

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI  
INDUSTRIALI

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

**STUDIO DELLE PROPRIETÀ STRUTTURALI E DEL  
COMPORTAMENTO AL FUOCO DI ESPANSI  
POLIISOCIANURICI AD ELEVATO INDICE DI –NCO**

*Relatore: Prof. Michele Modesti*

*Correlatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti*

*Laureanda: FRANCESCA PIOVESAN*

ANNO ACCADEMICO 2015 - 2016



# Riassunto

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è sviluppare e caratterizzare espansi rigidi poliisocianurici ad elevato indice di isocianato.

In particolar modo sono stati prodotti espansi a partire da polioli poliesteri, che si distinguono tra loro per contenuto di aromaticità e numero di ossidrile. Gli espansi realizzati sono caratterizzati da un indice di isocianato elevato rispetto alle schiume attualmente sul mercato, in particolare sono stati presi in considerazione valori compresi tra 150 e 900 per l'analisi della struttura chimica, e tra 400 e 900 per le altre proprietà analizzate.

Una volta ottimizzata la formulazione dei prodotti, mediante analisi spettrofotometrica FT-IR è stato analizzato il contenuto di trimero degli espansi così ottenuti, al fine di stabilire la loro struttura e conseguentemente le proprietà. Si è riscontrato un incremento della percentuale di trimero all'aumentare dell'indice di isocianato.

I materiali prodotti sono stati inoltre sottoposti ad analisi di risonanza magnetica nucleare, per valutare sia il contenuto di anelli aromatici sia di eventuali strutture formate dalle reazioni di dimerizzazione e trimerizzazione dell'isocianato. Mediante microscopia elettronica a scansione è stata indagata la morfologia degli espansi, che a sua volta influenza le proprietà isolanti iniziali del materiale.

Per verificare l'impatto di un elevato indice sulle proprietà fisico-meccaniche dell'espanso, sono state misurate la resistenza a compressione mediante test al dinamometro e la conducibilità termica, per la quale è stato valutato inoltre il fenomeno dell'invecchiamento.

La stabilità termica è stata studiata mediante analisi TGA, dalla quale emerge un miglioramento all'aumentare del contenuto di trimero (isocianurato).

Infine dall'analisi DMA è stata ricavata la temperatura di transizione vetrosa dei diversi campioni, misurata come picco di *Loss Modulus*.

Nel corso della tesi sono stati comparati due differenti agenti espandenti, vale a dire il pentano, già impiegato in industria, e le innovative idrofluoro olefine HFO. Se ne è valutato

l'effetto sulle proprietà finali dell'espanso ed in particolar modo sulla conducibilità termica e sulla reazione al fuoco.

Il comportamento al fuoco degli espansi è stato caratterizzato mediante test normati, tra cui in questo studio sono stati applicati l'indice di ossigeno (LOI), la prova a piccola fiamma, quella al pannello radiante ed infine il calorimetro a cono. Quest'ultimo in particolare è da ritenere il più interessante, visti i dati forniti in merito a velocità di rilascio del calore, calore totale e densità ottica dei fumi. Dai test è inoltre emerso come, all'aumentare del contenuto di poliisocianurati, si ottenga un *char* via via più compatto e resistente. Si è inoltre osservato come un miglioramento delle caratteristiche al fuoco determini per contro un incremento della densità ottica dei fumi.

# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 : La chimica dei sistemi PIR/PUR</b> .....	3
1.1 Poliuretani: generalità e reazioni chimiche.....	3
1.2 Poliisocianurati: generalità e reazioni chimiche.....	5
1.3 Materie prime per la preparazione degli espansi.....	8
1.3.1 Polioli.....	8
1.3.2 Isocianati.....	9
1.3.3 Catalizzatori.....	10
1.3.4 Agenti espandenti.....	11
1.3.5 Tensioattivi.....	13
1.3.6 Ritardanti di fiamma.....	14
<b>CAPITOLO 2: Comportamento al fuoco</b> .....	15
2.1 Generalità.....	15
2.1.1 Combustione.....	16
2.1.2 Incendio.....	17
2.2 Comportamento al fuoco dei PIR.....	19
2.2.1 Processi di combustione dei polimeri.....	20
2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma .....	22
2.2.3 Tipologie di ritardanti di fiamma.....	23
<b>CAPITOLO 3: Metodi di caratterizzazione degli espansi</b> .....	27
3.1 Caratterizzazione chimica.....	27
3.1.1 Analisi dell'assorbimento nell'infrarosso (FT-IR) .....	27
3.1.2 Spettroscopia di risonanza magnetica (NMR).....	30
3.2 Caratterizzazione fisica.....	33
3.2.1 Densità apparente.....	33
3.2.2 Conducibilità termica.....	34
3.3 Caratterizzazione meccanica: prove di resistenza a compressione.....	36
3.4 Caratterizzazione morfologica. Microscopio elettronico a scansione (ESEM) ...	38

3.5 Analisi termogravimetrica (TGA).....	40
3.6 Analisi dinamico-meccanica (DMA) .....	42
<b>CAPITOLO 4: Caratterizzazione del comportamento al fuoco.....</b>	<b>45</b>
4.1 Generalità.....	45
4.2 Normativa italiana .....	46
4.3 Normativa europea .....	47
4.4 Indice di ossigeno.....	51
4.5 Piccola fiamma.....	52
4.5.1 Descrizione dello strumento.....	52
4.5.2 Procedura di prova.....	53
4.5.3 Parametri determinabili dalla prova su piccola fiamma.....	54
4.6 Pannello radiante.....	55
4.6.1 Descrizione dello strumento.....	55
4.6.2 Procedura di prova.....	57
4.6.3 Parametri determinabili dal pannello radiante.....	57
4.7 Calorimetro a cono.....	58
4.7.1 Descrizione dello strumento.....	58
4.7.2 Parametri determinabili dal calorimetro a cono.....	60
4.7.3 Considerazione sulla determinazione dei parametri.....	60
<b>CAPITOLO 5: Preparazione degli espansi.....</b>	<b>65</b>
5.1 Materie prime.....	65
5.1.1 Polioli.....	65
5.1.2 Isocianati.....	67
5.1.3 Catalizzatori.....	68
5.1.4 Agenti espandenti.....	70
5.1.5 Tensioattivi.....	70
5.2 Preparazione dei poliisocianurati.....	71
5.3 Formulazione dei poliisocianurati.....	75
<b>CAPITOLO 6: Risultati della caratterizzazione degli espansi.....</b>	<b>85</b>
6.1 Caratterizzazione chimica .....	85
6.1.1 Analisi FT-IR.....	85
6.1.2 Analisi NMR.....	101
6.2 Caratterizzazione fisica.....	103

6.3 Caratterizzazione meccanica.....	109
6.4 Caratterizzazione morfologica.....	112
6.5 Caratterizzazione termica.....	115
<b>CAPITOLO 7: Risultati della caratterizzazione del comportamento al fuoco.....</b>	<b>127</b>
7.1 Indice di ossigeno.....	127
7.2 Piccola fiamma.....	131
7.3 Pannello radiante.....	134
7.4 Calorimetro a cono.....	141
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>157</b>
<b>APPENDICE A.....</b>	<b>161</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>	<b>173</b>
<b>RINGRAZIAMENTI.....</b>	<b>177</b>





# Introduzione

Nel settore dell'isolamento termico, sia nel campo dell'edilizia che nell'industria della refrigerazione, uno dei materiali di maggiore interesse è il poliuretano. Altre applicazioni riguardano componenti per automobilistica, rivestimenti, adesivi, elastomeri, schiume flessibili per imbottiture ed arredamento. Tale prodotto offre buone prestazioni come isolante termico, tuttavia, poiché l'attuale normativa richiede ai materiali che vengono utilizzati nell'edilizia abitativa prestazioni sempre maggiori in termini di reazione al fuoco, si dimostra inadatto ad alcune applicazioni. Infatti, trattandosi di un composto organico a struttura cellulare, è soggetto alla combustione in maniera particolarmente critica. Dalla degradazione inoltre si sviluppano fumi, che costituiscono una problematica, oltre alla loro tossicità, anche per il fatto che limitano la visuale delle vie di fuga in caso di evacuazione durante un incendio. Per superare tali limiti si può sfruttare, combinando i reagenti che danno vita al poliuretano in differenti proporzioni, la formazione di legami stabili termicamente e con migliore resistenza al fuoco, poiché necessitano di maggiore energia per essere scissi rispetto all'uretano. Si parla dunque di poliisocianurati, PIR. Tali materiali possono offrire una vasta gamma di proprietà diverse in funzione della composizione e delle tecnologie di produzione, trovando impiego in settori differenziati, tra cui appunto i più sviluppati sono l'isolamento termico in edilizia e trasporti.

Come per i poliuretani dunque, i reagenti sono costituiti da polioli e isocianato, dove quest'ultimo viene in questo caso impiegato in forte eccesso rispetto allo stechiometrico.

In questo modo si favorisce una reazione di ciclizzazione per reazione tra tre molecole di isocianato, a formare la struttura definita isocianurato, ottenendo un materiale fortemente reticolato. Il limite all'aumento del rapporto tra isocianato e poliolo è dato dal fatto che questa struttura tende a rendere il materiale generalmente più friabile, ma dall'altro lato offre una migliore resistenza al fuoco, dovuta in particolare alla formazione di un migliore strato carbonioso superficiale, detto *char*, che impedisce la propagazione della fiamma all'interno del materiale. Questo consente anche di ridurre l'aggiunta di ritardanti di fiamma per rispettare i requisiti fissati dagli standard nazionali ed europei.

L'attuale produzione industriale sfrutta prevalentemente poliisocianurati ad indici generalmente inferiori a 250, dunque questo studio intende trattare la produzione di PIR ad indice più elevato, allo scopo di indagarne la struttura e correlarla a migliorate proprietà al fuoco. Tali proprietà verranno collegate anche alle caratteristiche dei polioli impiegati come reagenti, quali numero di ossidrile e aromaticità.

Un altro importante aspetto di cui tenere conto nello sviluppo di tali materiali è la sempre maggiore attenzione alla protezione e salvaguardia dell'ambiente, che ha spinto il mercato verso l'utilizzo di agenti espandenti che non determinino effetto serra.

L'imminente messa al bando degli espandenti fisici attualmente più impiegati (HFC) pone una sfida nel trovare rapidamente delle valide alternative che possano mantenere le proprietà dei precedenti materiali, specialmente isolamento termico e comportamento al fuoco.

Una possibilità competitiva è stata individuata nel pentano, il cui utilizzo è già stato implementato nell'industria. Il pentano è un buon candidato come sostituto degli HFC per ragioni economiche, ma la sua alta infiammabilità porta delle limitazioni, sia nei processi di produzione, sia perchè ha impatto negativo proprio sulla peculiarità dei PIR alla reazione al fuoco.

I nuovi espandenti a base di idrofluoro olefine HFO sono invece una soluzione non infiammabile che si dimostra interessante sia dal punto di vista delle proprietà al fuoco sia della conducibilità termica. In questo caso però il compromesso per la loro applicazione pratica nell'industria è da trovare tra le loro buone prestazioni ed il costo del sistema. In questa tesi è stata valutata l'influenza del loro impiego sulle proprietà dell'espanso, oltre che sulla reazione al fuoco, anche come proprietà meccaniche e morfologiche.

La tesi si compone di sette capitoli: ad un'iniziale panoramica sulla chimica dei poliuretani e poliisocianurati e sulle reazioni coinvolte nella loro formazione, segue un'introduzione sul comportamento al fuoco dei materiali polimerici e le tecniche di inibizione della combustione. Successivamente si descrivono le metodologie per la caratterizzazione dei prodotti, sia per le proprietà strutturali, morfologiche, meccaniche e termiche, sia soprattutto per la reazione al fuoco. Infine, dopo aver descritto i materiali ed i metodi impiegati per la preparazione sperimentale degli espansi, vengono riportati i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni svolte sugli stessi.

# Capitolo 1

## La chimica dei sistemi PIR/PUR

I poliisocianurati (PIR) sono una classe di materiali che trova impiego principalmente nell'isolamento termico per edilizia e nei sistemi frigoriferi. Il vantaggio di questi materiali è la ridotta conducibilità termica unita a bassa densità ed elevate prestazioni in termini di reazione al fuoco e stabilità termica. Le proprietà degli espansi poliisocianurici sono determinate prevalentemente da poliolo, isocianato, agente espandente e indice di -NCO impiegati. Si descriverà nel presente Capitolo 1 la chimica di base di tali materiali.

### 1.1 Poliuretani: generalità e reazioni chimiche <sup>[1-4]</sup>

I poliuretani (PUR) sono una classe di polimeri caratterizzati dalla presenza del legame rappresentato in Fig. 1.1 , il quale viene detto legame uretano o carbammato (-NHCOO-).

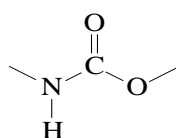


Figura 1.1: Legame uretano.

Questo legame si forma dalla reazione chimica tra un isocianato e un poliolo, secondo lo schema riportato in Figura 1.2:

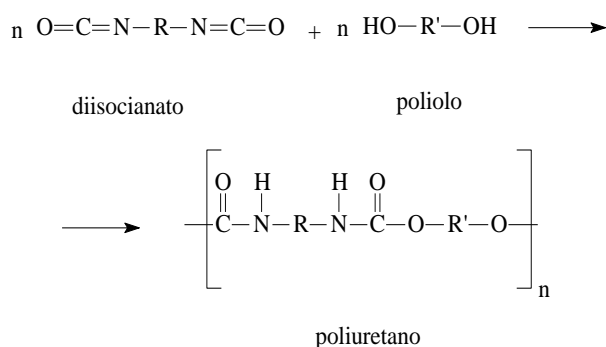


Figura 1.2: Reazione che porta alla formazione dei poliuretani

Essendo la funzionalità il numero di gruppi reattivi presenti per molecola, per poter formare un polimero i reagenti impiegati devono avere funzionalità pari o superiore a due. In base alla funzionalità si possono ottenere strutture lineari, ramificate o, se almeno uno dei reagenti ha funzionalità superiore a due, strutture reticolate, ossia caratterizzate dalla presenza di legami intermolecolari.

La reazione riportata in Fig. 1.2 può avvenire facilmente anche a temperatura ambiente ed è esotermica, con una liberazione di 24 kcal/mol. La sua velocità dipende da diversi fattori, tra cui il tipo di reagenti e di catalizzatori impiegati. Il calore liberato viene sfruttato per far evaporare l'espandente fisico e per attivare altre reazioni.

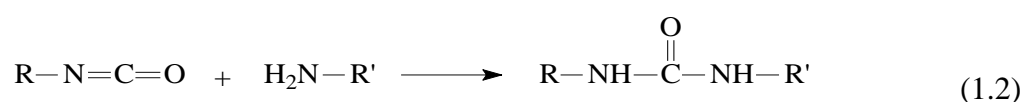
L'isocianato tuttavia reagisce, oltre che con i polioli, anche con composti contenenti altri gruppi funzionali, generalmente con idrogeni attivi, cioè legati ad atomi fortemente elettronegativi, come ossigeno e azoto.

Un'importante reazione a cui l'isocianato prende parte è quella con l'acqua, ossia:



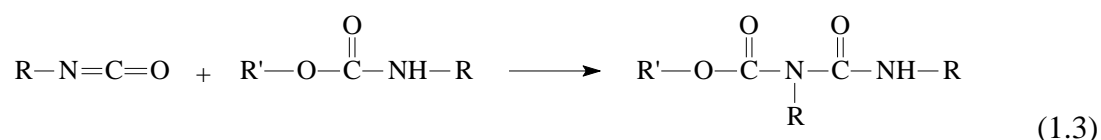
L'acqua dunque è un espandente chimico, perché l'anidride carbonica sviluppata nella reazione 1.1 è utilizzata per l'espansione della schiuma poliuretanic. Inoltre questa reazione tra isocianato e acqua sviluppa 47 kcal/mol ed il calore sviluppato contribuisce all'evaporazione dell'espandente fisico.

L'ammina prodotta dalla reazione 1.1 può a sua volta reagire con un'altra molecola di isocianato, dando luogo a urea disostituita, secondo l'equazione:

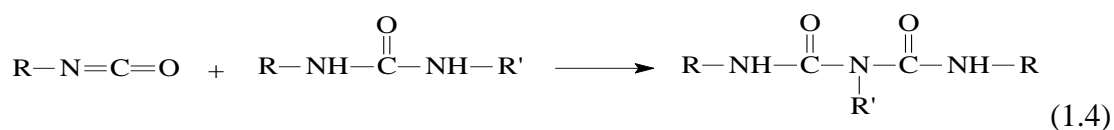


Altre reazioni secondarie dell'isocianato sono:

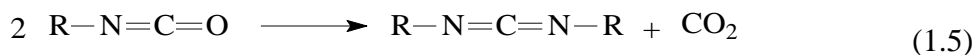
- con l'uretano a formare allofanato:



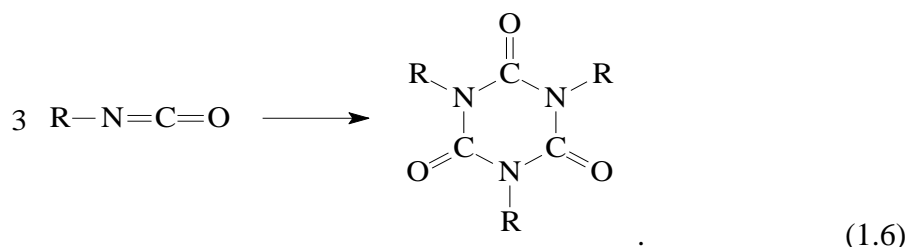
- con l'urea disostituita a formare biureto:



- dimerizzazione, da cui si forma carbodiimmide:



- ciclotrimerizzazione, da cui si forma isocianurato:



I diversi legami delle molecole presentano differente resistenza alla termo-degradazione. In ordine crescente si hanno infatti allofanato e biureto, che si decompongono rispettivamente a 106°C e 135°C, seguiti dal legame uretano, che raggiunge i 200°C ed infine l'isocianurato. Quest'ultimo infatti si decompone a temperature superiori ai 270°C e quindi, quando si ha interesse ad ottenere schiume con migliori proprietà di stabilità termica, è conveniente favorire la reazione che porta alla sua formazione.

Le principali reazioni coinvolte nella chimica dell'isocianato sono riassunte in Figura 1.3.

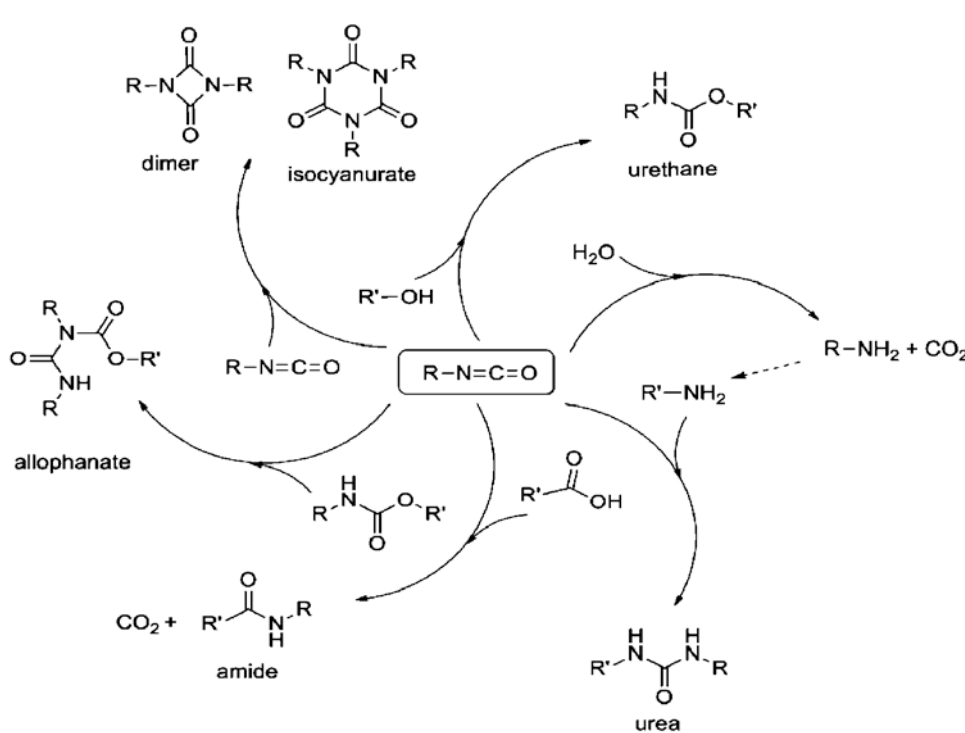


Figura 1.3: Reazioni tipiche della chimica dell'isocianato nei PU. [5]

## 1.2 Poliisocianurati: generalità e reazioni chimiche <sup>[6]</sup>

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

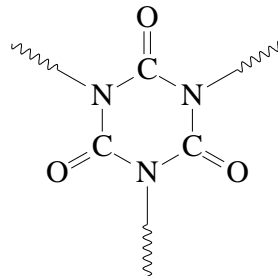
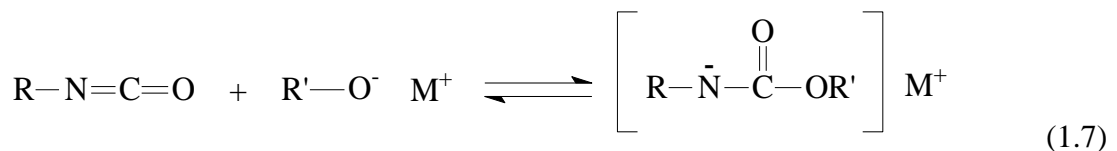


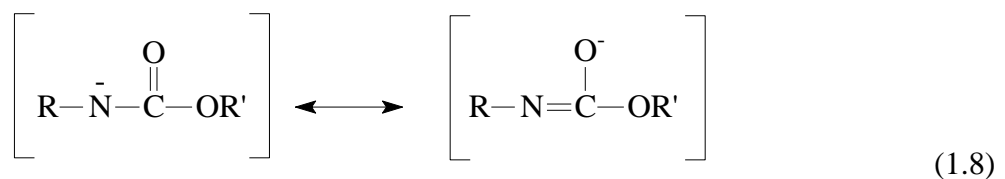
Figura 1.4: Anello isocianurico.

Questa struttura viene ottenuta, come visto sopra, per ciclotrimerizzazione di isocianati in presenza di opportuni catalizzatori. Il meccanismo e la cinetica di reazione dipendono dalla struttura dell'isocianato, dagli altri reagenti e dalla catalisi.

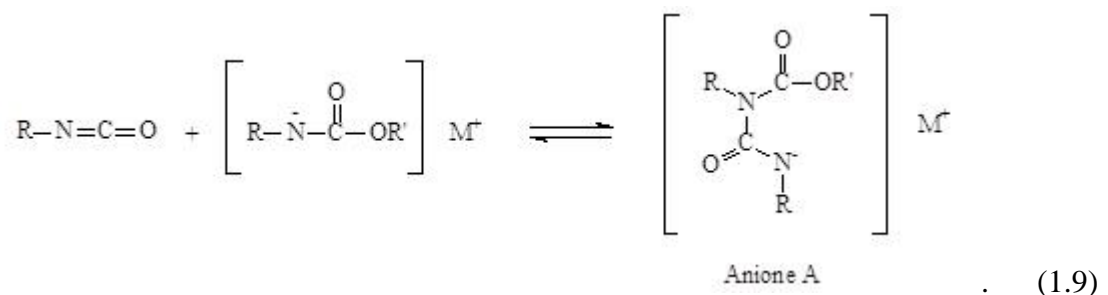
Nel meccanismo di trimerizzazione di un generico isocianato (R-NCO), il catalizzatore si somma al doppio legame azoto-carbonio dell'isocianato e forma un anione uretano, secondo la reazione 1.7.



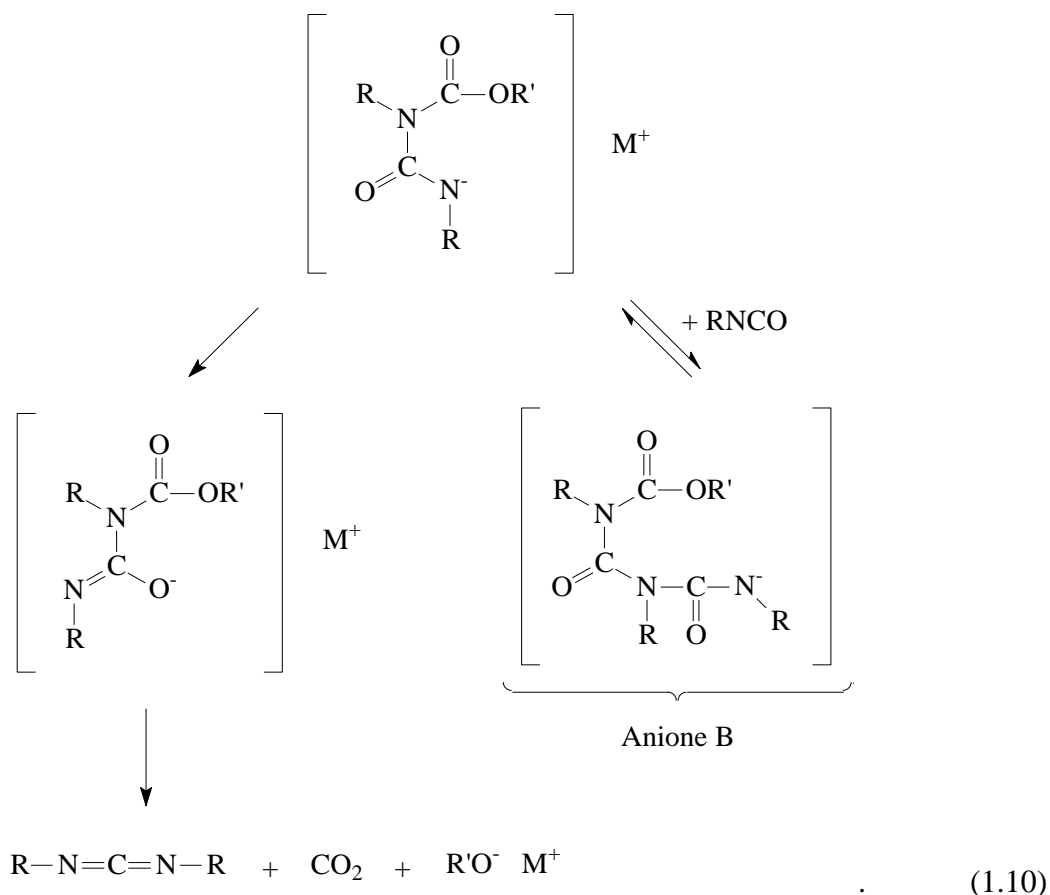
Questo anione è stabilizzato dalla delocalizzazione della carica elettronica sull'ossigeno, come riportato nella reazione 1.8.



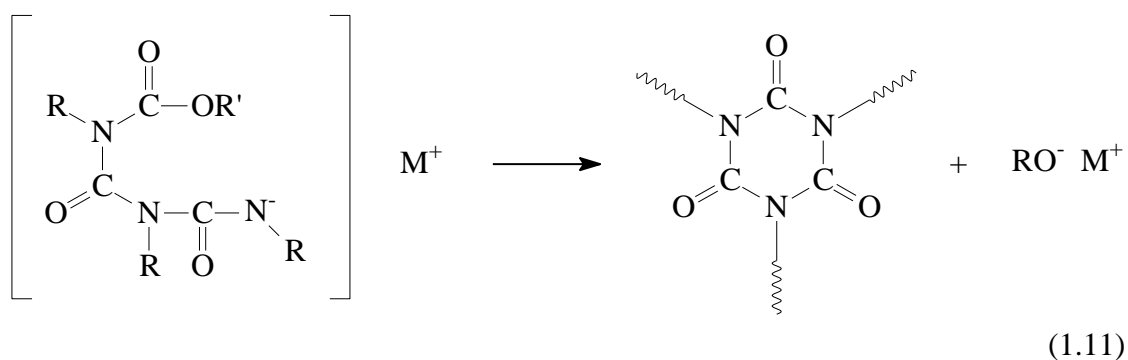
L'anione uretano viene addizionato da una molecola di isocianato e si forma il nuovo anione A, secondo lo schema:



L'anione A può convertirsi in carbodiimmide o reagire con una molecola di isocianato, formando l'anione B, secondo i seguenti meccanismi:



L'anione B a sua volta si converte nel più stabile anello isocianurato liberando il catalizzatore:



Generalmente la quantità di carbodiimmide che si forma a partire dall'anione A è trascurabile, a meno che la reazione venga condotta ad alta temperatura oppure che il catalizzatore e/o l'isocianato siano stericamente impediti.

In realtà il meccanismo sopra riportato è sintetizzato, dato che avvengono molte altre reazioni fra le sostanze che compongono la miscela reagente, portando alla sintesi di un polimero la cui composizione chimica è assai complessa.

### 1.3 Materie prime per la preparazione degli espansi

In questo paragrafo verranno brevemente descritte le materie prime impiegate nello sviluppo degli espansi rigidi poliisocianurici, ed in particolare la specifica funzione svolta da ognuna di esse.

#### 1.3.1 Polioli <sup>[7]</sup>

I polioli sono componenti fondamentali in quanto hanno forte influenza sulle caratteristiche finali del prodotto, in termini di proprietà fisico-meccaniche, termiche e di resistenza al fuoco. In tutti i polioli sono presenti gruppi ossidrilici reattivi -OH, la cui reattività varia in base alla natura dell'atomo di carbonio al quale sono legati; in particolare è massima per gli atomi di carbonio primari e diminuisce invece per quelli secondari.

Esistono due tipologie di polioli: i polioli polieteri e i polioli poliesteri. I primi sono ottenuti per reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene o propilene) ad iniziatori polifunzionali come glicoli od ammine, mentre i secondi dalla esterificazione di un acido bicarbossilico con un eccesso di alcool polifunzionale. I polieteri hanno bassa viscosità, ma sono scarsamente resistenti alla luce e all'ossidazione ed in passato sono stati quelli maggiormente utilizzati. Tuttavia i poliesteri, il cui impiego in passato era stato limitato dalla maggiore viscosità e dall'alto costo, sono recentemente diventati competitivi sul mercato grazie alla possibilità di essere ottenuti da diacidi di recupero come il PET. Sono attualmente largamente impiegati nel settore delle schiume rigide, in virtù anche dei loro migliori risultati al fuoco osservati rispetto ai polieteri.

I polioli poliesteri a loro volta si suddividono in alifatici e aromatici. Quelli aromatici sono più termostabili e conferiscono al polimero maggior resistenza al fuoco, data la presenza dell'anello aromatico, ma presentano ridotta emulsionabilità con i fluidi espandenti quali ad esempio il pentano. Il nucleo aromatico inoltre conferisce rigidità alle schiume prodotte.

I polioli si differenziano inoltre per peso molecolare, struttura e funzionalità, quest'ultima definita come numero di legami -OH per mole di poliolo. Sono soprattutto il peso molecolare PM e la funzionalità  $f$  ad influire sulle caratteristiche degli espansi realizzati.

Per la realizzazione di schiume rigide si impiegano generalmente polioli caratterizzati da basso peso molecolare (inferiore a 1500 dalton), elevata funzionalità e numero di ossidrilici tra 150 e 250 [mg KOH/g], che consentono di ottenere elevata rigidità e un elevato grado di legami intermolecolari.

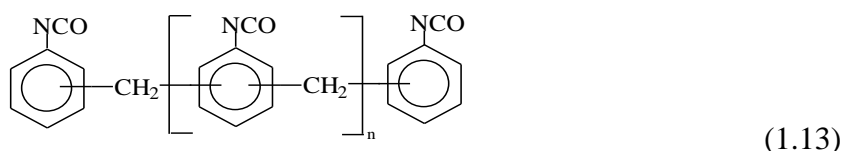


Per misurare la concentrazione di gruppi ossidrilici reattivi nel poliolo per unità di peso, si esprime il numero di ossidrilici in termini di milligrammi di idrossido di potassio equivalenti per un grammo di poliolo:

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

### 1.3.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale maggiormente impiegato nella produzione di espansi PIR/PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI) oligomero, la cui formula di struttura è rappresentata nella formula 1.13, in cui l'indice  $n$  è generalmente compreso fra 1 e 3.



Si preferisce l'MDI oligomero ( $n > 0$ ) a quello monomero ( $n = 0$ ), per le seguenti proprietà:

- a temperatura ambiente è liquido anziché solido, e quindi risulta più facilmente processabile;
- è più economico;
- ha funzionalità maggiore e quindi è più adatto alla produzione di resine termoindurenti;
- presenta minor velocità di pirolisi quando viene riscaldato.

È possibile calcolare la concentrazione dei gruppi  $-NCO$  reattivi nell'isocianato, rapportata al peso, attraverso l'equazione:

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

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

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

Nella pratica di laboratorio si utilizza una quantità di MDI diversa da quella calcolata dalla stechiometria, infatti esso è generalmente usato in eccesso per garantire la completa reazione dei polioli e se si desiderano ottenere isocianurati.

La differenza tra il valore stechiometrico e quello reale viene quantificata mediante l'indice di isocianato ( $I$ ) che viene espresso dalla relazione:

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

### 1.3.3 Catalizzatori

I catalizzatori sono di fondamentale importanza nella produzione degli espansi, perché servono a regolare la velocità di crescita delle schiume e ad ottenere il completamento delle reazioni interessate nella formazione del materiale.

Le principali reazioni coinvolte durante la realizzazione di un espanso poliuretano sono quella tra polioli ed isocianato (Fig. 1.2), che è la responsabile della formazione del reticolo del polimero, e quella tra isocianato ed acqua (Eq. 1.1), che contribuisce sia all'espansione della schiuma che alla formazione del reticolo attraverso legami ureici.

Per ottenere poliisocianurati è necessario introdurre anche specifici catalizzatori, quali acetati ed ottoati di potassio, che favoriscano la reazione di trimerizzazione, la quale porta alla formazione della struttura isocianurica.

Per gli espansi si distinguono tre diversi tempi caratteristici: tempo di crema, di filo e di fuori impronta. Per ottimizzare tali tempi, ed anche per accelerare la formazione di isocianurati, si fa ricorso a diverse tipologie di catalizzatori, ognuno dei quali influisce preferenzialmente su uno di questi aspetti, nonostante le interazioni tra i vari catalizzatori influiscano poi in misura minore anche sulle altre caratteristiche.

Le reazioni tra isocianato e polioli o acqua sono accelerate da ammine terziarie alifatiche con basso ingombro sterico, come la dimetilcicloesilammina, e da alcuni composti dello stagno, quali l'ottoato di stagno.

Come accennato in precedenza, l'azione dei catalizzatori è rivolta prevalentemente ad una specifica finalità:

- 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 trovare un compromesso tra la lavorabilità del materiale e la riduzione dei tempi di produzione, in funzione delle proprietà desiderate per l'espanso. Infatti, abbreviando il tempo di crema, diminuisce l'intervallo disponibile per omogeneizzare la miscela, mentre se questo tempo aumenta, l'espansione della schiuma è ostacolata dalla reticolazione in atto, e conseguentemente varierà la densità finale.

Per quanto riguarda i catalizzatori di polimerizzazione, un eccessivo aumento del tempo di crema, 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 provoca invece una maggiore competizione con la reazione tra acqua ed isocianato, con conseguente maggiore ritenuta dell'espandente fisico e una minore densità.

#### 1.3.4 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti determinano la struttura cellulare dei polimeri espansi poiché, durante la polimerizzazione, danno origine a delle bolle di gas, che rigonfiando la miscela formano le celle. Sulla base del meccanismo con cui si generano tali bolle, gli espandenti si dividono in due categorie:

1. *Espandenti chimici*: sono sostanze che producono gas per reazione chimica con un componente del formulato. L'esempio di maggior interesse per i poliisocianurati è l'acqua, la quale reagendo con l'isocianato porta alla formazione di anidride carbonica, secondo la reazione 1.1. Altri espandenti chimici sono gli acidi carbossilici, come l'acido formico.
2. *Espandenti fisici*: sono sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione che, con il calore liberato durante la reazione di polimerizzazione esotermica, evaporano. Appartengono a questa tipologia i clorofluorocarburi (CFC), gli idroclorofluorocarburi (HCFC), gli idrofluorocarburi (HFC), gli idrocarburi (HC) e le idrofluoro olefine (HFO).

E' necessaria una precisazione sull'utilizzo di tali classi di espandenti. CFC e HCFC, infatti, nonostante la non infiammabilità e non tossicità e le ottime proprietà per la lavorabilità, sono stati vietati a causa del loro elevato impatto ambientale.

Come stabilito da US EPA (*United States Environmental Protection Agency*), anche l'utilizzo degli HFC sarà limitato ed infine messo al bando tra il 1 gennaio 2017 ed il 1 gennaio 2020, in base alle industrie e alle applicazioni (ad esempio per i pannelli di poliuretani rigidi o poliisocianurati per l'isolamento di soffitti e pareti la scadenza è fissata a gennaio 2017, mentre per le schiume poliuretatiche applicate all'isolamento dei sistemi frigoriferi il limite è posto al 2020).

Le alternative disponibili sono, ad oggi, il pentano e gli HFO. Il pentano è già attualmente impiegato anche a livello industriale, mentre le idrofluoro olefine sono un espandente innovativo il cui uso è ancora limitato nell'industria in ragione del loro costo elevato. <sup>[8]</sup>

Le proprietà relative all'ambiente di questi espandenti sono riportate in Tab. 1.1, a confronto con quelle degli HFC e degli espandenti utilizzati in passato come HCFC e CFC, a dimostrazione delle loro migliori prestazioni in termini di protezione dell'ambiente.

**Tabella 1.1:** *Fattori ambientali di diversi espandenti*

	<b>ODP</b>	<b>GWP</b>	<b>Situazione attuale</b>
<i>CFC 11</i>	1	4600	Bandito
<i>HCFC 141B</i>	0,11	700	Bandito
<i>HFC 245</i>	0	990	Ammesso con limitazioni
<i>HFC 365</i>	0	910	Ammesso con limitazioni
<i>HC-pentano</i>	0	11	Ammesso
<i>Acqua</i>	0	0	Ammesso
<i>HFO</i>	0	1	Ammesso

Con GWP (*Global Warming Potential*) si intende l'indice che esprime in che misura un gas serra contribuisca all'effetto serra, basandosi su una scala relativa che confronta il gas considerato con una uguale massa di CO<sub>2</sub>, il cui GWP è pari ad 1 per definizione. I valori del GWP sono calcolati per uno specifico intervallo di tempo indicato, mentre quando non riportato si intende l'arco temporale standard di 100 anni.

L'ODP (*Ozone Depletion Potential*) è un indice che quantifica la capacità di un fluido di danneggiare lo strato di ozono presente nella stratosfera. Si esprime, a parità di massa rilasciata, in riferimento al gas R11, il cui valore di ODP è assunto pari ad 1 ed i cui effetti sono i più negativi.

Gli HFO presentano, oltre al basso impatto ambientale, un ulteriore vantaggio rispetto al pentano, in quanto sono liquidi non infiammabili.

I principali criteri per la scelta dell'espandente sono la sua conducibilità termica, la solubilità nella matrice e la facilità di impiego, intesa come valutazione di infiammabilità e temperatura di ebollizione.

### 1.3.5 *Tensioattivi*

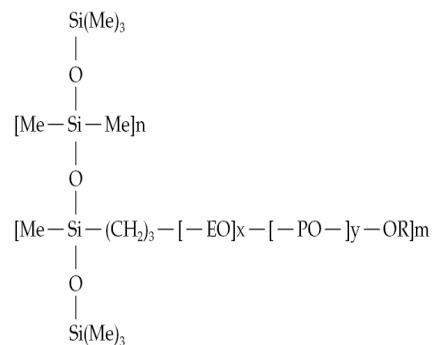
Alla formulazione degli espansi vengono generalmente aggiunti dei tensioattivi, prevalentemente per la loro capacità di ridurre la tensione superficiale del liquido. Questo favorisce una migliore emulsione della miscela reagente e consente la stabilizzazione della schiuma in fase di crescita, permettendo di ottenere un gran numero di bolle finemente disperse che portano ad una struttura cellulare più uniforme. Essi prevengono il collasso dell'espanso durante la crescita, stabilizzando la struttura fino a che la schiuma si auto-sostiene.

L'impiego di tensioattivi di tipo siliconico permette di non influenzare significativamente il comportamento al fuoco del polimero.

La quantità generalmente impiegata di surfattanti varia tra lo 0,5% e l'1% sulla massa totale dei reagenti. L'utilizzo di una dose insufficiente comporterebbe una struttura cellulare irregolare con celle di grandi dimensioni, mentre una dose eccedente non comporta in genere alterazioni della struttura cellulare.

Il tensioattivo utilizzato contribuisce a determinare la percentuale di celle chiuse nell'espanso ed aumenta la sua resistenza meccanica. Nella selezione è opportuno tener presente l'agente espandente che verrà impiegato e, nel caso dei PIR, la volontà di favorire la formazione di trimero.

Si riporta in Figura 1.5 un esempio di struttura di un tensioattivo.



**Figura 1.5:** Struttura di un tensioattivo.

### 1.3.6 Ritardanti di fiamma

Essendo i poliisocianurati composti organici con struttura cellulare, essi sono intrinsecamente combustibili e dunque per il loro impiego è consigliabile l'aggiunta di additivi che interferiscano nel meccanismo di combustione. A questo proposito, i ritardanti di fiamma possono agire, in fase gas e/o in fase solida, secondo diverse modalità:

- diluizione della miscela combustibile-ossigeno con gas inerti;
- raffreddamento della fiamma mediante reazioni endotermiche;
- sviluppo di prodotti reattivi capaci di inibire la propagazione delle reazioni chimiche che avvengono nella fiamma;
- formazione di *char*, il quale ostacola sia la diffusione dei prodotti di pirolisi in fase gas e sia quella dell'ossigeno comburente verso l'interno del materiale, ed inoltre isola termicamente il materiale sottostante;
- formazione di uno strato inerte sulla superficie del materiale con le stesse funzioni del *char* ottenuto mediante l'uso di sistemi intumescenti;
- fusione del materiale, se questo ne permette la sottrazione dal sistema.

In questo studio tuttavia non sono stati introdotti tali additivi, al fine di valutare la struttura della matrice poliisocianurica, con la prospettiva della futura aggiunta.

# Capitolo 2

## Comportamento al fuoco

Le schiume poliisocianuriche, a causa della loro struttura cellulare, sono altamente infiammabili. Esse inoltre, bruciando, rilasciano fumi densi e gas molto tossici, come acido cianidrico e monossido di carbonio.

Lo studio dei processi di degradazione consente sia di stabilire le condizioni ideali di impiego del materiale sia la comprensione per futuri miglioramenti delle proprietà. In questo capitolo dunque, si descrivono i principali concetti riguardanti la combustione dei poliisocianurati.

### 2.1 Generalità

I polimeri poliuretanic e poliisocianurici, come tutti i materiali organici, in particolari condizioni di temperatura e concentrazione di ossigeno, bruciano. La presenza della fiamma genera una serie di trasformazioni chimico-fisiche, che costituiscono quello che viene definito il comportamento al fuoco. Esso dipende da vari fattori tra cui la composizione chimica del materiale, il tipo di innesco, la forma geometrica, la posizione dell'oggetto rispetto alla fiamma e l'umidità relativa.

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 corso di questa tesi verrà approfondita solo la reazione al fuoco.

Un altro aspetto che fa parte 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.

I polimeri cellulari hanno un comportamento al fuoco critico in quanto, essendo caratterizzati da bassa densità e da bassa inerzia termica, raggiungono rapidamente alte temperature ed elevate velocità di degradazione, caratteristica a cui è necessario prestare attenzione nel loro impiego.

### 2.1.1 Combustione

La combustione è una reazione chimica di ossidazione che comporta lo sviluppo di luce e calore.

Sono necessari tre elementi per la combustione:

- una o più sostanze combustibili;
- una o più sostanze comburenti;
- una fonte di innesco.

L'insieme di queste tre componenti costituisce il cosiddetto *triangolo del fuoco*. La combustione avviene solo se sono contemporaneamente presenti tutti questi tre elementi. Solo in certi casi, per combustibili solidi, può anche essere assente la fonte di innesco, se si supera una certa temperatura, definita temperatura di autoaccensione o autoignizione: in tal caso è proprio il gradiente termico a servire 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>[9]</sup>

È ora opportuno introdurre alcuni concetti relativi alla combustione:

- possono bruciare solo materiali in fase gas: per solidi o liquidi è necessario il previo passaggio in fase vapore;
- una miscela gassosa combustibile-comburente 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 minima temperatura a 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 è definita *temperatura di*



*autoaccensione* o *ignizione* o *autoignizione* ed è quella oltre la quale la combustione ha inizio anche senza innesco.

All'interno del *range* costituito da queste due temperature limite, la combustione è possibile solo in presenza di un innesco esterno, ad esempio una scintilla.

Intervalli di concentrazione e temperature limite sono rappresentati in Figura 2.1, con le relative regioni che essi definiscono. Si può notare che, all'aumentare della temperatura, l'intervallo di infiammabilità si allarga.

