggiori una volta idratato, l'acqua riesce con relativa facilità a penetrare tra le lamelle di silicato disperdendone i cumuli.

3.2 Compatibilizzazione per l'ottenimento di nanocompositi

La miscela fisica di un polimero e di un silicato a strati non è affatto detto che dia luogo ad un nanocomposito. Questa situazione è analoga alle miscele di polimeri e, nella maggior parte dei casi, ha luogo la separazione in fasi discrete. Nei sistemi immiscibili, le deboli interazioni fisiche tra i componenti organici e quelli inorganici portano a scarse proprietà meccaniche e termiche. Al contrario, forti interazioni tra il polimero e le lamelle di silicato nei nanocompositi PLS (polymer layered silicate) portano la fase organica e quella inorganica ad essere miscelate a livello nanoscopico. Ne risultano pertanto proprietà non paragonabili con quelle dei microcompositi.

Data la struttura dei fillosilicati, è comprensibile il perché, nel suo stato naturale, possa interagire unicamente con polimeri fortemente idrofilici come il polivinilalcol (PVA) o il polietilenossido (PEO). Nel caso si abbia a che fare con polimeri non polari come il polietilene (PE), è pertanto necessario convertire la superficie idrofilica della carica, in organofilica. Ciò può essere eseguito mediante reazioni di scambio ionico tra i cationi presenti nella zona interlamellare e sistemi organici come, ad esempio, ioni di alchilammonio o molecole a base di ammine.

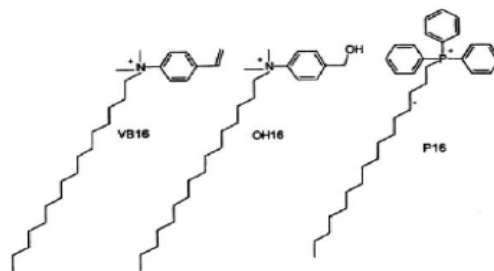


Figura 3.3 Strutture di Sali di alchilammonio e alchilfosfonio usati per la compatibilizzazione delle cariche

Tali cationi di alchilammonio aumentano le caratteristiche di bagnabilità del silicato da parte di matrici polimeriche, inoltre aumentano la distanza interlamellare, facilitando così un'eventuale intercalazione del polimero. In aggiunta a ciò, queste molecole amminiche possono contenere dei gruppi funzionali in grado di reagire col polimero, o in grado di favorire la polimerizzazione di monomeri, aumentando così la forza dell'interfaccia tra le lamelle inorganiche e la matrice polimerica.

CAPITOLO 4: METODI DI SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEGLI ESPANSI

In questo capitolo, verranno descritte tutte le strumentazioni e le relative prove utilizzate per la caratterizzazione degli espansi poliuretanici. Verrà infine inserito uno speciale paragrafo relativo alle microonde, essendo state impiegate come metodo di dispersione nelle sintesi dei poliuretani nano caricati.

4.1 TGA (Analisi Termogravimetrica)

Mediante analisi termogravimetrica si può monitorare la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo. Si ottiene in questo modo un termogramma o curva di decomposizione termica che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Tale analisi è interessante per determinare la presenza di eventuale residuo inorganico, per studiare le temperatura a cui avvengono i fenomeni di decomposizione e per avere una conoscenza di massima della stabilità termica del materiale in analisi. Lo strumento consiste in una fornace con possibilità di controllo dell'atmosfera, una bilancia con un portacampioni, un dispositivo di controllo e modulazione della temperatura. Il calcolatore, tramite l'apposito software, registra le variazioni di peso del campione: la perdita di peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica: questa è percorsa da corrente e genera una forza repulsiva che riporta la scala della bilancia allo zero. L'assorbimento di corrente necessario per modulare la scala è proporzionale alla variazione gravimetrica del campione che viene così registrato.



Figura 4.1 TGA Q500

4.2 Densità apparente

La densità apparente rappresenta il rapporto fra la massa ed il volume del materiale e viene espressa in kg/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:

$$\sigma = K\rho^n$$

dove σ è la resistenza a compressione, ρ è la densità, n è un fattore empirico minore di 2. Ovviamente, però, nelle applicazioni pratiche, la densità non può essere eccessiva (solitamente non più di 40 kg/m^3), visto che uno dei maggiori vantaggi nell'impiego delle materie plastiche è proprio costituito dalla leggerezza. In questo lavoro, la misurazione della densità apparente è stata eseguita la norma UNI 6349. Dopo aver determinato le dimensioni lineari e la massa del campione e verificato che il campione sia omogeneo, la densità si determina con la:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

dove ρ è la densità, m la massa e V il volume.

4.3 Resistenza a compressione

La prova di resistenza a compressione viene eseguita quanto stabilito dalla normativa UNI6350 attraverso un dinamometro. Esso è costituito essenzialmente da due traverse orizzontali, una fissa e l'altra mobile, sulle quali viene posto una serie di almeno 5 provini cubici di lato pari a 5 cm. Durante la prova, la traversa mobile viene progressivamente avvicinata alla traversa fissa ad una velocità costante e pari a 5mm/min e di conseguenza manda in compressione il provino. La forza che agisce su di esso tramite una cella di carico viene registrata graficamente con continuità assieme alla corrispondente deformazione e inviata ad un registratore. Il carico della prova viene poi convertito nel corrispondente valore di sforzo nominale, così da costruire un diagramma σ vs ϵ .

4.4 Termoconduttimetro

Il termoconduttimetro è stato utilizzato per misurare la conducibilità termica di espansi poliuretanic. Lo strumento consiste in due piastre tra le quali viene posizionato il campione

costituito da un pannello a base quadrata e di spessore Δx (vedi Figura 4.2). Le due piastre vengono portate a differenti temperature (nel nostro caso 0°C per la piastra fredda e 20°C per quella calda), in modo tale da generare un flusso di calore, che attraversa il campione. Quando lo strumento raggiunge l'equilibrio termico, la temperatura delle piastre, la differenza di temperatura tra le facce del campione e il flusso di calore che attraversa il campione sono costanti.

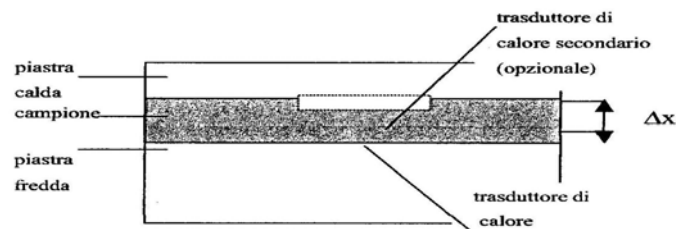


Figura 4.2: schema delle parti di un conduttimetro

All'equilibrio termico lo strumento può quindi calcolare la conducibilità termica alla temperatura media tra quelle due piastre (nel nostro caso 10°C) con la:

$$q = kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1)$$

Dove:

k = conducibilità termica [mW/ m*K]

Δx = spessore del campione [m]

A = area di passaggio di calore [m²]

ΔT = differenza di temperature tra le facce del campione [K]

q = flusso di calore [mW]

La misura del flusso di calore avviene attraverso un trasduttore che copre un'area (=100cm²) inferiore rispetto a quella totale occupata del campione (circa 400cm²); questo consente di evitare possibili flussi laterali di calore che falserebbero la misura. Poiché il flusso di calore risulta proporzionale al voltaggio (V) misurato dal trasduttore; la formula (1) può essere riscritta come:

$$\frac{k}{\Delta x} = N \frac{V}{\Delta T} \quad (2)$$

Dove N è una costante di proporzionalità che viene determinata in fase di calibrazione dello strumento per ogni temperatura media delle piastre. Noto il flusso di calore, o meglio il voltaggio, lo spessore del campione e la differenza di temperatura tra le piastre, nella formula (2) l'unica incognita è la conducibilità termica che può quindi essere facilmente ricavata.

4.5 Indice di ossigeno

Il test di infiammabilità su piccola scala che consideriamo è quello per la determinazione dell'indice di ossigeno del materiale. I provini che vengono usati per questa prova hanno dimensioni $12,5 \times 12,5 \times 150$ mm, secondo quanto indicato dalla norma ASTM D 2863. Lo strumento utilizzato è rappresentato in Figura 4.3.

L'indice di ossigeno, in pratica, rappresenta la quantità minima di ossigeno (in una miscela costituita da ossigeno e azoto) in grado di garantire la propagazione della fiamma nel provino dopo che è stato tolto l'innesco, rappresentato da una torcia a propano.

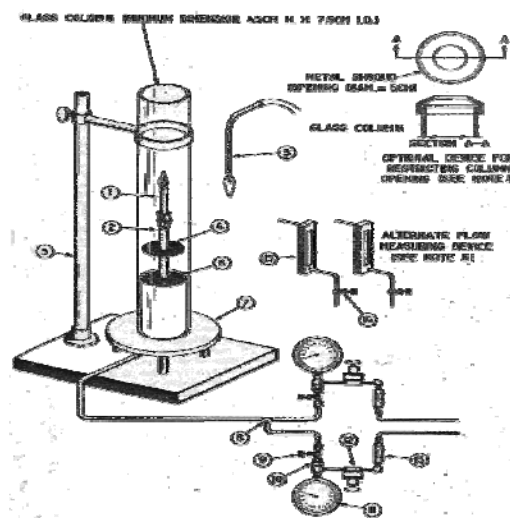


Figura 4.3 Dispositivo per la misura dell'indice di ossigeno

Tale indice, detto LOI (Limiting Oxygen Index) si esprime in termini di volumi percentuali, come indicato dalla seguente relazione:

$$LOI\% = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$$

dove O_2 e N_2 indicano rispettivamente i flussi volumetrici di ossigeno e azoto. In base al valore del LOI, possiamo classificare i materiali in diverse categorie:

- materiali non autoestinguibili, se $LOI < 21\%$;

- materiali a bassa velocità di combustione, per LOI compresi tra 21% e 26%;
- materiali ritardati alla fiamma, se LOI > 26%.

Il valore 21% di LOI è stato preso come spartiacque perché corrisponde alla concentrazione di ossigeno nell'aria: per materiali con LOI maggiore, quindi, in prima approssimazione, la combustione non si autosostiene in aria nelle condizioni del test; il viceversa accade invece per quelli con LOI inferiori al 21%.

4.6 Le microonde

Una radiazione elettromagnetica è classificata mediante due grandezze: lunghezza d'onda (λ) e frequenza (ν); esse sono correlate secondo la seguente equazione:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

dove c è la velocità della luce, pari a circa $3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ nel vuoto.

Le microonde hanno una frequenza tra 300 MHz e 300 GHz. La frequenza utilizzabile di queste radiazioni è regolata da leggi dato il loro utilizzo in radar per la navigazione e le comunicazioni. L'americana Federal Communications Commission (FCC) ha fissato la frequenza per utilizzo industriale, scientifico e medico a 915 MHz o 2450 MHz, la prima utilizzata solo in alcuni forni ad uso industriale, la seconda per quelli commerciali e casalinghi. Ciò significa che la polarità del campo elettromagnetico, nel secondo caso, cambia molto rapidamente, 2 miliardi e 450 volte al secondo. La generazione di un'onda elettromagnetica è dovuta alle proprietà dei campi elettrici e magnetici: un campo elettrico variabile, vale a dire una distribuzione di forze elettriche di intensità e direzione variabile nel tempo, produce nella zona circostante a quella interessata dalla variazione un campo magnetico variabile, una distribuzione quindi di forze magnetiche di intensità e direzione variabile, disposte perpendicolarmente alla direzione del campo elettrico [8]. Perturbando periodicamente un campo elettrico o magnetico si viene a creare un'onda elettromagnetica che si propaga nello spazio in direzione ortogonale ad entrambi i campi. Dalla frequenza con cui il campo viene perturbato dipende la frequenza, e di conseguenza la lunghezza d'onda, con cui la radiazione si propaga.

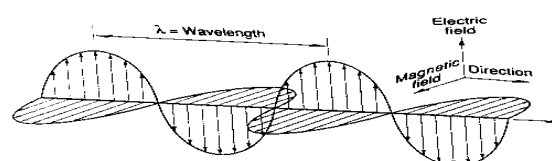


Figura 4.4 Propagazione nello spazio di un'onda elettromagnetica

Le radiazioni generate possono essere trasmesse, riflesse e assorbite a seconda del materiale con cui interagiscono. Alcuni materiali le riflettono o le trasmettono tutte, come ad esempio metallo e plastica rispettivamente, altri materiali solo in determinate percentuali. Quando un materiale assorbe le microonde, l'energia associata è convertita in calore.

Per quanto riguarda le matrici polimeriche, non tutte si riscaldano quando vengono investite dalle microonde, infatti perché questo avvenga è necessario che in esse siano presenti ioni liberi e molecole polari. Elementi come l'acqua e i carboidrati assorbono infatti l'energia delle microonde mediante un processo chiamato riscaldamento dielettrico. Quando degli ioni liberi vengono a trovarsi in un campo elettrico tendono a migrare in dipendenza dell'orientazione del campo e durante la migrazione entrano in collisione tra loro e con le altre molecole circostanti dissipando attraverso gli urti l'energia cinetica acquisita e trasformandola dunque in energia termica. Ma il calore è generato anche dall'oscillazione delle molecole polari le cui cariche, distribuite in modo spesso non uniforme, tendono ad allinearsi con le linee del campo elettromagnetico alternato e quindi sono indotte a vibrare [9].

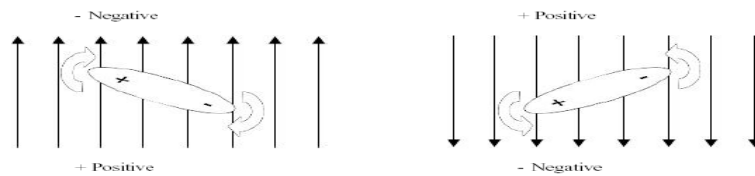


Figura 4.5 Movimento di un dipolo in un campo elettrico

Parte sperimentale

CAPITOLO 5 : REALIZZAZIONE DEL POLIURETANO ESPANSO

In questo capitolo si tratterà sulla metodologia utilizzata al fine di ottenere una schiuma poliuretanicca con le caratteristiche desiderate. Nei paragrafi seguenti saranno dapprima descritti i reagenti utilizzati, seguiranno l'esposizione della tecnica di laboratorio usata in fase di preparazione e deposizione, infine si illustreranno le formulazioni che sono state realizzate per il conseguimento finale dell'obiettivo posto per questa tesi.

5.1 Materie prime

5.1.1 POLIOLI

Per la formazione del poliuretano espanso si sono usati sia polioli poliesteri che un polietere anche combinati assieme; forniti da Coim. Essi sono:

- Isoexter 4530: Si tratta di un poliестere caratterizzato da media funzionalità, alto numero OH e natura aromatica. Le proprietà chimico-fisiche sono:
Numero OH [mgKOH/gr]: 510
Viscosità a 25°C [cps]: 11000
Contenuto d'acqua: 0.1%
Peso specifico: 1,285 g/ml
- Isoexter 4537: E' un poliестere caratterizzato da funzionalità media, medio numero OH, e natura alifatica. Le proprietà chimico-fisiche sono:
Numero OH [mgKOH/gr]: 350
Viscosità a 25°C [cps]: 4900
Contenuto d'acqua: 0.1%
Peso specifico a 20°C: 1.255 g/ml
- Isoter 842G: Poliolo polietere di media funzionalità e basso numero di OH. È basato su triolo e ossido di propilene. Le proprietà chimico-fisiche sono:
Numero OH [mgKOH/gr]: 160
Viscosità a 25°C [mPa·s]: 250
Contenuto d'acqua massimo: 0.1%
Peso specifico a 25°C: 1.07 g/ml

5.1.2 ISOCIANATO

Per la preparazione di espansi rigidi si è ritenuto adeguato avvalersi di un MDI oligomerico, fornito da Dow Chemical:

- Voranate M 600: MDI oligomerico contraddistinto da una funzionalità media di 2,85 e indice NCO: 30,3%

5.1.3 CATALIZZATORI

Per rendere adeguata la cinetica di polimerizzazione si sono aggiunti catalizzatori della reazione dell'isocianato con i polioli (accelerando la formazione di legami uretanici):

- DMEA: Dimetiletanoloammina (Eigenmann-Veronelli);
- 33LV: è una miscela contenente il 33% di diammina trietilene e dal 67% di glicole di propilene;

5.1.4 AGENTI ESPANDENTI

In tutte le schiume poliuretatiche prodotte sono stati utilizzati un agente espandente chimico ed uno fisico. L'agente espandente fisico è fornito dalla Solvay Solexis è una miscela di 1,1,1,3,3-pentafluorobutano e 1,1,1,2,3,3,3-eptafluoropropano (HFC 365/227); l'espandente chimico è acqua che reagendo con l'isocianato porta alla formazione di anidride carbonica

5.1.5 TENSIOATTIVI

Per migliorare da una parte l'emulsione della miscela reagente, dall'altra stabilità e regolarità della struttura cellulare nella miscela di polioli si è aggiunto ai reagenti un silicone (copolimero poliestere-polisilossano) della Goldschmidt Italia:

- Tegostab B 8471

5.1.6 RITARDANTI DI FIAMMA

L'attenzione si è focalizzata su composti halogen-free e in particolare su nuovi composti, gli ipofosfiti o fosfinati, ritardanti solidi a base fosforo, in modo da limitare lo sviluppo di fumi molto densi e tossici, considerato anche che le normative future potrebbero prevedere restrizioni sempre più severe nei confronti dell'uso di ritardanti a base alogeni. Sono stati forniti dalla Italmatch Chemicals e Clariant. Entrando in dettaglio, sono stati usati:

- PHOSLITE IP-A: Alluminio Iposfito $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$
- OP1200: Fosfinato contenente una parte organica e un sinergico a base di azoto
- OP1230: Fosfinato puramente organico

5.1.7 NANOCARICHE

Volendo migliorare le proprietà termiche e il comportamento al fuoco, si è deciso di additivare gli espansi rigidi con delle nanocariche fornite dalla Southen Clays. Si è utilizzata Cloisite 30B, una nanoclay derivante da una montmorillonite naturale purificata intensamente e modificata con un sale ammonico quaternario; contenuto di umidità: 2% massimo; dimensione media delle particelle: 6-10 μm ; colore: biancastro.