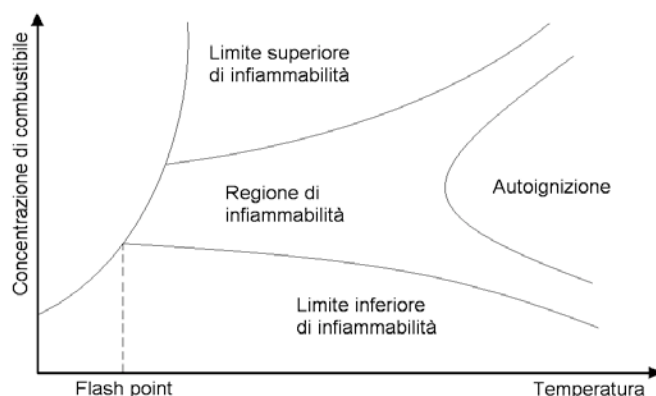


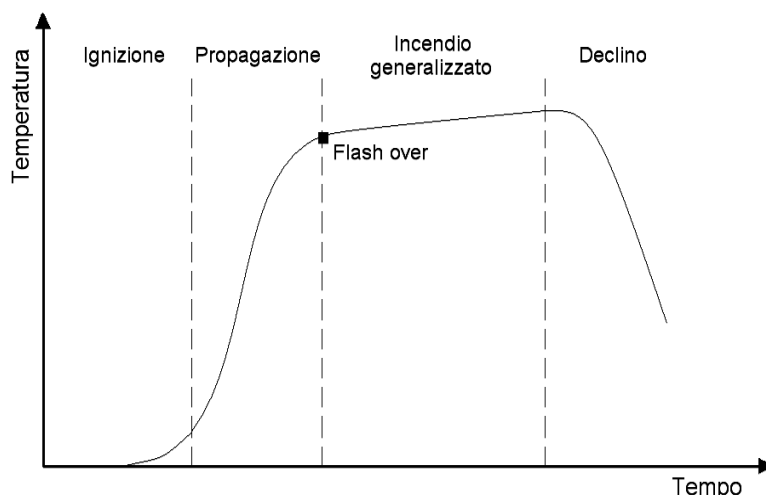
Figura 2.1: Limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti. <sup>[10]</sup>

Per quanto riguarda gli espansi poliisocianurici, essendo termoindurenti, il polimero si decompone prima di fondere. 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>[11]</sup>

### 2.1.2 Incendio <sup>[9]</sup>

Si definisce incendio una qualsiasi combustione che sfugga al controllo umano. Essendo un fenomeno complesso, esso è difficilmente schematizzabile; tuttavia la sua dinamica può essere descritta in quattro fasi caratteristiche, che vengono sotto riportate in Figura 2.2:

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



**Figura 2.2:** Curva ideale di progressione di un incendio.

Nella fase di *ignizione*, una sorgente termica riscalda il combustibile in presenza del comburente. L'aumento di temperatura nel materiale ne innesca la degradazione termica, con il conseguente rilascio di sostanze gassose infiammabili (*pirolisi*). Come descritto nel paragrafo §2.1.1, in presenza di innesco e all'interno dei limiti di infiammabilità (o anche in assenza d'innesco se si raggiunge la temperatura di ignizione), si innesca la combustione.

Nella fase di *propagazione*, il calore, liberato in breve tempo dalla fiamma prodotta, alimenta il fenomeno di degradazione con rilascio di gas ed, in tal modo, la fiamma si autoalimenta. Si assiste ad un incremento molto rapido della temperatura.

Nelle due fasi iniziali, ignizione e propagazione dell'incendio, le fiamme sono localizzate e le temperature sono contenute, con picchi 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 e si registrano le temperature più alte, circa 1000°C. A questo punto la combustione coinvolge tutti gli oggetti in un ambiente chiuso, avendo essi 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, alimentando così ulteriormente l'incendio.

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*.

## 2.2 Comportamento al fuoco dei PIR <sup>[12]</sup>

Valutiamo ora più in dettaglio il comportamento al fuoco dei poliisocianurati. Essi sono contraddistinti, come i polimeri cellulari in genere, da bassa conducibilità termica.

Per le schiume poliisocianuriche valori ottimali della conducibilità termica sono nel *range* 0.019-0.026 [W/mK]. A causa di questa caratteristica, quando esposti a radiazione, disperdono una quantità di calore trascurabile, e dunque la temperatura di degradazione è raggiunta rapidamente.

Il comportamento al fuoco dei poliisocianurati è migliore rispetto a quello dei poliuretani, infatti i vantaggi dell'uso dei PIR in luogo dei PUR sono: <sup>[13,14]</sup>

- ridotta infiammabilità;
- minor sviluppo di fumi;
- maggior superficie che resiste alla fiamma;
- più elevata temperatura operativa dovuta alla maggiore temperatura di decomposizione.

Tali vantaggi possono essere spiegati valutando la particolare struttura dei poliisocianurati. Nelle prime fasi dell'incendio PIR e PUR hanno comportamento al fuoco simile, ma successivamente il trimero presente nei poliisocianurati consente la formazione di uno strato di *char* stabile, migliore di quello che si forma nei poliuretani, che invece è friabile e si rompe facilmente.

La maggior superficie che resiste alla fiamma nei PIR deriva dalla presenza del *char* compatto, che agisce come barriera protettiva e riduce l'ulteriore propagazione della fiamma, decomponendosi solo in atmosfera riducente sopra i 1200°C.

Inoltre l'energia dei legami presenti nell'anello isocianurico è maggiore di quella del legame uretano e quindi è necessaria una maggiore energia per decomporre i PIR, che di conseguenza presentano una temperatura di decomposizione più elevata, a cui segue una maggiore temperatura di possibile impiego. In aggiunta, essendo maggiore il calore richiesto per la decomposizione, la quale a sua volta è basilare per lo sviluppo della combustione, i poliisocianurati hanno infiammabilità ridotta rispetto ai poliuretani.

Infine, la minor velocità di degradazione rispetto agli espansi poliuretanici, legata alla maggiore energia richiesta per la degradazione, determina anche lo sviluppo di una minore quantità di fumi.

### 2.2.1 Processi di combustione dei polimeri

Per i polimeri, poiché sono materiali solidi, il processo di combustione è più complesso di quanto non lo sia per i combustibili gassosi. Infatti, per questi ultimi, velocità e composizione del gas possono essere regolati, mentre nel caso di solidi il combustibile viene fornito dal materiale a mano a mano che esso si degrada. Dunque, velocità di produzione e composizione dei gas sono variabili in funzione di fattori come l'intensità del riscaldamento esterno, la temperatura di inizio e la cinetica della decomposizione.

Una schematizzazione del meccanismo di combustione è riportata in Figura 2.3.

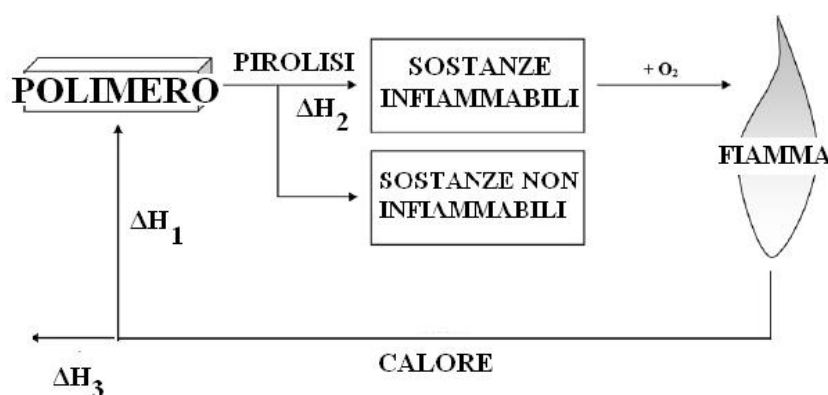


Figura 2.3: Meccanismo di combustione dei polimeri. <sup>[11]</sup>

Si osserva che, sottoposto ad una fonte di calore, il polimero inizia a pirolizzare, rilasciando calore e combustibile, il quale reagisce con l'ossigeno e viene bruciato dalla fiamma. Quest'ultima, a sua volta, sviluppa ulteriore calore che può andare a scaldare il polimero, contribuendo alla pirolisi ( $\Delta H_1$ ) oppure disperdersi nell'ambiente ( $\Delta H_3$ ). Deve esserci equilibrio tra i processi coinvolti affinché la combustione possa sostenersi.

La combustione di un polimero è caratterizzata da quattro fasi, che verranno brevemente illustrate in seguito:

1. preriscaldamento;
2. decomposizione;
3. ignizione;
4. combustione e propagazione.

### Preriscaldamento

Il polimero, soggetto ad una sorgente di calore, si riscalda con una velocità che dipende da fattori come l'intensità termica della sorgente, la conducibilità termica ed il calore specifico del materiale.

Entro i 120-140°C vengono rilasciati umidità ed eventuali gas intrappolati.

I polimeri cellulari, come detto in precedenza, mostrano bassa conducibilità termica, fattore che porta la temperatura ad aumentare rapidamente e a raggiungere in breve le condizioni critiche.

### Decomposizione <sup>[3]</sup>

Raggiunta la temperatura di decomposizione, il polimero comincia via via a degradarsi, a partire dalla rottura dei legami più deboli, proseguendo con la depolimerizzazione e in fine la pirolisi vera e propria. Quest'ultima produce sostanze gassose infiammabili, come idrogeno, metano, etano ed etilene, la velocità di sviluppo delle quali dipende dall'intensità del calore esterno, dalla temperatura e dalla velocità di decomposizione ed anche dal tipo di sostanze prodotte dalla decomposizione stessa. La presenza di radicali, ad esempio, velocizza il processo.

Se nell'ambiente è presente ossigeno, oltre alla pirolisi possono avere luogo anche reazioni di ossidazione del substrato ed, in questo caso, la velocità di degradazione del polimero diventa funzione anche della diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esposta

### Ignizione

Quando la quantità di gas combustibili sviluppati dalla decomposizione è tale da far ricadere la miscela che essi formano con il comburente (generalmente aria) tra i limiti di infiammabilità, i gas possono essere infiammati.

L'ignizione dipende anche dalla temperatura e, in base alla presenza o assenza dell'innesco, saranno significativi il *flash point* o la temperatura di autoignizione.

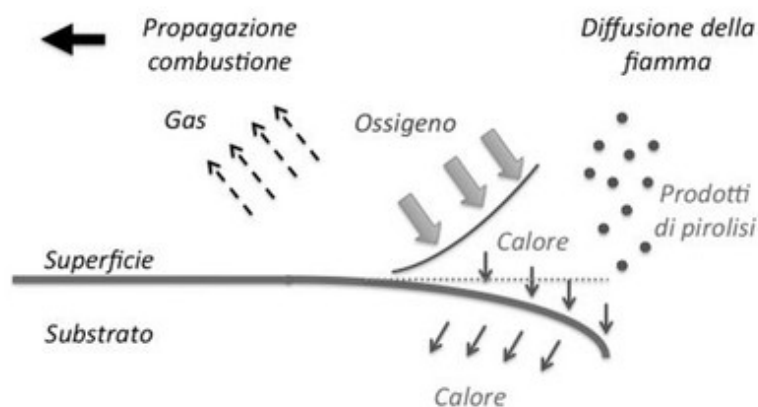
### Combustione e propagazione

In questa fase la combustione si estende a nuove regioni del materiale che via via sono state riscaldate fino alla temperatura di degradazione.

Dopo la rimozione dell'innesco esterno, sono possibili due vie. Il primo caso è che il calore sviluppato sia sufficiente a far proseguire il processo, alimentando sia la pirolisi che l'ignizione, ed in questa alternativa la combustione viene definita autopropagante. Nel secondo caso, invece, lo sviluppo di calore è insufficiente e la combustione cessa, a meno che non venga sostenuta da una sorgente esterna di calore.

Il processo di combustione è influenzato dalla velocità di generazione e di trasferimento del calore, dalla natura della superficie (in termini di struttura chimica e geometria) e dalla velocità di decomposizione. L'estensione della fiamma dipende anche al calore di combustione del polimero: più esso è alto, maggiore sarà la quantità di calore liberato nella fiamma per sostenere il ciclo di bruciatura.

La rappresentazione della propagazione della fiamma è schematizzata in Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Rappresentazione schematica della propagazione della fiamma lungo una superficie.

### 2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma:

La combustione riguarda la fase gas, in cui avvengono le reazioni radicaliche della fiamma, e la fase solida, la quale decomponendosi mette a disposizione il combustibile.

L'inibizione della fiamma riguarda dunque un'azione su una di queste fasi o anche simultaneamente su entrambe.

#### Inibizione in fase condensata

Il meccanismo di inibizione di fiamma in fase condensata si basa sulla riduzione della quantità di gas combustibile sviluppato dal polimero in decomposizione, diminuendo così anche  $\Delta H_2$ , con riferimento alla Figura 2.3.

In pratica questo effetto viene ottenuto attraverso la formazione del *char*, che ricoprendo il materiale sottostante ne limita la degradazione e di conseguenza lo sviluppo di gas e, nel frattempo, ostacola la diffusione di tali gas verso la fiamma e del comburente in direzione della parte interna del materiale. Tra le caratteristiche che deve avere il *char*, c'è in primo luogo l'aderenza al substrato, che altrimenti si sfalderebbe, esponendo via via nuova superficie alla fiamma. Inoltre è più efficiente un *char* compatto di uno poroso, e tra i porosi sono da preferire gli espansi e a celle chiuse piuttosto che a celle aperte, per migliorare le proprietà di isolamento termico. <sup>[3]</sup>

I ritardanti di fiamma che agiscono in fase condensata hanno lo svantaggio che per assicurare una buona efficienza devono essere presenti in notevole quantità.

#### Inibizione in fase gas:

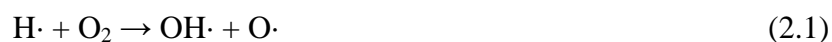
L'inibizione in fase gas agisce direttamente sulla fiamma e non sulla pirolisi dei substrati, lasciando cioè inalterato  $\Delta H_2$  e riducendo  $\Delta H_1$ , con riferimento alla Figura 2.3, in modo da rallentare la decomposizione del polimero. Le reazioni che avvengono nella fiamma sono radicaliche in fase gas e dunque è necessario, affinché il ritardante sia efficace, che esso possa passare in fase gas e, raggiunta la fiamma, dissociarsi, agendo appena inizia la decomposizione del polimero

Solitamente un'altra conseguenza dei ritardanti in fase solida è che nella decomposizione liberano vapori, quali il vapore acqueo, che diluiscono i gas generati dalla decomposizione del polimero, agendo così anche in fase gas. <sup>[3]</sup>

### 2.2.3 Tipologie di ritardanti di fiamma

I ritardanti di fiamma possono agire con diversi meccanismi, che spesso inoltre si influenzano tra loro. Il meccanismo prevalente dipenderà dalla natura del ritardante di fiamma, dalla tipologia di polimero, dalla presenza di altri materiali e dalle condizioni di combustione. In alcuni casi l'uso combinato di diversi ritardanti di fiamma può avere effetti additivi, antitetici o sinergici. La sinergia è un risultato positivo che consiste nel dare un'efficacia superiore alla somma degli effetti che si avrebbero dall'applicazione dei singoli ritardanti. <sup>[7]</sup> Si riconoscono tre principali categorie di antifiamma, ossia quelli a base di alogeni, quelli a base di fosforo e gli inorganici.

Le reazioni alla base della propagazione della combustione sono radicaliche:



I ritardanti a base alogeni agiscono in fase gas e inibiscono la combustione rallentando le reazioni (2.1) e (2.2) e, di conseguenza, limitando la formazione di radicali OH·, anche la reazione 2.3<sup>[15]</sup>. Quest'ultima, essendo fortemente esotermica, è la responsabile del maggior contributo di energia che alimenta le fiamme.

Il meccanismo è costituito da più stadi, nel primo dei quali si assiste alla dissociazione dell'antifiamma e alla liberazione di radicali alogeni, secondo la reazione:



Tuttavia, se nel ritardante sono presenti atomi di idrogeno, può formarsi direttamente l'idracido HX, che è il reale inibitore di fiamma.

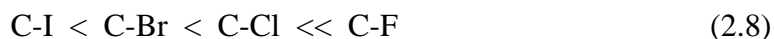
È importante che il ritardante si dissocia ad una temperatura lievemente inferiore a quella di ignizione del polimero, affinché i radicali alogeni o gli idracidi possano agire nel momento opportuno. Nel secondo stadio, quando non già avvenuta, si ha la formazione dell'idracido, per reazione con il gas combustibile:



L'idracido così generatosi reagisce con i radicali H· e OH· in modo competitivo rispetto alle reazioni (2.1) e (2.2):



L'efficacia come inibitore dipende dallo specifico alogeno e in particolare dalla forza del suo legame con il carbonio (C-X). In ordine crescente di forza di legame si ha:



Il legame C-F è troppo forte per essere effettivamente scisso quindi, 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. Sono dunque efficaci i ritardanti a base di cloro e bromo, tra cui il migliore è il bromo. Infatti, il legame C-Br è più debole del legame C-Cl, per cui esso risulta più facilmente disponibile.

L'azione dei ritardanti a base alogeni in fase condensata si esplica nella promozione della formazione di *char* mediante reazioni di deidrogenazione.



Infine, oltre al meccanismo chimico appena descritto, tali ritardanti possono svolgere anche un'azione di tipo fisico, diluendo i gas combustibili e quindi riducendo il calore sviluppato dalla fiamma.

Anche i ritardanti a base fosforo possono operare con diversi meccanismi, che interessano sia la fase condensata che quella gassosa, attraverso meccanismi sia chimici che fisici.<sup>[10]</sup> In fase condensata, essi promuovono efficacemente la formazione di *char*, soprattutto nei polimeri contenenti ossigeno, come i poliuretani espansi rigidi. Essi inoltre spesso accompagnano tale effetto con lo sviluppo di acqua, che ha un effetto diluente sui gas combustibili, e con la partecipazione a reazioni endotermiche, che sottraggono calore al sistema.

Nell'azione in fase condensata, tali ritardanti si convertono in acido fosforico che a sua volta forma acido metafosforico, che polimerizza e si decompone ad elevate temperature.<sup>[10]</sup> Disidratando la matrice polimerica, favorisce la formazione del *char*. La presenza del fosforo, inoltre, inibisce l'ossidazione completa del carbonio, ritardando la fiamma. In alcuni polimeri, ad esempio la cellulosa, si registra una sinergia tra fosforo e composti dell'azoto, quali melammina ed uree.<sup>[16]</sup> I ritardanti a base fosforo possono anche dare origine a sistemi intumescenti<sup>[17]</sup>, dei quali un esempio è:

- APP, che funziona da agente disidratante,
- un formatore di *char* (un alcol polibasico come pentaeritrolo o dipentaeritrolo),
- un agente espandente, detto spumifico, che contenga azoto, come la melammina. Esso decomponendosi sviluppa prodotti gassosi che determinano il rigonfiamento del *char* con il conseguente ottenimento di uno strato isolante.

La sinergia ottenuta con questo tipo di sistema è dovuta al fatto che si ottiene uno strato carbonioso a struttura cellulare, che limita maggiormente il riscaldamento del polimero rispetto al *char* non cellulare. Tuttavia può accadere che le condizioni di degradazione siano tali per cui non si abbia la formazione del sistema intumescente, ed in tal caso viene meno anche l'azione sinergica.

Un altro possibile meccanismo di azione dei ritardanti di fiamma a base fosforo, consiste nel favorire la fusione del polimero, consentendogli di sottrarsi alla fiamma, come nel caso delle fibre di PET.

Per quanto riguarda la fase vapore, invece, essi risultano degli efficienti inibitori radicalici, sia agendo con meccanismo di tipo chimico sulle reazioni alla base della propagazione della combustione 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 ricordano:

- comportamento antitetico con l'antimonio: i due elementi tendono ad annullare gli effetti benefici antifiamma l'uno dell'altro. La probabile causa di tale fenomeno è la formazione di fosfato di antimonio, che è molto stabile e risulta praticamente inefficace come agente antifiamma;
- comportamento sinergico con le cariche minerali, come ad esempio l'allumina idrata e, nei sistemi intumescenti, gli ossidi di titanio e le zeoliti.

Tra i ritardanti inorganici, i più utilizzati sono gli idrossidi metallici, come l'allumina tri-idrata, *ATH* ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), e l'idrossido di magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). La loro azione può essere descritta tramite i seguenti punti:

- a temperature sufficientemente elevate si decompongono endotermicamente e di conseguenza raffreddano il sistema;
- dalla loro decomposizione viene rilasciata acqua, che crea una sorta di barriera liquida sulla superficie del polimero e che diluisce i fumi;  
L'acqua di cristallizzazione viene liberata a circa 220°C per l'ATH e 330°C per l'idrossido di magnesio, rispettivamente secondo le reazioni  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H = -280 \text{ Kcal/kg}$ ) e  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H = -320 \text{ Kcal/kg}$ ).
- si forma un ossido anidro residuo che funge da barriera;
- il carbonio che deriva dalla degradazione del polimero si deposita su tale ossido metallico. Nel corso della combustione il carbonio viene ossidato ad anidride carbonica, con una ulteriore diluizione dei fumi.

I ritardanti inorganici hanno costo ridotto ma necessitano alte concentrazioni per essere efficaci. ATH e idrossido di magnesio possono essere usati congiuntamente per sfruttarne l'effetto sinergico, infatti, decomponendosi a differenti temperature, permettono di coprire un intervallo di temperature più ampio.

Oltre agli idrossidi, altri ritardanti inorganici utilizzati sono ossidi a base di zinco, ferro e titanio.

# Capitolo 3

## Metodi di caratterizzazione degli espansi

Nel Capitolo 3 verranno descritte le strumentazioni e le procedure adottate per la caratterizzazione degli espansi, al fine di valutarne le proprietà fisiche, meccaniche, termiche e la struttura, fondamentali per la comprensione della formazione del materiale e delle sue possibilità di applicazione.

Le prove sono state eseguite secondo le relative normative, al fine di garantirne affidabilità e ripetibilità.

### 3.1 Caratterizzazione chimica

#### 3.1.1 Analisi dell'assorbimento nell'infrarosso (FT-IR)

La tecnica di analisi dell'assorbimento nell'infrarosso è legata ai movimenti vibrazionali di *stretching* e di *bending* delle molecole. Infatti, se la radiazione che colpisce la molecola ha una frequenza tale che l'energia ad essa associata sia pari a quella richiesta per il moto vibrazionale di un certo legame, essa verrà assorbita. La frequenza della radiazione e l'energia ad essa associata sono collegate mediante la relazione:

$$E = h \cdot \nu \quad (3.1)$$

in cui  $E$  rappresenta l'energia associata alla radiazione,  $h$  la costante di Planck e  $\nu$  la frequenza della radiazione. Poiché è dimostrato che ogni legame chimico assorbe energia a frequenze caratteristiche, dalle frequenze di assorbimento si possono ricavare informazioni sui gruppi funzionali presenti nel composto e quindi sulla natura chimica della sostanza.

L'apparecchiatura utilizzata per l'analisi, detta spettrofotometro, è dotata di una sorgente che emette radiazioni con lunghezze d'onda nel campo dell'infrarosso, generalmente tra i 400 ed i 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Queste vengono inviate al campione in analisi ed in seguito raccolte da un detector, in modo da individuare quali siano state assorbite.

La strumentazione FT-IR, rappresentata in Figura 3.1, ossia uno spettrofotometro che opera in trasformata di Fourier, consente di migliorare il rapporto segnale/rumore.

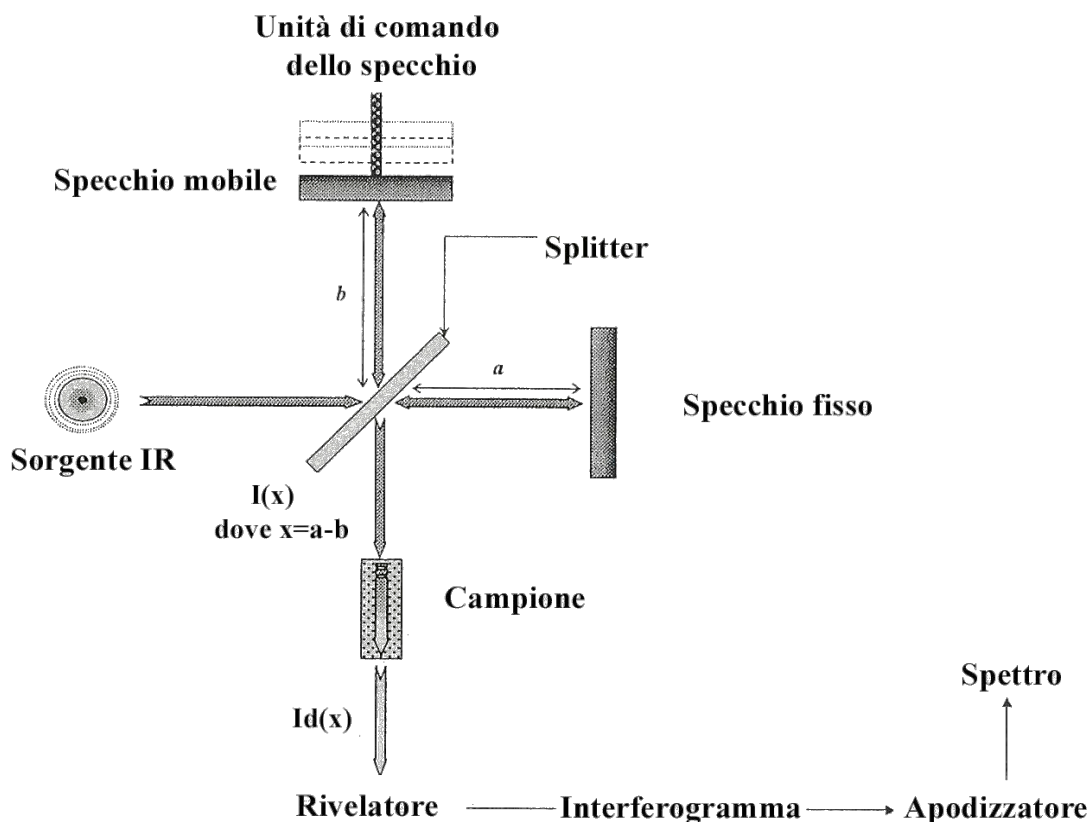


Figura 3.1: Rappresentazione schematica di uno spettrofotometro FT-IR.

Il raggio in uscita dalla sorgente IR è diviso da uno specchio semitrasparente, detto *splitter*, in due raggi che vengono sfasati e riflettono uno su uno specchio fisso e l'altro su uno mobile. I due raggi vengono poi ricombinati e, attraversando il campione, generano l'interferogramma, che viene infine sottoposto a trasformata di Fourier.

Si distinguono due tipologie di analisi FT-IR, ossia in trasmissione ed in riflettanza.

Nel primo caso il raggio attraversa completamente lo spessore del campione, mentre nel secondo colpisce solo la superficie, penetrando leggermente (1-5  $\mu\text{m}$ ).

La trasmissione, quando applicabile, è la tecnica di prima scelta, perché fornisce spettri con buona risoluzione in tutto l'intervallo di lunghezze d'onda. Il campione da testare viene preparato, nel caso di materiali solidi, formando delle pastiglie da una miscela omogenea di materiale polverizzato e KBr anidro; per i liquidi invece, versandone una goccia tra due pastiglie di NaCl.

Quando la metodologia in trasmissione non è applicabile, ad esempio per l'impossibilità di formare pastiglie omogenee con KBr o per materiali come pellicole, si ricorre alla riflettanza.

Quest'ultima si suddivide a sua volta in due tecniche, ossia la riflettanza diffusa e quella attenuata. La prima, che offre una buona risoluzione nell'intervallo  $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ , valuta la radiazione diffusa (*scattered*) dopo che il materiale è stato colpito da un singolo raggio. La riflettanza attenuata (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) valuta le variazioni in un raggio riflesso internamente quando viene a contatto con il campione. Si esegue fissando il campione sulla superficie di un cristallo ad elevato indice di rifrazione, come seleniuro di zinco (SeZn) o diamante. Il raggio riflettendosi viene via via attenuato dagli assorbimenti del materiale ed alla fine il raggio attenuato viene inviato al *detector*. Si può avere un *single-bounce ATR*, in cui il raggio viene fatto riflettere una sola volta oppure un *multi-bounce ATR*, in cui il raggio rimbalza diverse volte lambendo il campione a stretto contatto con il cristallo, come rappresentato in Figura 3.2.

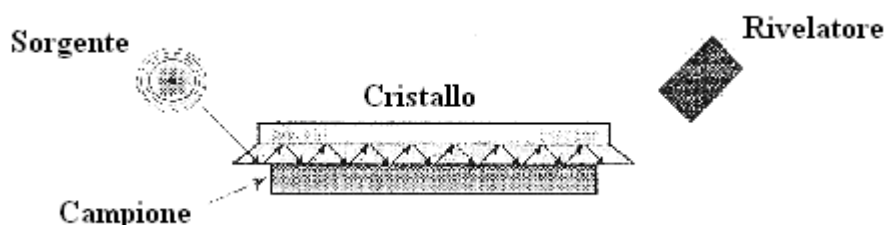


Figura 3.2: Rappresentazione schematica di un dispositivo ATR FT-IR.

In questo studio, gli spettri sono stati acquisiti in *Single bounce ATR* per gli espansi poliisocianurici ed in trasmissione per le materie prime liquide.

L'analisi spettrofotometrica fornisce prevalentemente informazioni qualitative sui composti, tuttavia può essere sfruttata anche per avere indicazioni quantitative.

L'analisi quantitativa sfrutta la legge di Lambert-Beer (Eq. 3.2), che esprime la proporzionalità tra l'assorbanza misurata e la concentrazione:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.2)$$

in cui  $A$  è l'assorbanza,  $\varepsilon$  il coefficiente di estinzione molare (caratteristico di ogni composto per ciascun picco dello spettro),  $b$  il cammino ottico,  $c$  la concentrazione ed  $I$  e  $I_0$  rispettivamente l'intensità della radiazione incidente e di quella trasmessa dal campione.

L'Equazione 3.2 può essere usata per paragonare le diverse concentrazioni di determinati legami chimici in sostanze diverse, ad esempio per due composti si ha:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{(\varepsilon \cdot b \cdot c)_1}{(\varepsilon \cdot b \cdot c)_2}, \quad (3.3)$$

da cui:

$$c_1 = \frac{A_1 \cdot (\varepsilon \cdot b \cdot c)_2}{A_2 \cdot (\varepsilon \cdot b)_1}. \quad (3.4)$$

Si osserva così dall'Eq. 3.4 che, noti l'assorbanza ed i coefficienti di estinzione di entrambi i composti, si può determinare la concentrazione di un composto in funzione della concentrazione dell'altro. Il coefficiente di estinzione viene calcolato mediante le curve di taratura, ottenute misurando l'assorbimento di una serie di campioni a concentrazione nota. Tuttavia, quando non è possibile realizzare i suddetti campioni del componente in esame, dall'analisi spettrofotometrica si ricavano solo informazioni relative, ossia che consentono di confrontare i vari espansi, ma non forniscono valori assoluti della concentrazione, come accade ad esempio per il contenuto di trimero. Quest'ultimo, infatti, verrà espresso nelle varie schiume rispetto ad un composto preso come riferimento, la cui concentrazione rimanga costante nelle diverse schiume.

Tale analisi viene impiegata, in questo lavoro di tesi, per

- studiare il contenuto di trimero presente nella schiuma;
- valutare il contenuto di isocianato libero (da cui si può ricavare la conversione dell'isocianato);
- valutare il rapporto tra poliisocianurato e poliuretano (valutando l'assorbimento del trimero rispetto a quello dell'uretano);
- valutare contenuto di aromatici ad esempio sulle materie prime (polioli e isocianato).

### 3.1.2 Spettroscopia di risonanza magnetica (NMR)<sup>[18]</sup>

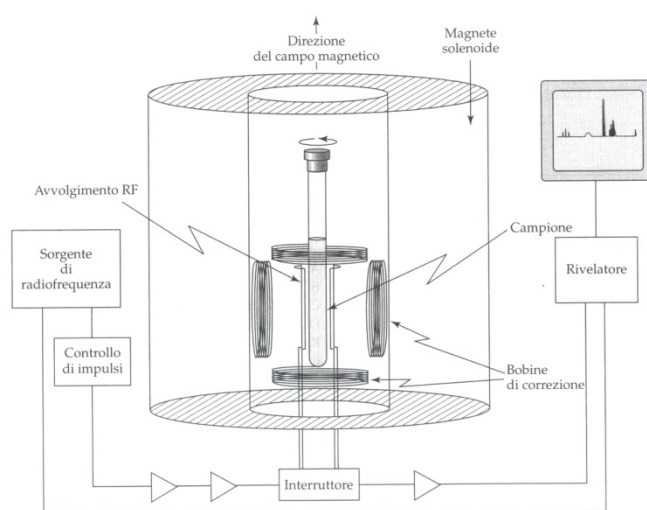
La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) misura l'assorbimento di radiazioni nella zona delle radiofrequenze da parte di un campione posto in un campo magnetico, secondo l'equazione:

$$\nu_{risonanza} = \left( \frac{\gamma}{2\pi} \right) \cdot H, \quad (3.5)$$

in cui  $\nu_{risonanza}$  è la frequenza di risonanza,  $H$  l'intensità del campo magnetico applicato e  $\gamma$  il rapporto giromagnetico, caratteristico di un dato nucleo. Infatti, la rotazione dei nuclei atomici su se stessi, determina un momento magnetico in alcuni di essi. Questo, quando essi

sono sottoposti ad un campo magnetico, tende ad allinearsi con il campo esterno. Si generano in questo modo due livelli energetici per il protone, uno a più alta energia, in cui il momento magnetico si oppone al campo esterno ed uno ad energia inferiore, in cui si allineano. Il protone assorbe alla frequenza detta di risonanza, ossia quella tale da consentirgli il passaggio al livello di energia superiore.

L'eccitazione con radiofrequenza viene fornita al campione tramite un avvolgimento di forma tale che il campo magnetico generato dalla corrente di radiofrequenza risulti omogeneo e perpendicolare al campo magnetico DC; quest'ultimo è orientato lungo l'asse del solenoide in Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Rappresentazione schematica di uno strumento NMR.

L'emissione di radiofrequenza è raccolta dallo stesso avvolgimento quando esso è collegato ai circuiti di rivelazione. Il campo magnetico del solenoide è reso omogeneo attraverso l'uso di bobine di compensazione attorno alla zona del campione. Il tubo viene ruotato attorno al suo asse per mediare le disomogeneità residue nel campo magnetico, che potrebbero non essere completamente rimosse dalle bobine.

Il campione è collocato in un cilindro di circa 5 mm di diametro e 20-25 cm di lunghezza e posto, in rotazione, in un campo magnetico comunemente di frequenza 200 MHz.

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

bande e porta al fenomeno chiamato accoppiamento *spin-spin* o *splitting iperfine*, utile nella determinazione delle strutture chimiche.

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

I solventi per analisi  $^1\text{H}$ -NMR sono sostanze che non contengono atomi di idrogeno o, in alternativa, solventi deuterati come il cloroformio, che avendo un singolo protone non interagente si manifesta nello spettro come un singoletto. Per quanto riguarda invece l'analisi al carbonio, nello spettro si troverà un segnale relativo ai carboni del solvente.

I tre aspetti principali che caratterizzano uno spettro NMR sono la posizione dei picchi, la loro molteplicità e l'integrazione.

La posizione fornisce informazioni sulla tipologia di protoni: tra 0 e 3,5 ppm si localizzano i protoni alchilici generalmente terminali come i metilici, tra 3,5 e 5 ppm si trovano invece i protoni metilenici ed infine tra 6,5 e 9 ppm i protoni legati direttamente all'anello aromatico.

Una importante informazione ottenibile da uno spettro NMR è il *chemical shift*, che fornisce indicazioni accurate sull'intorno chimico di un nucleo in risonanza. In questo modo si hanno informazioni sulla struttura della molecola a partire dalla posizione del segnale sullo spettro. L'effetto è dovuto al fatto che il nucleo risente di un campo magnetico che differisce da quello applicato dall'esterno per effetto dei campi magnetici secondari generati dai nuclei vicini. Infatti gli elettroni hanno un campo magnetico associato che si oppone a quello statico applicato. Dunque un nucleo di un determinato elemento avrà diverse frequenze di risonanza in base al proprio intorno chimico. <sup>[19]</sup>

Ad esempio la presenza di legami forti, quali i legami ad idrogeno oppure i doppi o tripli legami, può causare spostamenti nei picchi.

Dalla molteplicità si ricavano informazioni sul tipo di interazioni tra protoni vicini. Infatti, il numero di segnali in cui è suddiviso il segnale anche di un singolo protone dipende dalle interazioni tra protoni vicini. Il numero di accoppiamenti di un protone con i protoni ad esso vicini, ossia al massimo a circa 3 legami C-C, determina infatti il numero di picchi da cui sarà composto il segnale relativo a tale protone. Le interazioni tra determinati protoni sono caratterizzate dalla stessa distanza tra i picchi nei relativi segnali, detta costante di accoppiamento,  $J$ . Il valore di  $J$  decresce all'aumentare della distanza e valori di riferimento per tale costante sono tabulati. Protoni equivalenti forniscono lo stesso segnale.

L'integrazione infine fornisce informazioni sulla quantità di protoni, essendo l'area sottesa dai segnali proporzionale alla quantità di protoni ad essi relativi.



Il principale svantaggio dell'analisi NMR al carbonio, rispetto a quella al protone, è la minore sensibilità, motivo per cui viene generalmente usata congiuntamente a quella al protone.

I picchi nella zona 140-125 ppm sono relativi a carboni aromatici o alifatici legati ad altri 3 o 4 atomi di carbonio, nella zona 60-100 ppm ai carboni metilenici ed infine nella zona 30-35 ppm ai metilici.

All'analisi NMR si possono vedere solo i carboni  $^{13}\text{C}$ , i quali però sono presenti solo all'1% rispetto al  $^{12}\text{C}$ . Questo da un lato riduce il problema dell'accoppiamento, essendo raro che più  $^{13}\text{C}$  possano trovarsi vicini nella stessa molecola, ma dall'altro lato determina la perdita delle informazioni riguardo la struttura della molecola. L'analisi al carbonio non fornisce informazioni quantitative dato che non c'è relazione tra l'area del segnale ed il numero di atomi corrispondenti.

Nel nostro caso, le informazioni che si possono ricavare dagli spettri NMR sono il rapporto in atomi tra la parte aromatica della molecola e quella alifatica, che viene ottenuto come rapporto tra la somma delle aree dei picchi nella zona relativa all'aromatico e la somma delle aree dei picchi invece nella zona alifatica.

## 3.2 Caratterizzazione fisica

Per quanto riguarda le caratteristiche fisiche del materiale, generalmente le prove condotte sugli espansi ne valutano la densità apparente e la conducibilità termica.

### 3.2.1 Densità apparente

La densità apparente rappresenta il rapporto fra massa e volume del materiale e si esprime in  $[\text{kg}/\text{m}^3]$ . La densità dell'espanso è un parametro fondamentale nell'influenzare le caratteristiche meccaniche della schiuma, infatti la resistenza a compressione aumenta all'aumentare della densità, come si può osservare nella relazione empirica (Eq. 3.6) che lega tali parametri, ossia:

$$\sigma = K\rho^n, \quad (3.6)$$

in cui  $\sigma$  rappresenta la resistenza a compressione,  $\rho$  la densità ed  $n$  è un fattore empirico minore di 2. Nelle applicazioni pratiche, la densità non può essere eccessiva, dato che uno dei principali vantaggi dell'uso di tali materiali è proprio la leggerezza. Generalmente si utilizzano densità inferiori ai 40 Kg/m<sup>3</sup>.

La densità  $\rho$  è determinata, misurando la massa ( $m$ ) del campione e le dimensioni lineari che permettono di calcolarne il volume ( $V$ ), dalla relazione:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (3.7)$$

La misurazione della densità apparente è eseguita seguendo la norma UNI 6349

### 3.2.2 Conducibilità termica

La conducibilità termica rappresenta il flusso di calore che attraversa un'area di 1 m<sup>2</sup> in un pannello avente spessore di 1 m, quando la differenza di temperatura è di 1 K.

Essa viene misurata, secondo la norma UNI 7745, per mezzo di un termocoduttimetro, ponendo il campione tra due superfici mantenute a temperature diverse e costanti, come mostrato in Figura 3.4.

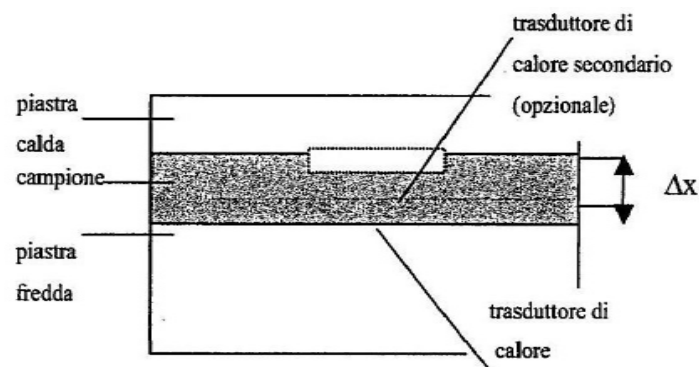


Figura 3.4: Schema delle parti di un conduttimetro.

Come conseguenza del gradiente termico tra le due superfici, si instaura un flusso di calore  $Q$  che attraversa il campione, espresso, per unità di superficie, in [mW/m<sup>2</sup>]. Tale flusso è misurato tramite un trasduttore in un'area di 100 cm<sup>2</sup>, ossia molto inferiore alla sezione del campione che è di 400 cm<sup>2</sup>, per evitare che la misura venga influenzata dagli effetti di bordo. Misurando il flusso termico  $Q$ , ed essendo noti il gradiente di temperatura  $\Delta T$  [K], l'area del campione in contatto con le piastre  $A$  [m<sup>2</sup>] e lo spessore del provino  $s$  [m], si può calcolare la conducibilità termica  $k$  [mW/m·K] dalla legge di Fourier:

$$Q = \frac{k}{s} \cdot A \cdot \Delta T, \quad (3.8)$$

e quindi:

$$k = \frac{Q \cdot s}{A \cdot \Delta T}. \quad (3.9)$$

Il potere isolante del materiale è tanto maggiore quanto più basso è il valore della conducibilità termica, in quanto questo è legato ad un minor flusso di calore tra due ambienti a diverse temperature.

Gli espansi poliuretanicici sono i materiali più largamente impiegati nell'isolamento termico proprio grazie alla loro bassa conducibilità. Questa proprietà deriva dal fatto che gli espansi sono costituiti solo in bassa percentuale da solido, circa il 3.5% in volume nei sistemi PIR-PUR, e per la restante parte da gas, il quale presenta conducibilità termica molto inferiore ad un solido.

I meccanismi responsabili del trasferimento di calore in un materiale cellulare sono la conduzione attraverso il solido, la conduzione attraverso il gas, la radiazione e la convezione. Nello specifico caso delle schiume poliisocianuriche, per il calcolo del flusso di calore  $q_t$  attraverso un materiale di spessore  $s$  e differenza di temperatura  $\Delta T$  tra le due facce, si deve tener conto, addizionandoli, dei contributi del flusso di calore per conduzione nel solido ( $q_s$ ), di quello per conduzione nel gas ( $q_g$ ), e del calore per radiazione ( $q_r$ ). Il contributo della convezione risulta, invece, trascurabile. Di conseguenza l'espressione per valutare il flusso  $q_t$  è quella riportata nell'Equazione 3.10:

$$q_t = -k_t \cdot \frac{\Delta T}{s} = |q_s + q_g + q_r| = -k_s \cdot \frac{\Delta T}{s} - k_g \cdot \frac{\Delta T}{s} - \frac{4}{3\bar{\epsilon}} \cdot \frac{\Delta(\bar{\sigma} \cdot T^4)}{s}, \quad (3.10)$$

in cui  $k_t$  rappresenta 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. Dall'Eq. 3.10 si ottiene poi  $k_t$  come somma dei contributi della conduzione ( $k_s$  e  $k_g$ ) e della radiazione ( $k_r$ ):

$$k_t = k_s + k_g + \frac{16 \cdot \bar{\sigma} \cdot T^3}{3 \cdot \bar{\epsilon}} = k_s + k_g + k_r. \quad (3.11)$$

Negli espansi rigidi a celle chiuse i contributi prevalenti sono quelli relativi alla conduzione in fase gas (circa il 50%) e alla radiazione (30-40%). La conduzione attraverso il solido e la radiazione sono costanti nel tempo, a differenza della conduzione in fase gas, la quale varia

per fenomeni diffusivi del gas nelle celle. Infatti, nel tempo, l'agente espandente contenuto nelle celle diffonde nell'ambiente esterno e viene sostituito dall'aria che invece diffonde verso l'interno delle celle, causando la diminuzione del potere isolante vista maggiore conducibilità termica di quest'ultima.

In conclusione ciò che determina l'aumento della conducibilità termica totale di un espanso nel tempo è l'aumento della conducibilità termica della fase gassosa.

La durata dei fenomeni diffusivi varia in base ai gas: è molto veloce per la CO<sub>2</sub> (settimane), mentre è più lenta per la controdiffusione dell'aria (1 anno) ed ancor più lenta infine per gli espandenti (anni).<sup>[20]</sup> L'invecchiamento della schiuma viene definito come la somma dei fenomeni di diffusione e controdiffusione di espandenti, CO<sub>2</sub> e aria.

Si ricorda infine che il valore della conducibilità termica, come quello della resistenza a compressione, varia a seconda che si consideri la direzione parallela o perpendicolare alla crescita della schiuma. In questo studio è stato misurato parallelamente alla crescita.

In Figura 3.5 è riportata un'immagine del termoconduttimetro *Holometrix* usato per le prove di conducibilità.



Figura 3.5: Termoconduttimetro *Holometrix*.

### 3.3 Caratterizzazione meccanica: prove di resistenza a compressione

È fondamentale conoscere le caratteristiche meccaniche del materiale per poter valutare se esso possa essere impiegato per specifici scopi, quali ad esempio applicazioni nell'edilizia.

Le prove sono svolte seguendo la norma ISO 844 (2014), utilizzando il dinamometro Galdabini SUN 2500 rappresentato in Figura 3.6.



**Figura 3.6:** Dinamometro SUN 2500.

Il test va eseguito su almeno 5 provini cubici o circolari, con una sezione minima di  $25 \text{ cm}^2$  e massima di  $230 \text{ cm}^2$  e spessore 50 mm.

In questo caso sono stati impiegati provini cubici di lato  $(50 \pm 1)$  mm, posti centralmente tra i due piatti paralleli del dinamometro e compressi ad una velocità pari al 10% dello spessore iniziale al minuto, vale a dire 5 [mm/min]. In base alla tipologia di curva sforzo-deformazione ottenuta, il valore della resistenza a compressione è dato:

- dal rapporto tra il carico massimo applicato e la superficie iniziale, se la curva presenta il massimo prima del 10% di deformazione;
- dal rapporto tra il valore del carico al 10% di deformazione, se la curva non presenta un massimo oppure se esso è collocato oltre il 10% di deformazione.