5.2 Preparazione dei poliuretani

Nelle pagine che seguiranno si vuole andare a descrivere in modo sintetico e conciso il percorso seguito durante il lavoro di tesi per la realizzazione di un espanso poliuretano suddiviso in due steps:

5.2.1 1° STEP: CALCOLO DELLE QUANTITÀ DEI REAGENTI

Prima di passare alla parte pratica di laboratorio si è dovuto andare a calcolare servendosi di due semplici formule prese in letteratura e con l'ausilio di un foglio di calcolo, la giusta quantità di isocianato e di espandente, questo al fine di ottenere un prodotto dalle caratteristiche desiderate.

• DETERMINAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ISOCIANATO

Per stabilire la giusta quantità di isocianato da utilizzare è necessario (una volta stabiliti i g. di polioli) garantire che i gruppi isocianici vadano a reagire seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici, la qual cosa significa che ciascun $-\text{NCO}$ reagisce ovviamente con un solo $-\text{OH}$. La formula dunque utilizzata per calcolare i grammi di isocianato risulta:

$$\text{gNCO)} = \left(\frac{\text{gpol}_1}{100} \times \text{nOH}_1 + \frac{\text{gpol}_2}{100} \times \text{nOH}_2 + \dots + \frac{\text{gH}_2\text{O}}{100} \times 6220 \right) \times \frac{7,5}{\% - \text{NCO}}$$

Come si può notare, la formula tiene conto oltre che dei gruppi ossidrilici di tutti i polioli messi in miscela, anche dei -OH dell'acqua, questo perché come si è già detto l'isocianato va a reagire anche con essa.

Ora, bisogna d'altro canto dire che nella pratica la quantità reale di isocianato usata differisce da quella stechiometrica: generalmente se ne utilizza una quantità maggiore, per assicurare la completa reazione dei polioli e, in alcuni casi, non nel presente, per ottenere la formazione di isocianurato. Della differenza tra la quantità stechiometrica e quella reale tiene conto l'indice di isocianato (I), espresso dalla relazione seguente:

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \times 100$$

Nella pratica, tale indice è stato posto uguale a 1,1: se infatti si fosse usato un indice molto maggiore, quello che ne sarebbe risultato è un eccesso di isocianato non reattivo con conseguente peggioramento delle proprietà meccaniche. Avendo infatti utilizzato per nostra scelta solo catalizzatori di tipo attivo, la reazione di trimerizzazione illustrata nel paragrafo 1.1 non avviene in tempi ragionevoli.

- DETERMINAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ESPANDENTE

Anche per quanto riguarda la quantità di espandente da utilizzare è necessario applicare un'opportuna formula. È noto infatti che se ci si scosta dal valore teorico ricavato, cioè se se ne mette una quantità in eccesso ad esempio, si avranno conseguenze negative sulla struttura dell'espanso che risulterà poco densa e molto porosa con risultati pessimi sia sulle proprietà meccaniche del prodotto ma anche in parte sulla conducibilità termica perché, come precedentemente esposto, questa presenta un minimo in un intervallo compreso tra i 30 e 40 kg/m³, di conseguenza questa si alzerà. Viceversa invece, una quantità in difetto comporterà un aumento delle proprietà meccaniche e della conducibilità perdendo quindi il vantaggio di essere un materiale leggero e oltretutto isolante. La formula usata risulta essere:

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

dove:

m_{esp} = massa di espandente introdotta in kg

m = peso del formulato escluso l'espandente in kg

V_0 = volume molare in condizioni normali 22,414 l/mol

T = temperatura di reazione

T_0 = temperatura normali (0°C e 1 atm)

m_{H_2O} = massa di acqua introdotta in kg

ρ = densità della schiuma poliuretanic (in questo caso 35 kg/m³)

Tale formula deriva dal fatto che la densità ρ della schiuma si può esprimere come :

$$\rho = \frac{m_{for}}{V_g} = \frac{(m + m_{esp})}{V_0 \cdot (n_{esp} + n_{H_2O}) N \cdot \frac{T}{T_0}}$$

Essendo:

m_{for} = peso totale del formulato

V_g = volume occupato dal gas ($CO_2 + HFC$) in m³

n_{esp} = moli di espandente nel formulato

n_{H_2O} = moli di H_2O nel formulato

E dopo alcuni passaggi algebrici e ricordando che il peso molecolare di un composto risulta uguale a :

$$PM = \frac{m}{n}$$

Si ricava facilmente la (1).

Dalla formula (1), assegnando a ρ il valore ottimale pari a 35 kg/m³ e il valore del rapporto $\frac{T}{T_0}$, si ricava il calcolo della quantità di espandente da impiegare nella pratica. Di solito il valore assegnato a $\frac{T}{T_0}$ è compreso nell' intervallo 1.4÷1.6.

Quello che si può far notare già da ora è che pur avendo applicato nella pratica la suddetta formula e quindi avendo impiegato la quantità di espandente precisa, la densità impostata non risulta essere coincidente a quella effettiva reale (si veda formulato esposto in pagina successiva). Questo inconveniente è attribuibile al fatto che avendo l' espandente una temperatura di ebollizione circa uguale alla temperatura ambiente, può accadere che durante l'

operazione di miscelazione dei vari reagenti, una minima parte di esso evapori. Inoltre, anche il fatto di preimpostare il valore della T di reazione senza fare le opportune verifiche può comportare una leggera variazione della m di espandente richiesto.

- DETERMINAZIONE DELLA QUANTITÀ DI CARICA

Per quanto riguarda la quantità di carica introdotta semplicemente è stato introdotto il 3% o 5% per le nanocariche il 10% in peso per i ritardanti sulla massa m_{form} del formulato.

Una volta trovate le giuste dosi di reagenti si è arrivati al seguente formulato 5.1:

DATI	rif	10 IPA	10 OP 1230	10 OP1200	3C30BMW5'	5C30BMW5'
Indice di isocianato (I)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Fattore incremento dosi	1	1	2	2	0,981	0,981
isoexter 4530 [g]	40	40	80	80	39,24	39,24
isoexter 4537 [g]	40	40	80	80	39,24	39,24
Isoter 842G (polietere) [g]	20	20	40	40	19,62	19,62
DMEA [g]	1	1,3	1,8	1,8	1,1	1,2
33-LV [g]	1,3	1,6	2,6	2,6	1,5	1,6
B8471 [g]	2,5	2,5			10	10
B8462 [g]			5	5		
HFC 365/227 mfc [g]	32	27,1	75,9	75,9	31,41	32,49
H2O [g]	1,5	1,5	3	3	1,4715	1,4715
Voranate M600 [g]	136,12	136,12	272,24	272,24	133,54	133,54
OP1200 [g]				62,29		
OP 1230 [g]			62,29			
IPA [g]		30,01				
Cloisite C30B [g]					8,57	14,34
T/T0	1,18	1,45	1,18	1,18	1,4593	1,4593
cream [s]	25	25	27	22	18	20
filo [s]	47	43	65	58	33	30
tft [s]	87	74	114	87	40	39
densità [kg/m ³]	37,00	37,40	29,60	32,70	32,80	28,10

Formulato 5.1

5.2.2 2° STEP: SINTESI IN LABORATORIO DEGLI ESPANSI

Una volta ottenuto il formulato, la tecnica di laboratorio utilizzata si può riassumere secondo i punti che seguono:

1. Si sono introdotte in un becker quantità pesate dei vari reagenti che compongono la miscela di partenza, ossia tutte le sostanze meno l'isocianato.
2. Il tutto è stato mescolato 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 stato di ottenere un composto omogeneo.

3. Si è aggiunta la quantità necessaria di isocianato, mescolando immediatamente per quindici secondi con lo stesso agitatore della fase precedente. I tempi di miscelazione devono essere necessariamente brevi per evitare che la schiuma cominci a reagire prima di essere deposta nello stampo.

Successivamente si è posta la miscela di reazione in uno stampo aperto di dimensioni 25x25x25 cm. La cinetica della reazione è stata seguita misurando i seguenti tempi:

- Cream time: corrisponde al momento in cui si assiste ad un viraggio di colore della schiuma che subisce uno schiarimento; in questo momento inizia la reazione vera e propria.
- Gel time o tempo di filo: è l'istante in cui il polimero comincia a gelificare. Il suo contatto con un oggetto ne determina l'adesione e, allontanando l'oggetto, si produce un filamento polimerico.
- Tack free time o tempo di fuori impronta: La reazione è avvenuta per circa il 70-80% e la schiuma ha raggiunto un grado di indurimento tale che, toccandone la superficie, non vi si lascia l'impronta.

L'espanso così formato è stato inserito in un forno a 70°C per 24 ore onde consentire lo svolgersi in tempi accettabili delle rimanenti reazioni all'interno dell'espanso già formato.

5.2.3 CONSIDERAZIONI SULLE SINTESI

Per la sintesi dei poliuretani si è partiti nel preparare inizialmente una schiuma di riferimento non contenente additivi. Successivamente si è passato ad effettuare una serie di schiume caricate al 10% dei ritardanti già più volte menzionati. Una volta ottenuta la serie si è poi passati alla parte di caratterizzazione. Va detto che durante la fase di preparazione si è più volte cambiato le dosi di catalizzatore, questo al fine di aggiustare i tempi caratteristici dell'espanso. Sono state realizzate una serie di campioni con percentuali di carica al 20% con risultati pessimi a livello di struttura e quindi di proprietà meccaniche, tanto che si è deciso di scartarli dall'elenco.

Una volta realizzata la serie di poliuretani con ritardanti si è passati a realizzare le schiume con le nanocariche. Il problema principale di tali additivi argillosi sta nella dispersione a livello nanometrico nella matrice polimerica. La carica di cloisite così come sta ha dimensioni dell'ordine del micron, costituita da pacchetti di lamelle ben coesi tra loro. Se questa venisse introdotta in matrice senza un opportuno pre trattamento il risultato sarebbe una struttura TATTOIDE a fasi separate, struttura tipica di un microcomposito. Al fine quindi di ottenere un'intima miscelazione tra lamelle e polimero per formare una struttura a lamelle

INTERCALATE o ESFOLIATE si utilizzano dei opportuni pre-trattamenti che possono essere in bagno ad ultrasuoni o con miscelatori meccanici. In questa sede ci si è focalizzati su un nuovo tipo di pretrattamento conmicroonde. Nella pratica il metodo può essere così sintetizzato: nel forno a microonde è stato inserito un becker di vetro con quantità pesate di poliolo e nanocarica. La durata totale del trattamento è stato fissato in 5 minuti. Il trattamento è stato fatto in discontinuo con cicli di 15 secondi imposti dalla forte esotermicità (con trattamento in continuo all'uscita dal microonde il poliolo superava i 200°C). Per ovviare a questo surriscaldamento il becker, tra un ciclo e l'altro, veniva immerso in un cristallizzatore riempito con una soluzione di acqua e ghiaccio.

Una volta eseguito questo pretrattamento, si procedeva nella preparazione come indicato nel paragrafo 5.2.2.

CAPITOLO 6 : RISULTATI DELL' ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate impiegando uno strumento TA Instrument Q600. I campioni, costituiti da pochi mg di poliuretano posti entro la capsula di allumina, sono stati riscaldati sia in atmosfera inerte (azoto) che ossidante (aria), con una velocità di riscaldamento di 20°C/min da temperatura ambiente a 900°C.

Osserviamo come prima cosa quello che accade per il poliuretano non caricato, sia in aria che in azoto. In entrambi i casi si notano due distinti stadi di degradazione, uno che inizia appena sopra i 200°C, l'altro a temperature dell'ordine dei 500°C, come già osservato da altri autori [10]. Il primo di questi due stadi corrisponde principalmente alla depolimerizzazione e alla degradazione dei frammenti di tipo alifatico della catena polimerica, il secondo a quella dei prodotti termicamente più stabili, quali gli anelli aromatici provenienti prevalentemente dall'MDI oligomerico e dai polioli.

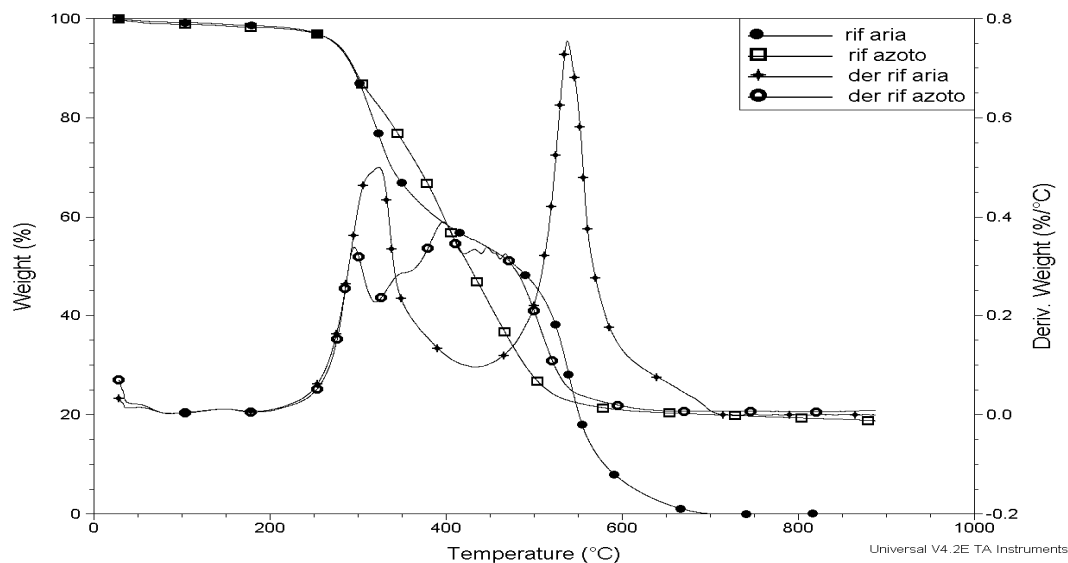


Figura 6.1: Curve TGA e DTG dell' espanso RIF, in atmosfera inerte e ossidante

A basse temperature l'andamento delle curve TGA è pressoché simile; a temperature elevate la degradazione è maggiore in atmosfera ossidante, poiché le condizioni termo-ossidative sono evidentemente più critiche.. Le stesse considerazioni si possono ottenere dall'osservazione delle curve DTG, ottenute derivando le curve TGA rispetto alla

temperatura: esse riportano nell'asse delle ordinate la velocità di degradazione del polimero, evidenziando quindi gli stadi di degradazione sotto forma di picchi.

Si vuole andare a valutare adesso l' intervallo di azione, cioè la temperatura alla quale i vari ritardanti si decompongono per poter capire a priori quale tra i tre usati sia più compatibile con il riferimento: affinché un ritardante sia efficace è infatti necessario che non sia completamente degradato prima che il polimero inizi a decomporsi ma nemmeno che inizi ad agire a temperature molto maggiori di quelle a cui decompone il polimero in quanto non sarebbe in grado di prevenire/rallentare la degradazione del materiale. Questa verifica la si esegue sia in atmosfera inerte sia ossidante.