Poiché il materiale in analisi è anisotropo, si rende necessario effettuare la prova sia nella direzione parallela alla crescita della schiuma che in quella perpendicolare, ed i valori ottenuti nei due casi saranno tanto più differenti quanto più è accentuata l'anisotropia. <sup>[21]</sup>

### 3.4 Caratterizzazione morfologica. Microscopio elettronico a scansione (ESEM) <sup>[22]</sup>

Il SEM (*Scanning Electron Microscope*) consente la caratterizzazione morfologica degli espansi. Esso utilizza come sorgente di radiazione un fascio di elettroni, ottenendo una risoluzione di alcuni ordini di grandezza superiore a quella dei microscopi ottici, che invece sfruttano la luce come sorgente. Un ulteriore vantaggio di questo dispositivo è la notevole profondità di campo offerta. Esso garantisce dunque elevati ingrandimenti e buona tridimensionalità delle immagini. Una schematica rappresentazione del SEM è riportata in Figura 3.7.

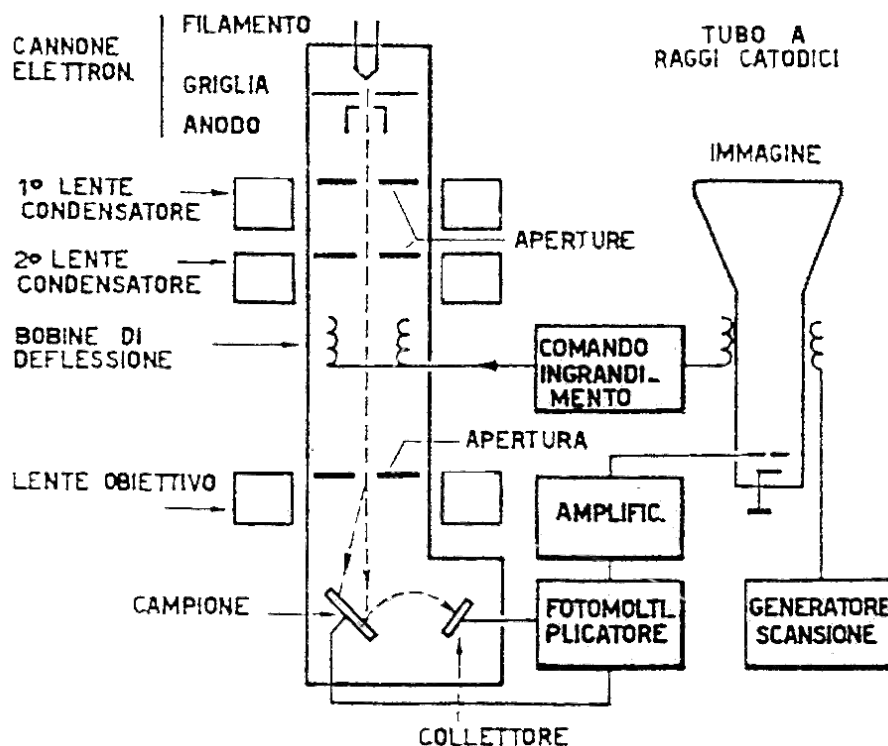


Figura 3.7: Rappresentazione schematica di un microscopio SEM.

In pratica, il fascio di elettroni, emesso da un cannone elettronico, viene accelerato da lenti magnetiche e focalizzato sul campione in una serie di scansioni successive. Le interazioni degli elettroni con gli atomi costituenti il materiale permettono diversi tipi di segnale. Tra questi, il più usato per l'analisi della superficie esterna del campione è quello fornito dagli elettroni secondari che provengono da una profondità media di circa 10 nm, da cui si ricostruisce l'immagine sullo schermo di un tubo a raggi catodici.

L'ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*), rispetto al classico SEM, presenta il vantaggio di non dover operare in condizioni di vuoto spinto in tutto lo strumento; si utilizza invece vuoto spinto solo nella zona del cannone elettronico e delle lenti, vuoto minore verso il diaframma finale ed infine vuoto molto più basso nella camera in cui si pone il campione.

In Figura 3.8 è illustrato lo strumento utilizzato: un microscopio ESEM FEI Quanta 200.



**Figura 3.8:** *Microscopio ESEM FEI Quanta 200.*

Dall'analisi delle immagini ottenute all'ESEM è possibile determinare la dimensione media delle celle dell'espanso, parametro che influenza molto le proprietà isolanti del materiale.

La determinazione del diametro medio di cella è complicata dal fatto che le celle presentano forma e dimensioni molteplici e che la dimensione può variare anche localmente all'interno dello stesso espanso. Un metodo semplificato per il calcolo della dimensione media di cella è proposto dalla norma ASTM D3576, che prevede di tracciare 5 linee orizzontali sulle immagini ESEM 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. Per ottenere il valore reale è dunque 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 come segue.

Il valore medio delle ordinate nel primo quadrante di un cerchio generico rappresentato da  $x^2+y^2=r^2$  è dato da:

$$\bar{y} = \frac{1}{r} \int_0^r \sqrt{r^2 - x^2} dx = \frac{\pi r}{4}, \quad (3.12)$$

in cui  $r$  è il raggio della cella nel piano di taglio, mentre  $\bar{y}$  corrisponde alla metà di  $z$ .

Di conseguenza:

$$\frac{z}{2} = \frac{\pi r}{4}. \quad (3.13)$$

Essendo  $r=d'/2$ , si ottiene la relazione:

$$z = \frac{\pi d'}{4}. \quad (3.14)$$

Dall'Eq. 3.14 si ottiene:

$$d = \frac{d'}{0,785} \quad (3.15)$$

ossia:

$$d = \frac{z}{(0,785)^2} = \frac{z}{0,616}. \quad (3.16)$$

Un'altra tecnica che può essere utilizzata nella valutazione del diametro medio di cella è l'impiego di software per l'analisi d'immagini. Le pareti delle celle sono individuate dalla variazione del tono di grigi rispetto al resto della struttura. Prima della misurazione, il software è calibrato per mezzo dell'acquisizione di un segmento di dimensione nota sull'immagine.

### 3.5 Analisi termogravimetrica (TGA) <sup>[20]</sup>

L'analisi termogravimetrica (TGA) misura la variazione di peso di un campione sottoposto ad un programma di riscaldamento, al fine di valutarne la stabilità termica.

In Figura 3.9 è data una rappresentazione schematica dello strumento:



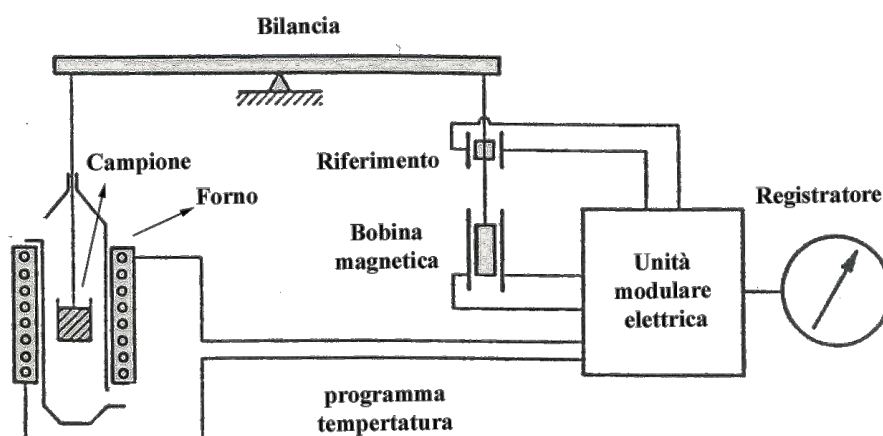


Figura 3.9: Rappresentazione schematica di un apparato per TGA.

Esso è composto da una bilancia di precisione posta in una fornace ad atmosfera controllata: inerte con azoto (degradazione termica) o ossidante con aria (degradazione termo-ossidativa). Sulla bilancia si pongono un riferimento, costituito da una capsula vuota, ed il campione. Essi vengono riscaldati ad una velocità programmata, nell'analisi dinamica, o mantenuti a temperatura costante nell'analisi isoterma. Al procedere del programma, varia il peso del campione ma non quello del riferimento, e la variazione segnalata dalla bilancia è compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è collocata una bobina magnetica percorsa da corrente che produce una forza repulsiva tale da riportare la bilancia allo zero. La variazione di corrente necessaria a tale scopo è direttamente proporzionale alla variazione in peso del campione.

In Figura 3.10 si riporta lo strumento impiegato nel presente studio, una TGA serie Q600:



Figura 3.10: TGA Q600.

La variazione di peso può essere espressa in funzione della temperatura, per regimi di temperatura variabili, oppure del tempo, per analisi isoterme, mediante quella che viene

definita curva di decomposizione termica. Da questa analisi si possono ricavare informazioni sul polimero 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, i meccanismi e le cinetiche di decomposizione.

La risoluzione della curva termogravimetrica è influenzata da vari fattori, fra cui:

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

### 3.6 Analisi dinamico-meccanica (DMA) <sup>[23]</sup>

L'analisi consiste nell'applicare una forza che varia sinusoidalmente e nel rilevare come il campione risponda a tale sollecitazione. Il campione è contemporaneamente sottoposto ad uno specifico programma di temperatura.

La sollecitazione applicata può essere di tipo assiale (compressione, trazione, flessione) o torsionale. Nello specifico, per le schiume poliisocianuriche, la flessione si è rivelata la tecnica più adeguata.

Lo sforzo  $\sigma$  e la conseguente deformazione risultano sfasati di un angolo  $\delta$ :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta), \quad (3.17)$$

essendo la deformazione  $\varepsilon$  definita come:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t). \quad (3.18)$$

I polimeri in generale sono dei sistemi viscoelastici: in essi la differenza di fase tra lo sforzo applicato e la deformazione risultante è un angolo  $\delta$  compreso tra  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , come mostrato in Figura 3.11-c.

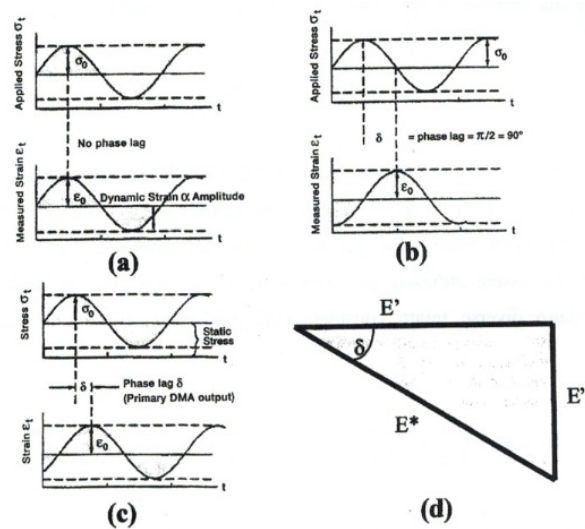


Figura 3.11: Rappresentazione delle diverse tipologie di comportamento dei solidi.

In Figura 3.11 si riportano inoltre gli altri possibili valori che l'angolo di sfasamento assume in base alla risposta del materiale. L'immagine 3.11-a è relativa al comportamento di un solido perfettamente elastico: le curve sforzo-tempo e deformazione-tempo sono in fase ( $\delta=0^\circ$ ). La Fig. 3.11-b raffigura infine il comportamento di un materiale perfettamente viscoso: l'angolo di sfasamento è di  $90^\circ$ .

L'equazione 3.17 può essere riscritta come:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \sin(\delta), \quad (3.19)$$

mettendo in evidenza due contributi, ai quali sono associate le componenti elastica e viscosa della risposta di un materiale viscoelastico.

Il modulo complesso  $E^*$  è definito come:

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (3.20)$$

in cui  $E'$  è lo *Storage Modulus*, che rappresenta la componente elastica della sollecitazione, ed  $E''$  è il *Loss Modulus*, che ne rappresenta la componente viscosa. La Fig. 3.11-d mostra la relazione tra i moduli e l'angolo di sfasamento.

Tali moduli sono espressi rispettivamente dalle seguente relazioni:

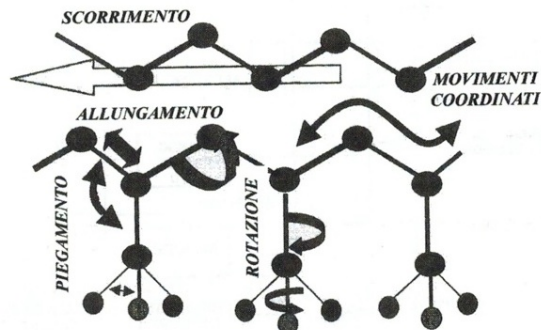
$$E' = \sigma_0 / \varepsilon_0 \cdot \cos(\delta), \quad (3.21)$$

$$E'' = \sigma_0 / \varepsilon_0 \cdot \sin(\delta). \quad (3.22)$$

Dall'analisi DMA si possono ricavare l'andamento di  $E'$  e di  $E''$  in funzione della temperatura ed il rapporto tra questi due parametri, definito  $\tan \delta$ :

$$\tan(\delta) = E'' / E'. \quad (3.23)$$

Strutturalmente, durante il riscaldamento le catene polimeriche sono soggette a diversi movimenti, come quelli rappresentati in Figura 3.12, che vengono definiti transizioni termiche.



**Figura 3.12:** Rappresentazione dei movimenti di catena possibili durante il riscaldamento.

Tra queste, la principale è quella collegata al raggiungimento della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ . Quest'ultima è la minima temperatura alla quale sono possibili rotazioni cooperative di segmenti della catena polimerica. Macroscopicamente questa temperatura segna il passaggio del polimero dallo stato amorfo solido allo stato gommoso, con una relativa variazione di proprietà.

La  $T_g$  può essere determinata in diversi modi, sfruttando il *Loss Modulus* oppure la  $\tan \delta$ .<sup>[24]</sup> In questo caso si è adottata la tecnica che utilizza il *Loss Modulus*.

# Capitolo 4

## Caratterizzazione del comportamento al fuoco

Si descrivono in questo capitolo i test adottati per la caratterizzazione del comportamento al fuoco.

Esistono diverse tipologie di prove sviluppate per classificare il comportamento al fuoco dei polimeri. Generalmente ognuna di esse cerca di ricreare diversi scenari a cui l'oggetto potrebbe essere esposto, al fine di dare utili informazioni sul contributo all'incendio dell'oggetto. Essi possono valutare dunque l'infiammabilità del campione (ignizione) oppure la diffusione delle fiamme ed il calore rilasciato (propagazione) o infine il carico e la penetrazione delle fiamme (incendio generalizzato). I test più utilizzati nel caratterizzare il comportamento al fuoco dei materiali plastici sono l'indice di ossigeno (LOI) e il calorimetro a cono. Per accertare il grado di combustibilità e la capacità di propagare l'incendio vengono inoltre eseguiti due test, ossia la prova di piccola fiamma e quella di pannello radiante.

Si riportano in questo capitolo la Normativa Italiana e la Normativa Europea in merito.

### 4.1 Generalità

Si distinguono due tipologie di test di infiammabilità, ossia su vasta scala e su piccola scala. Questi ultimi presentano gli svantaggi di essere svolti solo su un campione del materiale e non sull'intero manufatto e di necessitare l'esposizione del materiale ad una sorgente di calore in condizioni controllate e di sicurezza. I test su vasta scala, d'altro canto, sono molto onerosi e quindi se ne fa ricorso solo in specifiche occasioni. Generalmente dunque si procede effettuando in primo luogo i test su piccola scala che, in tempo breve e con costi contenuti, forniscono informazioni utili per dare una valutazione di massima del comportamento al fuoco del materiale e confrontarlo con quello di altri prodotti.

## 4.2 Normativa italiana

*D.M. 26 giugno 1984* <sup>[25, 26]</sup>

Il Decreto Ministeriale del 26 Giugno 1984, con la successiva modifica del 2001, regola la classificazione della reazione al fuoco e l'omologazione dei materiali ai fini della prevenzione di incendi. Ai diversi materiali possono essere assegnate classi di reazione al fuoco da 0 a 5: quelli di classe 0 sono incombustibili mentre quelli delle classi tra 1 e 5 sono materiali combustibili. Il comportamento di un materiale combustibile al fuoco è tanto migliore quanto più bassa è la classe, vale a dire che la 1 è la migliore e la 5 la peggiore.

I test necessari alla classificazione si basano sulle seguenti normative:

- UNI ISO 1182 - prova di non combustibilità: 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'innescio in presenza di calore radiante.

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

Queste prove consentono di determinare una serie di parametri quali la propagazione della fiamma, la velocità di propagazione, la post-combustione e l'eventuale gocciolamento. La classe di reazione al fuoco, sulla 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”*).

*D.M. 10 marzo 2005 e D.M. 15 marzo 2005* <sup>[25, 27]</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 tutt'ora

necessaria 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 comparano 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 4.1.

**Tabella 4.1:** *Comparazione fra classi italiane ed europee, secondo D.M. 15 marzo 2005.* <sup>[26]</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.

### 4.3 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 gli stessi criteri di rischio, nonché la possibilità di esprimere le prestazioni al fuoco dei loro prodotti con una modalità europea comune. Questo linguaggio, con particolare riferimento alla classificazione della reazione al fuoco dei materiali, si è tradotto nella norma UNI EN 13501-1. La classificazione descritta da tale norma si basa sui risultati ottenuti da una serie di test normati e stabiliti dalla Commissione Europea di Normalizzazione (CEN) quali:

- EN ISO 1182: 2000 -prova di non combustibilità, già citata;
- EN ISO 1716: 1998 -determinazione del potere calorifico superiore;

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

Sulla base dei risultati ottenuti in questi test, la norma UNI EN 13501-1 suddivide i materiali in sette possibili euroclassi, ulteriormente suddivise in sottoclassi, come mostrato in Tabella 4.2.

**Tabella 4.2:** *Classi di reazione al fuoco e metodi di prova secondo la UNI EN 13501-1* [28].

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 4.3.



**Tabella 4.3:** Parametri e simbologia <sup>[25]</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
$THR_{600s}$	Rilascio totale di calore
$LFS$	Propagazione laterale del fuoco
$SMOGRA$	Tasso di incremento del fumo
$TSP_{600s}$	Produzione totale di fumo
$F_s$	Propagazione del fuoco

Per stabilire in quale classe collocare un prodotto si fa quindi riferimento ai valori riportati in Tabella 4.4.

**Tabella 4.4** Classificazione della reazione al fuoco secondo la normativa europea [25].

Classe *	Metodo di prova	Criteri di classificazione	Classificazione aggiuntiva
A1	EN ISO 1182 <sup>(1)</sup>	$\Delta T < 30^{\circ}\text{C}$ e; $\Delta m < 50\%$ e $t_f = 0$ (cioè incendio non persistente)	-
	EN ISO 1716	$\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ; <sup>(1)</sup> e $\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ; <sup>(2)(2a)</sup> e $\text{PCS} \leq 1,4 \text{ MJ.m}^{-2}$ ; <sup>(3)</sup> e $\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ; <sup>(4)</sup>	-
A2	EN ISO 1182 <sup>(1)</sup>	$T \leq 50^{\circ}\text{C}$ ; e $\Delta m \leq 50\% \Delta$ ; e $t_f \leq 20\text{s}$	-
	EN ISO 1716	$\text{PCS} \leq 3,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ; <sup>(1)</sup> e $\text{PCS} \leq 4,0 \text{ MJ.m}^{-2}$ ; <sup>(2)</sup> $\text{PCS} \leq 4,0 \text{ MJ.m}^{-2}$ ; <sup>(3)</sup> $\text{PCS} \leq 3,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ; <sup>(4)</sup>	-
	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 120 \text{ W.s}^{-1}$ e LFS < margine del campione; e $\text{THR}_{600\text{s}} \leq 7,5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> , e gocce e particelle ardenti <sup>(6)</sup> .
B	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 120 \text{ W/s}$ ; LFS < margine del campione; $\text{THR}_{600\text{s}} \leq 7.5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> , e gocce e particelle ardenti <sup>(6)</sup> .
	EN ISO 11925-2 <sup>(8)</sup> Esposizione- 30s	$F_s \leq 150 \text{ mm}$ entro 60s	
C	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 250 \text{ W/s}$ ; LFS < margine del campione; $\text{THR}_{600\text{s}} \leq 15 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> , e gocce e particelle ardenti <sup>(6)</sup> ..
	EN ISO 11925-2 <sup>(8)</sup> Esposizione- 30s	$F_s \leq 150 \text{ mm}$ entro 60s	
D	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 750 \text{ W/s}$ ;	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> , e gocce e particelle ardenti <sup>(6)</sup> .
	EN ISO 11925-2 <sup>(8)</sup> Esposizione- 30s	$F_s \leq 150 \text{ mm}$ entro 60s	
E	EN ISO 11925-2 <sup>(8)</sup> Esposizione- 15s	$F_s \leq 150 \text{ mm}$ 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  $\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ/m}^2$ , purchè il prodotto soddisfi i seguenti criteri di EN 13823 (SBI):  $\text{FIGRA} \leq 20 \text{ W/s}$ ; e LFS < margine del campione; e  $\text{THR}_{600\text{s}} \leq 4,0 \text{ MJ}$ ; e s1; e d0.

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

(4) Per il prodotto nel suo insieme.

(5) s1 =  $\text{SMOGR} \leq 30 \text{ m}^2/\text{s}^2$  e  $\text{TSP}_{600\text{s}} \leq 50 \text{ m}^2$ ; s2 =  $\text{SMOGR} \leq 180 \text{ m}^2/\text{s}^2$  e  $\text{TSP}_{600\text{s}} \leq 200 \text{ m}^2$ ; 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).

## 4.4 Indice di ossigeno

Per la misurazione dell'indice di ossigeno (LOI; *Limiting Oxygen Index*) ci si atiene alla normativa ISO 4589. Esso è definito come la minima concentrazione di ossigeno in una miscela di ossigeno e azoto, espressa come volume percentuale, tale da garantire il sostenimento della fiamma in un provino in determinate condizioni nella norma. Si calcola come:

$$LOI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \cdot 100[\%], \quad (4.1)$$

in cui  $O_2$  e  $N_2$  sono rispettivamente i flussi volumetrici di ossigeno ed azoto, espressi in  $\text{cm}^3/\text{s}$ . La norma prevede, per le plastiche cellulari, di effettuare il test su provini a forma di parallelepipedo di larghezza pari a  $(10 \pm 0,5)$  mm, spessore  $(10 \pm 0,5)$  mm e lunghezza da 80 a 150 mm (nel nostro caso 150 mm), mediante la strumentazione schematizzata in Figura 4.1.

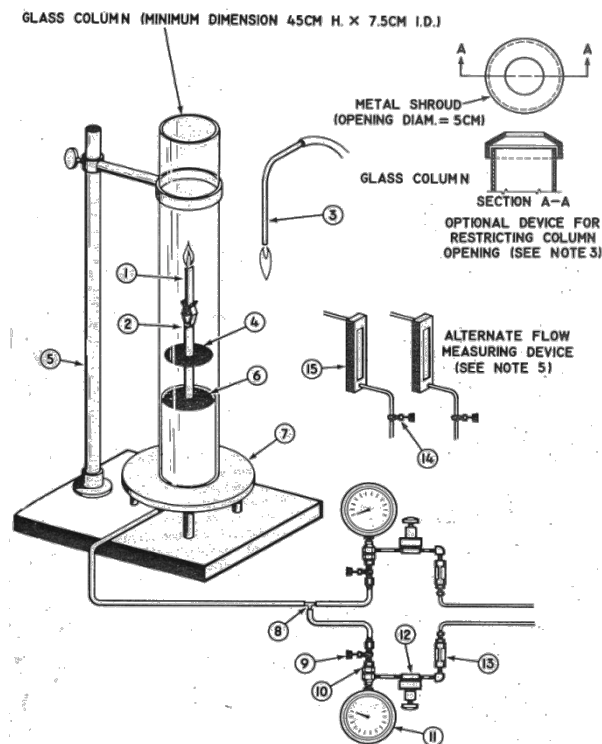


Figura 4.1: Apparato per la misura dell'indice di ossigeno.

Il provino (1) viene bloccato nella ganascia (2) all'interno della colonna in vetro e, una volta stabilizzatosi il flusso dei gas, viene acceso per mezzo di una torcia a propano o altri gas infiammabili (3). In questo caso la procedura seguita è quella relativa all'ignizione della superficie del campione, ossia avvicinando l'estremità visibile della fiamma alla superficie superiore del provino. Si regola via via nelle prove il flusso di ossigeno, fino a quando la

combustione si sostiene, vale a dire che la fiamma ha durata minima di tre minuti e/o in un tempo inferiore la combustione oltrepassa i 50 mm dal punto di applicazione della fiamma. Il flusso totale della miscela ossigeno-azoto che viene fatto passare nel cilindro in vetro è di 500 cm<sup>3</sup>/s.

Maggiore è il valore del limite di ossigeno e migliore risulta il comportamento al fuoco del materiale. Se il valore è superiore al 21%, ossia il contenuto di ossigeno in aria, la combustione non si autosostiene in aria. I materiali per cui il valore è inferiore al 21% sono definiti infiammabili, quelli per cui è compreso tra 21% e 26% sono definiti a bassa velocità di combustione ed infine oltre il 27% sono detti ritardati alla fiamma. <sup>[20]</sup>

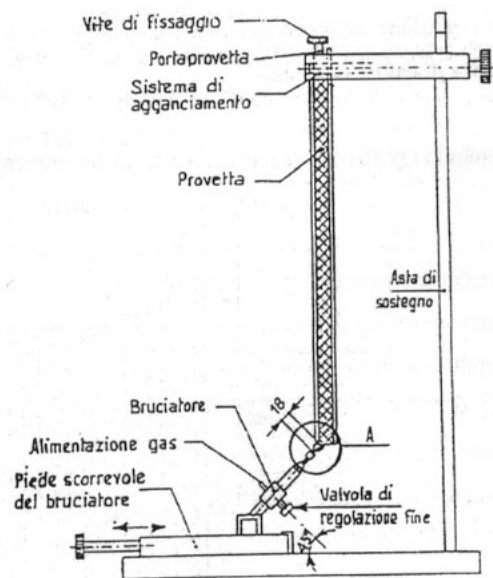
Questa grandezza fornisce indicazioni non esaustive sul comportamento al fuoco del materiale e dunque è generalmente affiancata da altre metodologie di analisi per avere una caratterizzazione più accurata.

## **4.5 Piccola fiamma**

Il test è svolto secondo la norma ISO 11925. Il metodo fornisce un'indicazione orientativa sulla reazione al fuoco nella fase di innesco dell'incendio e può essere eseguita sullo spigolo o sulla parete, in base alla posizione di innesco del provino.

### **4.5.1 Descrizione dello strumento**

L'apparecchiatura utilizzata per la prova è raffigurata in Fig. 4.2 ed è identica sia per la prova a parete che sullo spigolo.



**Figura 4.2:** *Apparecchiatura per il test a piccola fiamma.*

In una camera di combustione, un'asta, fissata ad una base in metallo, sostiene il portacampione, costituito da un doppio telaio in acciaio a U rovesciata. Il campione viene inserito verticalmente nell'apposito supporto, in modo che sia la parte inferiore del provino ad essere esposta alla fiamma, lungo il suo asse verticale. L'altezza a cui il portacampione è fissato all'asta viene variata per le due diverse tipologie di prova in modo tale che venga esposto in un caso lo spigolo inferiore del campione e nell'altro la superficie ad una determinata distanza dallo spigolo.

Il bruciatore deve poter essere inclinato di  $45^\circ$  rispetto al campione ed essere posto su un supporto che possa essere fatto scorrere in orizzontale sulla base su cui si trova l'asta di supporto del campione, per avvicinarlo o allontanarlo, mantenendosi sull'asse del provino.

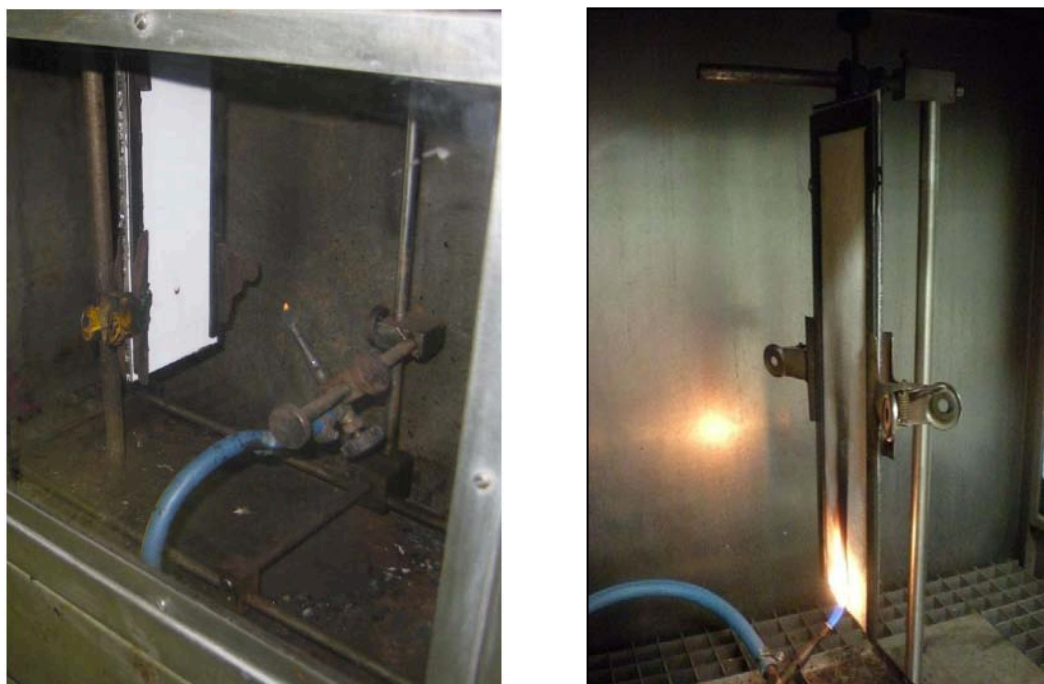
#### 4.5.2 Procedura di prova

Il test deve essere effettuato, per ognuna delle modalità di esposizione alla fiamma, su 6 provini, di cui 3 tagliati longitudinalmente e 3 trasversalmente. I campioni hanno larghezza  $(90 \pm 2)$  mm e lunghezza  $(250 \pm 2)$  mm, con spessore minore o uguale a 60 mm (nel nostro caso 15 mm).

Il bruciatore viene acceso in posizione verticale e l'alimentazione viene regolata fino a che la fiamma si stabilizza ad una altezza di 20 mm. A questo punto esso viene inclinato di  $45^\circ$  e spinto in direzione del campione, fino a che l'estremità della fiamma raggiunge il punto di

contatto prestabilito. La durata dell'applicazione della fiamma può essere 15 o 30 secondi (nel nostro caso 30 secondi).

Per la prova a parete (Fig. 4.3-a), la fiamma deve essere applicata sull'asse verticale del campione a 40 mm dall'estremità inferiore del campione, mentre per la prova sullo spigolo, la fiamma viene posta a 1,5 mm dal margine inferiore del provino (figura 4.3-b)



(a)

(b)

**Figura 4.3:** Prova di piccola fiamma a parete (a) e a spigolo (b).

### 4.5.3 Parametri determinabili dalla prova su piccola fiamma

Le informazioni che si possono ricavare dalle prove su piccola fiamma sono:

- il raggiungimento o meno da parte delle fiamme di 150 mm al di sopra del punto di applicazione della fiamma ed il tempo intercorso tra l'applicazione della fiamma ed il superamento di tale limite;
- la presenza di eventuali gocciolamenti;
- il comportamento fisico del campione, ad esempio in termini di ritiri dimensionali o formazione di *char*.

## 4.6 Pannello radiante

Il metodo fornisce un'indicazione sulla reazione al fuoco del materiale nelle fasi dell'incendio successive a quella iniziale, sottoponendo il campione sia all'azione di una fiamma d'innescò che alla presenza di calore radiante, secondo la norma UNI 9174, e valutando la sua attitudine nel propagare l'incendio.

### 4.6.1 Descrizione dello strumento

Lo strumento consiste in un setto poroso di materiale refrattario, con una superficie radiante di dimensioni 300 mm x 450 mm, alimentato con una miscela di gas e aria.

Il portacampione in acciaio deve consentire il montaggio di provini di lunghezza 800 mm, larghezza 155 mm e spessore inferiore a 120 mm ed ha una lastra di supporto a cui far aderire il campione.

La fiamma di innescò, ottenuta con un bruciatore con caratteristiche normate, dotato di una microvalvola per la regolazione del gas di alimentazione (generalmente propano), deve avere lunghezza di 80 mm, misurata con il bruciatore disposto verticalmente.

Il pannello è posizionato verticalmente o orizzontalmente in base alla modalità di prova: le posizioni relative di campione e pannello radiante previste sono riportate in Figura 4.4 ; in questa tesi è stata impiegata solo la configurazione a parete.

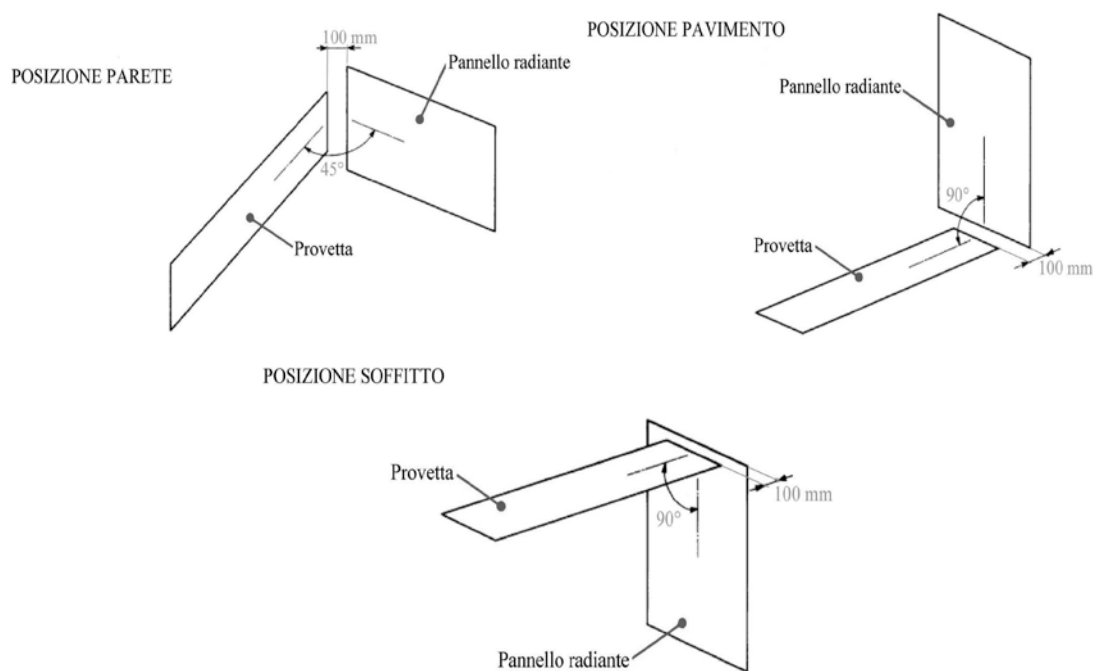


Figura 4.4: Posizioni relative di pannello radiante e campione.

In Figura 4.5 si riporta una rappresentazione schematica della strumentazione nella configurazione a parete, in cui la superficie di prova del campione è rivolta verso il pannello radiante in posizione verticale e a  $45^\circ$  rispetto a quest'ultimo.

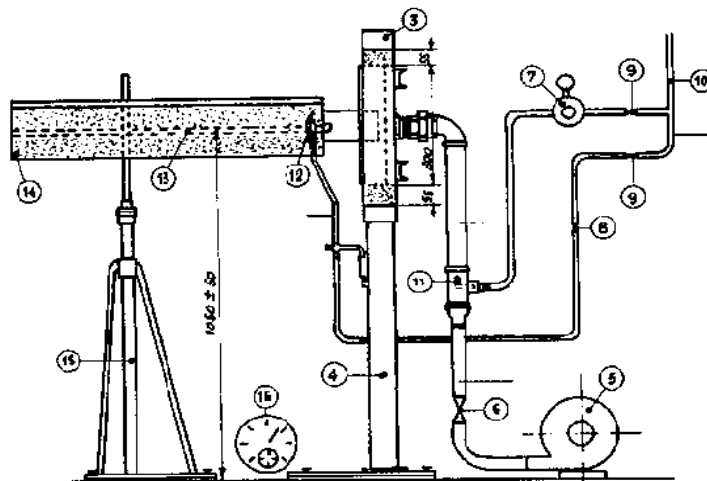


Figura 4.5: Rappresentazione schematica del pannello radiante.

In Figura 4.6 si riporta una rappresentazione della strumentazione effettivamente impiegata in questo studio, in configurazione a parete.



Figura 4.6: Apparecchiatura per l'esecuzione del test al pannello radiante.

L'intera apparecchiatura è situata in un ambiente di dimensione tale che la temperatura al suo interno non aumenti di più di  $15^\circ\text{C}$  durante la prova e dotato di un adeguato sistema di rimozione dei fumi della combustione.



#### 4.6.2 Procedura di prova

Stabilizzare il pannello radiante ad una intensità media di emissione di  $6,2 \text{ W/cm}^2$  e successivamente sistemare il provino nella posizione di prova, applicandovi contemporaneamente la fiamma di innesco. Valutare i tempi impiegati a superare i traguardi segnati ogni 50 mm, da cui si ricavano le relative velocità sui singoli tratti.

La prova si considera conclusa quando si verifica almeno una tra tali possibilità: la fiamma e/o incandescenza cessa spontaneamente per almeno 6 minuti, il fronte di fiamma raggiunge l'ultimo traguardo, il materiale non si è incendiato dopo 20 min oppure ha bruciato per oltre 60 minuti.

#### 4.6.3 Parametri determinabili dal pannello radiante

Utilizzando il test del pannello radiante si possono ricavare:

- velocità di propagazione della fiamma: velocità, in mm/min, con cui la fiamma si propaga lungo il provino;
- tempo di post-incandescenza: tempo, in secondi, tra l'estinzione della fiamma e la scomparsa dell'incandescenza, oltre i 300 mm;
- zona danneggiata: estensione, espressa in mm, della zona interessata dalla combustione;
- gocciolamento: rilascio di gocce incendiate o particelle incandescenti.

Ad ogni parametro si attribuisce un livello da 1 a 3 che, moltiplicato per specifici fattori e sommato, definisce la classe di appartenenza del materiale, secondo la Tabella 4.5. I valori in essa riportati rappresentano appunto la somma dei prodotti ottenuti da ognuno dei quattro livelli per il rispettivo fattore moltiplicativo.

**Tabella 4.5:** Determinazione delle classi di appartenenza di un materiale.

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

## 4.7 Calorimetro a cono

Il calorimetro a cono è attualmente la migliore tecnologia per la valutazione della velocità di rilascio del calore durante la combustione di un materiale. Esso consente inoltre di ricavare informazioni sull'emissioni dei fumi, in particolare la loro opacità ed il tipo di gas prodotti.

### 4.7.1 Descrizione dello strumento

Nelle prove al Cono Calorimetrico a Consumo di Ossigeno, effettuate secondo la norma ISO 5660, il materiale è sottoposto ad un flusso di calore generato da una resistenza elettrica: il materiale, degradando, rilascia prodotti volatili che vengono innescati da uno scintillatore elettrico. I prodotti della combustione sono raccolti in un condotto di aspirazione ed analizzati.

La misura della percentuale di  $O_2$  consumato è utilizzata per ricavare la curva del tasso di rilascio di calore (*Heat Release Rate: HRR*) che è tra i parametri fondamentali utilizzati nella valutazione delle prestazioni del materiale.

Una rappresentazione schematica dello strumento è riportata in Figura 4.7.

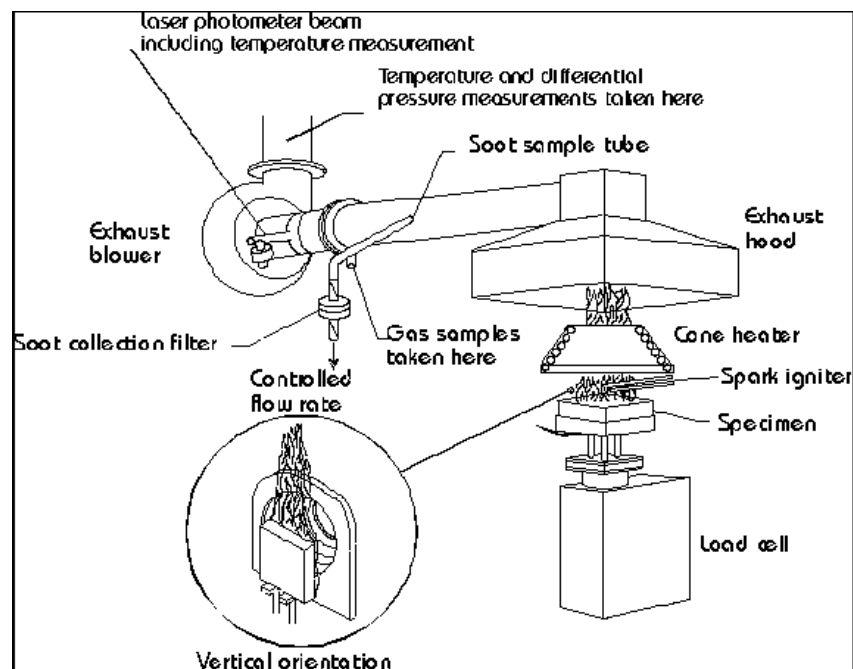


Figura 4.7: Rappresentazione schematica del Cono Calorimetrico a Consumo di Ossigeno.

Le principali costituenti del calorimetro a cono sono dunque la sorgente termica, il campione e portacampione, il sistema di accensione ed il sistema di rimozione dei fumi.

Più in dettaglio, la sorgente termica simula un incendio e serve a riscaldare il campione. È necessario che la sorgente irraggi uniformemente l'intera superficie esposta, non sia influenzata dall'irraggiamento del campione durante la combustione, abbia spettro di emissione ed intensità simili a quelli di un incendio ed un flusso termico facilmente regolabile. La sorgente che soddisfi questi requisiti è composta da un elemento filiforme in materiale ceramico, avvolto su un tronco di cono e riscaldato elettricamente, con un flusso termico generalmente di  $50 \text{ kW/m}^2$ .

Il campione è posto orizzontalmente sul portacampione, il quale ha come fondo uno strato di materiale ceramico refrattario, collegato ad una bilancia per valutare le variazioni di peso del materiale durante la prova. Il campione ha dimensioni pari a  $100 \times 100 \text{ cm}$  e spessore di  $5 \text{ cm}$ , in quanto sono state determinate come le dimensioni ottimali, tenendo in considerazione che esse influenzano sia l'accensione del campione che la velocità di rilascio del calore durante la combustione.

La prova va ripetuta su almeno 5 provini di ogni campione, vista la moderata riproducibilità delle misure, legata alla complessità dello strumento e alle molte variabili che influiscono sul processo di combustione.

L'accensione del campione può essere per autoaccensione dei gas di pirolisi del campione oppure esterna mediante scintilla. Questa è preferibile rispetto ad una fiamma pilota perché non fornisce quantità apprezzabili di calore al sistema, non è influenzata dall'eventuale presenza di ritardanti di fiamma e permette di determinare con precisione l'attimo in cui avviene l'accensione.

L'ultimo elemento del calorimetro a cono è il sistema di rimozione dei fumi, che consta di un ventilatore collegato ad un condotto, che termina nella cappa, dotato di una flangia tarata, una termocoppia ed alcuni orifizi per la misura dell'opacità dei fumi e l'analisi dei gas.

La portata di aria comburente deve essere sufficiente per impedire l'uscita di fumi dalla cappa, ma non troppo elevata, per non diluire eccessivamente e rimuovere troppo rapidamente i gas di pirolisi.

Generalmente si impiega aria atmosferica, con una portata di  $24 \text{ L/s}$ , ossia circa il doppio di quanto sia necessario perché non ci siano fuoriuscite dei fumi dalla cappa.

### 4.7.2 Parametri determinabili dal calorimetro a cono

Dall'esecuzione del test al calorimetro a cono si può ricavare una serie di parametri tra cui:

- *HRR (Heat Release Rate)*: velocità di rilascio del calore, in  $[\text{kW}/\text{m}^2]$ , vale a dire la potenza termica per unità di superficie irradiata;
- *pHRR (Peak of Heat Release Rate)*: picco della funzione HRR, in  $[\text{kW}/\text{m}^2]$ , ossia il valore massimo del tasso di rilascio di calore;
- *SEA (Specific Extinction Area)*: coefficiente di estinzione dei fumi, in  $\text{m}^2/\text{kg}$ ;
- *THR (Total Heat Release)*: calore totale sviluppato per unità di superficie, in  $[\text{MJ}/\text{m}^2]$ . Rappresenta l'integrale temporale della funzione HRR;
- *TML (total mass release)*: massa totale persa per effetto della combustione, in  $[\text{g}]$ ;
- *TSR (Total Smoke Release)*: rilascio totale di fumi, in  $[\text{m}^2/\text{m}^2]$ ;
- *Peso residuo del campione [%]*: peso del residuo della combustione del campione pirolizzato durante l'analisi;
- *TTI (Time to Ignition)*: tempo di innesco, in  $[\text{s}]$ , cioè l'intervallo temporale tra l'istante in cui si sottopone il campione al flusso di calore ed il momento in cui si sviluppa la fiamma sulla superficie del campione stesso;
- *CO e CO<sub>2</sub> yield (Carbon monoxide and dioxide yield)*: produzione di monossido di carbonio e anidride carbonica per unità di massa persa dal campione durante la pirolisi, in  $[\text{kg}/\text{kg}]$ .

L'errore sperimentale generalmente considerato è attestato al  $\pm 10\%$  del valore del parametro considerato.

### 4.7.3 Considerazione sulla determinazione dei parametri

#### HRR: Heat Release Rate

La velocità di rilascio del calore si valuta dalla quantità di ossigeno consumato durante la combustione, visto che le due grandezze sono legate da proporzionalità tramite una costante, che per i solidi organici è pari a 13,1 MJ/kg. Il consumo di ossigeno, a sua volta, è determinato misurando portata, temperatura e composizione dell'ossigeno non reagito e dei prodotti di combustione nel condotto di scarico, nel quale dunque devono essere convogliati tutti i gas derivanti dalla combustione.

Nelle analisi al calorimetro a cono vengono sfruttate alcune approssimazioni:

- Il valore della costante di proporzionalità di 13,1 MJ/kg è un valore medio e nella realtà varia in base al materiale;
- Si assume che tutti i gas seguano un comportamento ideale;
- L'aria comburente è considerata una miscela ideale di ossigeno, azoto e vapore;
- Tutte le reazioni che non siano di ossidazione sono trascurate.