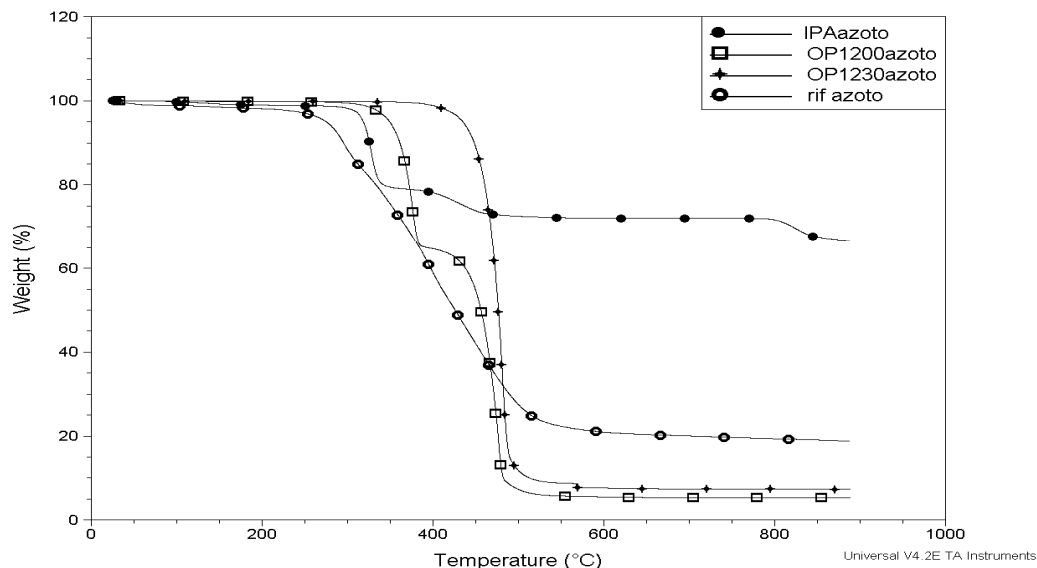


Figura 6.2: Analisi TGA di ritardanti e riferimento in atmosfera inerte

Dalla figura sopra si può ben vedere che gli intervalli di temperature di degradazione del riferimento sono all' incirca di 220-320°C per il primo stadio di degradazione e di 380-430°C circa per il secondo stadio. Ora, se ci si focalizza sul primo stadio si può vedere come l' IPA cominci a degradarsi intorno alla temperatura di 290°C, appartenente dunque all' intervallo in questione, l'OP 1200 intorno ai 320°, l'OP1230 intorno ai 430°C quando il polimero ha già perso circa il 60% in peso. Di conseguenza è piuttosto probabile che l'OP1230 non sia efficace nel migliorare la stabilità termica, ma soprattutto la reazione al fuoco del polimero, in quanto interviene tardivamente.

Passando allora alla figura 6.3 dei relativi poliuretani caricati è possibile vedere stabilità fino a circa 450°C non ci siano differenze significative tra le schiume additivate e il riferimento. Un altro aspetto piuttosto interessante da far notare riguarda la percentuale di peso residuo finale della schiuma con IPA che appare ben superiore rispetto al contenuto di carica introdotta (siamo sui 36% in peso, contro il 20% di peso residuo del riferimento). Il motivo di questo è da ricercarsi nell' effetto sinergico tra schiuma poliuretanicca e ipofosfito che porta evidentemente alla formazione di un char protettivo molto compatto.

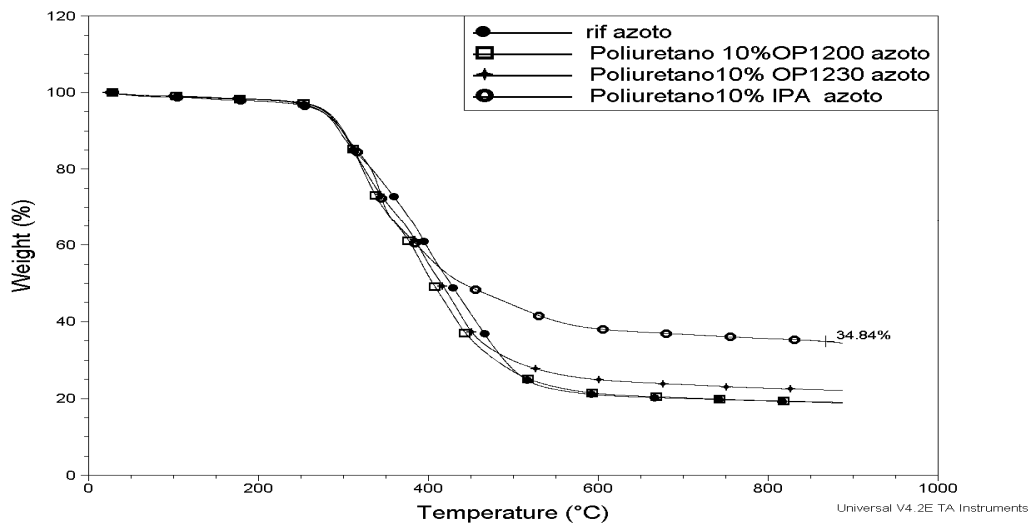


Figura 6.3: Analisi TGA di espansi ritardati in atmosfera inerte

Passiamo allora adesso ad analizzare come prima, i ritardanti in atmosfera ossidante:

In atmosfera ossidante i due steps di degradazione del riferimento hanno i seguenti intervalli di decomposizione: 230-350°C per il primo stadio, mentre siamo intorno ai 500-600°C per il secondo stadio, figura 6.4. Andando allora a considerare i tre ritardanti si può ben vedere come l' IPA intervenire nel primo step di degradazione del riferimento, mentre intorno ai 300°C comincia a degradarsi anche l' OP1200; l'OP 1230 inizia a degradare intorno ai 400°C.

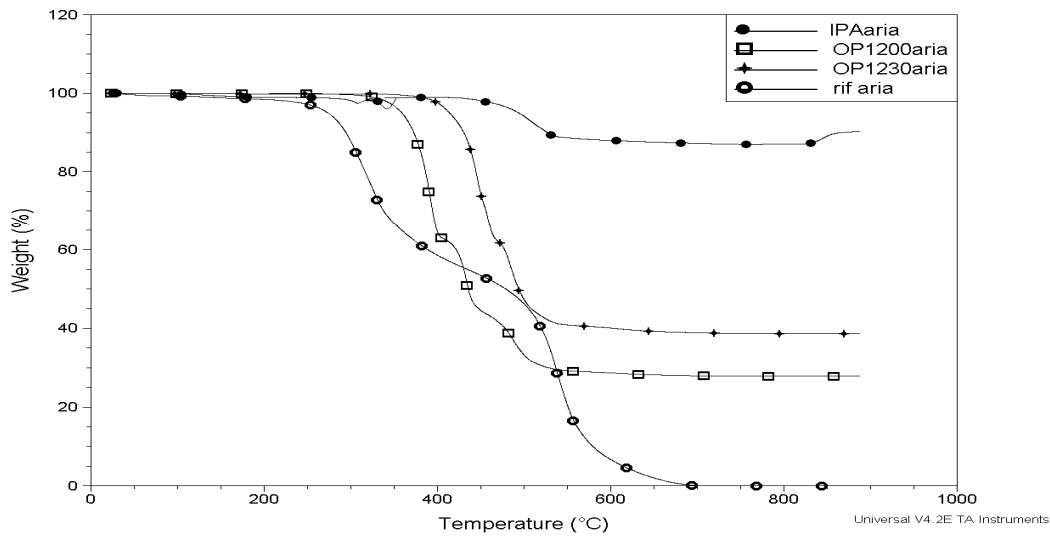


Figura 6.4: Analisi DTG di ritardanti e riferimento in atmosfera ossidante

La figura 6.5 dei relativi poliuretani caricati che segue avvalora quanto detto sopra:

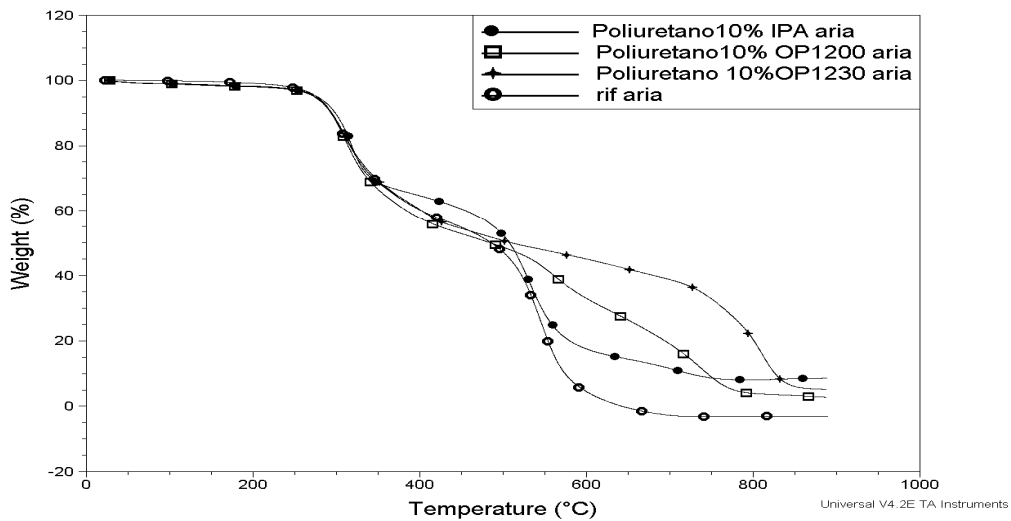


Figura 6.5: Analisi TGA di espansi ritardati in atmosfera ossidante

Come si può vedere infatti dalla figura 6.5 focalizzandosi sul primo stadio, la schiuma caricata con OP1200 presenta un peggioramento di stabilità proprio nel momento in cui questo si degrada, 300°C, mentre per la schiuma IPA si può ancora una volta apprezzare il fatto che migliora la sua stabilità a completa degradazione dell' IPA, 330°C. Per quanto

riguarda il comportamento nel secondo step di degradazione la schiuma migliore sembra essere quella caricata con l' OP1230 piuttosto che con gli altri due ritardanti. Va inoltre sottolineato come l' azione sinergica del ritardante OP1200 si fa maggiormente sentire in ambiente ossidante piuttosto che in atmosfera inerte dove l' effetto sulla schiuma sembrava inesistente. Infine, a livello di peso residuo finale si può dire che la schiuma IPA presenta una maggiore stabilità.

Un' ulteriore aspetto che si vuol mettere in luce riguarda i ritardanti fosfinati OP. Come si può ben vedere sia dalla figura 6.1 che dalla 6.3, l'OP1200 presenta uno stadio di degradazione in più rispetto all' OP1230 sia in aria sia in azoto.

Passiamo adesso ad analizzare il comportamento dei poliuretani nanocaricati e in particolare lo facciamo tramite un confronto tra riferimento e schiume ritardate, questo sia in atmosfera inerte che ossidante.

Analizziamo dapprima il comportamento in atmosfera inerte; il grafico risultante risulta essere:

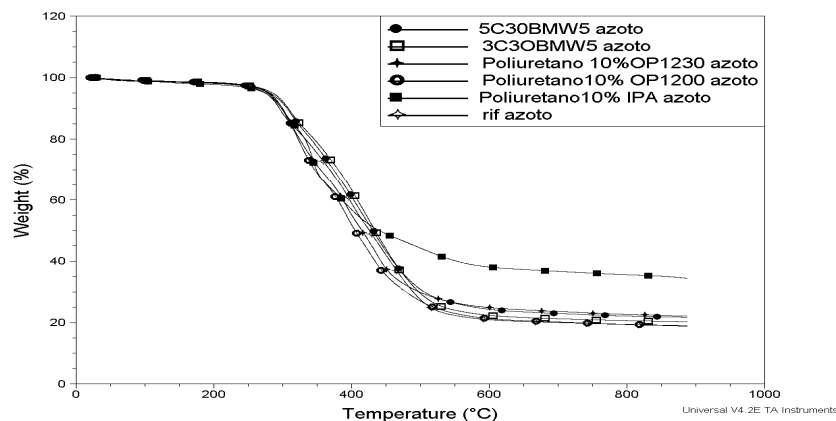


Figura 6.6: Analisi TGA di poliuretani caricati in atmosfera inerte

Come si può ben vedere dal grafico 6.6 le curve relative agli espansi nanocaricati, presentano un andamento del tutto simile al riferimento e sia ai poliuretani ritardati ad eccezione di quello contenente IPA che ha una stabilità maggiore sopra i 500°C Per quanto riguarda il peso residuo finale, la % è maggiore rispetto ai fosfinati organici (OP 1200 e 1230) mentre risulta inferiore sulla schiuma IPA.

La situazione invece delle schiume nanocaricate in ambiente ossidante risulta essere esattamente analoga a quanto detto in atmosfera inerte.

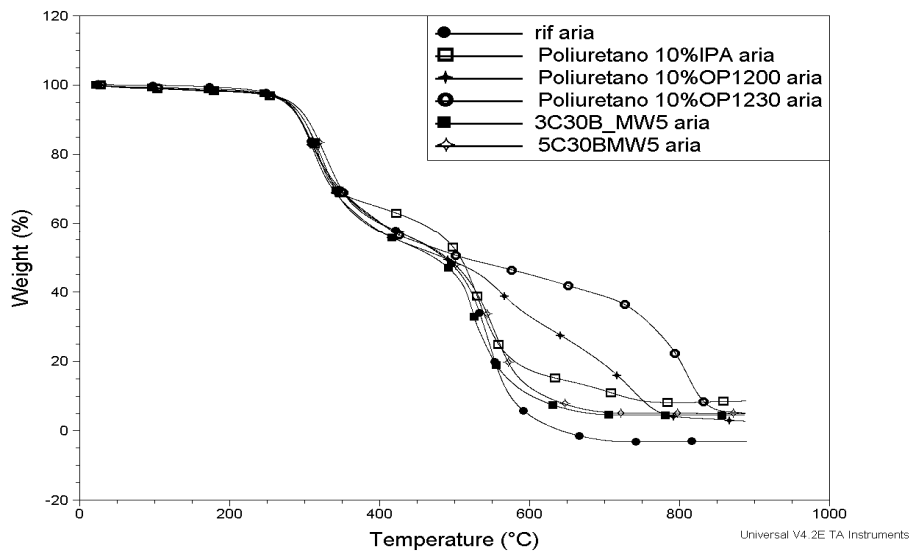


Figura 6.7: Analisi TGA di poliuretani caricati in atmosfera ossidant

CAPITOLO 7 : RISULTATI DELLE PROVE DI COMPRESSIONE

In questo lavoro, la prova è stata eseguita secondo quanto richiesto dalla 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 5mm/min attraverso un' apparecchiatura descritta nel capitolo 4. Va considerato anche che, essendo gli espansi poliuretanicici materiali anisotropi, è stato necessario effettuare la prova sia lungo la direzione di crescita della schiuma, sia lungo la direzione perpendicolare. Ovviamente maggiore è l'anisotropia del materiale, maggiore sarà la differenza fra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita e quella perpendicolare.

Dai grafici σ vs ϵ risultanti dalla ogni serie di 5 provini sono stati estrapolati i seguenti dati:

- Il valore della resistenza a compressione medio, ottenuto dividendo il carico massimo applicato per la superficie iniziale ed è espresso in kPa, inoltre dal momento che le curva sforzo-deformazione non presentavano massimo è stato utilizzato il valore del carico al 10% di deformazione.
- Il valore del modulo elastico E medio ottenuto tramite opportune elaborazioni grafiche

Nella tabella sotto vengono riportati oltre ai valori su scritti, anche il valore della densità poiché questo parametro influenza in maniera significativa le proprietà meccaniche di compressione secondo la già citata formula $\sigma = K\rho^n$.

Infine accanto al valore di resistenza a compressione si è voluto riportare al fine di valutare i dati con una maggior precisione, anche la deviazione standard, infatti le curve ottenute da ogni serie non sempre presentavano lo stesso andamento grafico e nel momento in cui si effettuava la media automaticamente veniva persa questa informazione. Si può dire che maggiore è la deviazione standard più le curve si discostano tra loro e più grande è la possibilità di commettere un certo margine di errore nel momento in cui si va a valutare il valore medio.

I valori ottenuti sono riportati in tabella 7.1:

Espansi	Densità [Kg/m ³]	σ_{\parallel} [kPa]	Dev.standard \parallel	E \parallel [kPa]	σ_{\perp} [kPa]	Dev.standard \perp	E \perp [kPa]	FII
Rif	37	183,20	3,15	6172,05	97,39	0,19	1859,64	1,88
10 OP1200	33	106,09	9,25	3233,00	58,54	4,74	1438,25	1,81
10 OP1230	33	113,21	0,33	3665,89	35,68	0,74	718,81	3,17
10 IPA	33,3	127,82	3,86	6171,21	41,96	3,35	958,65	3,05
3C30BMW5*	32,80	137,32	9,91	2050,64	93,32	5,20	1786,3	1,47
5C30BMW5*	28,10	153,06	9,67	4776,80	98,64	6,39	1931,00	1,55

Tabella 7.1

Dalla tabella sopra riportata si può notare, come già precedentemente detto, 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 dicasi per il modulo elastico essendo linearmente dipendente da σ . È stato inoltre calcolato l'indice di 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. Si può vedere come esso varia in un intervallo abbastanza ampio che va dai 1-3. Questo indice risulta abbastanza alto nel caso dell'IPA mentre risulta molto basso nei poliuretani nanocaricati. Volendo ora fare un discorso molto più generale dei dati riportati in tabella potremmo dire che le proprietà meccaniche delle schiume ritardate e nanocaricate se confrontate col riferimento (pur presentando una deviazione standard molto più elevata rispetto agli altri) presentano valori abbastanza inferiori sia per quanto riguarda le resistenze a compressione nelle due direzioni, sia per quanto riguarda il modulo elastico.