L' $HRR$  è fornito come una curva in funzione del tempo per l'intera durata della prova. Esso rappresenta la reazione al fuoco in funzione delle proprietà specifiche del materiale (peso residuo del campione e calore effettivo della combustione), delle caratteristiche del campione (spessore e deformazione), dei meccanismi chimico-fisici che si manifestano nella combustione (rottura del *char* e pirolisi del campione). Per semplificare l'informazione, dunque, spesso si utilizzano solo dei valori caratteristici della funzione, come il valore medio ( $HRR_{av}$ ) o il valore di picco ( $pHRR$ ), che tuttavia essendo valori riassuntivi, non descrivono completamente il fenomeno. [29]

Il valore medio di  $HRR$  si esprime come:

$$\begin{aligned}
 HRR_{av} &= \chi(1-\mu) \frac{h_c^0}{h_g} \dot{q}_{net} = \chi(1-\mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{net} + \dot{q}_{flame} - \dot{q}_{loss}) = \\
 &= \chi(1-\mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{flame} - \dot{q}_{loss}) + \chi(1-\mu) \frac{h_c^0}{h_g} \dot{q}_{ext} = \\
 &= HRR_0 + HRP \cdot \dot{q}_{ext}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

in cui  $\mu$  è il peso residuo del campione [%],  $\chi$  l'efficienza della combustione,  $h_c^0$  il calore di combustione effettivo,  $h_g$  il calore di gassificazione,  $q_{loss}$  le perdite di calore dovute al calore trasmesso per conduzione attraverso il campione e al calore re-irradiato dalla superficie del campione,  $q_{flame}$  il calore prodotto dalla fiamma e  $q_{ext}$  il flusso di calore applicato. Si osserva dunque dipendenza lineare dell' $HRR$  dal flusso di calore applicato nel test: la pendenza della retta che interpola i punti (HRP) è un parametro collegato alla risposta al fuoco, mentre l'intersezione  $HRR_0$  è relativa all'infiammabilità.

Questi valori possono essere considerati caratteristiche intrinseche del materiale, in quanto sono basati su proprietà del materiale. [29]

### TSR: Total Smoke Release

TSR rappresenta l'area della superficie che le particelle che costituiscono il fumo oppongono alla penetrazione di un fascio di luce, misurata dall'attenuazione di un fascio di luce da un

laser He-Ne quando questo attraversa il condotto di scarico dei fumi. Tale fascio viene suddiviso in un fascio che attraversa il campione ed uno che non viene attenuato e funge da riferimento.

Il coefficiente di estinzione  $k$  è ricavabile dalla legge di Lambert-Beer come:

$$k = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (4.3)$$

in cui  $L$  è la lunghezza [m] percorsa dal fascio luminoso attraverso il fumo,  $I_0$  l'intensità del fascio luminoso non attenuato ed  $I$  quella del fascio attenuato dai fumi.

Si definisce SPR (*Smoke Production Rate*) come il prodotto tra il coefficiente di estinzione e la portata volumetrica dei gas di combustione  $V$ , espressa in m<sup>3</sup>/s:

$$SPR = k \cdot V. \quad (4.4)$$

Da questo si può calcolare il TSR come integrale di SPR sull'intera durata della prova:

$$TSR = \int_0^t SPR dt. \quad (4.5)$$

Dai parametri definiti precedentemente, si possono ricavare degli indici che possono dare delle indicazioni utili sulla pericolosità di un incendio che coinvolga i materiali in analisi, tenendo conto anche dell'evoluzione della combustione nel tempo.

L'indice FIGRA (*Fire Growth Rate*) esprime la velocità di aumento dell'intensità di combustione. Esso è definito come il massimo del rapporto tra i valori della funzione HRR ed i tempi corrispondenti (Eq. 4.6), che generalmente coincide con il rapporto tra il pHRR (*Peak of heat release rate*) ed il tempo a cui esso si presenta. È espresso in W/s.

$$FIGRA = 1000 \cdot \max \left( \frac{HRR(t)}{t} \right). \quad (4.6)$$

Lo SMOGRA (*Smoke Growth Rate*) è il rapporto tra il massimo della funzione SPR ed il tempo trascorso fino a quell'istante:

$$SMOGRA = 10000 \cdot \max \left( \frac{SPR(t)}{t} \right). \quad (4.7)$$

Questi indici sono utili a dare informazioni di massima sul comportamento al fuoco del materiale, tuttavia è da tenere presente che, condensando molte informazioni in un unico valore, potrebbe diminuire la precisione. Questi indici sono basati solo su HRR e SPR e non includono invece dati sulla diffusione della fiamma, poiché essa non può essere misurata con il calorimetro a cono. <sup>[29]</sup> Essa è funzione del rilascio del calore da parte della zona infiammata, dalle caratteristiche fisiche del campione come spessore e orientazione,

dall'infiammabilità della superficie del materiale, dalla direzione in cui si propaga la fiamma e dalle condizioni di prova quali ventilazione e flusso d'aria.





# Capitolo 5

## Preparazione degli espansi

Nel presente capitolo si descrivono le materie prime impiegate nella realizzazione degli espansi e la metodologia adottata per la loro produzione, sia per il calcolo teorico della formulazione sia per la preparazione pratica in laboratorio. Verranno infine riportate le composizioni degli espansi realizzati per questo studio.

### 5.1 Materie prime

#### 5.1.1 Polioli

Per la produzione degli espansi poliisocianurici sono stati utilizzati 4 diversi polioli, di cui due alifatici e due a diverso contenuto di gruppi aromatici:

- *Isoexter 4787*;
- *Isoexter 4826*;
- *Isoexter 3446*;
- *Isoexter PL 4851*.

Tutti i polioli sono stati forniti da *Coim S.p.a.*

*Isoexter 4787* è un poliolo alifatico caratterizzato da bassa funzionalità, numero di ossidrile  $n_{OH}=160$  mg KOH/g e viscosità a 25°C pari a 2500 mPa·s.

*Isoexter 4826* è un poliestere alifatico caratterizzato da bassa funzionalità, numero di ossidrile pari a 240 mg KOH/g e viscosità a 25°C di 2500 mPa·s.

*Isoexter 3446* è un poliestere aromatico caratterizzato da bassa funzionalità, numero di ossidrile pari a 250 mg KOH/g e viscosità 4000 mPa·s a 25°C. Questo poliolo, essendo ricavato sfruttando il riciclo chimico del PET, contribuisce alla salvaguardia dell'ambiente, migliorando la gestione dei rifiuti, diminuendo il ricorso al petrolio e la produzione di gas serra e consentendo un risparmio energetico. Questo va incontro al sempre maggiore interesse

ambientale, spinto dalla crescente consapevolezza della società alla tematica e dalle sempre più stringenti normative in campo ambientale.

Il contenuto di composti aromatici del poliolo è stato valutato mediante analisi NMR (Fig. 5.1), da cui si è riscontrato che i protoni dell'anello aromatico, che ricadono nell'intervallo dai 6 ai 9 ppm, rappresentano il 12,78% del totale. Il rapporto invece tra protoni dei gruppi aromatici e quelli dei gruppi alifatici risulta pari a 0,1465.

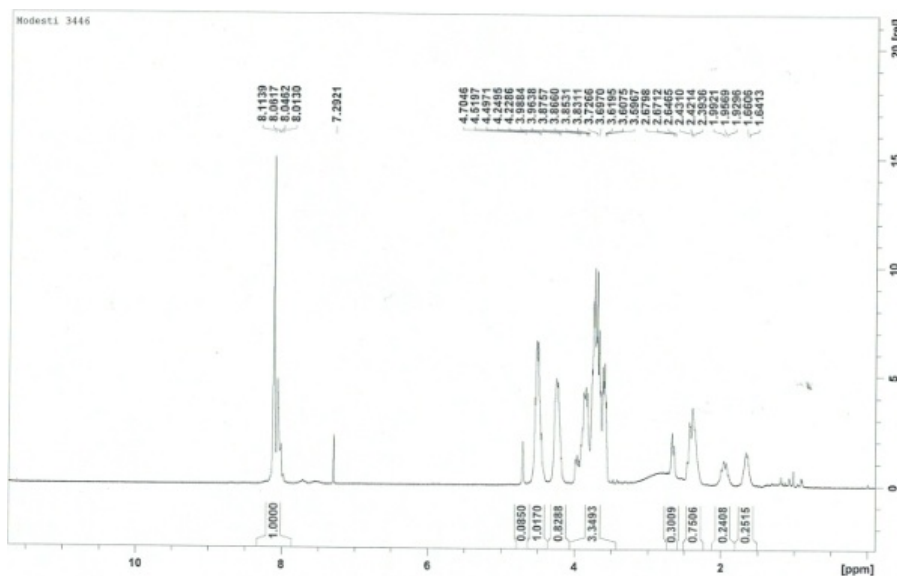


Figura 5.1: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del poliolo Isoexter 3446.

*Isoexter PL 4851* è un poliolo ad elevato contenuto di gruppi aromatici, caratterizzato da bassa funzionalità, numero di ossidrilie pari a 240 mg KOH/g e viscosità di 27000 mPa·s misurata a 35°C. Tale viscosità, molto elevata, è tuttavia da considerare limitante per l'applicazione in campo industriale. Questo poliolo è ottenuto per esterificazione di anidride ftalica con glicoli (DEG/MEG) a 190-220°C.

Dall'analisi NMR è risultato per il poliolo *Isoexter PL 4851* che i protoni legati all'anello aromatico sono il 32,43% dei protoni totali (Fig. 5.2) ed il rapporto tra protoni aromatici e alifatici calcolato è 0,4798.

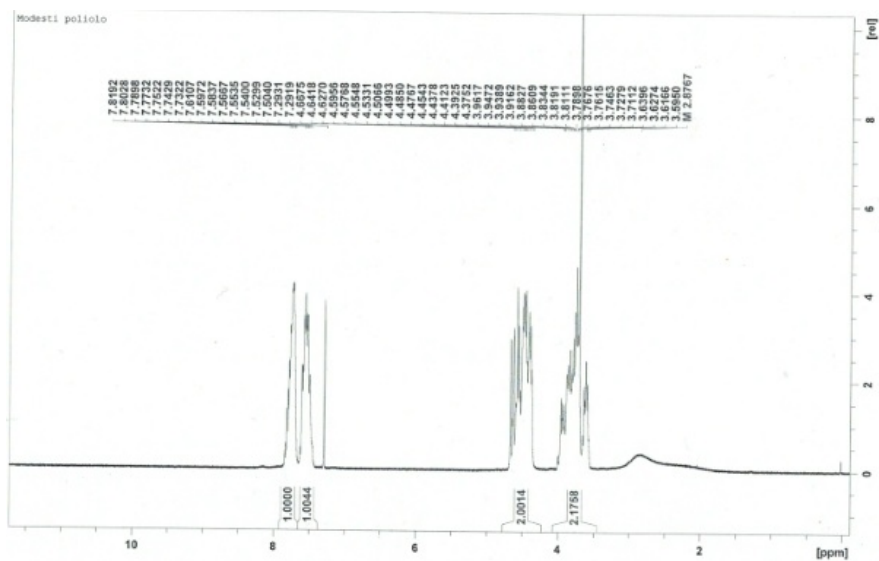


Figura 5.2: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del poliolo Isoexter PL 4851.

### 5.1.2 Isocianati

L'isocianato impiegato per la preparazione degli espansi è *Isocom L*, basato su difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) miscelato con isomeri ed omologhi ad alta funzionalità. Esso è stato fornito da *Coim*, e le sue caratteristiche fisiche sono un indice di NCO libero del 30-32% ed una viscosità valutata a 25°C di 150-260 mPa·s.

Anche l'isocianato è stato analizzato mediante NMR (Fig. 5.3), da cui si è calcolato che i protoni legati all'anello aromatico sono il 73,94% di quelli totali (rapporto aromatici su alifatici pari a 2,838).

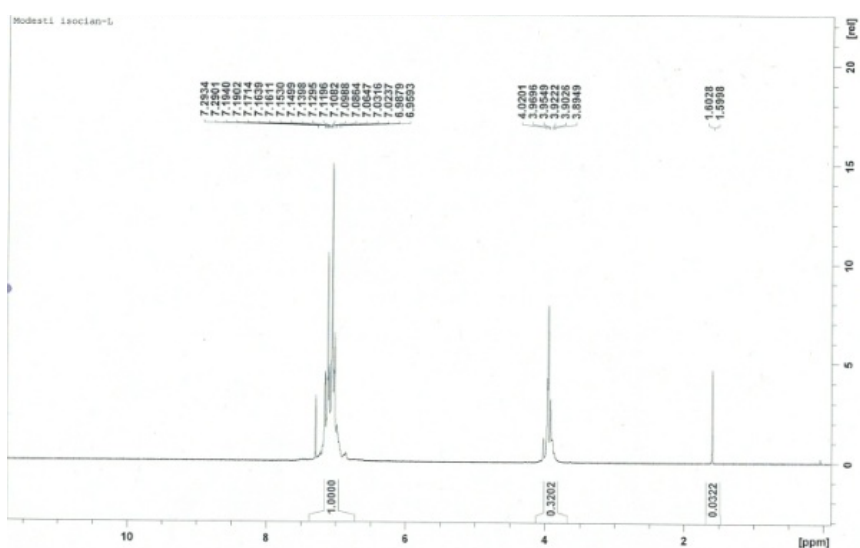


Figura 5.3: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  dell'isocianato Isocom L.

L'isocianato *Isocom L* è stato sottoposto anche ad analisi NMR al carbonio, il cui spettro è riportato in Figura 5.4.

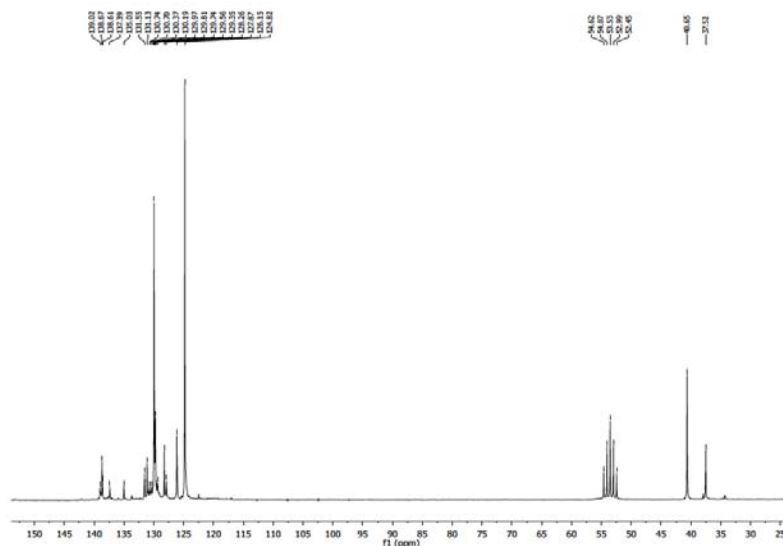


Figura 5.4: Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR dell'isocianato *Isocom L*.

Per la preparazione di alcuni espansi si è utilizzato anche l'isocianato *Ongronat 3020*, che a differenza di *Isocom L*, è 4,4'-metilene difenil diisocianato monomero puro. Esso è un solido cristallino a temperatura ambiente ed ha temperatura di fusione di 38,8°C. Il valore di NCO è pari al 33,4% e la viscosità misurata a 43°C è 10 mPa·s. La formula di struttura è riportata in Fig. 5.5.

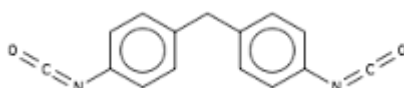


Figura 5.5: Formula di struttura di 4,4'-metilene difenil diisocianato

### 5.1.3 Catalizzatori

Al fine di controllare la cinetica della polimerizzazione sono stati aggiunti appositi catalizzatori, in modo da ottenere dei tempi di reazione tali da consentire il migliore andamento della reazione. In particolare i catalizzatori si differenziano negli espansi poliuretanicici per due funzioni: accelerare la reazione tra l'isocianato e il poliolo oppure la reazione di trimerizzazione dell'isocianato.

Per la reazione tra isocianato e poliolo sono stati impiegati due catalizzatori:

- *DMCHA*: N,N-dimetilcicloesilammina, è una ammina terziaria che promuove la reazione dell'isocianato e presenta eccellenti caratteristiche di stabilità e ottime capacità di *gel*.
- *Dabco BL-11*: è una ammina terziaria che influenza fortemente la reazione ad urea (tra acqua ed isocianato) nelle schiume rigide e flessibili. È composto dal 70% di bis(2-dimetilamminoetil)etere diluito con il 30% di glicole dipropilenico. BL-11 è un forte catalizzatore di *blow* e migliora la processabilità in un ampio intervallo di densità e formulazioni. Questo catalizzatore è prodotto da *Air Products*.

Per la reazione di trimerizzazione sono stati utilizzati altri due catalizzatori appositamente sviluppati:

- Catalyst LB: è una soluzione di acetato di potassio diluito al 60% in MEG, adatto nello specifico per l'applicazione a poliisocianurati ad alto indice.
- *Dabco K-15*: è una soluzione di ottoato di potassio in dietilene glicole che promuove la reazione a isocianurato. Può essere usato in un'ampia gamma di applicazioni in schiume rigide e presenta una notevole conversione e un buon rapporto tra costo ed efficacia.

Sono stati inoltre sperimentati ulteriori sistemi catalitici per ottenere la formulazione ottimale. Tra questi è stato adottato un sistema in cui, come catalizzatore di trimerizzazione, si è usato *Dabco TMR-2*. Esso è un'ammina terziaria che promuove la reazione che porta a isocianurato e fornisce un profilo di crescita più uniforme e controllato dei catalizzatori a base di potassio. Tuttavia tale catalizzatore si dimostra poco adeguato negli espansi basati su polioli alifatici. Si tratta infatti di ammine acido-bloccate: esse non sono inizialmente disponibili per la reazione, ma quando la schiuma inizia a formarsi, le reazioni esotermiche coinvolte liberano il calore che ne permette il rilascio.<sup>[30]</sup> Il vantaggio di questo meccanismo è il ritardo nell'aumento della viscosità della miscela, che consente una migliore processabilità, visto il maggior tempo disponibile per fluire nello stampo.<sup>[31]</sup> Lo svantaggio invece è un effetto dannoso sulle proprietà fisiche a lungo termine e il rischio di corrosione delle apparecchiature.<sup>[31]</sup> Le migliori prestazioni nel caso di formulati con il poliolo aromatico possono essere giustificate dal fatto che, essendo la formazione della struttura più lenta per l'ingombro sterico, al liberarsi del catalizzatore l'isocianato ha ancora modo di trimerizzare con facilità. Nel caso del poliolo alifatico, si forma più rapidamente la struttura rigida, che ostacola la formazione del trimero quando vengano raggiunte temperature tali da liberare il catalizzatore.

Si è dunque preferito continuare l'indagine utilizzando il sistema catalitico composto, per quanto riguarda la trimerizzazione, da *Catalyst LB* abbinato a *Dabco K15*.

#### 5.1.4 Agenti espandenti

Gli espansi sono stati preparati utilizzando come espandente fisico pentano o, per confronto, i nuovi espandenti a base di idrofluoro olefine (HFO). In tutti è stata inoltre utilizzata anche una quantità fissata di acqua come espandente chimico. Il pentano utilizzato è una miscela Iso-ciclo pentano, con temperatura di ebollizione di 36°C.

L'idrofluoro olefina usata è Trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropene [(E)CF<sub>3</sub>-CH=CClH], commercialmente denominata *Solstice® 1233zd(E)* di *Honeywell*, con punto di ebollizione a 19°C. La compatibilità degli agenti espandenti con il sistema formulato e quindi la loro solubilità, è notevolmente influenzata dalla natura alifatica o aromatica del poliolo; generalmente si è vista una migliore compatibilità nel caso del poliolo alifatico.

#### 5.1.5 Tensioattivi

I tensioattivi adottati hanno il duplice scopo di facilitare l'emulsione della miscela reagente e di favorire la stabilità e la regolarità della struttura cellulare.

Sono stati inseriti nella formulazione due tensioattivi siliconici: *SIL. RT0073/02* e *Tegostab B 84507*, da *Evonik Industries*, ottimali per la produzione di espansi poliisocianurici.

L'agente surfattante per stabilizzare l'emulsione è richiesto dal fatto che la preparazione dei poliisocianurati implica la miscelazione dell'agente espandente nelle materie prime. Tuttavia gli espandenti sono poco solubili nell'isocianato, in particolar modo il pentano. Esso è scarsamente solubile anche nei polioli, specialmente in quelli poliesteri aromatici. <sup>[32]</sup>

L'HFO invece si dimostra più compatibile con i sistemi trattati, mostrando miscibilità accettabile sia nel poliolo che nell'isocianato. <sup>[33]</sup>

Anche la quantità di siliconi è stata ottimizzata mediante diverse prove, in cui si è visto che una quantità insufficiente comporta una struttura non omogenea della schiuma ma, d'altro canto, aumentandone il contenuto, al di sopra di un certo limite non si ha più alcun vantaggio.

## 5.2 Preparazione dei poliisocianurati

Le quantità di reagenti sono calcolate in rapporto al contenuto di gruppi funzionali per unità di peso, tenendo presente che i gruppi isocianici reagiscono in rapporto unitario con i gruppi ossidrilici, ossia ogni  $-NCO$  reagisce con un solo  $-OH$ . Le concentrazioni dei gruppi funzionali in polioli e isocianato sono fornite dalle relative schede tecniche.

Si riporta di seguito il meccanismo per la determinazione della quantità, espressa in grammi, di isocianato.

Come detto nel Capitolo 1, il numero di ossidrilici è espresso dalla relazione:

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

in cui  $f$  rappresenta la funzionalità e  $PM$  il peso molecolare del poliolo, in [g/mol].

Il peso equivalente,  $P_{eq}$ , è definito come:

$$P_{eq} = \frac{PM}{f}. \quad (5.1)$$

Sostituendo la relazione 1.12 nella 5.1 si ottiene il peso equivalente dei gruppi ossidrilici, espresso come:

$$P_{eq,OH} = \frac{56100}{n_{OH}}. \quad (5.2)$$

Allo stesso modo si può ricavare il peso equivalente dei gruppi isocianato a partire dalle equazioni 1.14 e 5.2, che sarà dunque:

$$P_{eq,NCO} = \frac{42}{\%NCO}, \quad (5.3)$$

in cui  $\%NCO$  rappresenta la percentuale di gruppi  $-NCO$  nell'isocianato.

Si definisce il numero di equivalenti come il rapporto tra il peso in grammi,  $g$ , ed il peso equivalente,  $P_{eq}$ :

$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}}. \quad (5.4)$$

I grammi di isocianato risultano allora determinati da:

$$g_{MDI} = n_{eq} \cdot P_{eq,NCO}. \quad (5.5)$$

Essendo la reazione tra gruppi isocianici e gruppi ossidrilici in rapporto unitario, si può esprimere la relazione 5.3 in termini di equivalenti ossidrilici. Sfruttando l'equazione così ottenuta e riferendosi ad un peso di 100 g, l'equazione 5.5 diventa:

$$g_{MDI} = \frac{100 \cdot g_{OH}}{P_{eq:OH}} \cdot \frac{42}{\%NCO} \quad (5.6)$$

A questo punto, esprimendo la %NCO in termini frazionari, vale a dire:

$$\%NCO = \frac{NCO}{100} \quad (5.7)$$

ed utilizzando l'equazione 5.2, si ottiene:

$$g_{MDI} = \frac{7,5}{31,5} \cdot \left( \frac{\sum_i (g_{poliolo,i} \cdot n_{OH,poliolo,i})}{100} + \frac{\sum_i (g_{catalizzatore,i} \cdot n_{OH,catalizzatore,i})}{100} + \frac{g_{H_2O} \cdot n_{OH,H_2O}}{100} \right) \cdot I \quad (5.8)$$

in cui i valori di ossidrilici utilizzati sono quelli riportati in Tabella 5.1, tenendo conto di tutti i reagenti che contengano -OH che possano reagire con -NCO.

**Tabella 5.1:** Numero di ossidrilici dei reagenti.

Reagenti	nOH [mgKOH/g]
ISOEXTER 4787	160
ISOEXTER 4826	240
ISOEXTER 3446	250
ISOEXTER PL 4851	240
CATALYST LB	1085
DABCO K15	265
BL11	251
Acqua	6233

*I* rappresenta l'indice di isocianato, che indica la quantità di eccesso di isocianato impiegato ed in questo studio è compreso tra 400 e 900.

La quantità di agente espandente da introdurre nella formulazione è stata calcolata come segue, al fine di ottenere un espanso della densità desiderata, ossia oscillante tra i 35 ed i 40 kg/m<sup>3</sup>, che in questo caso è stata fissata al valore medio di 37,5 kg/m<sup>3</sup>. Si parte dalla definizione della densità ( $\rho$ ), data dal rapporto tra la massa totale della schiuma ( $m_{TOT}$ ) e il



volume ( $V$ ) dell'espanso. La massa totale a sua volta, è data dalla somma della massa poliisocianurica ( $m_{PU}$ ) e la massa dell'espandente ( $m_{espandente}$ ):

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V} \quad (5.9)$$

Dato che il grado di vuoto dell'espanso è circa il 96%, il volume  $V$  è approssimabile a quello del gas espandente, ossia l'espandente usato (pentano o HFO) e la  $CO_2$  liberata nella reazione tra acqua e isocianato (Eq. 1.1). Utilizzando l'equazione dei gas ideali,  $V$  può essere espresso come:

$$V = \frac{mol \cdot R \cdot T}{P}, \quad (5.10)$$

in cui  $mol$  è il numero di moli,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  la temperatura e  $P$  la pressione.

In condizioni standard, ossia temperatura  $T$  di  $0^\circ C$  e pressione  $P$  pari a 1 atm, il volume molare  $V_0$  di una mole di gas è pari a:

$$V_0 = R \cdot T_0 = 22.414 \left[ \frac{L}{mol} \right] \quad (5.11)$$

Dal rapporto tra Eq. 5.10 ed Eq. 5.11, si ha:

$$V = V_0 \cdot \frac{mol \cdot T}{T_0}, \quad (5.12)$$

in cui  $mol$  rappresenta la somma delle moli di tutti gli agenti espandenti usati, sia fisici che chimici.

Sostituendo l'Eq. 5.11 nella Eq. 5.9, si ottiene quindi:

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V_0 \cdot \left( \frac{m_{espandente}}{PM_{espandente}} + \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \right) \cdot \frac{T}{T_0}}, \quad (5.13)$$

in cui il peso molecolare è pari a 18 [kg/kmol] per l'acqua, 72.15 [kg/kmol] per il pentano e 130 [kg/kmol] per l'HFO.

Rielaborando l'Eq. 5.13 si ricava infine la massa di espandente necessaria:

$$m_{\text{espandente}} = \frac{m - \left( V \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \cdot \rho \right)}{\left( \frac{V_0}{PM_{\text{espandente}}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \rho - 1 \right)} \quad (5.14)$$

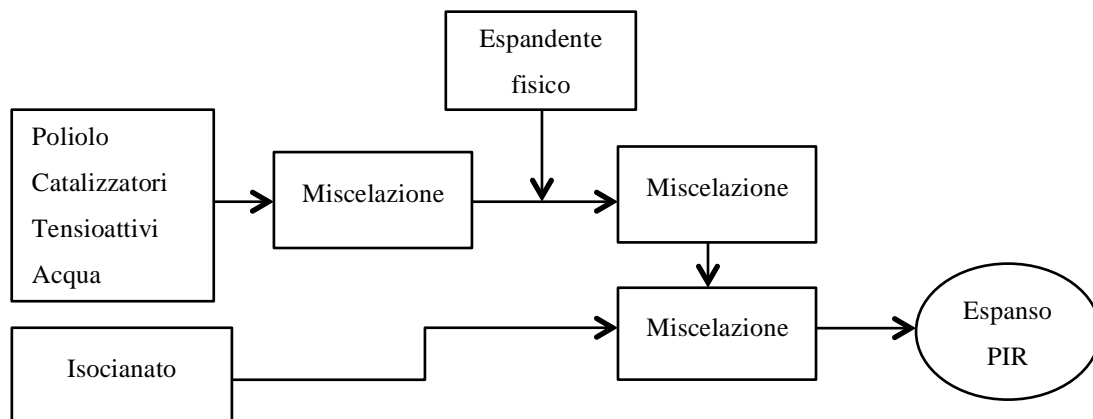
In essa, il rapporto  $T/T_0$  è inizialmente posto ad un valore compreso tra 1.6 e 2 e via via aggiustato in funzione delle densità realmente ottenute per l'espanso.

Infatti, nel caso in cui la schiuma non raggiunga il valore di densità imposto come obiettivo, dovrà essere ricalcolato il rapporto  $T/T_0$  come :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{m_{PU} + m_{\text{espandente}}}{\rho \cdot V_0 \cdot \left( \frac{m_{\text{espandente}}}{PM_{\text{espandente}}} + \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \right)} \quad (5.15)$$

e la massa di espandente ricalcolata con la correzione di tale rapporto.

Le schiume sono state preparate in laboratorio seguendo la tecnica *one-shot*, vale a dire aggiungendo l'isocianato alla miscela composta da tutti gli altri reagenti, come schematizzato in Figura 5.6.



**Figura 5.6:** Schema del processo di produzione degli espansi.

Dunque si introducono in una caraffa le quantità pesate dei reagenti, iniziando con poliolo, catalizzatori sia di trimerizzazione che di *blow* e *gel*, siliconi e acqua. Si mescola con un agitatore meccanico ad otto palette disposte radialmente, collegato ad un albero rotante ad elevata velocità. Nel caso del poliolo *Isoexter PL4851*, a causa dell'elevata viscosità, si procede con un iniziale riscaldamento del poliolo e l'utilizzo di una diversa girante, di

dimensioni inferiori, al fine di dare una prima omogeneizzazione e favorire la successiva agitazione con la girante sopra descritta.

Una volta ottenuto un composto omogeneo, si aggiunge l'agente espandente e si mescola manualmente, mediante una spatola, fino al suo assorbimento. L'agente espandente, essendo molto volatile, viene parzialmente perso durante il mescolamento e quindi è necessario aggiungerne quantità tali da compensare quello volatilizzato durante l'operazione.

Infine aggiungere l'isocianato e mescolare per circa 10 secondi prima di versare il composto in uno stampo aperto di dimensioni 25x25x25 cm, preriscaldato a 70°C.

Durante la reazione misurare i tre tempi caratteristici dell'espanso:

1. *Cream time*: segna l'inizio della reazione e dell'espansione della schiuma. Esso si identifica in un cambio di colore della miscela, che si schiarisce.
2. *Gel time*, o *tempo di filo*: corrisponde alla formazione della struttura del polimero, mediante la formazione dei legami di uretano, urea, trimero, allofanato e biuretto. Generalmente questo momento viene individuato quando, toccando la schiuma con una bacchetta ed allontanandola, si forma un filamento polimerico. Gli espansi poliisocianurici prodotti per questo studio non hanno presentato tale fenomeno, quindi il tempo registrato corrisponde, in questo caso, al momento in cui, introducendo la bacchetta appena al di sotto della superficie della schiuma, si sente che essa è indurita.
3. *Tack free time* o *tempo di fuori impronta*: corrisponde al momento in cui, toccando la superficie della schiuma, non vi rimane l'impronta. A questo punto la reazione è già completa per il 70-80%.

Prima di passare alla successiva caratterizzazione, per favorire il completamento delle reazioni nell'espanso, esso viene posto in stufa a 70°C per 24 ore; infatti l'elevato grado di reticolazione tende a rallentare le reazioni richiedendo più tempo per la completa conversione.

### 5.3 Formulazione dei poliisocianurati

Verranno in questo paragrafo riportate le formulazioni di alcuni degli espansi realizzati per questo studio.

Per ognuno dei polioli sono state prodotte schiume a diverso indice di isocianato, in particolare modo indici compresi tra 400 e 900. La scelta di indagare tali indici deriva dal fatto che allo

stato dell'arte, la maggior parte degli studi condotti e reperibili in letteratura analizzano poliisocianurati ad indice inferiore al 400. Si è dunque voluta porre l'attenzione all'effetto che un aumento dell'indice può portare, con particolare interesse alle prove al fuoco.

Per ognuna delle formulazioni vengono riportati anche i valori dei tempi caratteristici ottenuti per l'espanso. Da una valutazione sui dati ottenuti nelle caratterizzazioni si è osservato che i tempi che consentono il miglior sviluppo dell'espanso, portando alla più elevata formazione di struttura isocianurica nella schiuma, sono indicativamente un *cream time* di 30 secondi, un *gel time* di 80 secondi ed infine il *tack free time* di 100 secondi.

Infatti, quando il tempo di crema è troppo ridotto, la reazione inizia rapidamente, dando luogo ad una struttura che ostacola il procedere delle reazioni che avvengono più lentamente, con particolare riferimento alla reazione di trimerizzazione. Se il tempo di crema invece si prolunga eccessivamente, lo sviluppo di calore nella prima fase della reazione è rallentato, tendendo a bloccare la reazione di trimerizzazione, il cui avvio è favorito dall'alta temperatura. Anche per l'ottimo del tempo di gel si considera allo stesso modo la possibilità del trimero di continuare a formarsi nella struttura via via più reticolata.

Si riporta inoltre la densità delle schiume ottenute per le diverse formulazioni. Gli espansi realizzati hanno tutti densità compresa tra 35 e 40 kg/m<sup>3</sup>.

Serie 4787-PENTANO

Con il poliolo *Isoexter 4787* è stata realizzata una serie di espansi ad indice crescente, tutti espansi a pentano. All'aumentare dell'indice sono state modificate le quantità di catalizzatori e silicani, e di conseguenza calcolate quelle di espandenti ed isocianato.

Questa serie non è stata sottoposta a tutte le prove al fuoco, in quanto si è ritenuto più opportuno effettuare un confronto in quel caso tra espansi i cui polioli presentassero il medesimo numero di ossidrilici. Tuttavia essa permette di valutare la struttura degli espansi in relazione ad un poliolo alifatico e a basso numero di ossidrilici, dunque con catene più flessibili e minore ingombro sterico.

**Tabella 5.2:** Formulati degli espansi ottenuti dal poliolo *Isoexter 4787* con pentano

<b>Reagenti</b>		<b>4787-4- Pent</b>	<b>4787- 4.5-Pent</b>	<b>4787-5- Pent</b>	<b>4787-6- Pent</b>	<b>4787-7- Pent</b>	<b>4787-8- Pent</b>	<b>4787-9- Pent</b>
<b>Poliolo</b>								
ISOEXTER 4787	[g]	100	100	100	100	100	100	100
<b>Catalizzatori</b>								
CATALYST LB	[g]	0,31	0,315	0,33	0,345	0,36	0,39	0,45
DABCO K15	[g]	2	2,1	2,2	2,3	2,4	2,6	3
DMCHA	[g]	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
BL11	[g]	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
<b>Silicani</b>								
SIL RT0073	[g]	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,6	1,8
TEGOSTAB B 84507	[g]	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3,2	3,6
<b>Espandenti</b>								
PENTANO	[g]	14,4	15,16	16,72	19,8	22,9	27,66	30,6
H <sub>2</sub> O	[g]	1	1	1	1	1	1	1
<b>Isocianato</b>								
ISOCOM L	[g]	224	252	281	338	395	453	514
<i>Indice NCO</i>	[-]	400	450	500	600	700	800	900
<i>Cream time</i>	[s]	16	17	12	16	21	23	20
<i>Gel time</i>	[s]	70	75	80	87	125	125	120
<i>Tft</i>	[s]	110	86	104	110	168	180	140
Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	36,1	40,0	36,5	38,4	39,9	39,0	38,0

Serie 4826-PENTANO

Si espongono in Tab. 5.3 le formulazioni della serie di espansi con il poliolo *Isoexter 4826* realizzata utilizzando il pentano.

Tabella 5.3: Formulati degli espansi ottenuti dal poliolo *Isoexter 4826* con pentano

<b>Reagenti</b>		<b>4826-4- Pent</b>	<b>4826- 4.5-Pent</b>	<b>4826-5- Pent</b>	<b>4826-6- Pent</b>	<b>4826-7- Pent</b>	<b>4826-9- Pent</b>
Poliolo							
ISOEXTER4826	[g]	100	100	100	100	100	100
Catalizzatori							
CATALYST LB	[g]	0,3	0,33	0,36	0,45	0,54	0,6
DABCO K15	[g]	2	2,2	2,4	3	3,6	4
DMCHA	[g]	0,61	0,76	0,76	0,8	0,9	0,9
BL11	[g]	0,15	0,19	0,19	0,22	0,23	0,23
Siliconi							
SIL RT0073	[g]	1	1,1	1,2	1,4	1,6	2
TEGOSTAB B 84507	[g]	2	2,2	2,4	2,8	3,2	4
Espandenti							
PENTANO	[g]	16,08	21,15	23,38	27,5	32,15	41,1
H2O	[g]	1	1	1	1	1	1
Isocianato							
ISOCOM L	[g]	301	340	379	458	539	698
<i>Indice NCO</i>	[-]	400	450	500	600	700	900
<i>Cream time</i>	[s]	24	21	25	19	21	22
<i>Gel time</i>	[s]	60	75	80	78	108	98
<i>T<sub>ft</sub></i>	[s]	75	150	140	96	173	110
Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	38,7	34,7	37,0	36,1	35,2	40,0

Serie 3446-PENTANO

In Tab. 5.4 sono riportate le formulazioni delle schiume realizzate con il poliolo *Isoexter 3446* espanse a pentano.

**Tabella 5.4:** Formulati degli espansi ottenuti dal poliolo *Isoexter 3446* con pentano

<b>Reagenti</b>		<b>3446-4- Pent</b>	<b>3446-4.5- Pent</b>	<b>3446-5- Pent</b>	<b>3446-6- Pent</b>	<b>3446-7- Pent</b>	<b>3446-9- Pent</b>
Poliolo							
ISOEXTER 3446	[g]	100	100	100	100	100	100
Catalizzatori							
CATALYST LB	[g]	0,3	0,315	0,33	0,39	0,45	0,48
DABCO K15	[g]	2	2,1	2,2	2,6	3	3,2
DMCHA	[g]	0,5	0,76	0,76	0,83	0,9	0,9
BL11	[g]	0,1	0,19	0,19	0,21	0,23	0,23
Siliconi							
SIL RT0073	[g]	1	1,1	1,2	1,4	1,6	2
TEGOSTAB B 84507	[g]	2	2,2	2,4	2,8	3,2	4
Espandenti							
PENTANO	[g]	17,72	21,04	23,2	28,2	32,8	41,8
H2O	[g]	1	1	1	1	1	1
Isocianato							
ISOCOM L	[g]	311	341	379	470	551	710
<i>Indice NCO</i>	[-]	400	450	500	600	700	900
<i>Cream time</i>	[s]	24	18	18	18	17	19
<i>Gel time</i>	[s]	78	69	75	80	102	108
<i>Tft</i>	[s]	120	144	157	110	213	120
Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	37,2	37,7	36,2	39,7	38,6	40,0

Serie PL4851-PENTANO

La Tabella 5.5 sintetizza le formulazioni degli espansi basati sul poliolo *Isoexter PL4851* con pentano.

**Tabella 5.5:** Formulati degli espansi ottenuti dal poliolo *Isoexter PL4851* con pentano

Reagenti		PL4851-4- Pent	PL4851-5- Pent	PL4851-6- Pent	PL4851-7- Pent	PL4851- 9-Pent
Poliolo						
ISOEXTER PL4851	[g]	100	100	100	100	100
Catalizzatori						
CATALYST LB	[g]	0,3	0,36	0,44	0,54	0,7
DABCO K15	[g]	2	2,4	2,9	3,6	4,38
DMCHA	[g]	0,72	0,66	0,84	0,9	1,4
BL11	[g]	0,16	0,165	0,22	0,22	0,3
Siliconi						
SIL RT0073	[g]	1	1,2	1,4	1,6	2
TEGOSTAB B 84507	[g]	2	2,4	2,8	3,2	4
Espandenti						
PENTANO	[g]	19,54	22,00	28,79	30,78	43,25
H2O	[g]	1	1	1	1	1
Isocianato						
ISOCOM L	[g]	301	379	458	539	701
<i>Indice NCO</i>	[-]	400	500	600	700	900
<i>Cream time</i>	[s]	22	27	27	30	26
<i>Gel time</i>	[s]	72	93	105	114	116
<i>Tft</i>	[s]	110	135	142	140	144
Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	36,8	40,0	38,1	40,8	38,4



Serie IR

In Tab. 5.6 sono riportate le formulazioni delle schiume espansive a pentano ad indici di isocianato pari a 150 e 300, utilizzate nell'analisi spettrofotometrica all'infrarosso, per la valutazione della composizione e struttura degli espansi.

**Tabella 5.6:** Formulati degli espansi ad indice di  $-NCO$  pari a 150 e 300.

Reagenti		4826-1.5- Pent	4826-3- Pent	3446- 1.5-Pent	3446-3- Pent	PL4851- 1.5-Pent	PL4851- 3-Pent
Poliolo							
ISOEXTER 4826	[g]	100	100	-	-	-	-
ISOEXTER 3446	[g]	-	-	100	100	-	-
ISOEXTER PL4851	[g]	-	-	-	-	100	100
Catalizzatori							
CATALYST LB	[g]	0,13	0,25	0,13	0,24	0,13	0,25
DABCO K15	[g]	0,9	1,6	0,9	1,7	0,95	1,6
DMCHA	[g]	0,43	0,57	0,12	0,45	0,3	0,6
BL11	[g]	0,09	0,14	0,05	0,12	0,13	0,14
Siliconi							
SIL RT0073	[g]	0,5	0,8	0,5	0,8	0,65	0,8
TEGOSTAB B 84507	[g]	1,0	1,6	1,0	1,6	1,15	1,6
Espandenti							
PENTANO	[g]	7,22	13,37	7,41	13,75	16,26	9,61
H2O	[g]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Isocianato							
ISOCOM L	[g]	111	225	115	232	111	225
Indice $NCO$	[-]	150	300	150	300	150	300

Si è deciso di testare il nuovo espandente HFO limitandosi a due serie, vista la sua disponibilità in quantità sperimentali. Sono stati dunque selezionati un poliolo completamente alifatico e l'altro ad elevato contenuto di gruppi aromatici, e nello specifico *Isoexter 4826* ed *Isoexter PL 4851*, visto che presentano il medesimo numero di ossidrilie, in modo da poter confrontare l'effetto dell'aromaticità principalmente sulle caratteristiche al fuoco degli espansi.

### Serie 4826-HFO

Si descrivono in Tab. 5.7 le composizioni dei poliisocianurati espansi ad HFO con il poliolo alifatico *Isoexter 4826*.

**Tabella 5.7:** Formulati degli espansi ottenuti dal poliolo *Isoexter 4826* con HFO.

Reagenti		4826-4- HFO	4826-5- HFO	4826-6- HFO	4826-7- HFO	4826-9- HFO
Poliolo						
ISOEXTER 4826	[g]	100	100	100	100	100
Catalizzatori						
CATALYST LB	[g]	0,30	0,33	0,39	0,48	0,60
DABCO K15	[g]	2	2,2	2,6	3	3,8
DMCHA	[g]	0,58	0,72	0,75	0,76	0,90
BL11	[g]	0,14	0,16	0,17	0,18	0,2
Siliconi						
SIL RT0073	[g]	1	1,2	1,4	1,6	2
TEGOSTAB B 84507	[g]	2	2,4	2,8	3,2	4
Espandenti						
HFO	[g]	36,92	45,43	54,13	62,02	79,67
H <sub>2</sub> O	[g]	1	1	1	1	1
Isocianato						
ISOCOM L	[g]	302	378	456	535	695
<i>Indice NCO</i>	[-]	400	500	600	700	900
<i>Cream time</i>	[s]	26	25	25	24	30
<i>Gel time</i>	[s]	63	80	73	92	110
<i>T<sub>ft</sub></i>	[s]	76	105	93	120	142
Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	37,2	38,0	40,8	37,3	40,0

Serie PL4851-HFO

La Tab. 5.8 ricapitola le composizioni degli espansi della serie basata sul poliolo altamente aromatico *Isoexter PL4851* con HFO quale agente espandente.

**Tabella 5.8** Formulati degli espansi ottenuti dal poliolo *Isoexter PL4851* con HFO.

Reagenti		PL4851-4- HFO	PL4851-5- HFO	PL4851-6- HFO	PL4851-7- HFO	PL4851-9- HFO
Poliolo						
ISOEXTER PL4851	[g]	100	100	100	100	100
Catalizzatori						
CATALYST LB	[g]	0,3	0,39	0,48	0,56	0,62
DABCO K15	[g]	2	2,6	3,2	3,6	4
DMCHA	[g]	0,68	0,76	0,82	0,94	1,2
BL11	[g]	0,15	0,17	0,19	0,21	0,24
Siliconi						
SIL RT0073	[g]	1	1,2	1,4	1,6	2,1
TEGOSTAB B 84507	[g]	2	2,4	2,8	3,2	4,2
Espandenti						
HFO	[g]	36,92	45,67	55,5	63,58	81,22
H2O	[g]	1	1	1	1	1
Isocianato						
ISOCOM L	[g]	302	380	460	539	697
<i>Indice NCO</i>		400	500	600	700	900
<i>Cream time</i>	[s]	23	23	28	25	30
<i>Gel time</i>	[s]	84	88	100	106	145
<i>Tft</i>	[s]	160	120	145	133	190
Densità	[kg/m <sup>3</sup> ]	37,2	37,7	38,2	40,3	40,3

Serie ONGRONAT 3020

La Tab. 5.9 riassume le composizioni degli espansi realizzati con l'isocianato monomerico puro Ongronat 3020.

**Tabella 5.9:** *Formulazioni degli espansi preparati con isocianato monomerico.*

<b>Reagenti</b>		<b>Puro-1</b>	<b>Puro-2</b>	<b>Puro-3</b>	<b>Puro-4</b>
<b>Poliolo</b>					
ISOEXTER 4787	[g]	100	-	-	100
ISOEXTER 3446	[g]	-	100	-	-
ISOEXTER PL4851	[g]	-	-	100	-
<b>Catalizzatori</b>					
CATALYST LB	[g]	0,3	0,48	0,7	0,45
DABCO K15	[g]	2,0	3,2	4,37	3
DMCHA	[g]	0,6	0,9	1,4	0,76
BL11	[g]	0,1	0,23	0,3	0,19
<b>Siliconi</b>					
SIL RT0073	[g]	1,0	2,0	2	2
TEGOSTAB B 84507	[g]	2,0	4,0	4	4
<b>Espandenti</b>					
PENTANO	[g]	9,02	39,52	26,83	29,08
H2O	[g]	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Isocianato</b>					
ONGRONAT 3020	[g]	208	660	434	476
<i>Indice NCO</i>	[-]	400	900	600	900

# Capitolo 6

## Risultati della caratterizzazione degli espansi

Le proprietà obbiettivo degli espansi poliisocianurici sono alta stabilità termica, proprietà isolanti e relativo invecchiamento, che sono influenzate dalla presenza di celle chiuse ed uniformi, alta resistenza alla compressione e bassa densità. Si deve inoltre tenere conto di fattori quali viscosità del formulato, tempo di ciclo, solubilità ed infiammabilità dell'agente espandente. <sup>[33, 34]</sup>

Gli espansi prodotti sono dunque stati sottoposti ad una serie di analisi volte alla loro caratterizzazione chimica, intesa come meccanismo di reazione e composizione, fisica, in particolare la conducibilità termica, meccanica e morfologica. In questo capitolo sono presentati i risultati di tali analisi.

### 6.1 Caratterizzazione chimica

#### 6.1.1 Analisi FT-IR

Le analisi FT-IR sono state effettuate con uno spettrofotometro modello *Nicolet IS50 Thermoscientific* in ATR con cristallo in diamante per i campioni solidi e in trasmissione con pastiglie di NaCl per i liquidi. Per ogni campione, gli spettri sono stati acquisiti in 64 scansioni tra 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$  con una risoluzione di 4  $\text{cm}^{-1}$ . I dati, raccolti come valori di trasmittanza, sono stati convertiti in assorbanza per la valutazione delle altezze dei picchi, dal momento che tale grandezza è, nella legge di Lambert-Beer, direttamente proporzionale alla concentrazione del composto a cui il picco si riferisce. Le assorbanze dei diversi gruppi funzionali sono state valutate al netto della correzione dovuta alla linea di base.

Si riportano di seguito gli spettri relativi alle materie prime utilizzate in questo studio, in particolar modo polioli (Figure 6.1-6.4) ed isocianati (Figure 6.5-6.6). Trattandosi di materie prime liquide, tali spettri sono stati acquisiti in trasmissione.

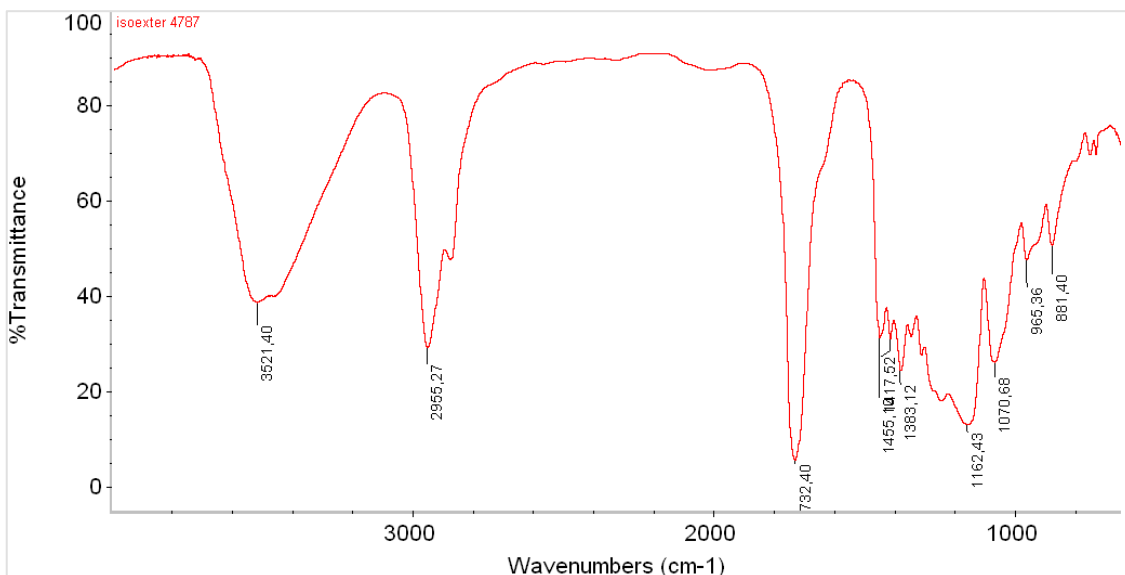


Figura 6.1: Spettro FT-IR in trasmittanza di Isoxter 4787.

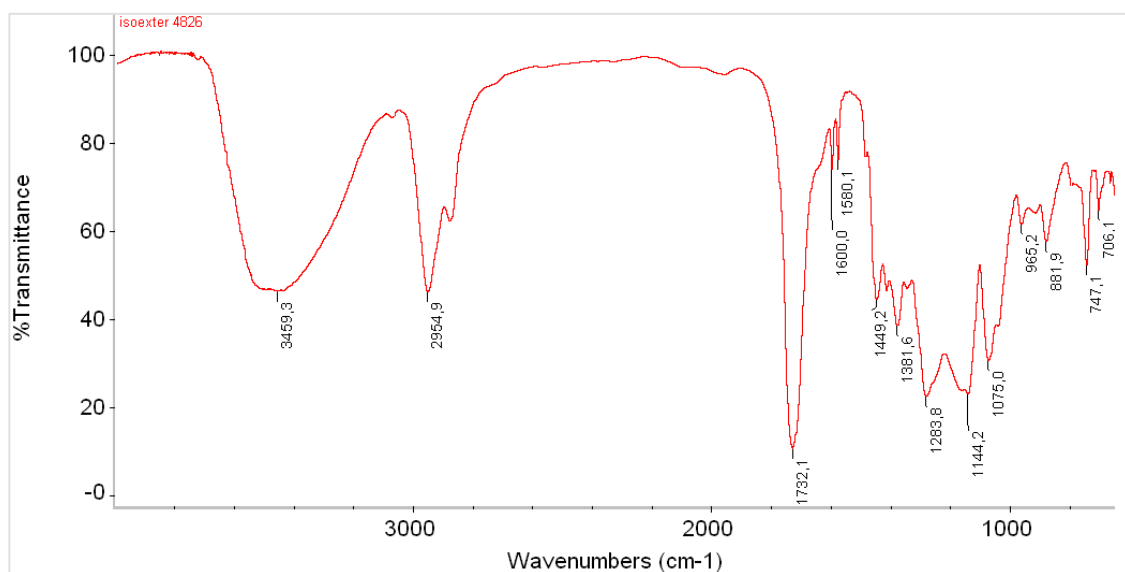


Figura 6.2: Spettro FT-IR in trasmittanza di Isoxter 4826.

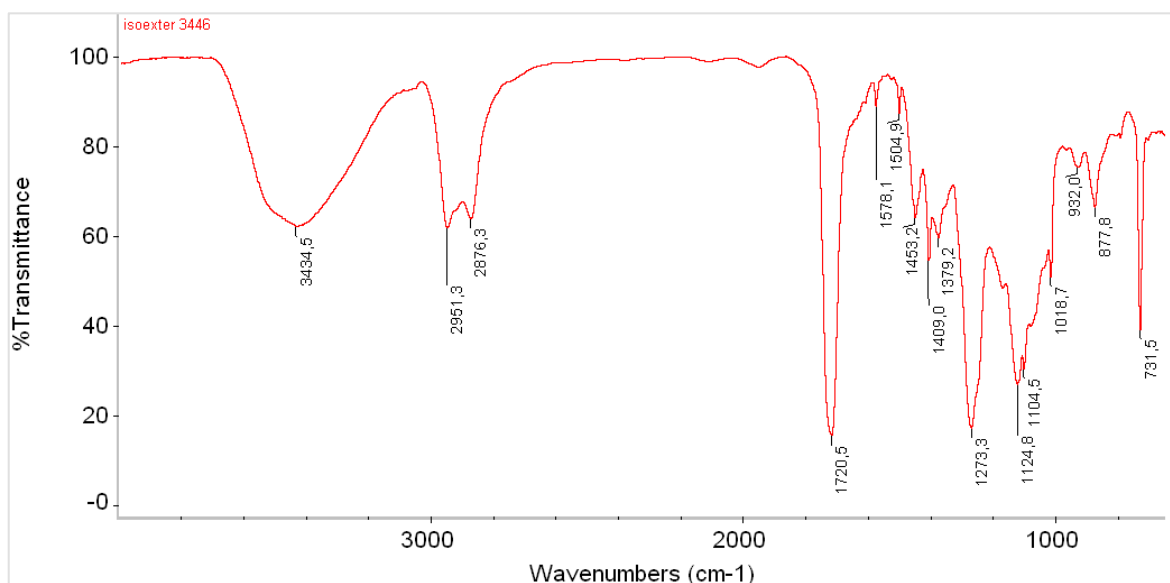


Figura 6.3: Spettro FT-IR in trasmittanza di Isoexter 3446.

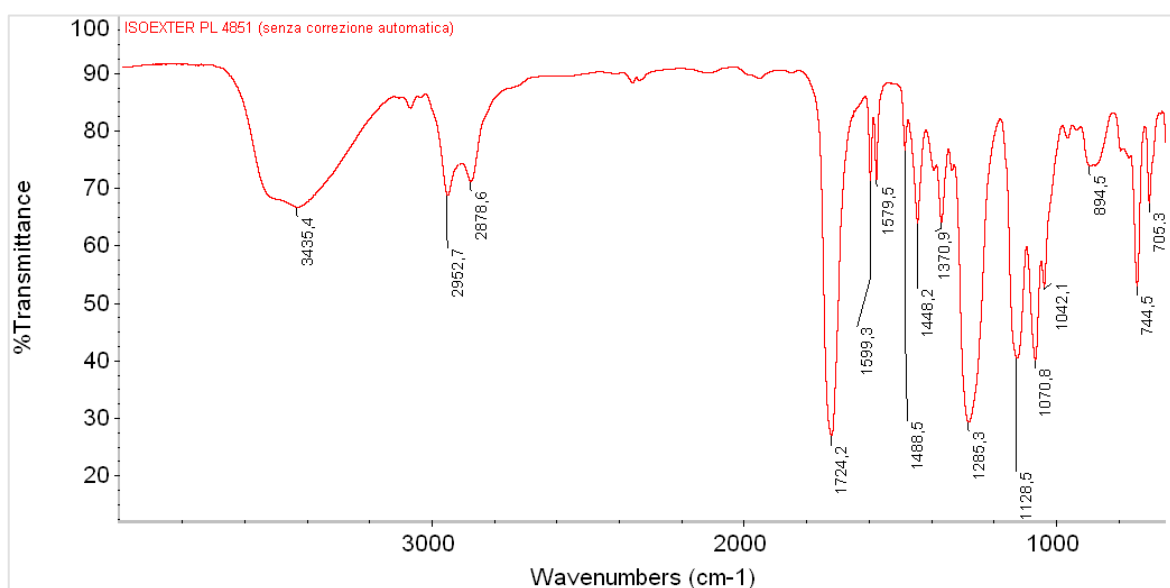


Figura 6.4: Spettro FT-IR in trasmittanza di Isoexter PL4851.

Dalla sovrapposizione di tali spettri, e dato che il numero di ossidrilie è noto per i polioli, si può constatare come, usando il picco dei gruppi ossidrilie come riferimento per il confronto, sia confermata la maggiore percentuale di aromaticità (picco a  $1595\text{ cm}^{-1}$ ) in *Isoexter PL4851* rispetto al poliolo aromatico *Isoexter 3446*, come già affermato anche attraverso l'analisi NMR.

L'intensità del picco a  $3430\text{ cm}^{-1}$  è relativa al gruppo ossidrilico  $-\text{OH}$  del poliolo, mentre quella a  $1595$  all'anello aromatico.

Si riporta in Fig. 6.5 lo spettro dell'isocianato Isocom L, in cui si nota che il picco prevalente è appunto quello relativo al gruppo  $-\text{NCO}$  a  $2260\text{-}2270\text{ cm}^{-1}$ .

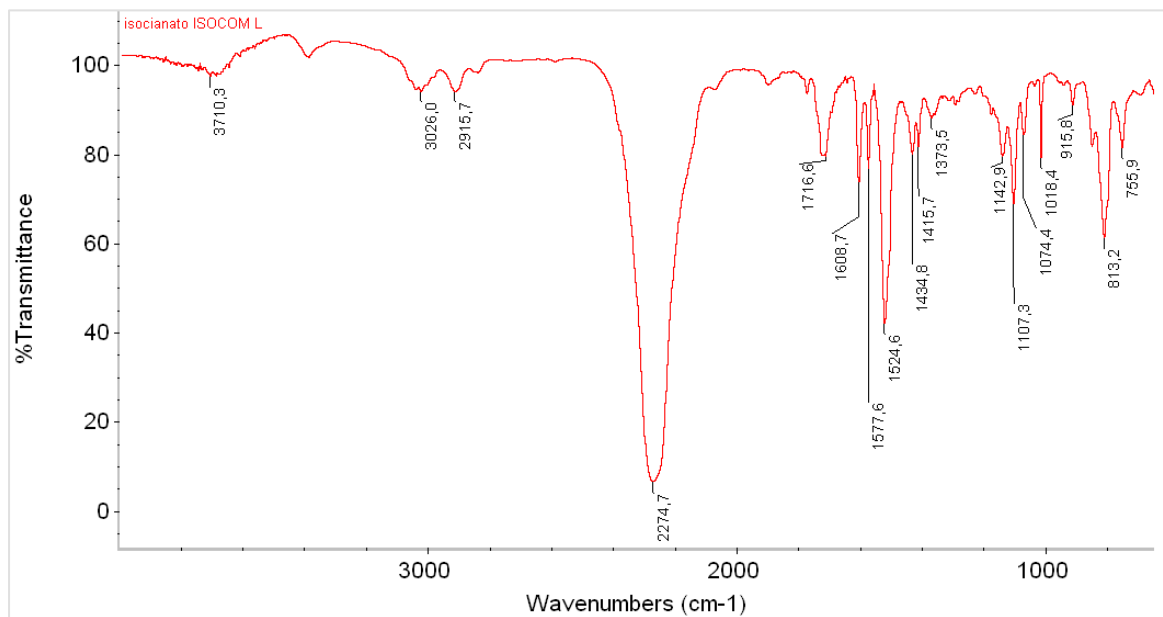


Figura 6.5: Spettro FT-IR in trasmittanza di Isocom L.

In Fig. 6.6 è invece rappresentato lo spettro dell'isocianato monomero puro *Ongronat 3020*.

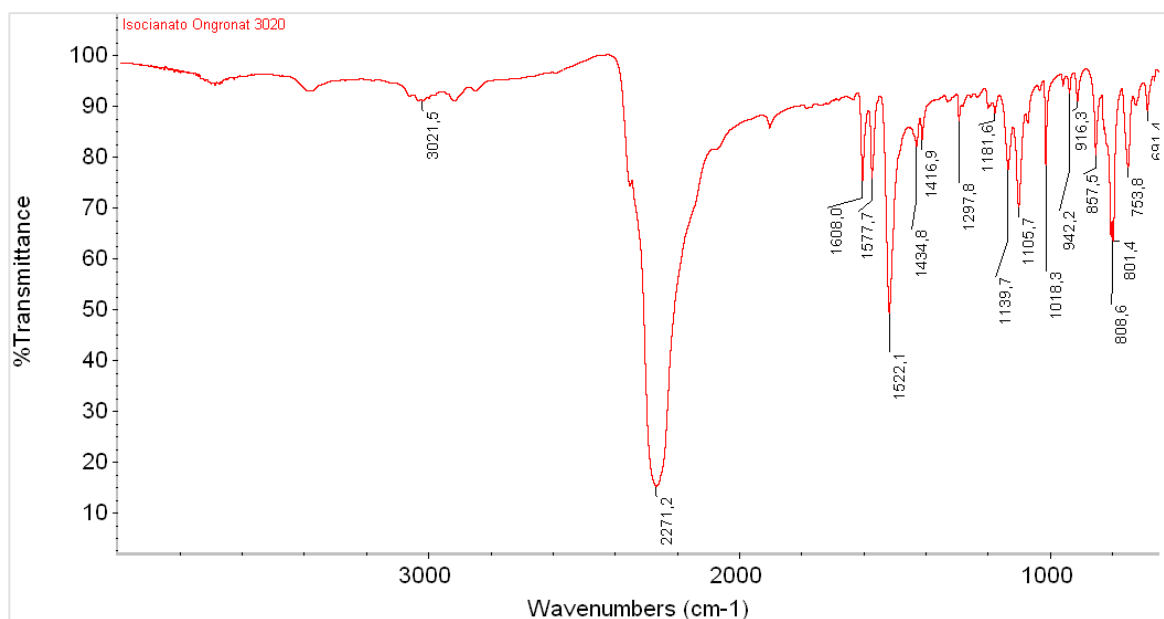


Figura 6.6: Spettro FT-IR in trasmittanza di Ongronat 3020.

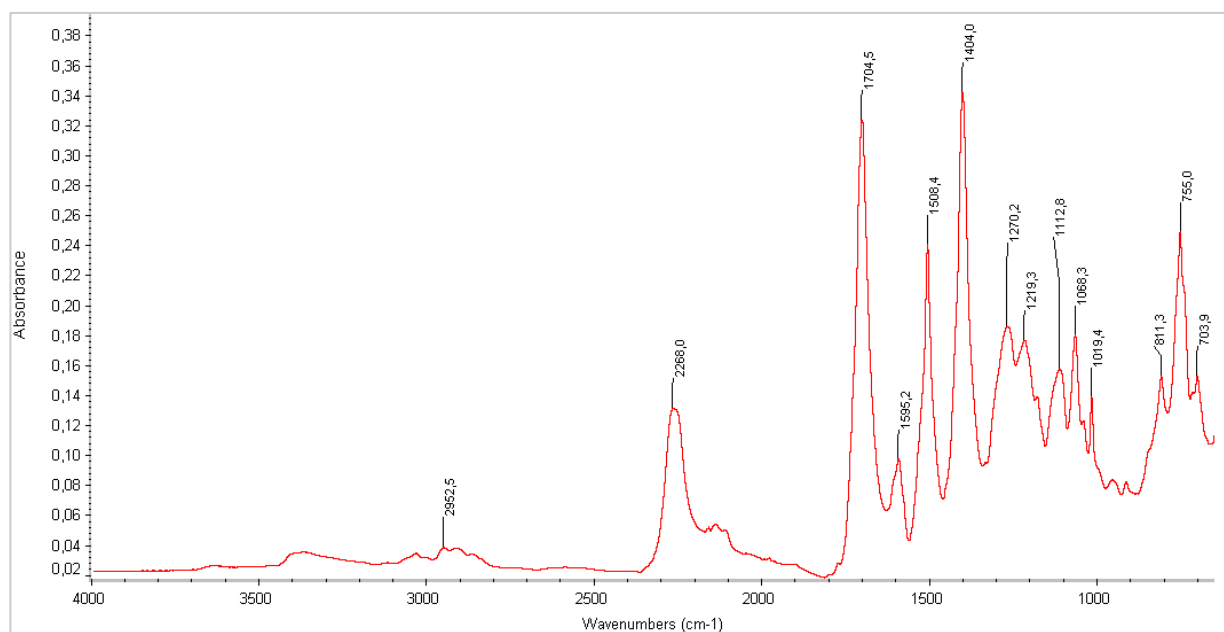


In Tabella 6.1 si riassumono le associazioni tra le lunghezze d'onda a cui si riscontrano alcuni picchi negli spettri di poliisocianurati ed i corrispondenti legami.

**Tabella 6.1:** Associazione tra picchi nello spettro IR e relativi legami.

Picco [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Composto corrispondente
1410	Isocianurato
1510	C-N (Anello aromatico isocianato)
1220	C-O (Uretano)
1595	C-C (Aromatico)
2260	N=C=O (Isocianato)
1683	C=O (Urea)
2134	N=C=C (Carbodiimmide)
1710	C=O (Uretano)

Si riporta in Figura 6.7, quale esempio di spettro di una schiuma poliisocianurica, quello acquisito sull'espanso PL4851-4-Pent.



**Figura 6.7:** Spettro FT-IR in assorbanza dell'espanso PL4851-4-Pent.

Uno dei parametri che è possibile ricavare dall'analisi FT-IR in fase solida di un espanso poliisocianurico è la conversione dell'isocianato, secondo la metodologia che verrà ora descritta.

Dallo spettro IR della schiuma in fase solida, si può ricavare la percentuale di isocianato non reagito presente nel polimero, sfruttando la legge di Lambert-Beer.

$$A_{NCO} = \varepsilon_{NCO} \cdot b \cdot c_{NCO}, \quad (6.1)$$

in cui  $\varepsilon$  rappresenta il coefficiente di estinzione molare,  $b$  il cammino ottico e  $c$  la concentrazione molare. D'altra parte la concentrazione molare e la concentrazione in peso sono legate dal peso molecolare per cui, per semplicità, in questo lavoro verrà ricavato un valore  $\varepsilon \cdot b$ , in quanto la concentrazione è espressa in peso.

La conversione,  $\alpha$ , è definita come:

$$\alpha = 1 - \frac{NCO^f}{NCO^i}, \quad (6.2)$$

in cui  $NCO^i$  è la percentuale di gruppi -NCO nella formulazione iniziale, che può essere ottenuta essendo note sia la percentuale in peso di isocianato in tale formulazione, sia la percentuale di -NCO nell'isocianato dalla scheda tecnica.  $NCO^f$  rappresenta la percentuale di -NCO presente nella schiuma, tuttavia la concentrazione finale di isocianato nell'espanso non si può ricavare direttamente dalla legge di Lambert-Beer. Infatti, poichè nello spettro in fase solida il cammino ottico non può essere assunto costante per campioni diversi, i valori assoluti dell'assorbimento non possono essere usati tal quali, ma è necessario riportarli ad un riferimento, ossia un gruppo funzionale che non partecipi alla reazione e la cui concentrazione rimanga costante nel tempo. In questo caso tale riferimento è stato individuato nell'aromatico, il cui picco di assorbimento nell'infrarosso si ha a  $1595 \text{ cm}^{-1}$ . [35]

Anche per il composto di riferimento vale la legge di Lambert-Beer:

$$A_{rif} = \varepsilon'_{rif} \cdot b \cdot c_{rif}. \quad (6.3)$$

Dunque :

$$\frac{A_{NCO}}{A_{rif}} = \frac{\varepsilon'_{NCO} \cdot b \cdot c_{NCO}}{\varepsilon'_{rif} \cdot b \cdot c_{rif}}. \quad (6.4)$$

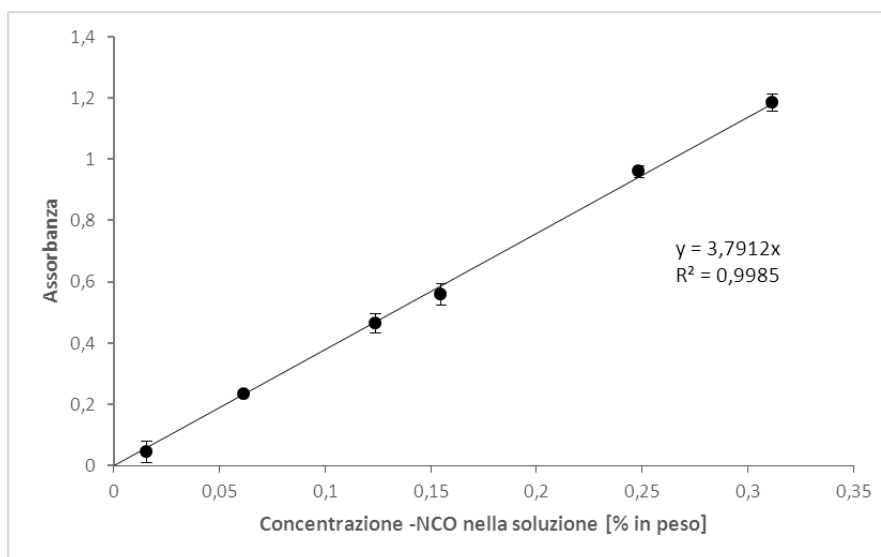
La concentrazione di isocianato nell'espanso prodotto sarà dunque espressa da:

$$c_{NCO} = \frac{A_{NCO} \cdot (\varepsilon' b)_{rif} \cdot c_{rif}}{A_{rif} \cdot (\varepsilon' b)_{NCO}} = NCO^f. \quad (6.5)$$

Per valutare il prodotto ( $\epsilon \cdot b$ ) dell'aromatico di riferimento e dei gruppi -NCO, è necessario costruire le relative rette di calibrazione, acquisendo gli spettri di diverse soluzioni, a varie concentrazioni note di isocianato, in diclorometano, in una cella con cammino ottico fissato ( $b=0,1$  mm).<sup>[36]</sup>

La percentuale di aromatico nell'isocianato è stata ricavata dalla formula di struttura dello stesso, assumendo il numero di unità ripetitive nella molecola dell'MDI polimerico,  $n$  in Fig. 1.13, pari a 2.

Graficando l'assorbanza a  $2260\text{ cm}^{-1}$  in funzione della concentrazione in peso di NCO nella soluzione, la pendenza della retta passante per l'origine che interpola i punti sarà il prodotto ( $\epsilon \cdot b$ ) relativo ad -NCO. Come riportato in Fig. 6.8 il valore ottenuto è pari a 3,791.



**Figura 6.8:** Retta di taratura relativa ai gruppi -NCO.

Seguendo la stessa procedura, dal grafico di assorbanza a  $1595\text{ cm}^{-1}$  in funzione della concentrazione di aromatico nella soluzione, sempre espressa come percentuale in peso, si ricava il prodotto ( $\epsilon \cdot b$ ) per il riferimento, pari a 0,044, come riportato in Fig. 6.9.

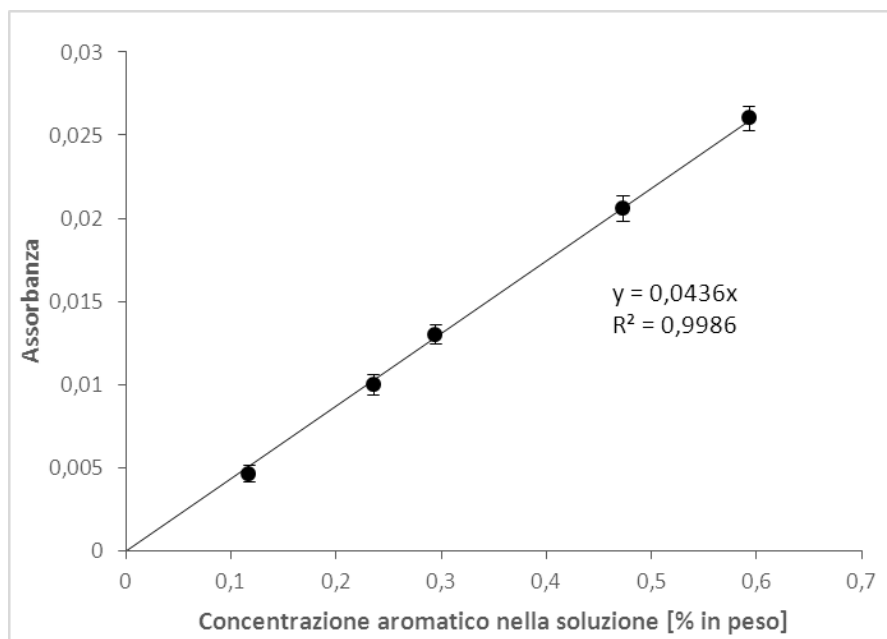


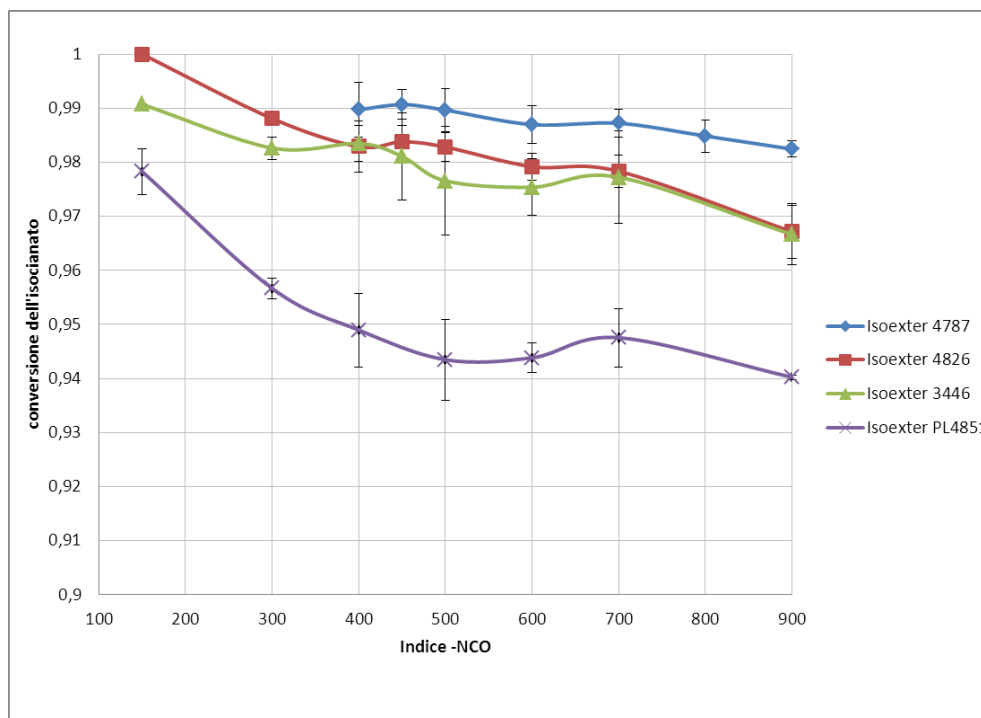
Figura 6.9: Retta di taratura per il riferimento, ossia l'aromatico.

Disponendo ora dei prodotti di coefficiente di estinzione ponderale e cammino ottico sia per il riferimento che per il composto in esame, e, ricavando le assorbanze dagli spettri acquisiti, dalla relazione 6.5 si ottiene la quantificazione dei gruppi  $-NCO$  presenti nell'espanso, da cui, mediante la Eq. 6.2, si ricava il valore della conversione.

Il metodo appena descritto consente di determinare il grado di conversione dell'isocianato, ma non può essere sfruttato per la valutazione quantitativa della formazione di trimero, vista l'impossibilità di costruire la relativa curva di calibrazione e di conseguenza di ricavarne il prodotto ( $\epsilon \cdot b$ ).

Tuttavia, come si vedrà, si può stimare la formazione di trimero mediante il rapporto tra l'assorbanza alla lunghezza d'onda ad esso corrispondente e quella di altri gruppi funzionali.

Le conversioni al variare dell'indice misurate negli espansi realizzati con diversi polioli sono riportate in Figura 6.10.



**Figura 6.10:** Conversione dell'isocianato dei PIR di diverse serie.

I valori di conversione più elevati sono raggiunti dagli espansi formulati con il poliolo *Isoexter 4787*, tuttavia le conversioni degli espansi a base di *Isoexter 4826* e *Isoexter 3446* sono di poco inferiori, e soprattutto a bassi indici di -NCO, si attestano a valori pressoché unitari. Questo risultato conferma la maggior possibilità di reazione per le catene meno rigide e meno stericamente impedito del poliolo alifatico a più basso indice di ossidrilico, ossia a più elevato peso molecolare. Tali valori di conversione indicano inoltre come la catalisi adottata sia idonea a tali sistemi.

Nel caso degli espansi formulati con *Isoexter PL4851*, cioè poliolo di natura molto aromatica, si riscontra una diminuzione nei valori della conversione iniziale, che si registrano tra il 94 ed il 98%, all'aumentare dell'indice di isocianato. Questo fenomeno può essere dovuto al fatto che tale poliolo è fortemente aromatico, dunque l'ingombro sterico limita il moto delle catene e la loro ricombinazione, diminuendo infatti anche la loro possibilità di reagire a formare strutture isocianuriche.

Si può inoltre osservare che la conversione nei sistemi aromatici (*Isoexter PL4851*, *Isoexter 3446*) è influenzata dalla flessibilità di catena: infatti la catena del poliolo *Isoexter PL4851* è più rigida rispetto a quella dell'altro poliolo con contenuto di aromatico, ossia *Isoexter 3446*, in quanto il primo è derivato da anidride ftalica mentre il secondo da PET; nel primo, dunque,

i gruppi sostituenti sono legati all'anello in posizione *orto*, mentre nel secondo in posizione *para*, che rende la catena più lineare e flessibile portando quindi a valori totali più elevati.

Si constata inoltre che i valori di conversione dell'isocianato tendono a diminuire all'aumentare dell'indice di  $-NCO$  degli espansi, in quanto il crescente eccesso di isocianato rende più difficile una sua ricombinazione in una struttura via via più reticolata, che limita la disponibilità dei gruppi funzionali alla reazione, come conseguenza della ridotta mobilità delle catene. Infatti, l'elevata velocità iniziale di formazione del trimero per gli alti indici di isocianato porta ad una struttura altamente reticolata, che rende più difficile la prosecuzione del processo di trimerizzazione. Una minore conversione dell'isocianato implica una minore trimerizzazione ed anche una minore formazione di prodotti secondari quali biuretici e allofanati, i quali contribuirebbero ad aumentare la reticolazione della struttura, e questo può influire sulle proprietà dinamico-meccaniche, così come può influire negativamente sui risultati dei test di reazione al fuoco e sulla stabilità termica.

La conversione dell'isocianato negli espansi è stata valutata anche in funzione del tempo. Si riporta quale esempio, in Figura 6.11, il risultato per tale prova sul campione 4787-4-Pent.

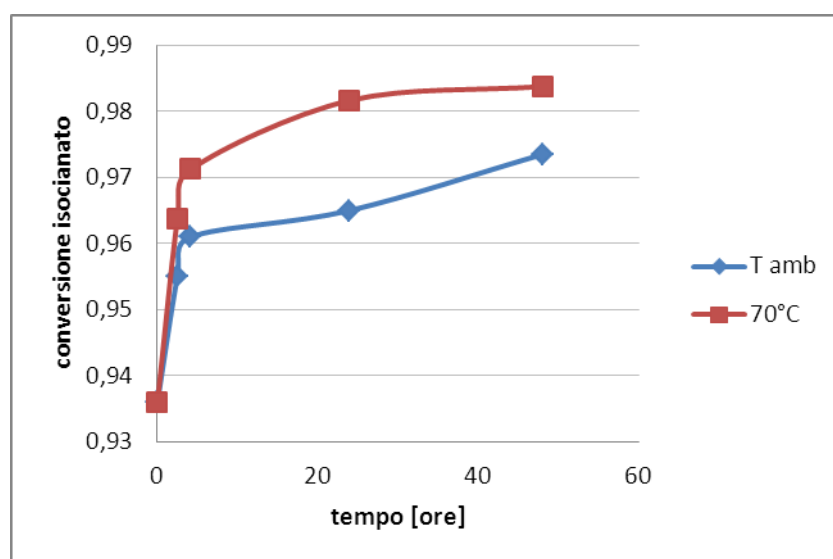


Figura 6.11: Conversione dell'isocianato nel tempo per 4787-4-Pent.

La conversione è stata misurata sia sull'espanso conservato a temperatura ambiente che a 70°C. Si osserva come la conversione raggiunga il valore asintotico in tempi più ridotti per l'espanso maturato a più alta temperatura, confermando la necessità di mantenere l'espanso in ambiente riscaldato durante il primo giorno di vita.

L'aumento della conversione dell'isocianato durante il periodo di condizionamento, è collegato al fatto che la trimerizzazione dell'isocianato, dopo il *gel point*, rallenta a causa dell'elevata densità di reticolazione della matrice polimerica, quindi l'aumento del grado di conversione dell'isocianato richiede un certo lasso di tempo.<sup>[35]</sup>

Pertanto, prima di acquisire gli spettri per gli espansi di questo studio, dunque, essi sono stati lasciati 24 ore in stufa a 70°C ed una settimana a temperatura ambiente per consentire la loro stabilizzazione.

Oltre alla conversione dell'isocianato, è importante valutarne la trimerizzazione, in quanto essa influenza molte delle proprietà del polimero, tra cui quelle termiche e meccaniche, e soprattutto il comportamento al fuoco.

La quantificazione relativa del trimero formatosi in un espanso poliisocianurico, mediante spettrofotometria FT-IR, si basa sul rapporto tra l'assorbanza del picco a 1410 cm<sup>-1</sup>, relativo all'isocianurato, e quello a 1595 cm<sup>-1</sup>, corrispondente all'aromatico.

Negli espansi realizzati con polioli aromatici, l'assorbanza del picco a 1595 cm<sup>-1</sup> ingloba anche il contenuto relativo all'aromaticità del poliolo di partenza. Si assume in questo caso che tale contributo sia trascurabile sul totale della formulazione dell'espanso e dunque che tale picco sia costante.

Si riportano in Figura 6.12 gli andamenti di tale rapporto per le diverse serie, contraddistinte in legenda dal poliolo che le caratterizza.

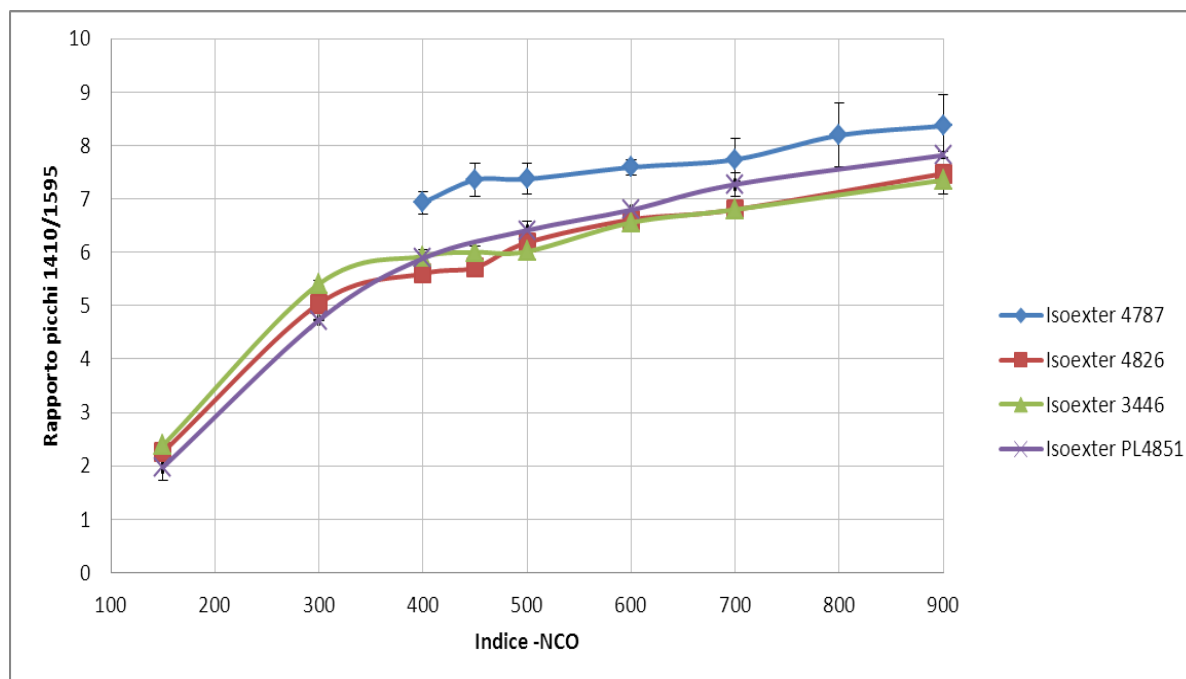


Figura 6.12: Rapporto tra i picchi 1410/1595 (isocianurato/aromatico).

Si osserva che la quantità di isocianurato, rispetto all'aromatico di riferimento, cresce all'aumentare dell'indice di -NCO, con un incremento maggiore a più bassi indici e tendendo invece a stabilizzarsi ad indici più elevati. Tale variazione di pendenza nella curva può corrispondere ad un rallentamento nella formazione del trimero dovuto all'ostacolo posto dalla via via crescente densità di reticolazione della matrice. Non si osservano significative differenze tra gli espansi realizzati con diversi polioli, ad eccezione del poliolo *Isoexter 4787*, che presenta valori più elevati del rapporto in analisi. Questo è probabilmente correlato al suo minore numero di ossidrilie, che comporta un sistema meno rigidamente reticolato.

Il poliolo *Isoexter 4787* è stato tenuto in considerazione nella parte iniziale di questo studio per valutare l'effetto appunto di un basso numero di ossidrilie, dunque di una catena flessibile e poco ingombrante, sulla formazione del trimero. Si è visto, come descritto sopra, che questo facilita la reazione tra le molecole di isocianato portando ad una maggiore formazione di struttura isocianurica tra tutti i polioli considerati. Tuttavia, nella prosecuzione di questa tesi, si è deciso di focalizzarsi su un confronto tra polioli con medesimo numero di ossidrilie. Per questo motivo la maggior parte delle successive caratterizzazioni vedrà come poliolo alifatico *Isoexter 4826*.

Dell'isocianato introdotto nella formulazione iniziale, una determinata quantità reagisce per stechiometria con il poliolo a dare uretano. Tale quantità di isocianato, sarà costante



all'aumentare dell'indice, rapportandosi ad una quantità standard di 100 g di poliolo. Tuttavia, la quantità di uretano che si forma rappresenterà una diversa percentuale sul peso totale dell'espanso, all'aumentare dell'indice, essendo crescente la quantità di isocianato introdotto in proporzione al poliolo. Conoscendo la percentuale di isocianato sulla formulazione totale, ed assumendo che tutto il poliolo si converta in uretano e che la conversione dell'isocianato sia completa, si ricava la percentuale di uretano nell'espanso totale.

Per tutti i polioli in analisi, questa varia dal 78% in peso circa ad indice di  $-NCO$  pari a 150, al 41% in peso per indice 400, fino al 21% in peso circa ad indice 900.

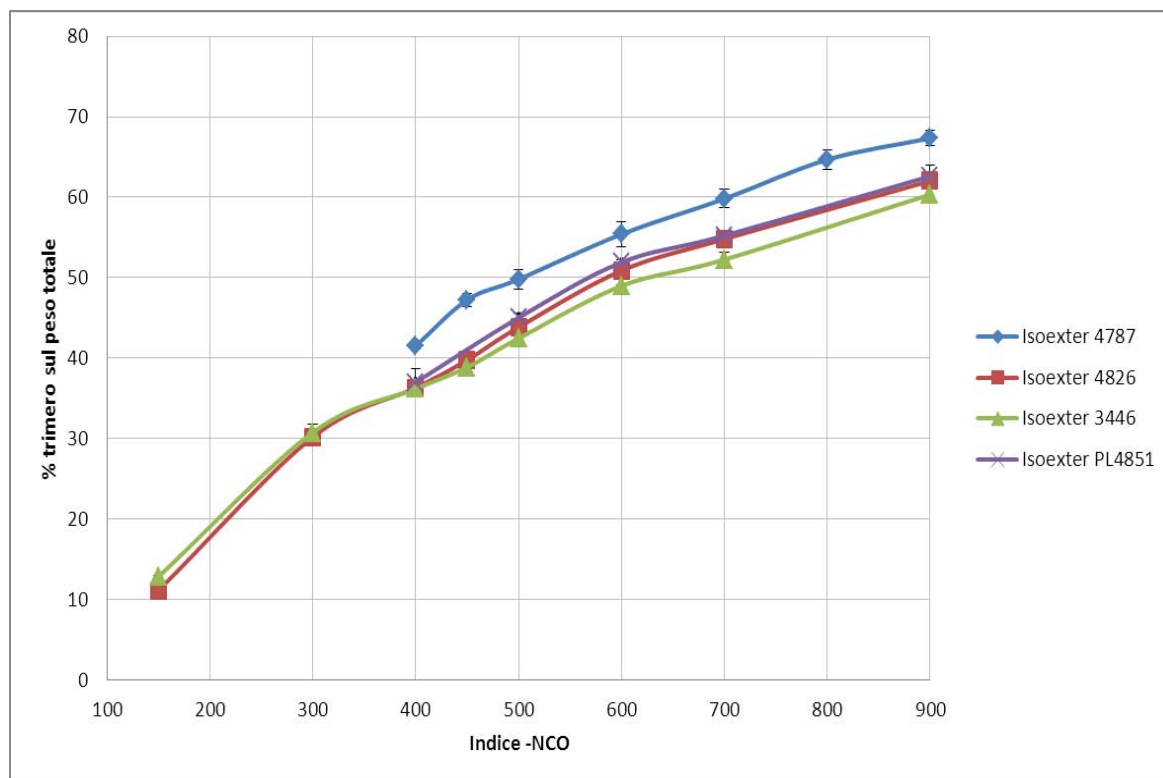
Il restante isocianato forma trimero e prodotti secondari, tra cui uree disostituite, carbodiimmidi, biuretici ed allofanati.

La percentuale di isocianato che si converte a trimero può essere determinata da analisi spettrofotometriche sfruttando la relazione: <sup>[37]</sup>

$$\%trimero = \frac{A_{1410} - 0,481 A_{1510}}{1,793}, \quad (6.6)$$

in cui  $A_{1410}$  rappresenta l'assorbanza del picco relativo all'isocianurato mentre  $A_{1510}$  quella relativa al legame  $C-N$  dell'isocianato in cui l'atomo di carbonio appartenga all'anello aromatico. Tale picco, essendo proprio dell'isocianato ed essendo costante, può essere utilizzato come riferimento. Infatti, come già accennato, è indispensabile riscalare l'assorbimento del gruppo di interesse su quello di un riferimento costante, dal momento che i valori assoluti delle altezze dei picchi in uno spettro IR dipendono dalle condizioni sperimentali.