Una possibile spiegazione può essere data andando a considerare la dimensione della carica introdotta: nel caso dei ritardanti è una carica dell'ordine del micron, nel caso delle nano cariche dovrebbe essere nel caso in cui avvenga un'esfoliazione dell'ordine dei nanometri. Può essere invece che se la carica non è ben dispersa in matrice rimanga in certi punti impaccata con dimensioni quindi superiori al nanometro. Essendo dunque la carica introdotta all'incirca dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni medie di celle, questa può arrecare disturbo alla struttura soprattutto se va a disporsi lungo la parete cellulare comportando un successivo aumento del diametro medio di cella. In aggiunta, nel caso delle nano cariche si è visto da altri studi che il peggioramento delle proprietà meccaniche qualora siano ben disperse è dovuto all'interazione con i ponti ad idrogeno presenti nei legami uretanici, con conseguente rottura degli stessi e quindi della struttura reticolata della schiuma. Nel nostro caso è stato rilevato da un'indagine ai raggi x sulla schiuma caricata al 3% un

discostamento del picco diffrattometrico (figura 10.2) di circa 2.5° dell'angolo 2θ , minima corrispondente ad una variazione della distanza interplanare di nm . Nel caso in cui il picco fosse scomparso sarebbe stato indice di una probabile esfoliazione. Pertanto, è possibile che la diminuzione di proprietà meccaniche possa essere imputabile anche alla diminuzione dell'entità dei legami ponti a idrogeno conseguenti alla parziale intercalazione delle cariche. D'altra parte possibile andrebbe anche verificata la presenza in matrice di tattoidi, rilevabili solo attraverso un'apparecchiatura TEM.

Infine, si può osservare come all'aumentare del contenuto di nanocarica aumentino le proprietà meccaniche. Questo lo si può spiegare ammettendo che vi sia un contenuto massimo di nanocarica oltre il quale non è più possibile rompere altri ponti ad idrogeno perché si sono esauriti in numero e dunque che l'ulteriore carica in più vada a interagire da rinforzo per la schiuma. In generale va sottolineato che i valori di resistenza a compressione ottenuti sono comunque tali da consentire l'impiego pratico del materiale.

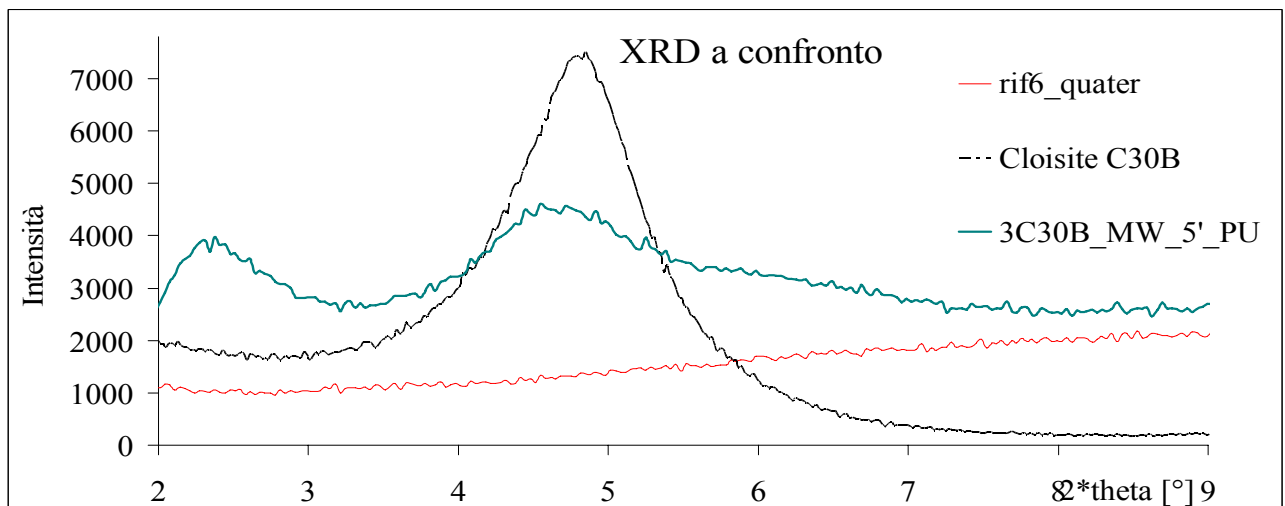


Figura 7.2: confronto raggi x tra schiuma nanocaricata 3%, cloisite e riferimento

	Cloisite C30B	3C30B_MW_5'_PU
$2*\theta$ [$^\circ$]	4.850	2.343
d [\AA]	18.198	37.667

CAPITOLO 8: RISULTATI DELLE PROVE DI CONDUCEBILITA TERMICA

Le prove sulla conducibilità termica degli espansi poliuretanicici è stata effettuata attraverso un conduttimetro già descritto nella parte teorica, ad una temperatura media pari a 10°C, e con una differenza di temperatura tra le piastre pari a 20°C. I valori della conducibilità ottenuti sono riportati in tabella 8.1

ESPANSI	λ [mW/mK]
Rif	23,05
10 OP1200	26,31
10 OP1230	27,028
10 IPA	24,931
3C30BMW5'	32,510
5C30BMW5'	28,216

Tabella 8.1

È noto a tutti che al giorno d' oggi i materiali espansi in generale, che siano poliuretani o polistirenicici, hanno preso il posto della lana di vetro per l' applicazione nel settore edile grazie alla loro proprietà di isolamento termico. Tale proprietà è dovuta al fatto che un materiale espanso è costituito in misura molto ridotta da solido (nel caso dei 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. Si è già detto che il gas viene inglobato durante la fase di reazione grazie all' evaporazione dell' espandente a formare una struttura cellulare che può essere a porosità chiusa o aperta che comporterà da quanto detto fin' ora, un brusco aumento di conducibilità perché entra aria.

Analizzando allora i dati in tabella 8.1 risulta abbastanza evidente che tutte le schiume contenenti ritardanti o nanocarica presentano rispetto al riferimento un innalzamento del valore della conducibilità. Questo è dovuto al fatto che i ritardanti o i tattoidi risultanti da una dispersione non uniforme, possono con abbastanza facilità andare a disporsi nella parete anziché nei nodi di cella, andando conseguentemente ad aumentare il diametro della stessa. È noto infatti dalla letteratura che la conducibilità è correlata al diametro di cella.

Per quanto riguarda invece le due schiume nanocaricate, che mostrano valori di conducibilità piuttosto elevati rispetto ai ritardanti, è anche possibile che l'organo-modifica della carica abbia un'azione antagonista rispetto al tensioattivo della formulazione, facendo ottenere una struttura aperte con una maggior % di celle aperte, con conseguente aumento della conducibilità termica.

È stato infine analizzata la variazione della conducibilità nel tempo. Nei poliuretani infatti non è una costante ma col passare dei giorni, mesi e anni tende ad aumentare. Questo fenomeno di invecchiamento avviene perché sia il gas HCF che si trova dentro le celle, sia l'aria presente all'esterno sono soggetti a un gradiente di concentrazione che causa dunque un fenomeno di diffusione: il gas tende ad andare in una zona a bassa concentrazione cioè esce dalla schiuma, mentre l'aria tende ad entrare. Ora, il fatto che avvenga questo fenomeno diffusivo causa un aumento di conducibilità perché l'aria ha una conducibilità termica maggiore rispetto al gas iniziale della schiuma. Va inoltre detto che i tempi richiesti per il completamento dei fenomeni diffusivi dipendono dal coefficiente di diffusione del gas: in particolare, maggiore è (come nel caso della CO₂) più velocemente si muoverà. Ora, poiché sia l'espandente e sia l'aria hanno un coefficiente di diffusione molto più basso non è stato possibile nel nostro caso un vero studio sul fenomeno perché ci sarebbero serviti anni, ma ci si è limitati a valutarlo in tempi dell'ordine della decina di giorni, tempo comunque buono per valutare la diffusione della CO₂.