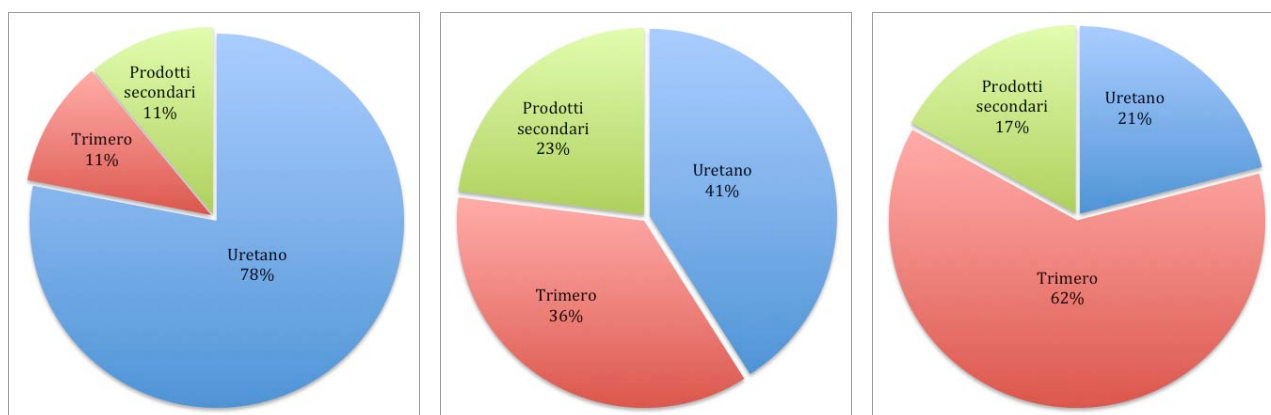
Moltiplicando la Equazione 6.6 per la frazione di isocianato nell'espanso, si ottiene la quantificazione del trimero sul peso globale del formulato. I risultati per le diverse serie analizzate sono riassunti in Figura 6.13.



**Figura 6.13:** Percentuale di trimero sul peso totale degli espansi.

Tale risultato conferma l'aumento della percentuale di trimero nell'espanso, con un incremento via via più limitato all'aumentare dell'indice di -NCO.

I diagrammi riportati in Figura 6.14 riassumono la differente composizione dei poliisocianurati al variare dell'indice, prendendo quale esempio i campioni della serie 4826-Pentano ad indice di -NCO pari rispettivamente a 150, 400 e 900.



**Figura 6.14:** Distribuzione dei composti in PIR della serie 4826-Pent ad indice di isocianato 150 (sx), 400 (centro) e 900 (dx).

A più bassi indici prevale il legame carbammato ed, essendo più ridotto l'eccesso di isocianato, si ha una minore formazione del trimero.

Un ulteriore indicatore della presenza di trimero nell'espanso è infine il rapporto tra le assorbanze a 1410 e 1220  $\text{cm}^{-1}$ , ossia tra isocianurato e poliuretano (PIR/PUR), che fornisce un'indicazione di come la quantità di trimero vari rispetto a quella del poliuretano (Fig. 6.15).

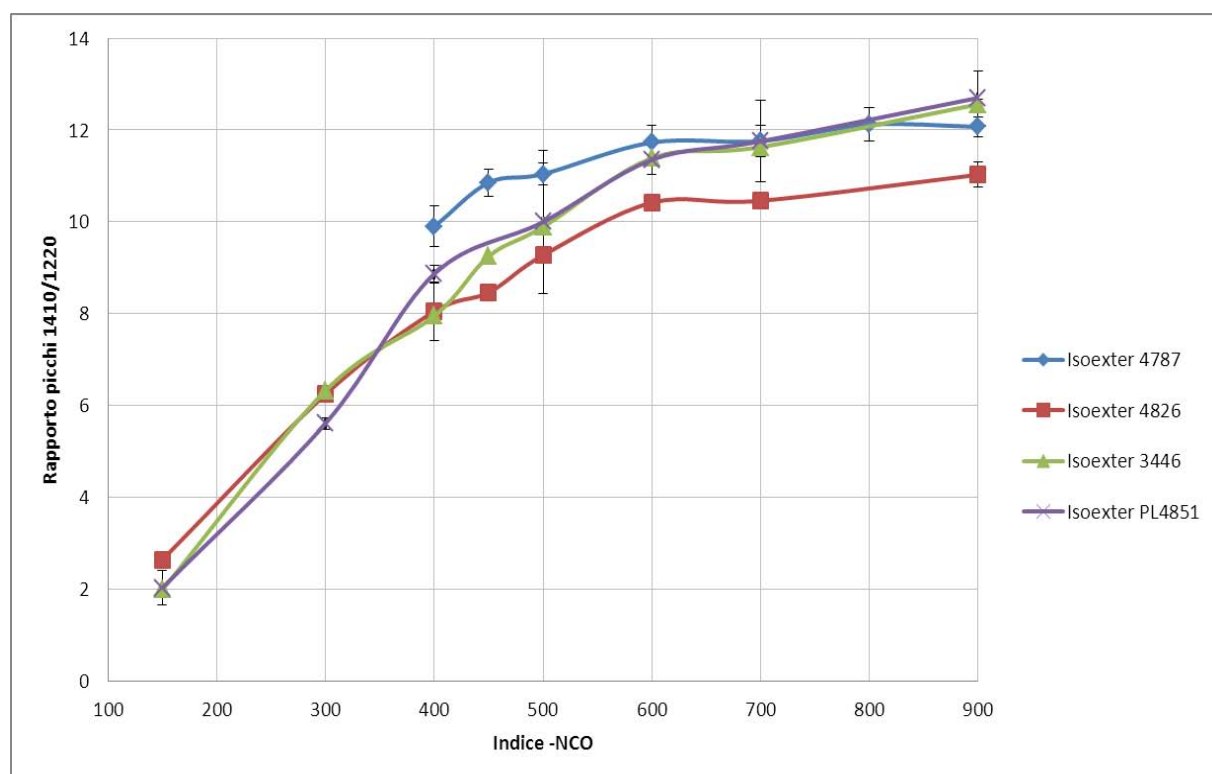


Figura 6.15: Rapporto picchi 1410/1220 (PIR/PUR).

Si nota come il valore del rapporto PIR/PUR aumenta all'aumentare dell'indice, come atteso visto che infatti la quantità di trimero formata aumenta rispetto a quella del poliuretano, che invece è costante tra i campioni della stessa serie poiché il poliolo reagisce totalmente secondo stechiometria con l'isocianato.

All'aumentare dell'indice di isocianato, aumenta la funzionalità media del sistema, e questo comporta un abbassamento del *gel point*, che limita la mobilità delle catene e rende i gruppi terminali -NCO meno facilmente disponibili per poter reagire tra loro, come si riscontra dalla diminuzione della pendenza delle curve che rappresentano il rapporto 1410/1220 in funzione dell'indice di -NCO. [38]

Per valutare come il limite alla conversione dell'isocianato a trimero sia collegato alle caratteristiche strutturali dell'isocianato stesso, si sono realizzati degli espansi con MDI monomero puro *Ongronat 3020*, in sostituzione all'isocianato polimerico *Isocom L*.

Sono state considerate le formulazioni della serie ONGRONAT riportate al Capitolo 5, tutte espanso a pentano.

Si riassumono in Tabella 6.2 i risultati ottenuti dall'analisi spettrofotometrica di tali espansi.

**Tabella 6.2:** Risultati dell'analisi FT-IR su espansi da isocianato monomero.

<b>Poliolo</b>	<b>Isoxter 4787</b>			
<b>Indice</b>	400		900	
<b>Isocianato</b>	Isocom L	Ongronat	Isocom L	Ongronat
<b>Campione</b>	4787-4-Pent	Puro-1	4787-9-Pent	Puro-4
<b>% trimero sull'isocianato</b>	41%	49%	67%	78%
<b>Conversione [%]</b>	99,0	100	98,2	100
<b>Poliolo</b>	<b>Isoxter 3446</b>		<b>Isoxter PL4851</b>	
<b>Indice</b>	900		600	
<b>Isocianato</b>	Isocom L	Ongronat	Isocom L	Ongronat
<b>Campione</b>	3446-9-Pent	Puro-2	PL4851-6-Pent	Puro-3
<b>% trimero sull'isocianato</b>	60%	72%	52%	60%
<b>Conversione [%]</b>	96,2	98,6	94,4	98,9

Rispetto all'uso di *Isocom L*, si osserva come, utilizzando l'isocianato monomero puro, si abbia un incremento della conversione dell'isocianato, con conseguente riduzione di prodotti secondari ed inoltre un incremento della percentuale di trimero sul peso totale dell'espanso, con conseguente riduzione di prodotti secondari. Ciò è probabilmente conseguenza della minor complessità di catena di *Ongronat 3020*.

### 6.1.2 Analisi NMR

Sono state svolte due tipologie di analisi NMR: allo stato liquido e allo stato solido. La prima è stata applicata alle materie prime, in particolare all'isocianato *Isocom L* ed ai due polioli aromatici, consentendo di valutare il loro contenuto in termini di aromaticità, come riportato per i singoli composti nel Capitolo 5.

Si è ricorsi invece all'analisi NMR allo stato solido per le schiume poliisocianuriche, per valutare la possibilità di riconoscere i composti in essi presenti e la loro quantità, con l'intento di stabilire come l'isocianato iniziale si ripartisca tra i prodotti, ricercando in particolare uretano, trimero ed altri prodotti secondari, tra i quali si assume che l'urea sia la prevalente.

Sono stati sottoposti ad analisi NMR allo stato solido due campioni, entrambi prodotti a partire dal poliolo alifatico *Isoexter 4787*. Il primo, denominato *4787-1-Pent*, è un poliuretano ottenuto dalla reazione tra poliolo e isocianato in rapporto stechiometrico. Il secondo invece, siglato *4787\_6\_Pent*, è un poliisocianurato ad indice di  $-NCO$  pari a 600. Le relative formulazioni sono riportate al Capitolo 5.

I rispettivi spettri acquisiti nel corso dell'analisi sono riportati in Fig. 6.16 ed in Fig. 6.17.

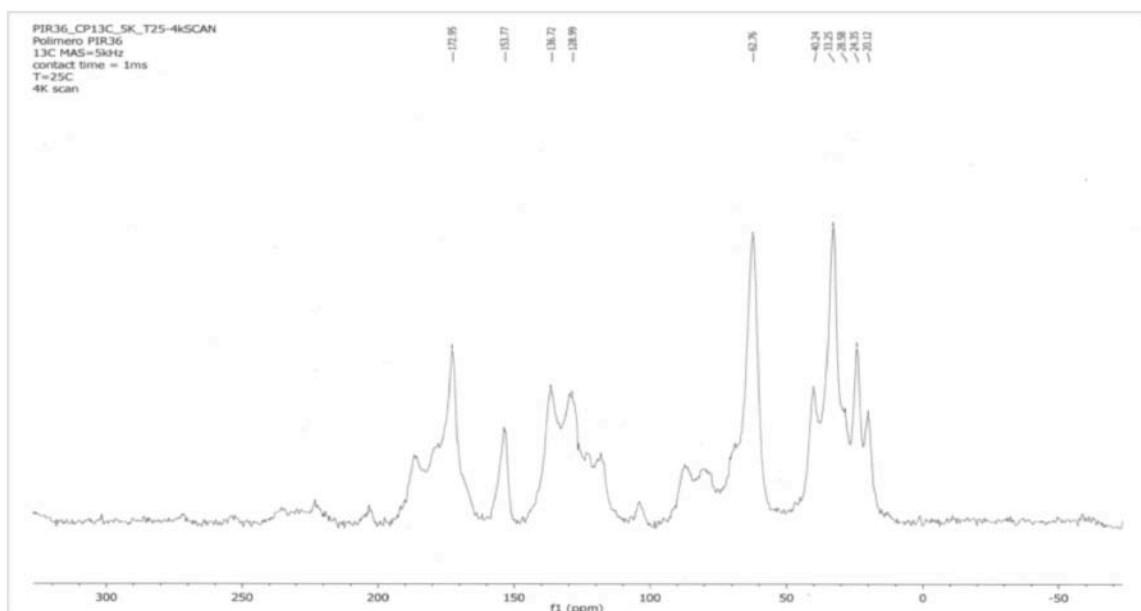
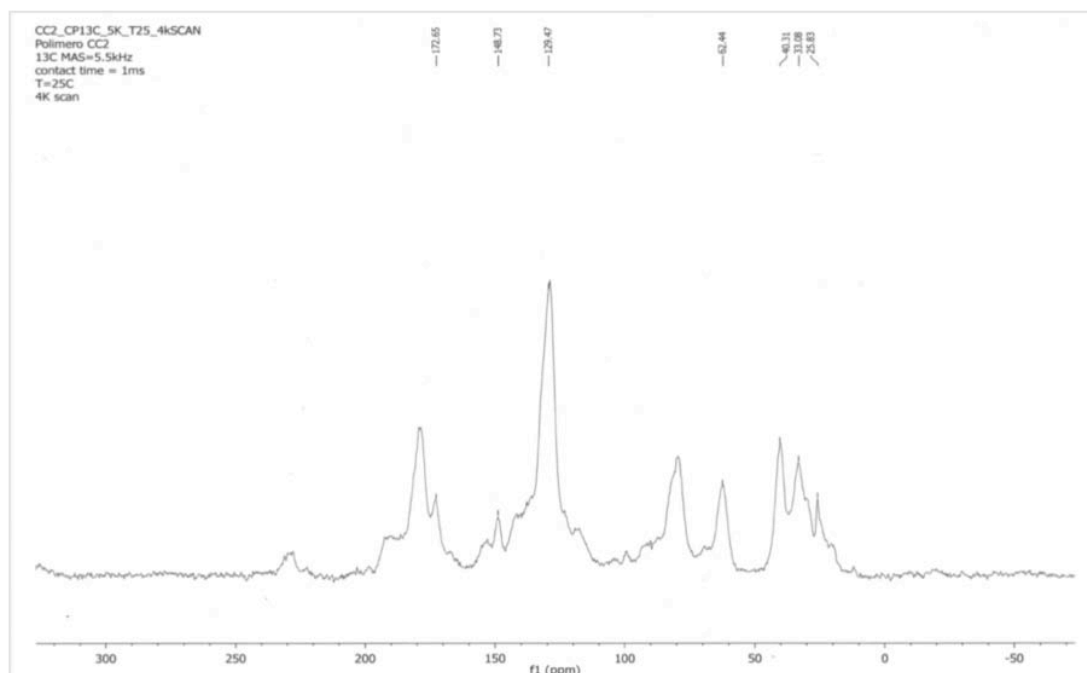


Figura 6.16: Spettro NMR del poliuretano 4787-1-Pent.



**Figura 6.17:** Spettro NMR dell'espanso 4787-6-Pent.

Gli spettri sono stati acquisiti in *crosspolarizzazione*, vale a dire trasportando la polarizzazione del protone al carbonio, ossia da nuclei più abbondanti a nuclei più diluiti, con l'effetto di ridurre il tempo di acquisizione ed aumentare il rapporto segnale-rumore.

Tra i picchi evidenziati nello spettro, quelli al di sotto dei 50 ppm sono relativi ai carboni alchilici. Confrontando gli spettri dei due campioni in esame si osservano gli stessi picchi in tale regione, in accordo con il fatto che tali espansi sono stati prodotti a partire dallo stesso poliolo alifatico.

Una problematica riscontrata nell'analisi NMR riguarda l'attribuzione dei picchi ai rispettivi composti. Infatti, nella spettroscopia NMR allo stato solido i picchi ottenuti non sono direttamente correlabili ai gruppi funzionali, dunque sarebbe necessario disporre di composti modello da cui ottenere i relativi picchi di assorbimento.

Studiando dunque gli spettri di composti di riferimento ed i loro spostamenti (*chemical shift*), è in teoria possibile stabilire come l'isocianato di partenza si trasformi nei prodotti.

La tecnica è quantitativa solo se, confrontando le ampiezze dei picchi con un picco di riferimento noto, il rapporto varia significativamente. Infatti, è da considerare che l'ampiezza del segnale è funzione anche dell'intorno chimico del legame, variando in base ai protoni in vicinanza fisica, indipendentemente dal fatto che essi siano effettivamente legati al gruppo in esame.

La spettroscopia di risonanza magnetica dunque può costituire una via per la determinazione della composizione di poliisocianurati, a patto di ulteriori approfondimenti per l'attribuzione dei picchi ai relativi composti.

## 6.2 Caratterizzazione fisica

Per quanto riguarda le caratteristiche fisiche degli espansi sono stati monitorati due parametri: densità e conducibilità termica. La densità desiderata per le schiume in tale studio è stata fissata a  $37,5 \pm 2,5 \text{ kg/m}^3$ , come descritto nel § 5.2.

Passiamo ora ad analizzare la conducibilità termica. È importante valutare tale parametro in un breve arco di tempo dopo la loro produzione, preferibilmente nel primo giorno di vita, in quanto nel corso del tempo si assiste ad un fenomeno di invecchiamento, detto “*aging*”, che consiste nella diffusione dell'espandente verso l'ambiente esterno e viceversa nell'ingresso dell'aria per diffusione nelle celle dell'espanso. Alla sostituzione del contenuto delle celle consegue una variazione delle proprietà di conducibilità del materiale, essendo maggiore la conducibilità termica dell'aria rispetto a quella del gas espandente contenuto nelle celle.

Le misure di conducibilità sono dunque state effettuate sugli espansi anche in funzione del tempo di invecchiamento.

Sono stati inizialmente analizzati gli espansi delle serie 4826-HFO e PL4851-HFO, per i quali l'andamento è riportato rispettivamente in Fig. 6.18 e Fig. 6.19, parametrico nell'indice degli espansi. L'errore strumentale sul valore della conducibilità è  $0.5 \text{ mW/m K}$ .

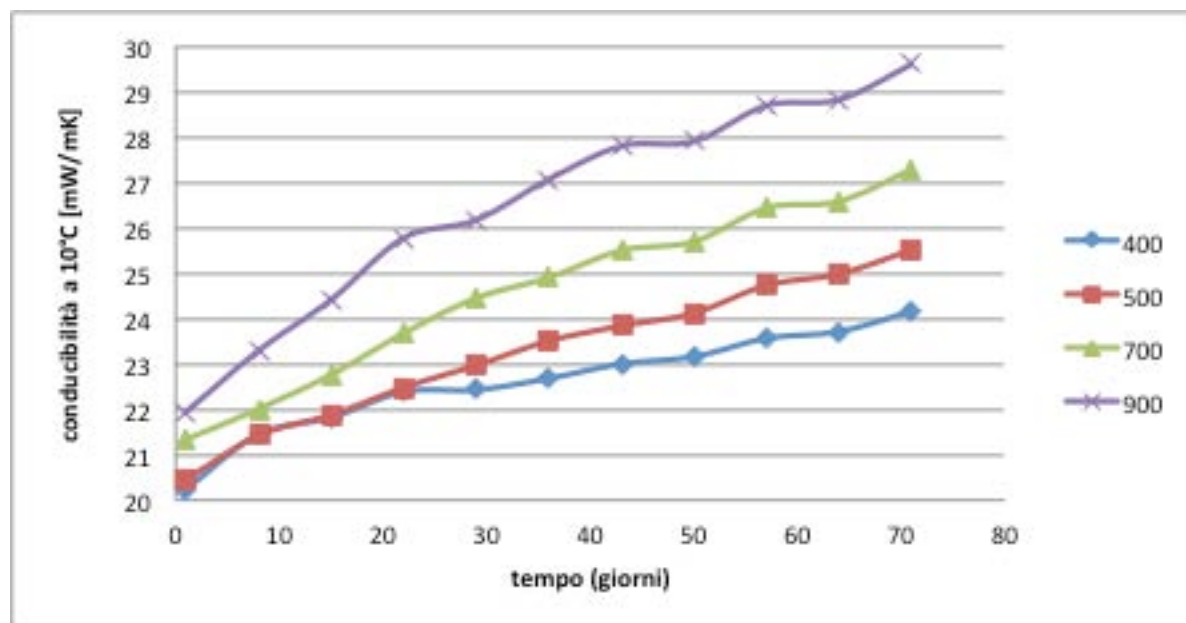


Figura 6.18: Conducibilità termica nel tempo degli espansi serie 4826-HFO.

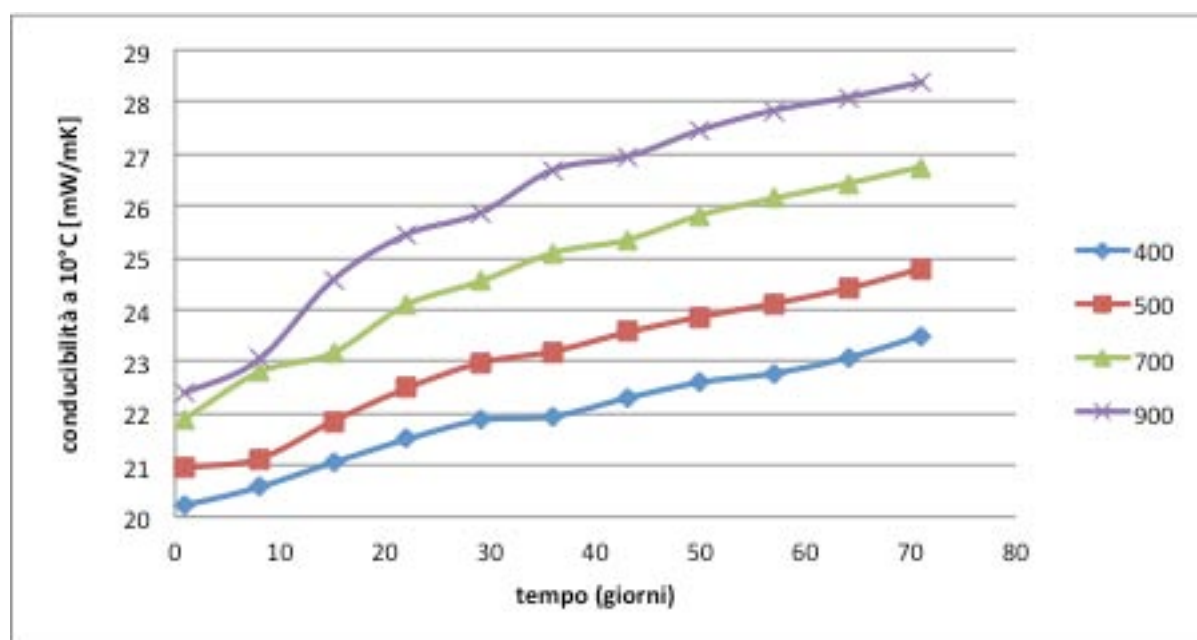


Figura 6.19: Conducibilità termica nel tempo degli espansi serie PL4851-HFO.

Si osserva come, per entrambe le serie, il valore di conducibilità iniziale sia notevolmente inferiore per gli espansi a più basso indice. Inoltre, al trascorrere del tempo, il valore della conducibilità aumenta per tutti gli espansi, ma in modo più marcato per gli espansi ad indice di NCO più elevato. Infatti per i campioni realizzati con il poliolo *Isoxter PL4851* ed espansi ad HFO, ad indice 400, si passa dal valore 20.21 mW/mK del primo giorno a 23.50 mW/mK dopo 10 settimane (variazione del 16.25%), mentre ad indice 900, l'incremento nello stesso



intervallo di tempo è da 22.40 mW/mK a 28.38 mW/mK (aumento del 26.87%). Sempre ad indice 900, per il campione realizzato invece con *Isoexter 4826*, in 70 giorni l'incremento è da 21.94 mW/mK a 29.62 mW/mK (35.0%). Nel periodo considerato nessuno dei campioni analizzati ha raggiunto un valore stazionario.

La conducibilità nel primo giorno di vita dell'espanso è connessa al diametro medio cellulare, trattandosi di espansi a celle chiuse, e alla conducibilità della fase gas; a parità di espandente il fattore determinante è quindi il diametro medio di cella. All'aumentare del diametro cellulare aumenta il contributo radiativo,  $k_r$ , e di conseguenza la conducibilità termica totale (Eq. 3.11). Per i campioni analizzati dunque l'aumento dei valori all'aumentare dell'indice può essere giustificato dall'incremento delle dimensioni delle celle al crescere dell'indice, come verrà mostrato dalle immagini ESEM al § 6.4.

L'aumento dei valori di conducibilità nelle settimane successive, è invece legato prevalentemente alla diffusività dei gas attraverso il materiale ed al numero di celle chiuse. Quest'ultimo, ricavato mediante analisi con un picnometro, viene riportato in Tabella 6.3 ed evidenzia un incremento della percentuale di celle aperte all'aumentare dell'indice, giustificando dunque l'andamento della conducibilità termica nel tempo in funzione dell'indice.

**Tabella 6.3:** Misura della percentuale di celle chiuse negli espansi.

Campione	Celle chiuse [%]
4826-4-HFO	88,0%
4826-5-HFO	89,8%
4826-7-HFO	88,1%
4826-9-HFO	85,9%
PL4851-4-HFO	89,9%
PL4851-5-HFO	89,9%
PL4851-7-HFO	88,0%
PL4851-9-HFO	85,0%
PL4851-4-Pent	87,5%
PL4851-9-Pent	79,6%

La permeabilità è definita come prodotto tra il coefficiente di solubilità ed il coefficiente di diffusione. Dunque l'innalzamento della conducibilità all'aumentare dell'indice può essere legato ad una maggiore solubilità dei gas espandenti nel trimero rispetto al poliuretano, che

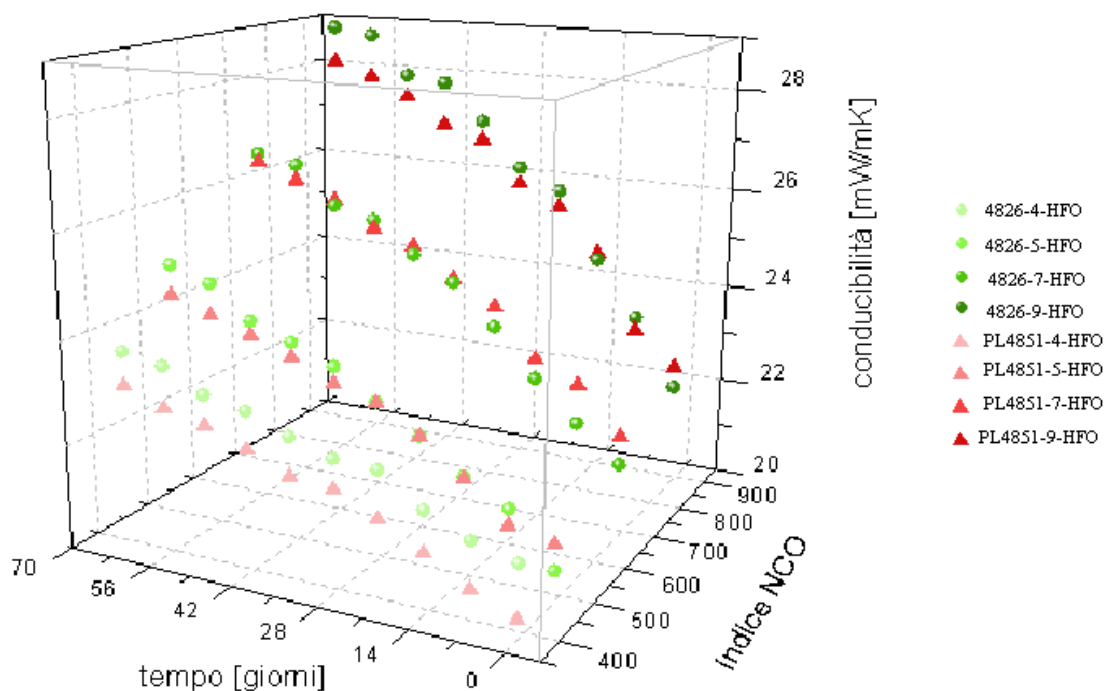
determina un incremento della permeabilità ad alti indici, dove è maggiore la presenza di trimero rispetto all'uretano. Anche il coefficiente di diffusione può variare, essendo funzione della struttura cellulare, che tende a peggiorare all'aumentare dell'indice. La dimensione media delle celle dell'espanso aumenta infatti a più alti indici, come si può notare dai valori riportati in Tabella 6.4, misurati dalle immagini ESEM acquisite sugli espansi e riportate in Appendice A, secondo la metodologia descritta al § 3.4.

**Tabella 6.4:** Dimensioni medie di celle negli espansi a pentano (*sx*) e HFO (*dx*).

Serie	Indice	Dimensioni medie celle [ $\mu\text{m}$ ]
4787 PENTANO	400	172
	600	204
	900	259
4826 PENTANO	400	240
	600	265
	900	300
3446 PENTANO	400	203
	600	268
	900	312
PL4851 PENTANO	400	280
	600	340

Serie	Indice	Dimensioni medie celle [ $\mu\text{m}$ ]
4826 HFO	400	250
	600	268
	900	292
PL4851 HFO	400	254
	600	287
	900	304

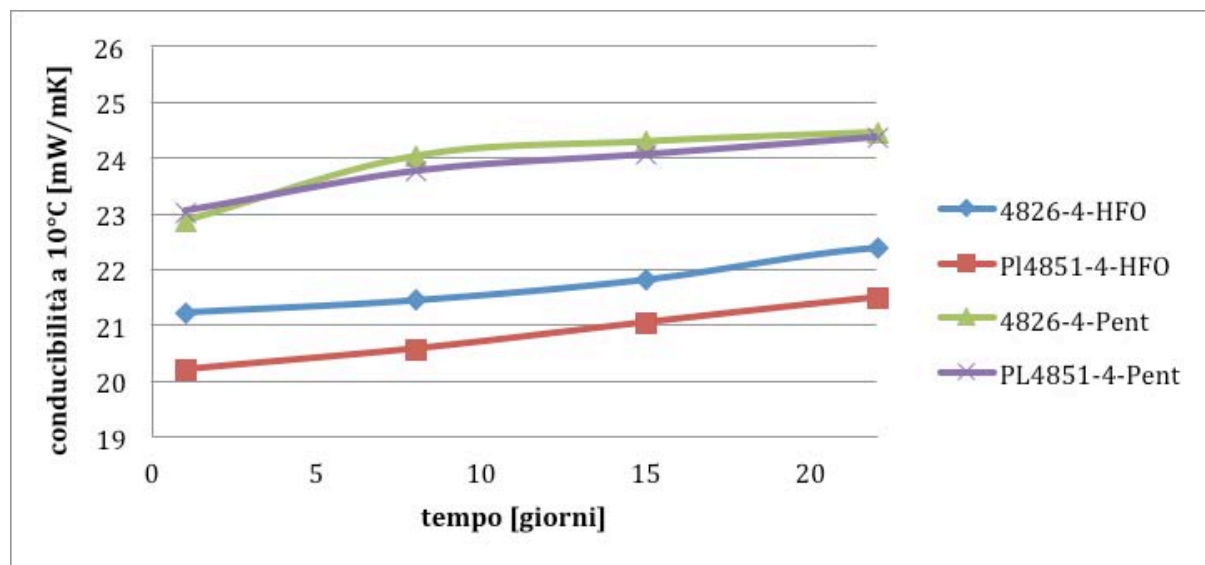
In figura 6.20 si raffigura il confronto tra le due serie appena citate, riportando la conducibilità in funzione di indice e tempo.



**Figura 6.20:** Confronto conducibilità termiche per le serie 4826-HFO e PL4851-HFO.

Confrontando i valori ottenuti, si osserva come i valori, a parità di espandente, non si discostino molto variando il poliolo di partenza per la schiuma, anche se risultano, al trascorrere del tempo, in genere lievemente più bassi per gli espansi realizzati con il poliolo *Isoexter PL4851*.

Avendo osservato come all'aumentare dell'indice si assista ad un peggioramento delle capacità di isolamento termico, successivamente, per gli espansi a pentano, sono stati tenuti in considerazione solo quelli ad indice inferiore, in particolare 400, ossia i campioni 4826-4-Pent e PL4851-4-Pent, riportati in Figura 6.21.



**Figura 6.21:** Conducibilità nel tempo per gli espansi ad indice di NCO pari a 400.

In termini di conducibilità termica l'HFO offre prestazioni migliori, infatti le schiume espanse a HFO mostrano valori sensibilmente inferiori rispetto a quelle espanse a pentano, per entrambi i polioli considerati come base per le formulazioni. Si osserva inoltre come, ad indice di NCO pari a 400, la differenza nei valori tra i campioni 4826-4-Pent e PL4851-4-Pent sia meno accentuata rispetto ai campioni 4826-4-HFO e PL4851-4-HFO.

Le differenze ottenute per campioni a parità di indice, ma con diverso espandente, possono essere legate alla diversa solubilità degli agenti espandenti nel poliolo, che può in alcuni casi favorire la formazione di un reticolo con celle chiuse e di dimensioni ridotte, ma soprattutto alla diversa conducibilità termica dell'espandente in fase gas. Generalmente i poliisocianurati sono prodotti con quantitativi d'acqua ridotti, quindi è ragionevole supporre che il principale componente della fase gas contenuta nelle celle degli espansi sia l'espandente fisico. <sup>[8]</sup>

Poiché il pentano presenta, a temperatura ambiente, conducibilità termica della fase gas pari a 15 mW/m K, mentre per HFO essa è pari a 10.2 mW/m K, da ciò si spiegano le migliori prestazioni di espansi con HFO. Il nuovo agente espandente HFO dunque, offre caratteristiche promettenti anche sotto il punto di vista dell'isolamento termico, aspetto di forte rilevanza per le applicazioni degli espansi poliisocianurici.

Una variante per l'ottenimento di una buona struttura cellulare è inoltre la buona compatibilità chimica tra il poliolo e l'isocianato.

### 6.3 Caratterizzazione meccanica

#### Compressione

Per ogni serie di campioni espansi a pentano è stato effettuato il test a compressione, seguendo la metodologia prevista dalla norma ISO 844.

Le schiume poliuretaniche, ed in particolare quelle ottenute in libera crescita, sono materiali fortemente anisotropi, essendo le celle allungate nella direzione della crescita, e dunque presentano valori di resistenza a compressione notevolmente diversi in direzione parallela o perpendicolare alla crescita.<sup>[35]</sup>

Per questo, seguendo la norma, entrambi i valori vanno determinati; tuttavia il valore di resistenza a compressione trasversale alla direzione di crescita può essere approssimato per gli espansi poliuretaniche alla metà di quello in direzione parallela.

In Figura 6.22 si riportano i valori della sollecitazione, misurati in direzione parallela alla crescita ed espressi in kPa, in funzione dell'indice di isocianato, al variare del poliolo usato come reagente.

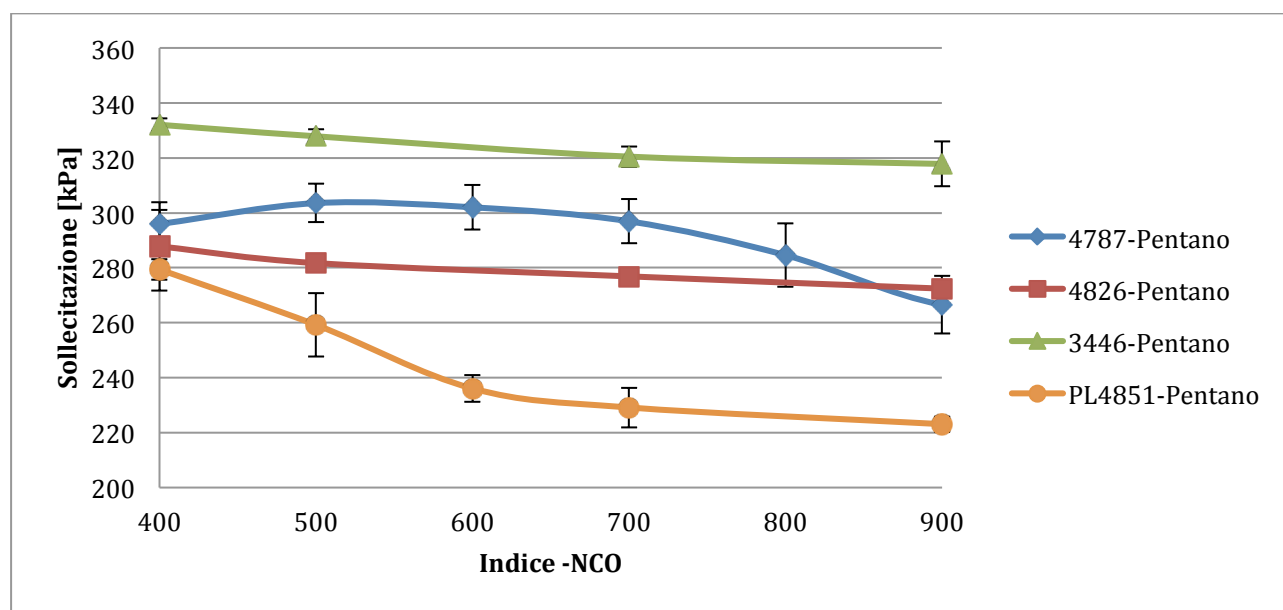


Figura 6.22: Resistenza a compressione degli espansi a pentano.

Si osserva che all'aumentare dell'indice, per tutti i polioli analizzati come reagenti, si assiste ad una diminuzione delle proprietà meccaniche dell'espanso. Questo è legato al fatto che, all'alzarsi dell'indice di -NCO, la struttura diventa più fragile. Infatti diminuisce la

concentrazione di legame uretanico, che rende più flessibile la struttura, e per contro aumenta quella del legame isocianurico, che la infragilisce.<sup>[33]</sup>

Infatti il contenuto di trimero crescente fa, a bassi indici, aumentare le proprietà a compressione dato che la matrice del polimero diventa più reticolata, tuttavia per incrementi notevoli dell'indice, come quelli trattati nella presente tesi, la resistenza a compressione decresce a causa di un'eccessiva reticolazione della struttura che la rende più friabile.<sup>[35]</sup> Il massimo di resistenza meccanica per espansi poliisocianurici paragonabili a quelli trattati in questo studio viene infatti riportata in letteratura intorno ad indici di -NCO pari a circa 200-250.<sup>[39]</sup>

Bisogna dunque cercare un compromesso tra la perdita nelle proprietà meccaniche ed il miglioramento di altre proprietà come la reazione al fuoco o la stabilità termica, in funzione anche dell'applicazione richiesta all'espanso.

Le migliori prestazioni sono ottenute dalla serie 3446-Pentano, con un valore di sollecitazione di 332 kPa per l'espanso ad indice 400. Una possibile spiegazione è che il poliolo con cui è formulata tale serie è aromatico e dunque rende più resistente la struttura.<sup>[40]</sup> Tuttavia, gli espansi prodotti con il poliolo *Isoexter PL4851*, in cui il contenuto di aromaticità è notevolmente elevato, mostrano una diminuzione delle proprietà, probabilmente perché in questo caso la struttura si irrigidisce eccessivamente, infragilendosi.

La ridotta resistenza a compressione per la serie PL4851-Pentano può essere conseguenza anche della scarsa compatibilità tra pentano e poliolo fortemente aromatico che, soprattutto ad indici di NCO più elevati, determina la produzione di espansi dalla struttura irregolare.

Fatta eccezione per questa serie, negli altri casi la diminuzione del valore di sollecitazione in funzione dell'indice è contenuta. Quale esempio infatti, per la serie 4826-Pentano il valore si riduce da 287 kPa, per indice 400, a 272 kPa per indice 900, ossia una diminuzione del 5.51%.

La resistenza a compressione è stata inoltre valutata per i campioni delle serie 4826-HFO e PL4851-HFO, e se ne rappresenta in Figura 6.22 il confronto con i corrispondenti poliisocianurati espansi a pentano.

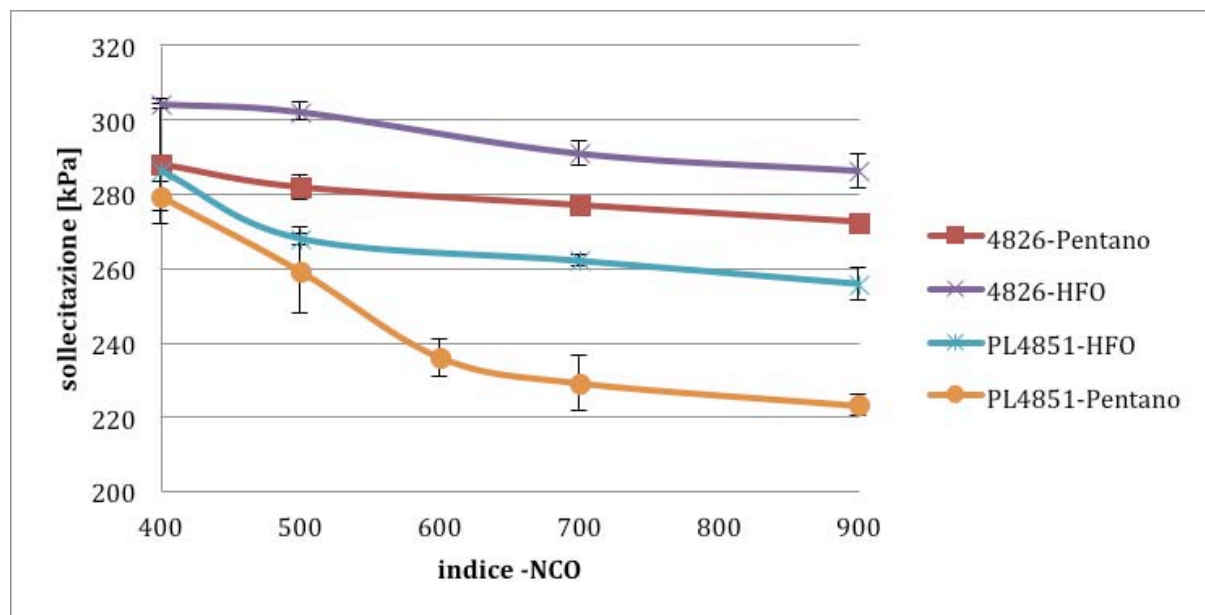


Figura 6.22: Confronto della resistenza a compressione per espansi a pentano ed a HFO.

Dal confronto degli andamenti della resistenza a compressione per le schiume espansi a pentano o a HFO, si osserva come, per entrambi i polioli di base analizzati, l'impiego di HFO determini migliori proprietà meccaniche dell'espanso. Questo potrebbe essere giustificato da un maggior effetto plastificante sulla matrice del pentano rispetto all'HFO, con conseguente diminuzione delle proprietà meccaniche del materiale. Ad eccezione della serie PL4851, per le motivazioni precedentemente specificate, si evidenzia come, per le rimanenti serie, la diminuzione del valore della sollecitazione segua il medesimo andamento, pur partendo da valori iniziali differenti.

Sono stati inoltre testati espansi con densità superiori a quella utilizzata per l'intero studio, in particolare con densità fino a  $70 \text{ kg/m}^3$ . Si nota come la resistenza a compressione sia fortemente dipendente dalla densità, essendo le due legate da una relazione pressochè lineare, come riportato in Figura 6.23.

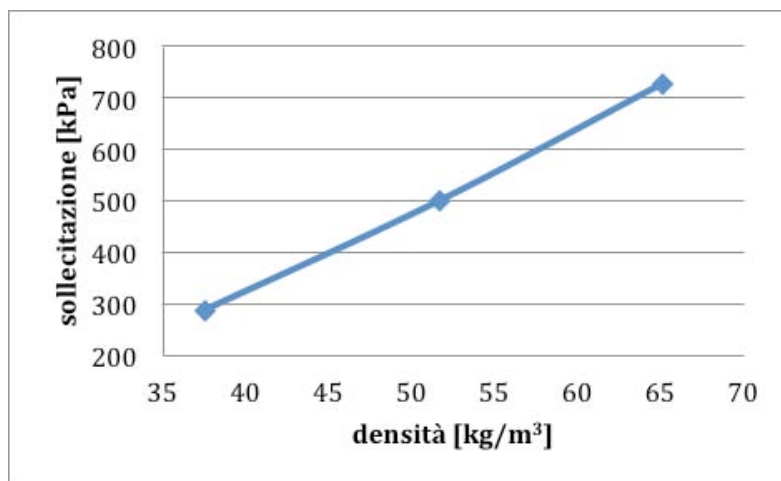


Figura 6.23: Resistenza a compressione in funzione della densità dell'espanso.

In particolare il test è stato effettuato su espansi realizzati con *Isoexter 4826*, espansi a pentano ed a indice di NCO pari a 400.

Infine, le prove a compressione sugli espansi preparati con il diverso sistema catalitico, per quanto riguarda i catalizzatori di trimerizzazione, a base di TMR-2 hanno riportato i risultati riassunti in Tabella 6.4, confermando la maggior validità di tale catalizzatore per sistemi basati sul poliolo aromatico.

Tabella 6.4: Resistenza a compressione in funzione del sistema catalitico.

		Catalisi Catalyst LB+Dabco K15	Catalisi TMR-2
<b>4826-Pentano</b>	Sollecitazione [kPa]	287,84	294,54
	Dev. Stand.	16,14	1,69
<b>3446-Pentano</b>	Sollecitazione [kPa]	349,56	399,9
	Dev. Stand.	2,37	4,89

## 6.4 Caratterizzazione morfologica

### ESEM

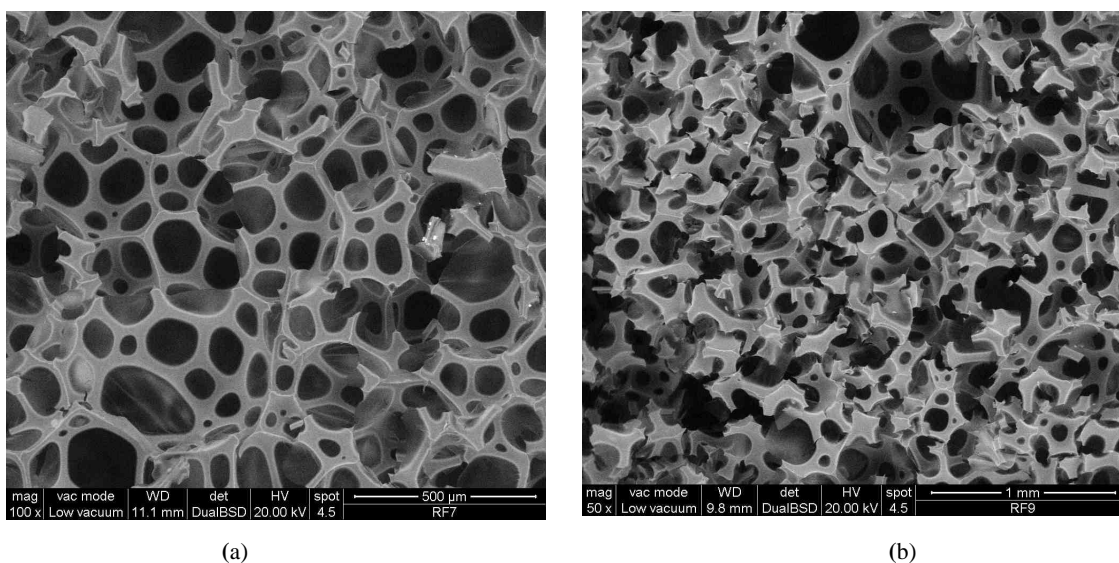
La morfologia degli espansi è valutata mediante il microscopio elettronico a scansione ambientale, ESEM che, lavorando in basso vuoto, permette di analizzare materiali non conduttivi come i poliisocianurati senza la necessità di metallizzazione per renderli conduttivi.



I campioni, di lato 0.5 cm, sono analizzati in direzione parallela alla crescita dell'espanso.

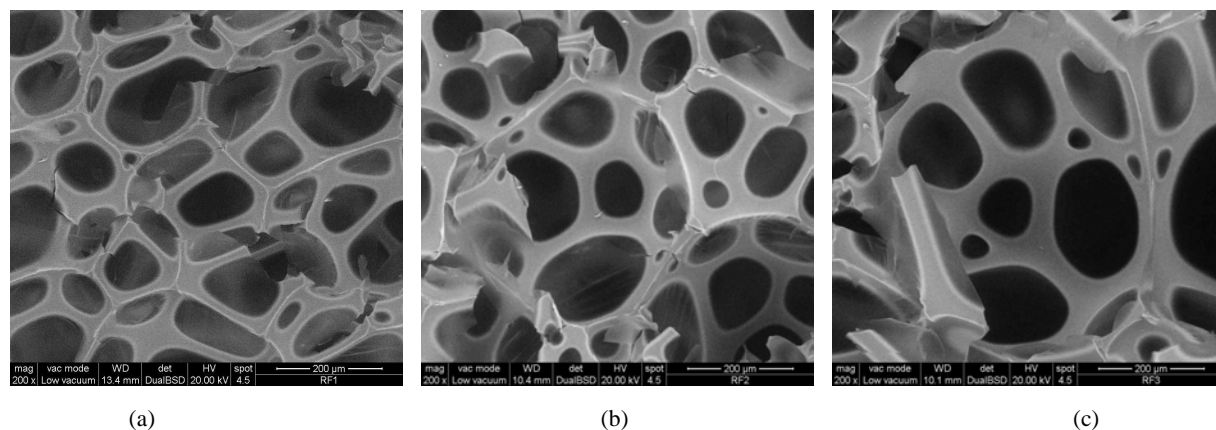
Le immagini evidenziano la tipica struttura cellulare dei poliisocianurati, con celle allungate nella direzione di crescita. Per tutti i campioni le celle risultano prevalentemente chiuse, fattore che consente di mantenere l'agente espandente al loro interno, e dunque di avere buone proprietà di isolamento termico. La misura più dettagliata della percentuale di celle chiuse è riportata al § 6.2.

Fa eccezione la parte superficiale del campione, in cui si possono individuare alcune celle rotte, conseguenza del taglio per la preparazione del provino. Si può notare come all'aumentare dell'indice la quantità di celle rotte aumenti, segnalando una struttura più fragile, come evidenziato ad esempio in Figura 6.24-a, relativa al campione 3446-4-Pent, e Figura 6.24-b, di 3446-9-Pent.



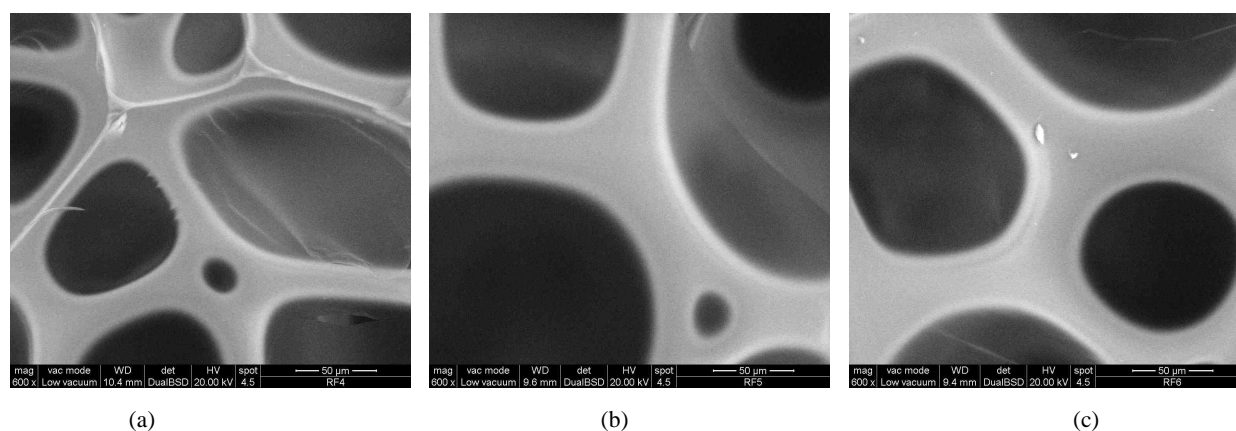
**Figura 6.24:** Immagini ESEM di 3446-Pent ad indice NCO di 400 (a) e 900 (b).

Si riportano nella Figura 6.25 le immagini acquisite per i campioni della serie 4826-Pentano ad indici 400 (Fig 6.25-a), 600 (Fig 6.25-b), 900 (Fig 6.25-c). Esse mettono in evidenza come i diametri cellulari siano visibilmente maggiori all'aumentare dell'indice, passando rispettivamente da circa 240 µm a 265 µm a 300 µm. Questo incremento può giustificare i maggiori valori di conducibilità termica nelle schiume a più alto indice.



**Figura 6.25:** Immagini ESEM di 4826-4-Pent (a), 4826-6-Pent (b) e 4826-9-Pent (c).

Si nota inoltre un generale aumento dello spessore delle pareti rispetto alle dimensioni delle celle all'aumentare dell'indice, come si osserva ad esempio dalle immagini ESEM a maggiore ingrandimento per i campioni della serie 4787-Pentano ad indice pari a 400 (Fig. 6.26-a), 600 (Fig. 6.26-b) e 900 (Fig. 6.26-c).



**Figura 6.26:** Immagini ESEM di 4787-4-Pent (a), 4787-6-Pent (b) e 4787-9-Pent (c).

All'aumentare dell'indice si registra inoltre una maggiore disomogeneità nelle dimensioni delle celle, che può essere collegata con la crescente difficoltà nella miscelazione dell'espandente.

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

## 6.5 Caratterizzazione termica

### Analisi termogravimetrica (TGA)

Le schiume poliuretatiche, anche a basse densità, hanno buone proprietà meccaniche e bassa conducibilità termica; tuttavia la bassa stabilità termica ne limita l'impiego ad elevate temperature. Questo è una delle barriere che può essere superata dai poliisocianurati, in virtù della buona stabilità termica degli anelli isocianurati in tali molecole. <sup>[35]</sup>

L'analisi TGA è effettuata mediante l'apparecchiatura *TA SDT Instrument Q600*. I campioni sono costituiti da circa 6-10 mg di materiale ed il programma di temperatura prevede il riscaldamento fino a 900°C, con velocità di 15°C/min, in atmosfera ossidante (aria).

L'analisi termogravimetrica restituisce le variazioni di peso del campione in funzione della temperatura a cui esso viene riscaldato. Per i poliisocianurati considerati si riscontra una lieve perdita di peso iniziale, che può essere collegata alla perdita di espandenti. L'effettivo inizio della degradazione del campione viene assunto in corrispondenza della perdita del 5% in peso. Per tutti i campioni si distinguono due fasi di perdita di peso, corrispondenti ai due flessi, delle quali la prima è da attribuire alla scissione delle componenti alifatiche del polimero, ossia i legami uretanici e le catene dei polioli alifatici. Il secondo stadio, a più alta temperatura, è invece imputabile alla rottura dei legami termicamente più stabili, quali gli anelli aromatici, provenienti dall'isocianato ed eventualmente dal poliolo. Generalmente tali stadi si presentano per i poliisocianurati rispettivamente in prossimità di 250°C e 500°C.

Per tutte le serie considerate, il residuo è generalmente nullo, perché i poliisocianurati, in questo studio, avendo solo componente organica e non contenendo cariche, a 900 gradi si degradano completamente. <sup>[41]</sup> Nei casi in cui invece permanga un leggero residuo, questo è da attribuire alla formazione di un *char* particolarmente resistente alle alte temperature.

Si riportano inoltre le curve DTG, ottenute derivando la curva TGA rispetto alla temperatura: nell'asse delle ordinate si ha dunque la velocità di degradazione del polimero. Le temperature a cui si osservano i picchi di tale funzione corrispondono alla massima velocità di degradazione del materiale.

Si assiste in generale all'aumento della stabilità termica all'aumentare dell'indice, giustificato dall'incremento del trimero presente nell'espanso, come riportato dall'analisi FT-IR. Infatti, tra i legami coinvolti negli espansi poliisocianurici, l'isocianurato è il più stabile termicamente, seguito da urea ed infine uretano. <sup>[33]</sup>

In Figura 6.30 si riportano i termogrammi degli espansi, parametrici nell'indice, della serie 4787-Pent, basata sul poliolo alifatico a più basso numero di ossidrile.

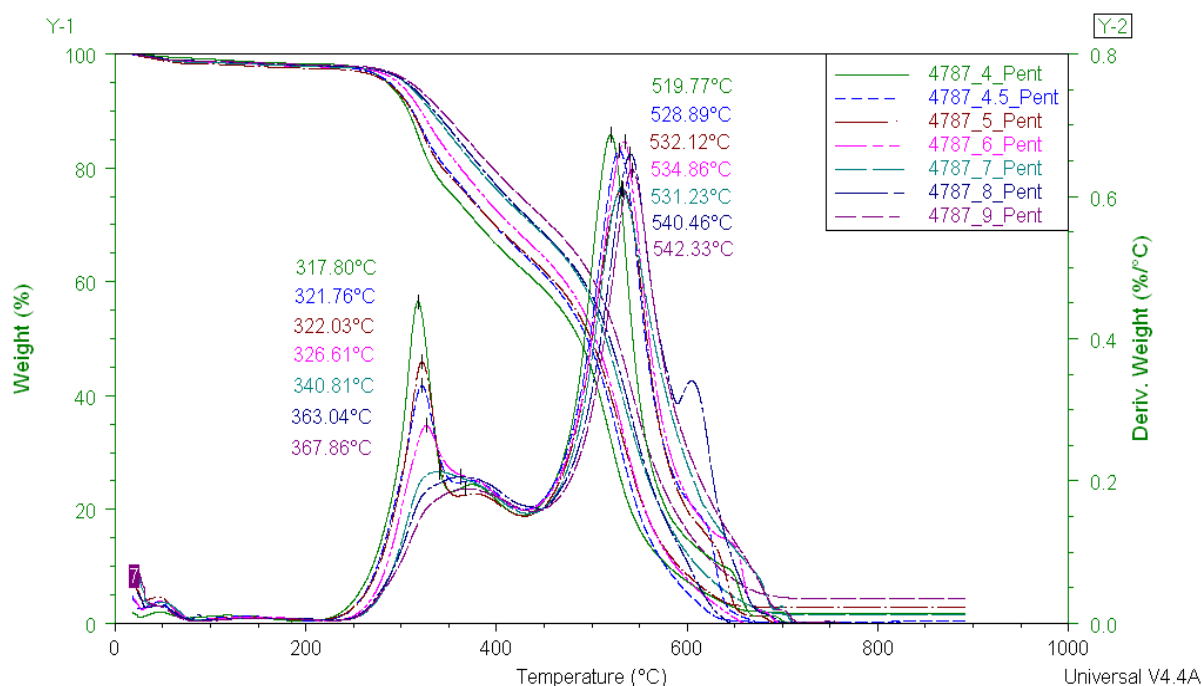


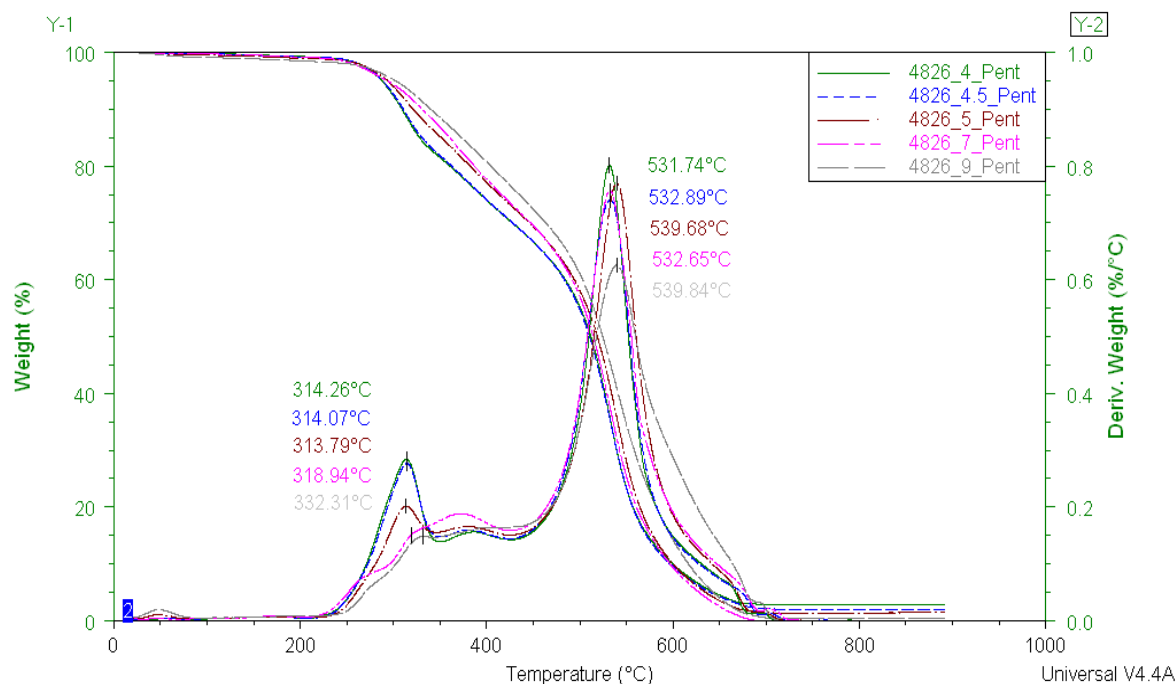
Figura 6.30: TGA della serie 4787-Pentano

Si osserva il significativo incremento delle temperature di massima velocità di degradazione all'aumentare dell'indice, che ad esempio, per il secondo stadio, passano da 519°C per l'espanso a indice 400 a 542°C per quello ad indice 900. A questo elemento si unisce una forte diminuzione della velocità di degradazione del polimero in funzione dell'incremento dell'indice di NCO, come evidenziato dalla riduzione dell'altezza dei picchi nelle derivate del termogramma.

La temperatura di inizio degradazione è inoltre più elevata per gli espansi della serie a più alto indice. La maggior stabilità termica di quest'ultimi è conseguenza della maggiore energia necessaria per la scissione dell'anello isocianurico rispetto al legame uretano, tenendo presente che all'aumentare dell'indice sale la concentrazione di trimero nell'espanso. La notevole diminuzione dell'altezza del picco implica che nel sistema si ha la formazione di un *char* compatto che rallenta la decomposizione del polimero.

La presenza di un terzo flesso nel termogramma può indicare la formazione di un *char* particolarmente stabile che si decompone in prossimità dei 700°C, fenomeno che si presenta per gli espansi a più alto indice. <sup>[42]</sup>

In Figura 6.31 si riportano i termogrammi ottenuti per la serie 4826-Pent, formulata con poliolo alifatico a più elevato numero di ossidrilie.



**Figura 6.31:** TGA della serie 4826-Pentano.

Si constata come, a basse temperature, le curve abbiano lo stesso andamento, con l'inizio della degradazione a circa 290°C. Si osserva invece un miglioramento della stabilità termica per gli espansi a più alto indice nei due stadi successivi.

La temperatura alla quale si registra il picco di velocità di degradazione sale infatti da 314°C per l'espanso ad indice 400, a 332°C per quello ad indice 900. Meno marcata è invece la differenza relativa al secondo stadio di degradazione, in cui la differenza tra le due temperature di picco è di circa 8°C.

Le curve fornite dall'analisi degli espansi della serie 3446-Pent sono rappresentate in Figura 6.32.

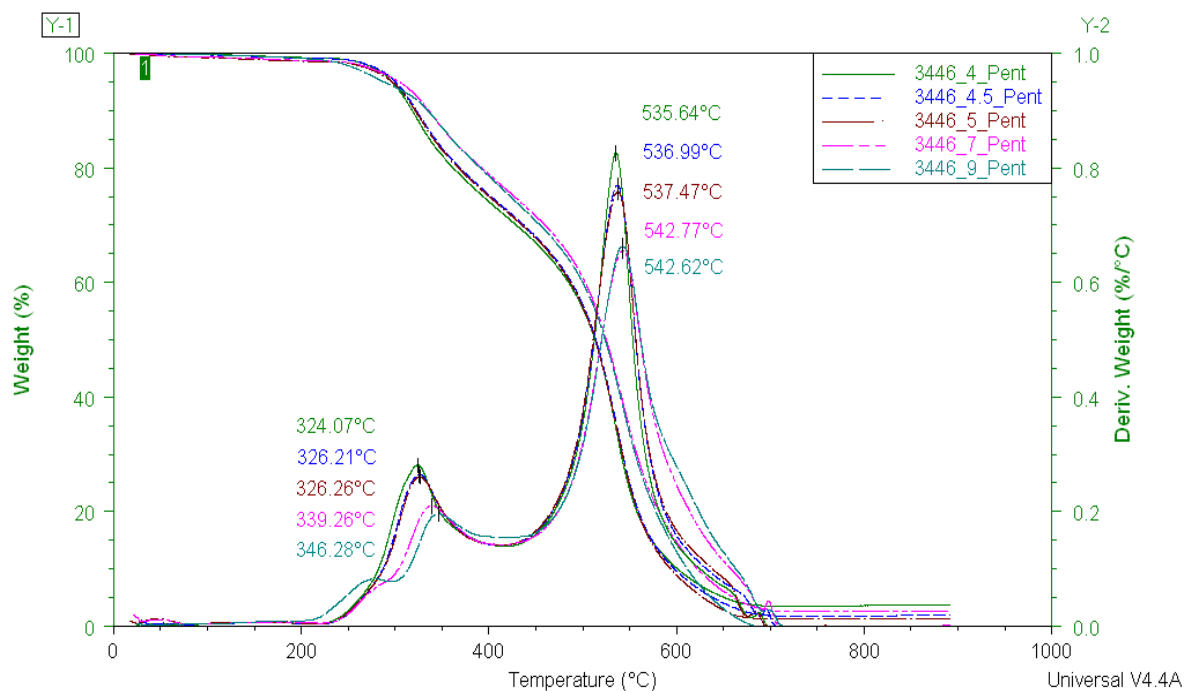


Figura 6.32: TGA della serie 3446-Pentano.

Si registra, come per le serie precedenti, un incremento della stabilità termica all'aumentare dell'indice per entrambi gli stadi di degradazione. Nel primo caso, ad esempio, i valori del picco di massima velocità di degradazione sono rispettivamente di 324°C e 346°C per gli indici di isocianato di 400 e 900, mentre nel secondo caso l'incremento è da 535°C a 542°C tra gli espansi agli indici limite usati in questo studio.

La Figura 6.33 riassume le curve TGA e DTG per la serie PL4851-Pent.

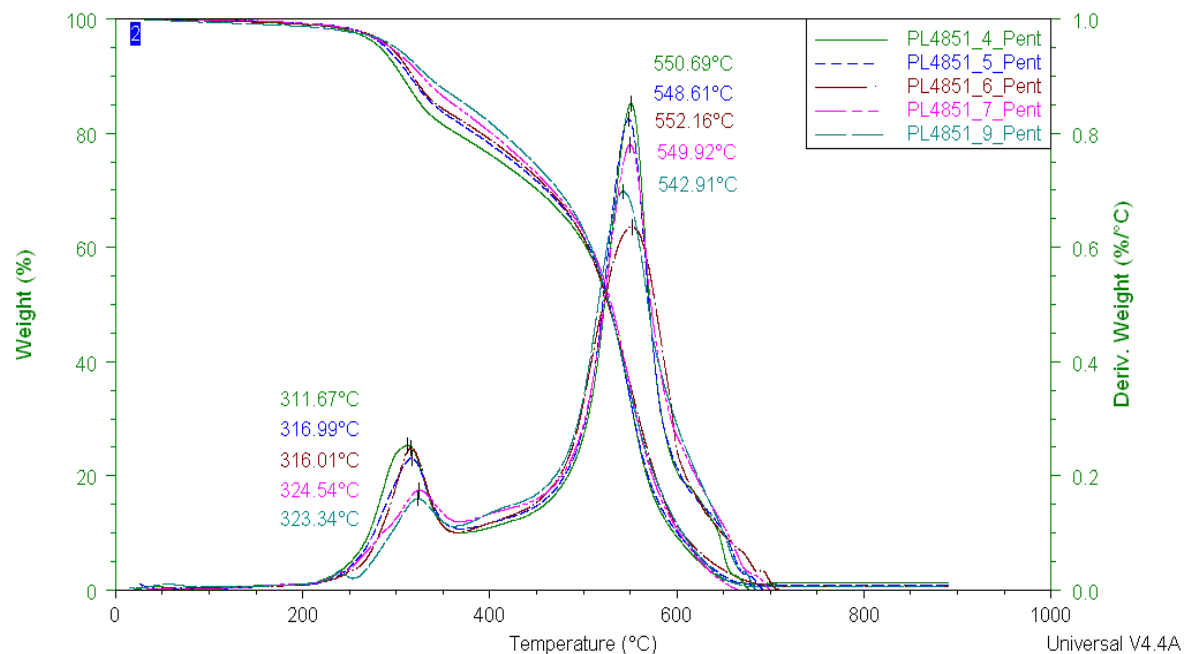


Figura 6.33: TGA della serie PL4851-Pentano.

Non si osservano significative differenze nella temperatura di inizio degradazione per questa serie ed anche lo scostamento delle curve durante il secondo stadio di decomposizione non è molto accentuato. Tuttavia si osserva un netto miglioramento della stabilità termica nella fase di decomposizione della parte alifatica ed anche una diminuzione della velocità di degradazione in entrambi gli stadi. Inoltre la temperatura a cui si presenta la massima velocità di degradazione nel secondo stadio è superiore rispetto alle serie precedentemente descritte, come giustificato dal maggior contenuto di aromaticità, derivante dal contributo apportato anche dal poliolo.

Si passa ora ad esaminare la stabilità termica dei poliisocianurati realizzati con il nuovo espandente fisico, le idrofluoro olefine.

Per la serie di espansi 4826-HFO, realizzata dunque con un poliolo alifatico, si riportano le curve TGA in Figura 6.34.

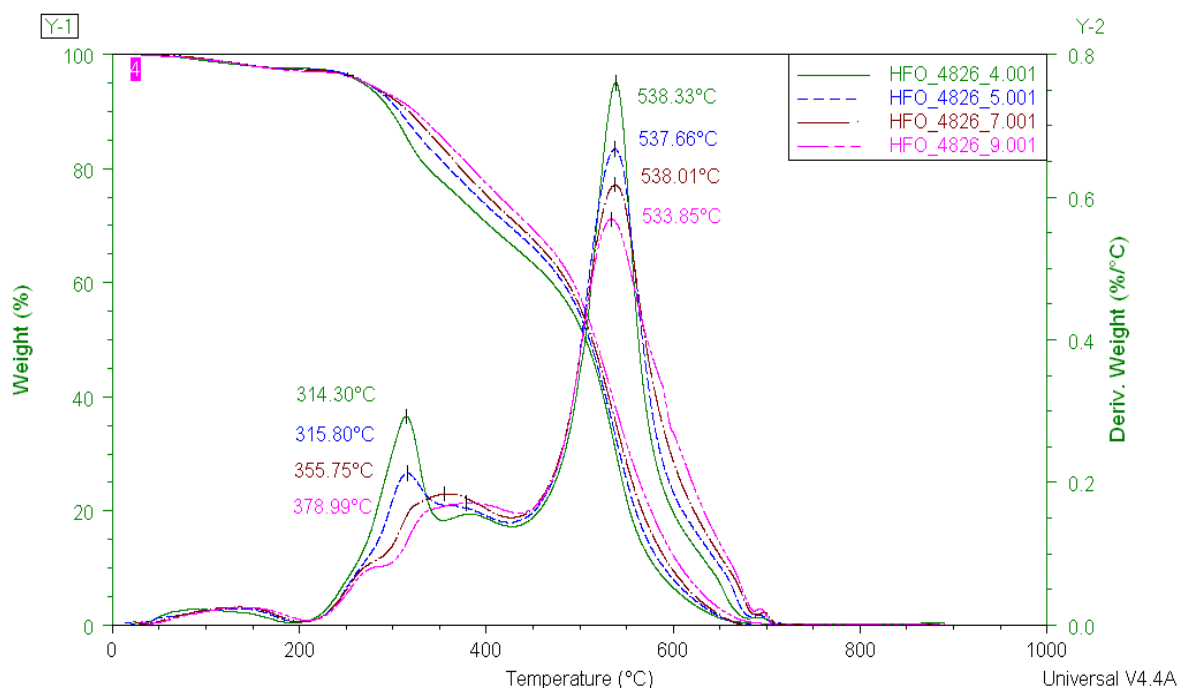
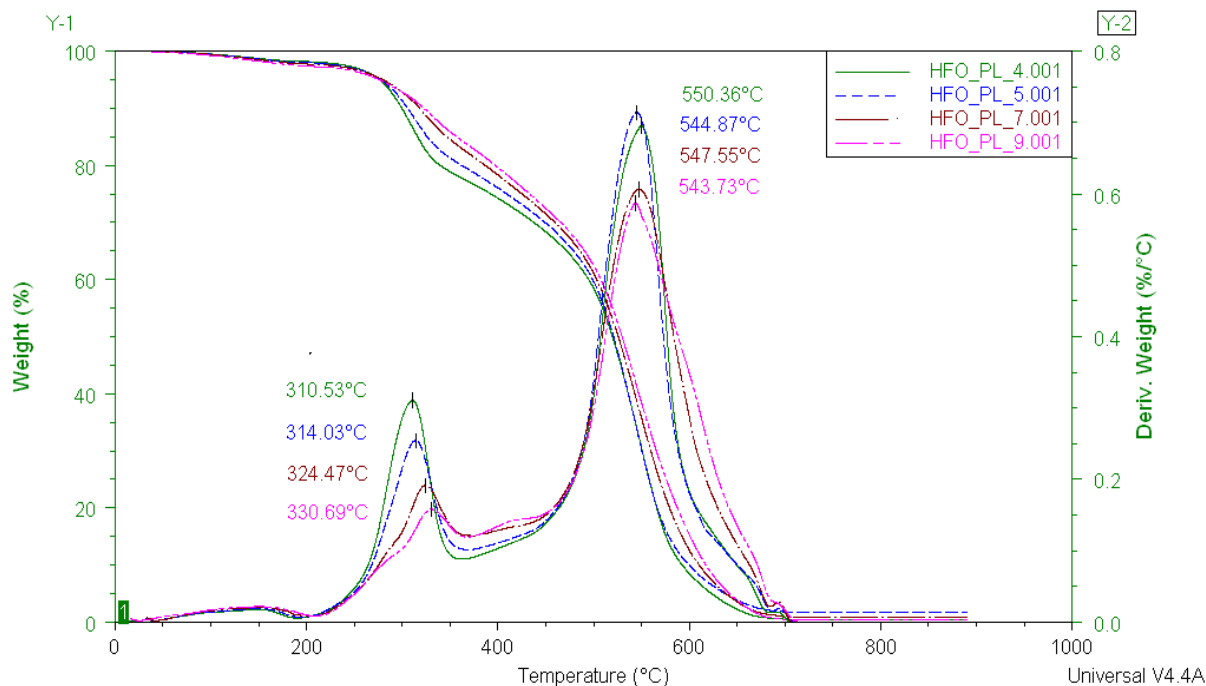


Figura 6.34: TGA della serie 4826-HFO.

Si osserva una migliorata stabilità termica all'aumentare dell'indice di isocianato, segnalata dallo spostamento a più alte temperature delle curve acquisite dall'analisi. Osservando i picchi di massima velocità di degradazione, si osserva come ci sia un aumento delle corrispondenti temperature per il primo stadio di degradazione dei poliisocianurati della serie, mentre non sono presenti differenze sensibili nel secondo *step* di degradazione. Tuttavia in

entrambi i casi le altezze dei picchi sono ridotte progressivamente al crescere dell'indice, dunque la velocità di degradazione si riduce a più alti indici di NCO.

Dai termogrammi per la serie PL4852-HFO, riportati in Figura 6.35 si registra una temperatura di inizio degradazione di circa 290°C per tutti gli espansi.

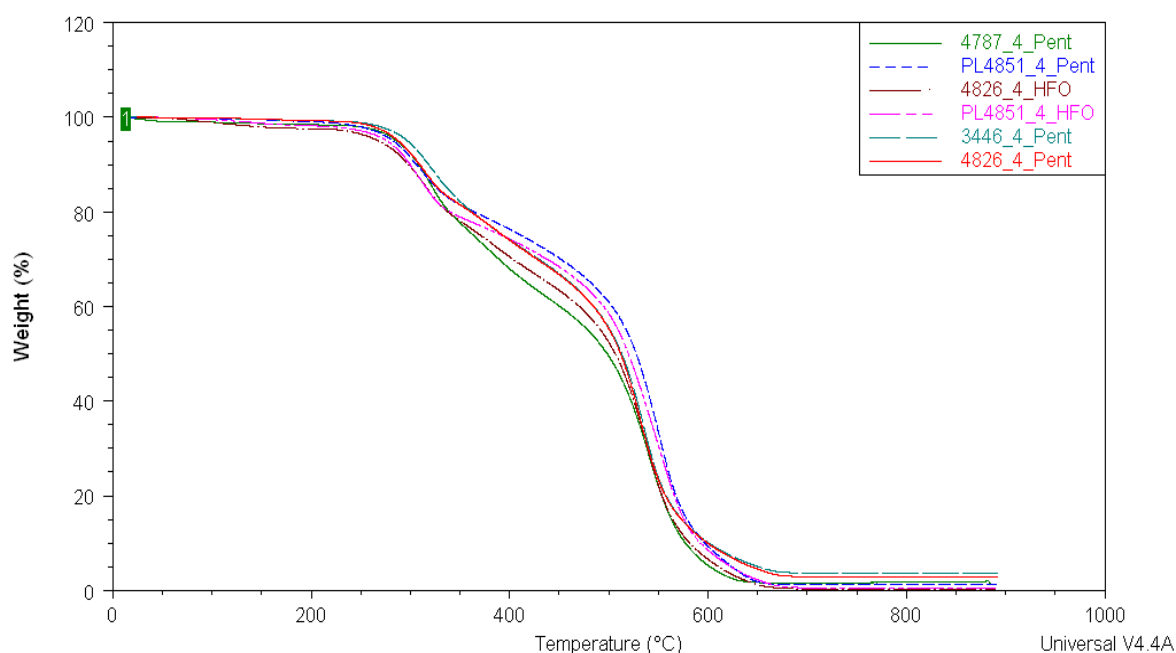


**Figura 6.35:** TGA della serie PL4851-HFO.

Si evidenzia inoltre un incremento della stabilità termica in funzione dell'indice, mantenendo valori di temperatura corrispondenti alla massima velocità di degradazione pari a quelli che si ottenevano per gli espansi della serie PL4851-HFO.

Dal confronto dei termogrammi per gli espansi ottenuti con diversi polioli e a parità di indice di isocianato (Figura 6.36 per l'indice 400), si osserva l'effetto delle caratteristiche del poliolo, come il contenuto di aromatico, sulla stabilità termica.

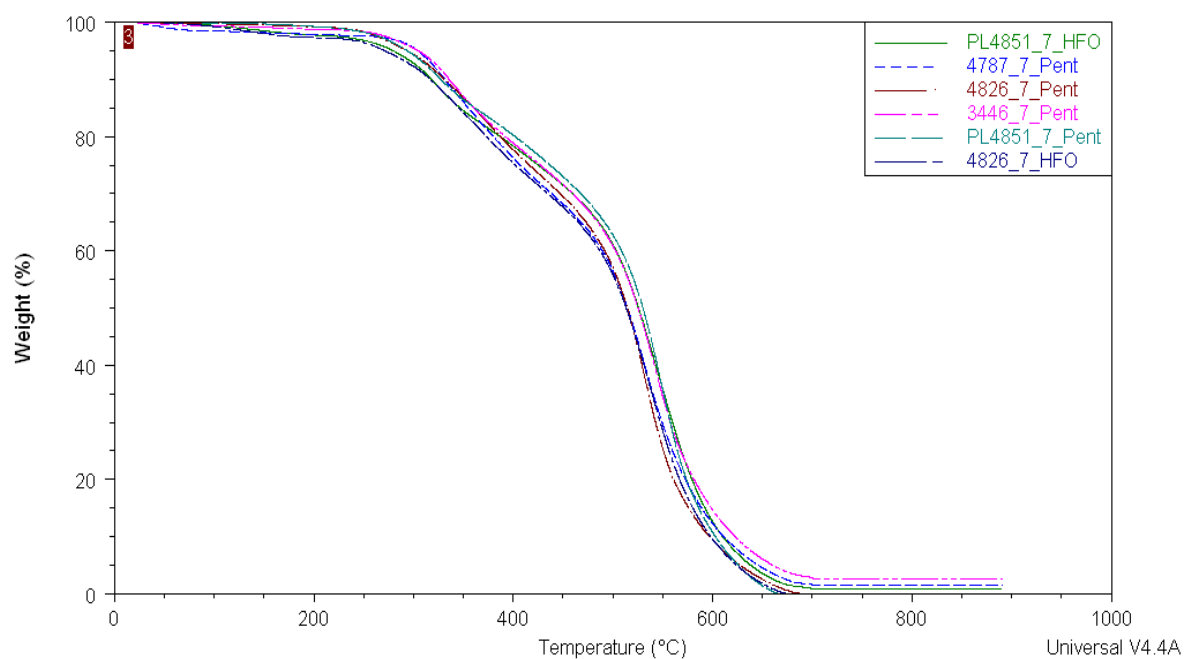




**Figura 6.36:** TGA dei campioni ad indice di NCO pari a 400.

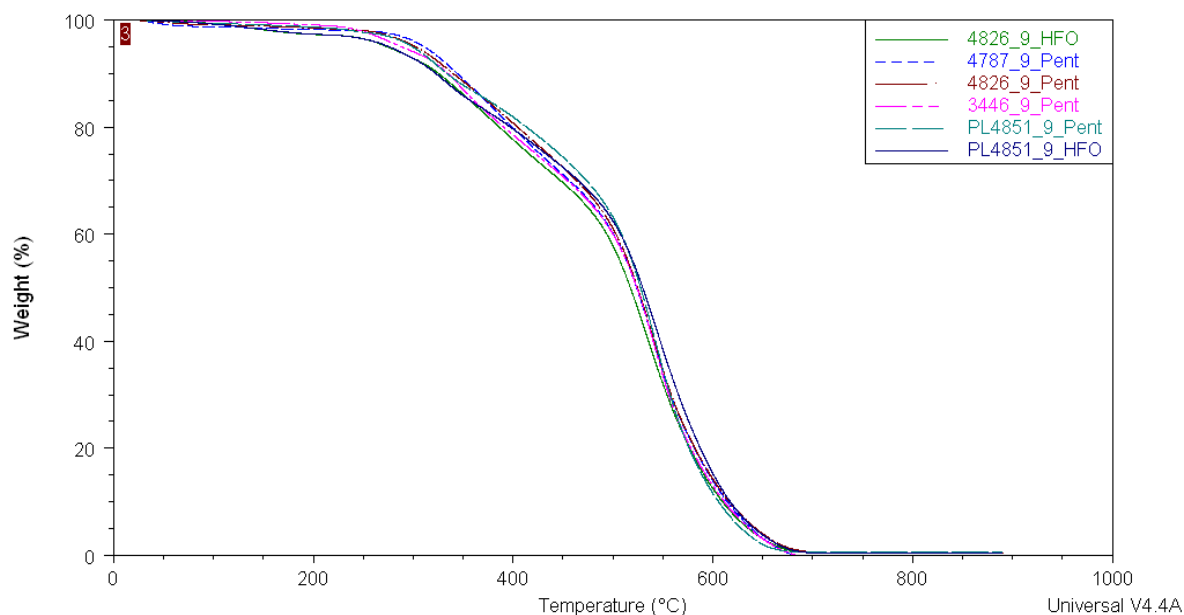
A tale indice di isocianato, la più bassa stabilità termica è ottenuta dal campione 4787-Pent, basato su poliolo alifatico e con basso numero di ossidrilie, mentre si ha un miglioramento utilizzando un poliolo ancora alifatico, ma con maggiore numero di ossidrilie. Infine si sottolinea come la miglior stabilità termica sia ottenuta per gli espansi basati sul poliolo molto aromatico. Questo risultato conferma che la presenza dell'aromaticità del poliolo incrementa le proprietà di stabilità termica dell'espanso, spostando le relative curve verso temperature maggiori, ossia presentando la stessa percentuale di perdita in peso solo per riscaldamenti più elevati del materiale. Questo ne migliora l'applicabilità ed inoltre la più limitata perdita in peso determinerà una minore produzione di composti che potrebbero andare ad alimentare la combustione nel caso in cui tale materiale fosse coinvolto in un incendio.

Anche ad indice di isocianato pari a 700 (Figura 6.37), la stabilità termica è migliorata per gli espansi con contenuto di poliolo aromatico, sia che essi siano espansi a pentano che ad idrofluoro olefine. Tuttavia lo scostamento tra le diverse curve risulta attenuato rispetto al confronto tra gli espansi a più basso indice di NCO.



**Figura 6.37:** TGA dei campioni ad indice di NCO pari a 700.

Infine si riporta il confronto dei termogrammi per gli espansi ad indice di isocianato pari a 900 (Figura 6.38).



**Figura 6.38:** TGA dei campioni ad indice di NCO pari a 900.

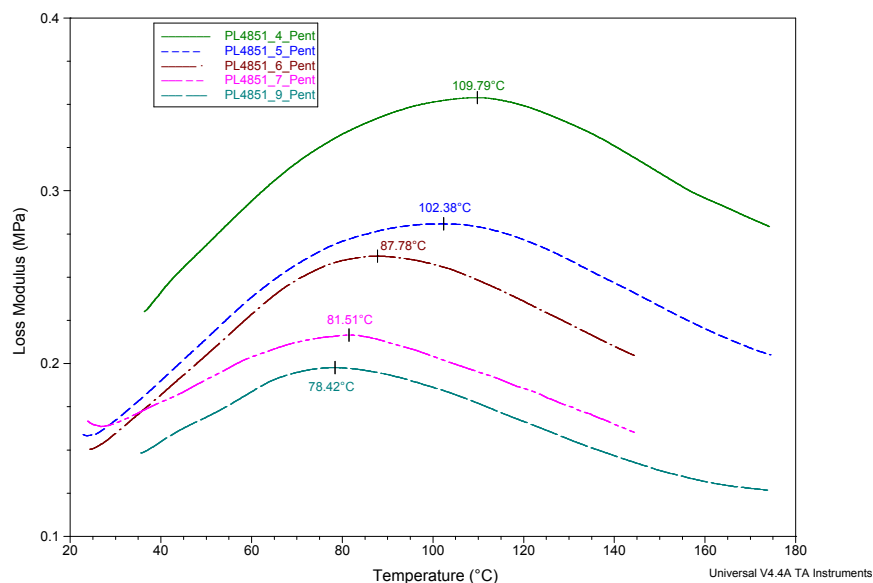
Rimane valida la considerazione delle migliorate proprietà termiche per gli espansi basati sul poliolo *Isoxter PL4851*, ma la distanza tra le curve risulta ulteriormente attenuata. Da un lato, infatti, a più alti indici di -NCO l'effetto dell'aromaticità del poliolo viene attenuato per

la sua maggior diluizione nell'isocianato. Dall'altro, le prestazioni degli espansi sono incrementate per la formazione del trimero, che ad alti indici influisce in modo ancor più significativo.

### Analisi dinamico-meccanica (DMA)

La prova è stata effettuata in flessione a tre punti *Dual Cantilever*, da temperatura ambiente a 180°C (con velocità di riscaldamento di 5°C/min), con frequenze di oscillazione comprese tra 60 e 100  $\mu\text{m}^{-1}$ . L'apparecchiatura impiegata è una DMA Q200 della *TA Instruments*.

I valori di temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , per gli espansi basati sul poliolo *Isoxeter PL4851* ed espansi a pentano sono riportati in Fig. 6.39 al variare dell'indice di isocianato. Il valore di  $T_g$  è stato ricavato come massimo di *Loss Modulus*. Si osserva come il valore di  $T_g$  si sposti verso temperature inferiori all'aumentare dell'indice di -NCO, passando da 109°C ad indice 400 a 78°C ad indice 900.



**Figura 6.39:**  $T_g$  come picco di *Loss Modulus* per espansi della serie *PL4851\_Pentano*.

Il confronto tra gli andamenti del valore di  $T_g$  per i diversi polioli alla base degli espansi, in funzione dell'aumento dell'indice nel poliisocianurato, sono rappresentati in Figura 6.40.

Si nota come tutte le serie di espansi, che si differenziano per il poliolo di partenza e per l'agente espandente, esibiscano una diminuzione di  $T_g$  all'aumentare dell'indice, come accade anche per il poliolo portato quale esempio in Fig. 6.39.

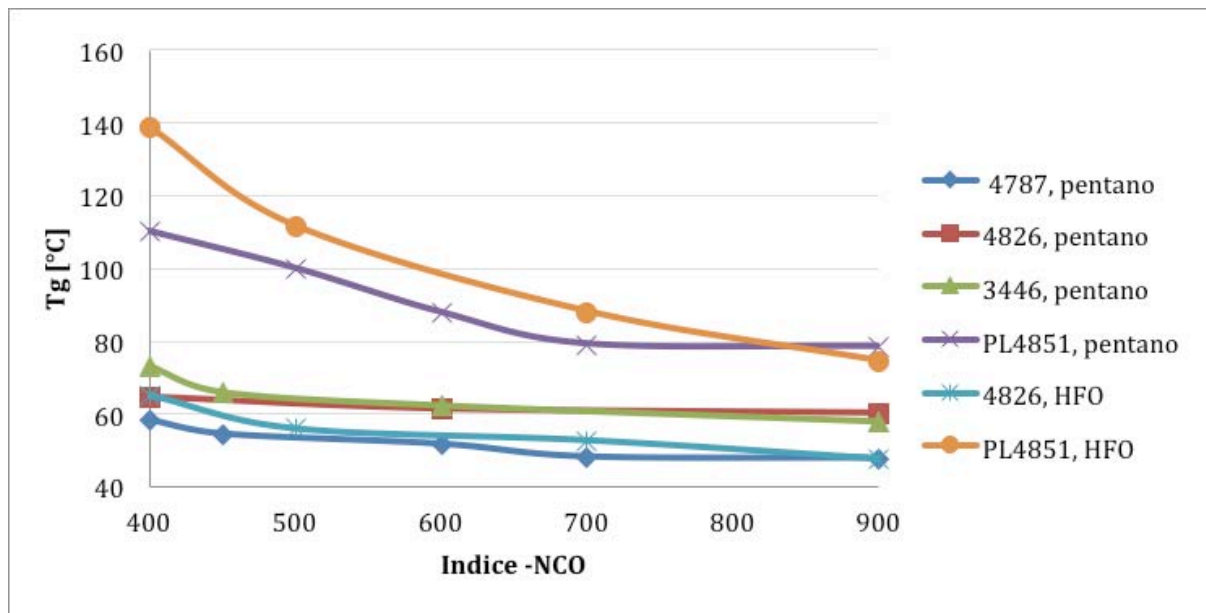


Figura 6.40: Andamento di  $T_g$  al variare dell'indice di NCO, in funzione del poliolo di base.

Gli espansi che presentano le migliori prestazioni all'analisi dinamico meccanica sono quelli basati sul poliolo fortemente aromatico *Isoexter PL4851*. I valori di  $T_g$  diminuiscono al ridursi dell'aromaticità del poliolo, come mostrato per *Isoexter 3446*. Essi infine sono minori nel caso di espansi basati su polioli alifatici rispetto ad aromatici, e tanto inferiori quanto più basso è il numero di ossidrilici di tale poliolo. Ad indice di isocianato 400 ad esempio, considerando gli espansi a pentano, si assiste nell'ordine ad una variazione della  $T_g$  da 58.24°C nel caso del poliolo *Isoexter 4787* (alifatico, nOH=160) a 58°C per *Isoexter 4826* (alifatico, nOH=240), da 75°C per *Isoexter 3446* (aromatico, nOH=250) a 110°C per *Isoexter PL4851* (molto aromatico, nOH=240).

Si può quindi ipotizzare che la  $T_g$  aumenti all'aumentare della complessità della catena, in termini di ingombro sterico. La  $T_g$  infatti è legata alla mobilità delle molecole: maggiore è la possibilità di scorrere tra loro più la  $T_g$  si presenta per quel polimero a più basse temperature. Per i polimeri ad elevata reticolazione e con catene molto rigide invece (ad esempio per la presenza di strutture cicliche che causano ingombro sterico) la  $T_g$  si sposterà verso più alte temperature. Anche la diminuzione del numero di ossidrilici tra i polioli alifatici determina una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa. Infatti numero di ossidrilici e peso molecolare delle catene sono inversamente proporzionali, dunque a più bassi numeri di ossidrilici corrispondono catene del poliolo più lunghe, le quali sono più flessibili ed irrigidiscono meno la struttura della matrice.

Si evidenzia, inoltre, come a bassi indici di  $-NCO$  la  $T_g$  misurata per l'espanso molto aromatico *Isoxter PL4851* sia più elevata rispetto a quella delle schiume basate su polioli alifatici, mentre all'aumentare dell'indice tale divario si attenua. Questo è dovuto al fatto che il poliolo aromatico sia progressivamente diluito nell'isocianato e di conseguenza il suo contributo irrigidente diventi più modesto ad indici elevati. Per i polioli alifatici invece non si osservano differenze così marcate al variare dell'indice; il leggero calo della  $T_g$  in funzione dell'indice di  $-NCO$  può essere dovuto all'aumento della formazione di prodotti secondari quali dimeri e carbodiimmidi.