L'andamento osservato è riportato nel grafico 8.2:

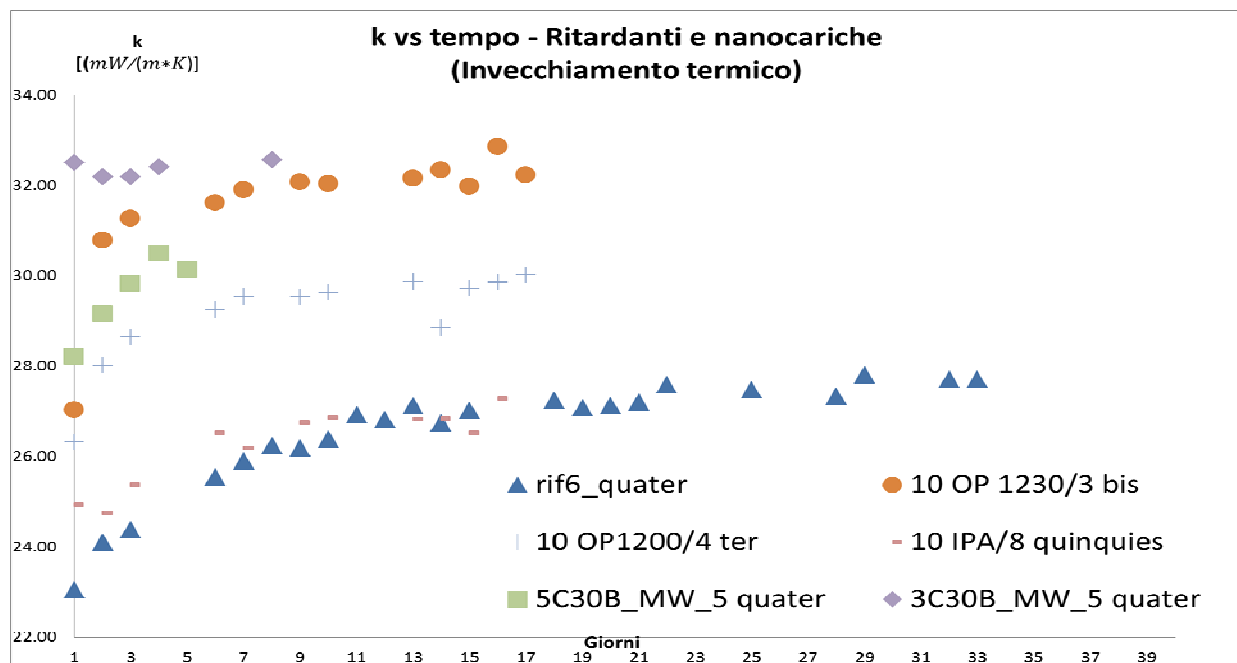


Figura 8.2: andamento della conducibilità termica nel tempo

Dalla figura si può notare come i ritardanti OP presentino rispetto al riferimento una velocità di crescita più marcata, in particolare per il 1230. La schiuma caricata IPA invece mantiene lo stesso andamento del riferimento.

Infine si può osservare come nel caso della schiuma caricata con nanocarica al 3% si mantenga praticamente costante il valore della conducibilità nel tempo, segno dunque che vi è un' alta percentuale di celle aperte e quindi di scambio di gas istantaneo, tanto è vero che il valore iniziale di conducibilità iniziale è già quello che si ha in presenza di celle contenenti solo aria.

CAPITOLO 9 : RISULTATI DELL' INDICE DI OSSIGENO

Si riportano in Tabella 8.1 i risultati del test dell'indice di ossigeno (LOI, Limiting Oxygen Index), eseguito secondo la norma ASTM D 2863, per gli espansi poliuretanicici preparati. Va detto, tuttavia, che il test dell'indice di ossigeno non fornisce alcuna informazione sul contributo della schiuma nella fase di propagazione dell'incendio; d'altra parte però, esso fornisce utili indicazioni in quanto maggiore è il LOI minore è la probabilità che l'espanso in questione sia l'elemento scatenante dell'incendio stesso.

ESPANSI	L.O. [%]
Rif	20,1
10 OP1200	24,4
10 OP1230	24,5
10 IPA	25,6
3C30BMW5'	19,4
5C30BMW5'	19,6

Tabella 9.1

Dalla tabella riportata sopra, si può notare come le varie schiume caricate presentino valori contrastanti rispetto al riferimento, in particolare:

- Le schiume caricate con ritardanti hanno un valore di LOI significativamente superiore di ben 4-5 punti%
- Le schiume caricate con nanocariche hanno un valore di LOI appena inferiore al riferimento.

Nel caso delle schiume ritardate appare evidente come, per la funzione di “ritardo alla fiamma” degli additivi, questo char funga da vero e proprio scudo tra l'ulteriore afflusso di prodotto comburente nell'aria a formare la miscela gassosa e dalla contemporanea quantità di calore data dalla fiamma che entra all'interno. E' inoltre possibile che tali ritardanti esplicino un'azione in fase gas che spesso è fondamentale per aumentare il LOI

Un ulteriore commento che si può aggiungere riguardo questa prima serie di espansi riguarda il differente valore di LOI che queste hanno tra loro. La schiuma additivata con IPA presenta un LOI maggiore a causa della natura puramente inorganica del ritardante stesso che, come si è già potuto apprezzare nell'analisi della curva TGA in aria, lascia quindi un consistente

residuo. Inoltre probabilmente le due schiume caricate con gli OP hanno un valore più basso dell' IPA perché presentano una certa frazione organica cioè a parità di peso impiegato nella formulazione si ha un minor contenuto di P che è il vero agente antinfiamma

Infine, andando a considerare la serie di schiume additivate con nanocarica, si può osservare che la diminuzione del LOI è molto ridotta e compresa nell'errore sperimentale.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è cercato di studiare come variano le proprietà termiche, di reazione al fuoco, fisico-meccaniche di poliuretani espansi modificati in un primo tempo con l'ausilio di innovativi ritardanti di fiamma, "halogen-free", a base fosforo; successivamente con l'introduzione di nanocariche.

Dalle prove effettuate sulle schiume con ritardanti di fiamma è emerso che:

- i migliori risultati in termini di stabilità termica si ottengono utilizzando il ritardante IPA;
- Nelle prove a compressione si evince un effetto peggiorativo sia di sollecitazione sia di modulo elastico con l'introduzione di essi nella schiuma a causa di una cattiva dispersione della carica con conseguente disturbo della struttura cellulare.
- La conducibilità termica risulta peggiorata a causa di una cattiva dispersione che comporta un innalzamento del diametro di cella e dunque a un valore iniziale di conducibilità termica più elevato rispetto al riferimento. Tale effetto risulta più attenuato per l'IPA.
- Dal valore del LOI si è osservato che l'IPA è più efficace rispetto ai due fosfinati organici.

Dalle prove effettuate sulle schiume nanocaricate in% del 3 e del 5 è emerso che:

- Nelle curve TGA le nanocariche portano ad aumento leggero della stabilità termica ad alta temperatura con un leggero incremento del residuo finale. Nelle prove a compressione si evince un effetto migliorativo all'aumentare del contenuto di carica sulle proprietà meccaniche rispetto all'azione dei ritardanti, a causa del loro effetto di rinforzo
- causano una struttura a celle di maggiori dimensioni e prevalentemente aperte con un notevole aumento di conducibilità
- Dal basso valore di LOI si è arrivati a concludere che essi non svolgono un'azione di ritardo alla fiamma

In conclusione,

le nanocariche così da sole non sono in grado di portare a concreti miglioramenti né sul comportamento al fuoco né sulle altre proprietà del polimero.

Tuttavia, resterà da valutare in un eventuale futuro la possibile azione sinergica nanocarica-ritardante con le ulteriori tecniche di dispersione.

Bibliografia

- [1] Leopardi A., Messa S., *Poliuretano*, Dicembre 2002
- [2] Modesti M., *Reazione al fuoco dei sistemi polimerici*, Dissertazione della Tesi di Dottorato, Facoltà di Ingegneria, Università di Padova
- [3] Lewin M., *Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence*, ed. by Le Bras M., Camino G., Bourbigot, Delobel R., 1998, pag.3
- [4] Weil E.D., Jung A.K., Aaronson A.M., Leitner G.J., *Recent Basic and Applied Research on Phosphorous Flame Retardants*, European Conference on Flammability and Fire Retardants, Rome, June 28-29, 1979
- [5] Kishore K., Mohandas K., *Combustion and Flame*, 1981, vol. 43, pag. 145
- [6] Marosi Gy., Ravadits I., Bertalan Gy., Anna P., Maatoug M.A., *Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence*, ed. by Le Bras M., Camino G., Bourbigot, Delobel R., 1998, pag. 326
- [7] Silberberg J., Weil E.D. (to Stauffer Chem. Co.), *Inorganic Filler Material and Polymer Composition Containing the Same*, U.S. Pat. 4,251,436, 1981
- [8] Frohlich, H. *Theory of dielectrics*, 2nd ed.; Oxford University Press: London, (1958)
- [9] Mingos & Baghurst, *Microwave-Enhanced Chemistry*, *The American Chemical Society*, 12, (1997)
- [10] Modesti M., Simioni F., Albertin P., *Thermal and thermal oxidative degradation of polyurethane foams filled with ammonium phosphate*, *Cellular Polymers*, vol 13, no. 2, 1994