# Capitolo 7

## Risultati della caratterizzazione del comportamento al fuoco

Il vantaggio di ottenere espansi che grazie alla loro struttura abbiano migliorate prestazioni al fuoco, consente di ridurre, o addirittura eliminare, la quantità di additivi ritardanti di fiamma. Questo ha un impatto positivo sia dal punto di vista economico sia, di particolare interesse, dal punto di vista della riduzione dei fumi in caso di incendio e dell'inquinamento ambientale. I poliisocianurati offrono una migliore reazione al fuoco rispetto ai poliuretani. In questo studio è stato indagato se un incremento dell'indice di  $-NCO$  e l'uso di polioli aromatici possono portare ulteriori vantaggi sul comportamento al fuoco degli espansi.

Si descrivono dunque in questo capitolo i test svolti per valutare la reazione al fuoco degli espansi prodotti.

### 7.1 Indice di ossigeno

Il LOI, *Limiting Oxygen Index*, non fornisce informazioni sul contributo dell'espanso nella fase di propagazione dell'incendio ma sulla fase iniziale dell'ignizione. Dunque, all'aumentare del valore del LOI, diminuisce la probabilità che il materiale in analisi sia l'elemento scatenante dell'incendio stesso.

In Tabella 7.1 sono riportati i valori, ottenuti secondo la norma EN ISO 4589, per l'indice di ossigeno dei poliisocianurati della serie 4787-Pentano.

Si precisa che l'errore sui valori riportati è  $\pm 0.5\%$ .

**Tabella 7.1:** Valori del LOI per gli espansi della serie 4787-Pentano

<b>Espanso</b>	<b>Indice</b>	<b>LOI [%]</b>
4787-4-Pent	400	22.1
4787-4.5-Pent	450	22.4
4787-5-Pent	500	22.6
4787-6-Pent	600	23.2
4787-7-Pent	700	23.8
4787-8-Pent	800	24.2
4787-9-Pent	900	24.6

In Tabella 7.2 si riassumono invece i valori del LOI ottenuti per i campioni realizzati con il poliolo alifatico *Isoxter 4826*, espansi a pentano, a sinistra, o ad idrofluoro olefine, a destra.

**Tabella 7.2:** Valori del LOI per le serie 4826-Pent (sx) e 4826-HFO (dx).

<b>Espanso</b>	<b>Indice</b>	<b>LOI [%]</b>
4826-4-Pent	400	22.4
4826-4.5-Pent	450	22.7
4826-5-Pent	500	23
4826-7-Pent	700	23.4
4826-9-Pent	900	24.4

<b>Espanso</b>	<b>Indice</b>	<b>LOI [%]</b>
4826-4-HFO	400	24.0
4826-5-HFO	500	24.3
4826-7-HFO	700	25
4826-9-HFO	900	25.7

La Tabella 7.3 espone i valori di LOI ottenuti per la serie 3446-Pentano.

**Tabella 7.3:** Valori del LOI per la serie 3446-Pent.

<b>Espanso</b>	<b>Indice</b>	<b>LOI [%]</b>
3446-4-Pent	400	22.3
3446-4.5-Pent	450	22.5
3446-5-Pent	500	22.7
3446-7-Pent	700	23.4
3446-9-Pent	900	23.6

Infine in Tabella 7.4 si riepilogano i valori di LOI degli espansi formulati sul poliolo aromatico *Isoxter PL4851*, in cui l'espandente fisico fosse pentano, a destra, oppure HFO, a sinistra.



Tabella 7.4: Valori del LOI per le serie PL4851-Pent (sx) e PL4851-HFO (dx).

Espanso	Indice	LOI [%]	Espanso	Indice	LOI [%]
PL4851-4-Pent	400	22.4	PL4851-4-HFO	400	24.0
PL4851-4.5-Pent	450	22.7	PL4851-5-HFO	500	24.3
PL4851-5-Pent	500	23	PL4851-7-HFO	700	25
PL4851-7-Pent	700	23.4	PL4851-9-HFO	900	25.7
PL4851-9-Pent	900	24.4			

Per evidenziare maggiormente, al variare dell'indice, l'effetto della variazione del poliolo alla base degli espansi, nel grafico in Figura 7.1 vengono schematizzati i valori dell'indice di ossigeno LOI [%] per gli espansi ottenuti utilizzando i quattro diversi polioli oggetto di questo studio ed il pentano come agente espandente.

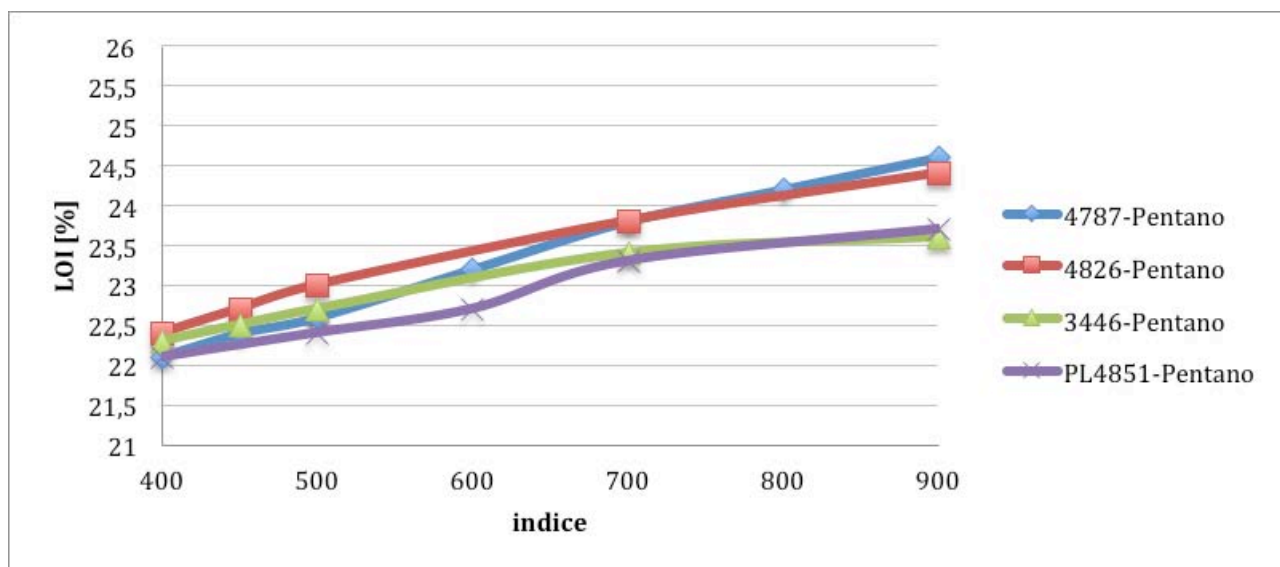


Figura 7.1: Valori del LOI per le serie espansive a pentano.

Si constata come all'aumentare dell'indice si abbia per tutte le serie un incremento nei valori del LOI, dovuta probabilmente alla formazione di un *char* più compatto che limita l'ulteriore degradazione del materiale. Non si osservano invece, tra gli espansi realizzati con lo stesso espandente, significative variazioni in funzione delle caratteristiche del poliolo, in termini di differente numero di ossidrilie o contenuto di aromaticità. Le variazioni infatti rientrano nell'intervallo della variazione standard dei valori.

Nel grafico in Figura 7.2 si riportano i valori dell'indice di ossigeno LOI [%] per gli espansi delle serie basate sui polioli *Isoexter 4826* ed *Isoexter PL4851*, mettendo a confronto l'espansione a pentano o ad idrofluoro olefine.

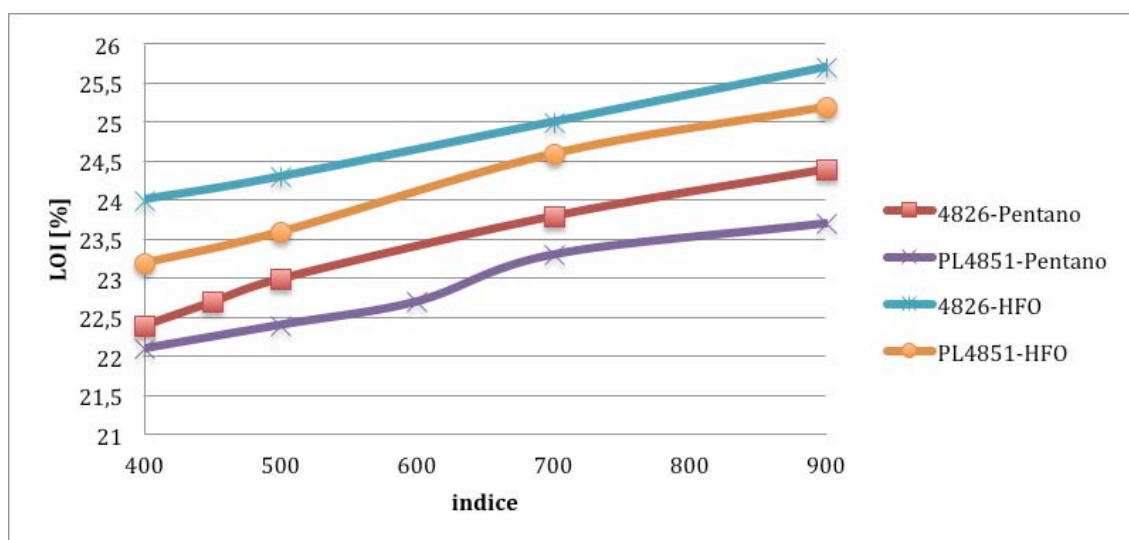


Figura 7.2: Valori del LOI per le serie a diverso espandente.

Si rileva che le schiume espansi ad HFO hanno valori di LOI più elevati, come ipotizzato essendo le idrofluoro olefine non infiammabili, a differenza del pentano. A parità di poliolo ed indice, ad esempio per il poliolo *Isoexter 4826* ad indice 400, si ha un incremento del 6.67%, ossia da 22.4% per l'espansione a pentano, a 24% quando si impiega HFO.

L'andamento del LOI in funzione dell'indice può essere considerato, nell'intervallo degli indici considerati, tendenzialmente lineare crescente, con una pendenza simile per gli espansi, a differenza sia di espandente che di caratteristiche del poliolo.

Dalla letteratura emerge che l'utilizzo di polioli con contenuto aromatico migliori le prestazioni al fuoco degli espansi. Si può ipotizzare che tale comportamento non sia visibile dai risultati a questi test per una serie di fattori contrastanti. Da un lato, infatti, si ha il miglioramento del comportamento al fuoco per la presenza dell'aromaticità. Dall'altro lato però, negli espansi con polioli alifatici si ha una maggiore trimerizzazione e quindi un maggiore incremento della stabilità termica e quindi delle proprietà al fuoco. Negli espansi con polioli aromatici invece questo contributo è ristretto dalla minore trimerizzazione legata alla maggior difficoltà di trimerizzare in strutture reticolate e con alto ingombro sterico. Inoltre nel caso dell'aromatico si ha un ulteriore contributo negativo alla reazione al fuoco,

dato dal fatto che, raggiungendo conversioni inferiori dell'isocianato, si ha una maggiore quantità di isocianato libero.

## 7.2 Piccola fiamma

Sono stati sottoposti al test a piccola fiamma gli espansi realizzati con i polioli alifatici, con diverso numero di ossidrile (rispettivamente  $nOH=160$  e  $nOH=240$ ), e con il poliolo aromatico *Isoexter 3446* (a ridotto contenuto di aromaticità), in tutti i casi espansi a pentano. Nel test è stato valutato il superamento o meno del limite segnato a 15 cm dal punto di applicazione della fiamma e, nel caso in cui esso sia avvenuto, il tempo a cui la fiamma ha raggiunto tale limite, come descritto nel paragrafo 4.5

Nelle Tabelle 7.5, 7.6 e 7.7 vengono riportati i risultati delle prove, descritti come media tra i valori ottenuti sui vari provini dello stesso campione, sia per la prova a parete che per la prova sullo spigolo, in cui con X si indica il superamento del test, ossia l'estinzione della fiamma prima del limite segnato ed entro 3 minuti dall'inizio della prova.

Tabella 7.5: Risultati del test piccola fiamma su 4787-Pent.

4787-Pent	indice	400	450	500	600	700	800	900	1000
tempo superamento limite [s]	prova a parete	4	5,5	6,78	7,165	5	X	X	X
	prova a spigolo	5,5	5	3,5	5,5	9	7	8	X

Tabella 7.6: Risultati del test piccola fiamma su 4826-Pent.

4826-Pent	indice	400	450	500	700	900
tempo superamento limite [s]	prova a parete	5,5	3,75	5,915	5,5	X
	prova a spigolo	2,5	3,92	4,5	4,5	X

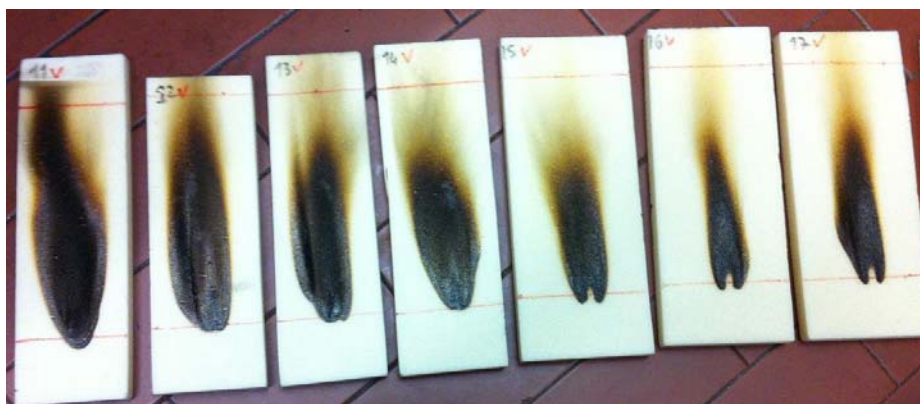
Tabella 7.7: Risultati del test piccola fiamma su 3446-Pent.

3446-Pent	indice	400	450	500	700	900
tempo superamento limite [s]	prova a parete	4	4,08	4,5	X	X
	prova a spigolo	3	3,5	4	5,5	X

Si osserva come l'aumento dell'indice dell'espanso comporti un allungamento del tempo a cui il limite sopra definito viene raggiunto, sintomo di una migliore reazione al fuoco. Agli indici più elevati infine la fiamma si mantiene al di sotto del limite, dunque il provino supera positivamente il test come descritto nella norma ISO 11925.

Si può inoltre osservare che l'impiego di un poliolo aromatico permetta di avere l'estinzione della fiamma entro il limite stabilito dalla norma ad indici più bassi. Infatti, per gli espansi realizzati con *Isoexter 3446* il campione ad indice 700 supera il test di piccola fiamma, per il caso della prova a parete, mentre nel caso dei polioli alifatici è necessario spingersi ad indice 800 (poliolo *Isoexter 4787*) e 900 (poliolo *Isoexter 4826*). Questo fenomeno è dovuto alla formazione di un *char* più compatto e resistente che, riducendo il trasferimento di calore verso il cuore del campione, consente un minore sviluppo di fiamme ed una più rapida estinzione delle stesse. Di seguito si riportano le immagini di alcuni campioni sottoposti al test.

Nelle Figure 7.3 e 7.4 si mostrano rispettivamente i campioni della serie 4787-Pentano sottoposti al test a parete e a spigolo, disposti in ordine crescente di indice di -NCO da sinistra a destra.



**Figura 7.3:** Test a parete sulla serie 4787-Pentano.



**Figura 7.4:** Test a spigolo sulla serie 4787-Pentano.

Dal confronto si osserva come all'aumentare dell'indice diminuisca la superficie del campione interessata dalla fiamma. Si vede inoltre come a bassi indici il *char* che si forma, al proseguire dell'applicazione della fiamma, tenda a frantumarsi, mentre ad indici più alti il *char* sia più compatto e resistente. Se in tale strato carbonioso ci sono delle aperture superficiali, il calore può raggiungere facilmente la parte interna del polimero, liberando ulteriormente i composti volatili infiammabili che vanno ad alimentare la fiamma. Quando invece la struttura del *char* è più compatta si ha un miglior effetto barriera al trasferimento del calore, con una maggior protezione della parte interna del materiale.

Nella prova a spigolo si ha una minore resistenza del campione in quanto, negli espansi poliisocianurici, la propagazione della fiamma è facilitata lungo gli spigoli rispetto alla parete piana.

Tali risultati sono visivamente simili a quelli delle serie 4826-Pentano e 3446-Pentano.

Si precisa inoltre che il rapido sviluppo iniziale della fiamma nei provini sottoposti al test è una conseguenza dell'utilizzo del pentano come agente espandente che, essendo infiammabile, sviluppa fiamma appena si libera dalle celle dell'espanso. In seguito, appena terminato tale effetto, le fiamme si riducono rapidamente, si forma la struttura carboniosa superficiale che protegge la schiuma dall'ulteriore attacco del calore ed, una volta che questo accade, anche continuando ad applicare la fiamma sulla schiuma non si ha più sviluppo di fiamma. In nessuno dei provini testati si assiste a fenomeni di post-incandescenza o gocciolamento.

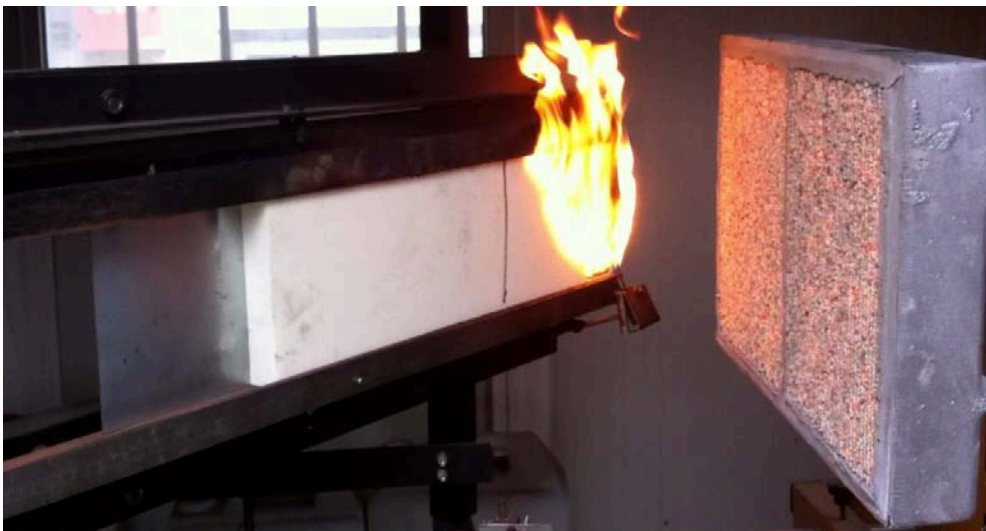
Si riporta inoltre l'accostamento dei campioni realizzati con diversi polioli ma a parità di indice: in Fig. 7.5 si illustrano i campioni ad indice 400, a partire da sinistra rispettivamente 4787-4-Pent, 4826-4-Pent e 3446-4-Pent.



**Figura 7.5:** Test a parete per campioni a indice 400, da sinistra, basati su poliolo 4787, 4826, 3446.

### 7.3 Pannello radiante

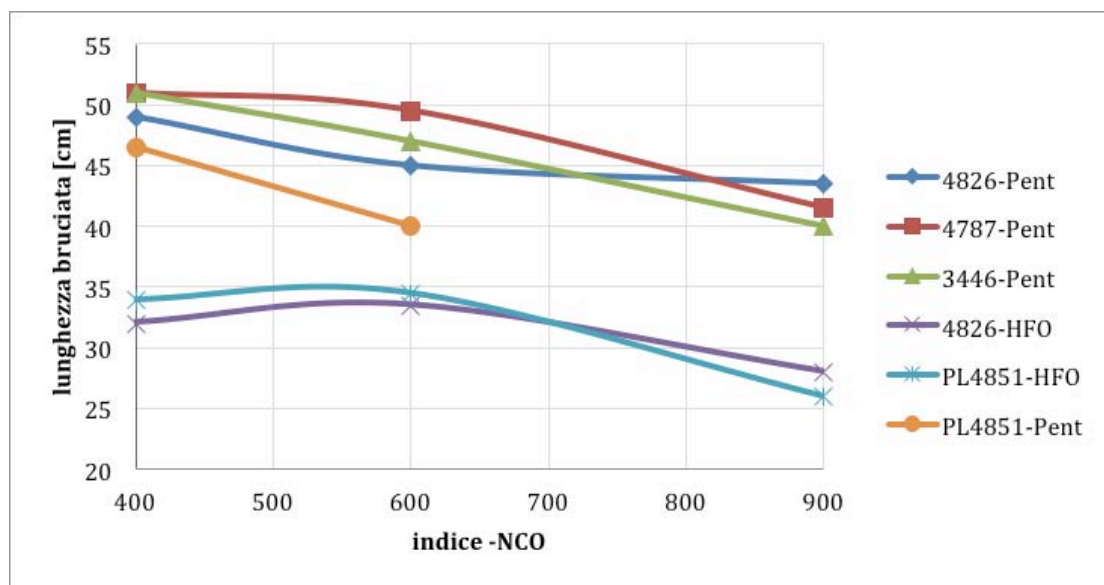
Il test con pannello radiante consente di simulare, oltre alla fase di innesco dell'incendio, anche l'attitudine del materiale a propagarlo. La prova è eseguita secondo la norma UNI 9174, come descritto al § 4.6. In figura 7.6 si raffigura l'esecuzione del test.



**Figura 7.6:** Esecuzione del test al pannello radiante.

Sono stati analizzati mediante questo test i campioni di tutte le serie, sia espansi a pentano che ad HFO, fatta eccezione per PL4851-9-Pent, in quanto la ridotta solubilità del pentano nel poliolo ha determinato la formazione di un campione con irregolarità nella struttura.

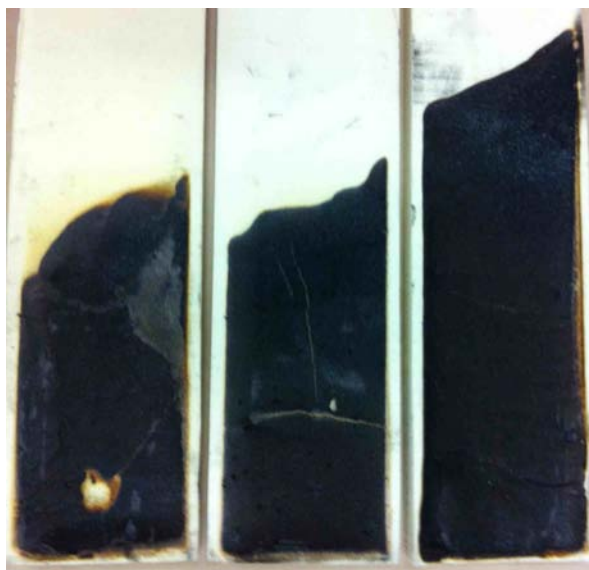
Il primo dato fornito dalla prova è lo spazio totale percorso dalla fiamma, dal momento della sua applicazione fino alla sua estinzione. I valori di tale parametro sono riportati in Figura 7.7.



**Figura 7.7:** Spazio percorso dalla fiamma prima di estinguersi.

Si registra una diminuzione dello spazio percorso dalla fiamma all'aumentare dell'indice di isocianato. Tra i campioni delle serie in cui l'espandente fisico è il pentano, i migliori risultati sono conseguiti dalla serie formulata con il poliolo ad elevato contenuto di aromaticità.

Si osserva inoltre come i campioni espansi ad idrofluoro olefine riportino valori molto inferiori rispetto a quelli espansi a pentano, confermando così le migliori prestazioni nelle prove al fuoco delle schiume con tale espandente, come era infatti stato evidenziato anche dai test al LOI. Si riporta quale esempio in Figura 7.8 il confronto tra i campioni 4826-4-HFO, PL4851-4-HFO e PL4851-4-Pent dopo il test al pannello radiante.

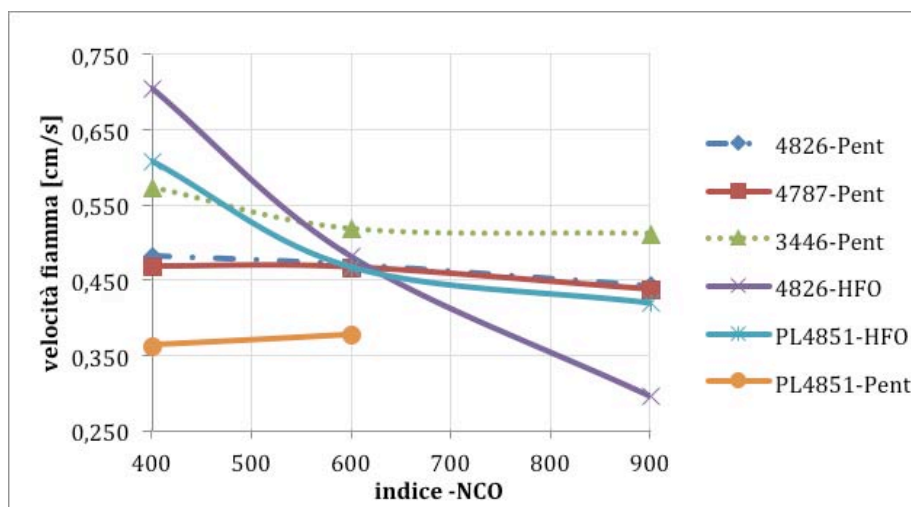


**Figura 7.8:** 4826-4-HFO (sx), PL4851-4-HFO (centro) e PL4851-4-Pent (dx) dopo il test al pannello radiante.

Un altro parametro ricavato dalla prova al pannello radiante è la velocità di propagazione della fiamma. Poiché per nessuno dei campioni analizzati la fiamma si estingue a distanza inferiore a 20 cm dal suo punto di applicazione, la velocità di propagazione verrà valutata:

- nello spazio percorso tra tale riferimento e la distanza massima raggiunta dalla fiamma ( $\Delta s$ ),
- nel tempo trascorso tra il superamento del limite dei 20 cm e l'estinzione della fiamma ( $\Delta t$ ).

I valori ottenuti sono riassunti nel grafico in Figura 7.9.



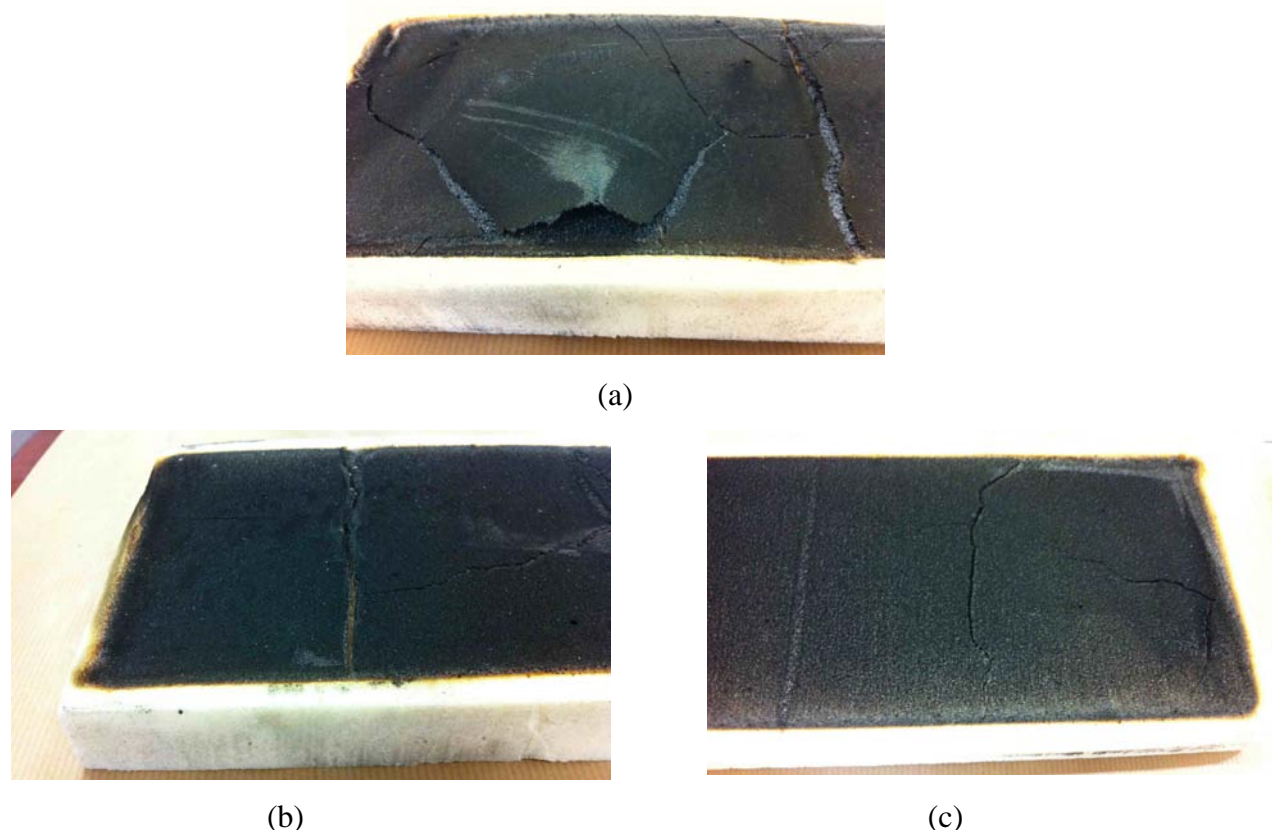
**Figura 7.9:** Velocità di propagazione della fiamma in test a pannello radiante.



Si può osservare come in generale, all'aumentare dell'indice, si assiste ad una diminuzione della velocità di propagazione delle fiamme. Anche questo parametro conferma il vantaggio nell'impiego di un poliolo fortemente aromatico.

La variazione del poliolo alla base della formulazione tuttavia, non mette in evidenza differenze con un andamento definito, probabilmente perché le misure sono influenzate dall'effetto del pentano che, una volta liberatosi dalle celle dell'espanso, forma una miscela che dà luogo ad un flash iniziale, che determina una rapida propagazione della fiamma nei primi istanti. Solo successivamente si può apprezzare l'effetto della formazione del *char*, ed in questo modo si osserva come esso rallenti notevolmente la propagazione. Ad indici più elevati, il *char* è molto più compatto e non subisce fratturazioni nel corso della prova.

Ad esempio, in Figura 7.10 si riporta il confronto tra i tre campioni della serie 4826-Pent ad indice di -NCO rispettivamente pari a 400 (a), 600 (b) e 900 (c), mettendo in evidenza la migliorata reazione al fuoco al crescere dell'indice.



**Figura 7.10:** Confronto tra i campioni 4826-4-Pent (a), 4826-6-Pent (b) e 4826-9-Pent (c).

Si può osservare come ad indice più basso, infatti, il *char* formatosi abbia ceduto, non aderendo bene al campione e lasciando penetrare le fiamme al di sotto del primo strato

staccatosi dalla matrice. Ad indice 600 si nota un miglioramento nelle caratteristiche del *char*, che presenta ancora delle cricche ma molto meno severe rispetto al caso precedente. Infine, a più alto indice si rileva un *char* resistente e ben adeso all'espanso, che mostra solo una modesta apertura in corrispondenza del punto di applicazione della fiamma.

Noti i due parametri riportati all'inizio di questo paragrafo, vale a dire spazio percorso dalla fiamma e sua velocità di propagazione, ed avendo osservato come nessuno dei campioni in esame abbia manifestato fenomeni di gocciolamento, seguendo la procedura riportata nella norma si determina la classe di appartenenza degli espansi. Si ottiene che tutti i materiali appartengono alla classe 2, fatta eccezione per il campione 4826-HFO che rientra in classe 1.

La migliorata reazione al fuoco evidenziata per gli espansi all'aumentare dell'indice, può essere giustificata dal maggiore contenuto di trimero. Questo favorisce probabilmente la formazione di una struttura carboniosa più compatta ed inoltre limita la degradazione del materiale, vista l'elevata energia richiesta per la scissione di tale legame.

Il test con pannello radiante non consente di mettere in luce, generalizzando, un miglioramento delle prestazioni in espansi basati su polioli aromatici. Questo può essere spiegato dal fatto che i campioni basati su polioli alifatici compensano la mancanza del vantaggio apportato dalla presenza dell'aromatico con una maggiore trimerizzazione ed una minore quantità di isocianato libero. È inoltre da tenere presente che l'effetto dell'aromatico agli indici più elevati di isocianato risulterà attenuato, inoltre, dalla sua diluizione in un consistente quantitativo di isocianato.

La figura 7.11 riporta il campione 3446-4-Pent sottoposto alla prova, inquadrando in particolare la zona in prossimità dell'applicazione della fiamma.



Figura 7.11: Campione 3446-4-Pent dopo test al pannello radiante.

Tale immagine mette in evidenza come, se si rimuove il sottile strato carbonioso superficiale, al di sotto il poliisocianurato risulti inalterato, rispetto a quelle di un materiale non protetto dal *char*.

Dall'analisi ESEM sugli espansi sottoposti al test del pannello radiante, si può valutare l'effetto della combustione sulla struttura, ossia la qualità del *char* formatosi sulla superficie del polimero.

Ad esempio, per il poliolo alifatico *Isoexter 4787* ad indice 900, si riportano in Figura 7.12 le immagini ESEM, acquisite sul riferimento non bruciato (a), e sul campione dopo la combustione, in particolare in prossimità della zona di applicazione della fiamma (b) ed in una zona invece lontano da essa (c).

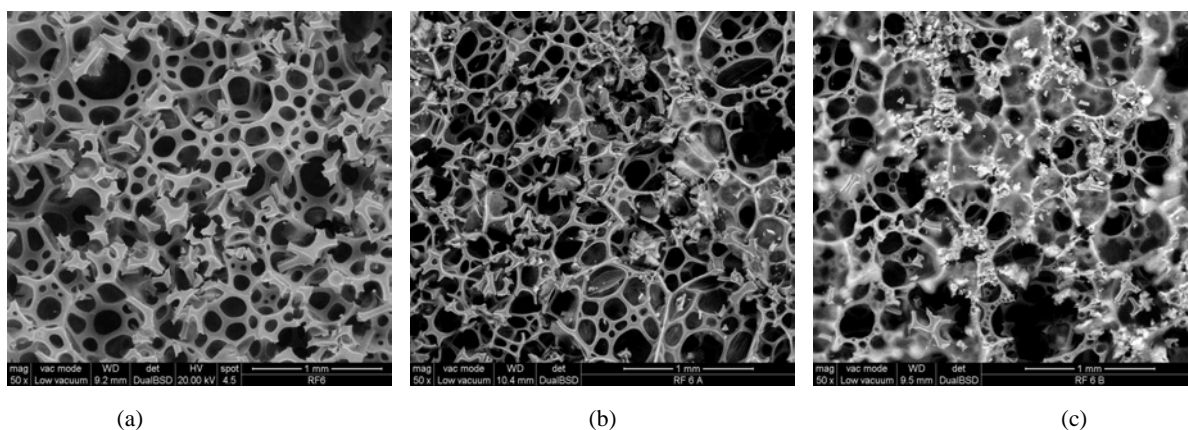
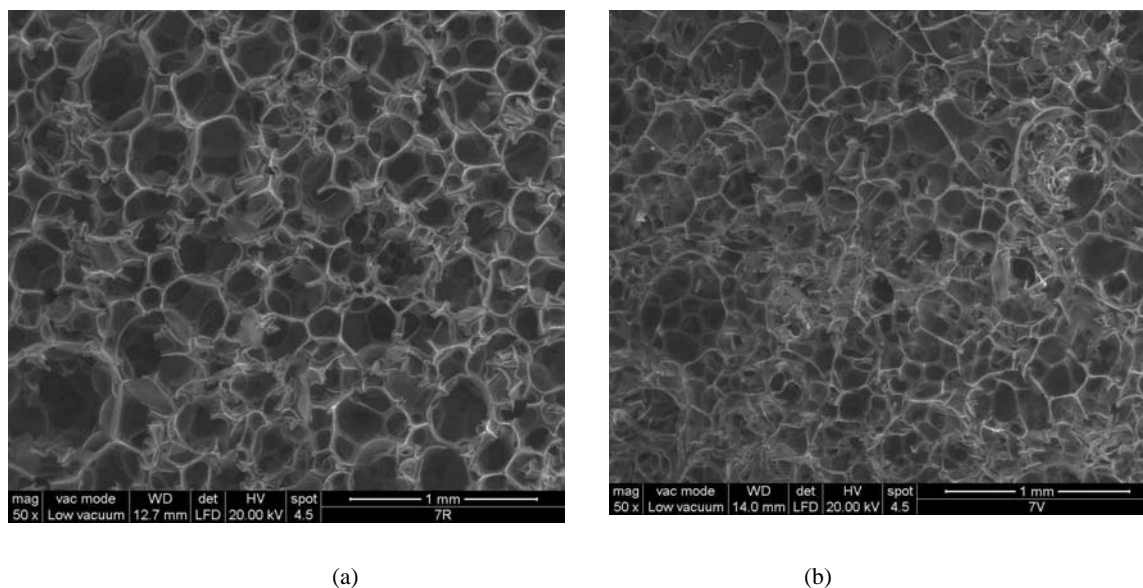


Figura 7.12: Immagini ESEM di 4787-9-Pent: riferimento (a), vicino alla fiamma (b) e lontano dalla fiamma (c).

Si può constatare come, rispetto al campione non sottoposto a combustione, si assiste, lontano dalla fiamma, alla formazione di agglomerati sulla superficie del polimero, di materiale che si è fuso durante la prova ma non ancora degradato. In corrispondenza della zona in cui è stata applicata la fiamma, tali accumuli si sono degradati e si è formato uno strato carbonioso compatto, trasformandosi in una struttura chimica che, seppur si prolunghi l'applicazione della fiamma, non è più in grado di bruciare. Dopo la combustione si assiste ad un generico assottigliamento di pareti e nodi degli strati superficiali.

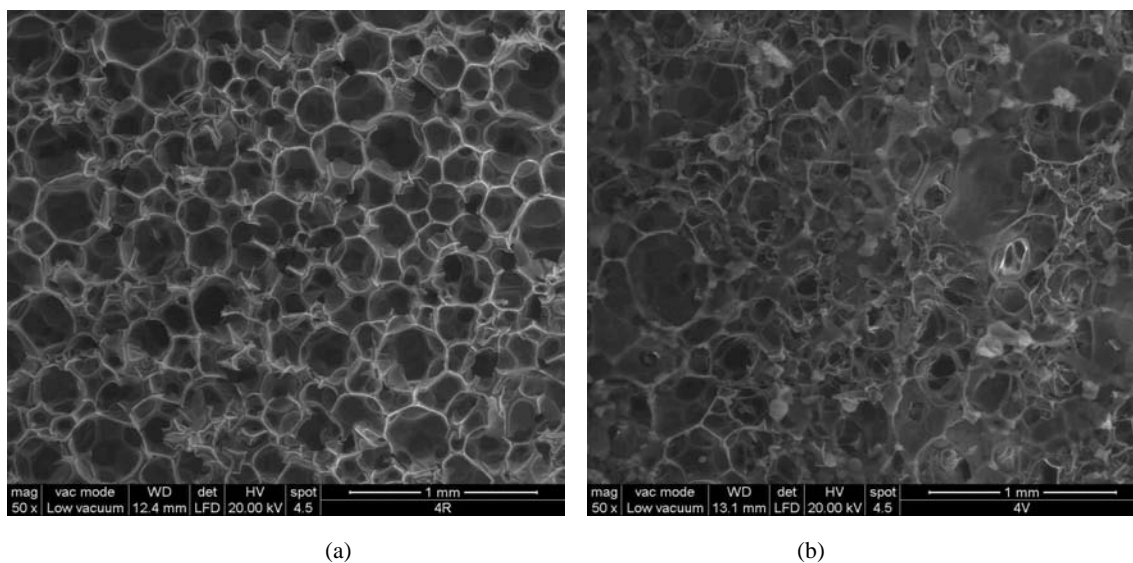
Si desidera ora confrontare le immagini ESEM dei poliisocianurati espansi mediante pentano oppure con l'innovativo HFO, con particolare attenzione all'effetto che su di essi ha la combustione.

Si riportano a tal proposito in Figura 7.13 le immagini relative al campione PL4851-4-Pent, rispettivamente sul riferimento non bruciato (a) e sul campione residuo in prossimità della zona di applicazione della fiamma, dopo la prova al pannello radiante (b).



**Figura 7.13:** Immagini ESEM di PL4851-4-Pent: riferimento (a) e post-combustione, vicino alla fiamma (b).

Queste sono da osservare in confronto alle immagini riportate in Figura 7.14 relative al campione PL4851-4-HFO, anche in questo caso sul riferimento (a) e nell'area bruciata nel test al pannello radiante (b).



**Figura 7.14:** Immagini ESEM di PL4851-4-HFO: riferimento (a) e post-combustione, vicino alla fiamma (b).

In primo luogo si può notare una struttura più omogenea per il campione espanso ad HFO. Si nota inoltre come, per l'espanso a pentano, si abbia, in seguito alla combustione, una struttura carboniosa con la matrice già totalmente carbonizzata, mentre per l'espanso a HFO ci sia ancora la presenza di zone non completamente carbonizzate. Questo fenomeno potrebbe essere conseguenza del maggior rilascio di calore durante la combustione nelle schiume in cui l'espandente fisico sia il pentano. Quest'ultimo, infatti, a differenza delle idrofluoro olefine, è combustibile.

## 7.4 Calorimetro a cono

Il test del calorimetro a cono è condotto secondo la norma ISO 5660 e fornisce informazioni affidabili sul reale comportamento al fuoco dei poliisocianurati, soprattutto nella fase di propagazione che precede il *flashover*.

La prova è effettuata su più provini per ogni campione per incrementare la riproducibilità delle misure, dunque i valori riportati saranno ottenuti dalla media in questo caso di 4 valori.

Sono stati sottoposti a tale test le serie 4826-Pentano, 3446-Pentano e PL4851-Pentano agli indici di isocianato 400, 600 e 900. La serie 4787-Pentano è stata esclusa in quanto si è preferito focalizzarsi su espansi basati su poliolo a pari numero di ossidrilie. Per quanto riguarda invece i poliisocianurati espansi a idrofluoro-olefine, si è scelto di analizzare due serie, una basata sul poliolo alifatico *Isoexter 4826* ed una sul poliolo ad elevato contenuto di

aromaticità *Isoexter PL4851*, in modo da valutare sia l'effetto del differente espandente sia della diversità del poliolo reagente.

Si riportano ora in Figura 7.15 i risultati relativi al rilascio di calore (HRR, *Heat Release Rate*) per gli espansi delle diverse serie, ad indice di isocianato pari a 400.

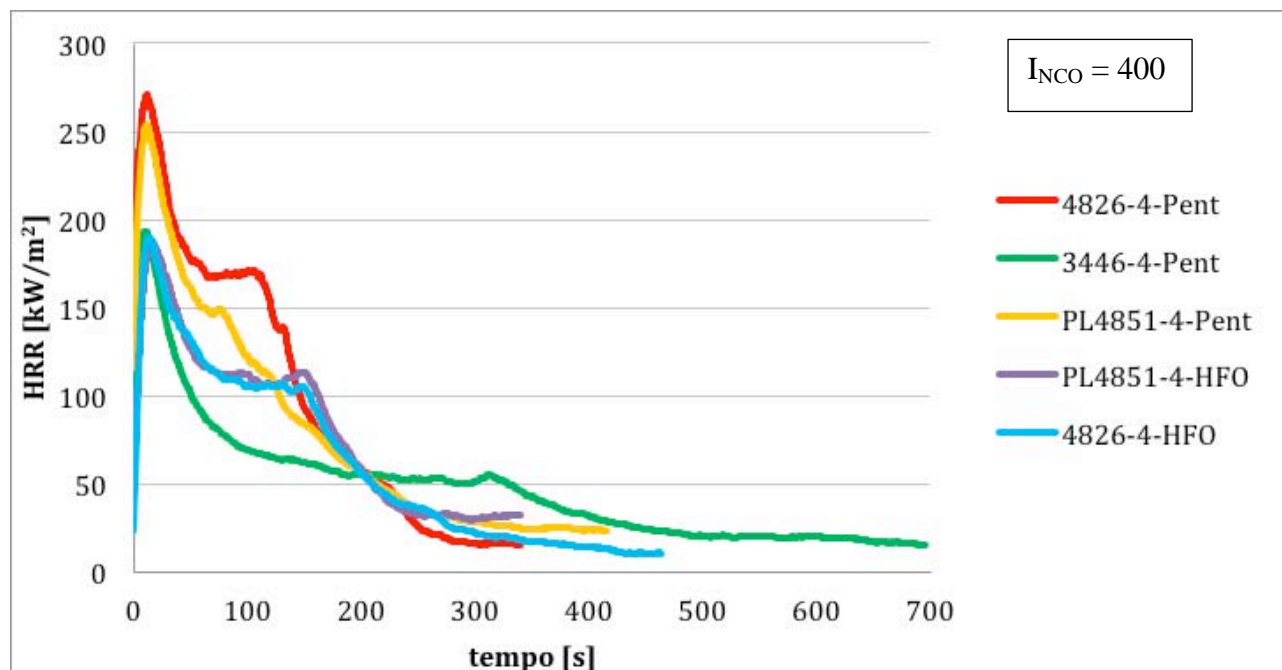


Figura 7.15: HRR dei campioni ad indice di -NCO pari a 400.

Si osserva come tutti i campioni presentino un iniziale incremento del rilascio di calore, che raggiunge il picco in pochi secondi. Non appena sulla superficie del campione si forma lo strato carbonioso, che la protegge limitando il trasferimento del calore, HRR scende. Ad indice 400 Si osserva in tutte le curve un secondo picco che, come si poteva notare anche nei test al pannello radiante, è probabilmente conseguenza di una frattura nel *char*. Questo può consentire la fuoriuscita di agente espandente o l'ulteriore propagazione della fiamma nel materiale al di sotto dello strato carbonioso superficiale, con la liberazione di più prodotti infiammabili ed aumento del rilascio di calore. Tale fenomeno si presenta a circa 100 secondi per le schiume in cui l'espandente fisico sia il pentano, mentre raggiunge i 150 secondi quando esso sia HFO, indicando in tal caso un più lento rilascio di calore che rende il *char* più duraturo.

Si osserva inoltre una forte diminuzione del primo picco di HRR con l'utilizzo dell'HFO tranne per l'espanso ottenuto con il poliolo 3446 dove, anche con pentano, si è ottenuto un comportamento molto diverso rispetto agli altri campioni.

La Figura 7.16 riporta il confronto tra gli andamenti di HRR per gli espansi ad indice di  $-NCO$  pari a 600.

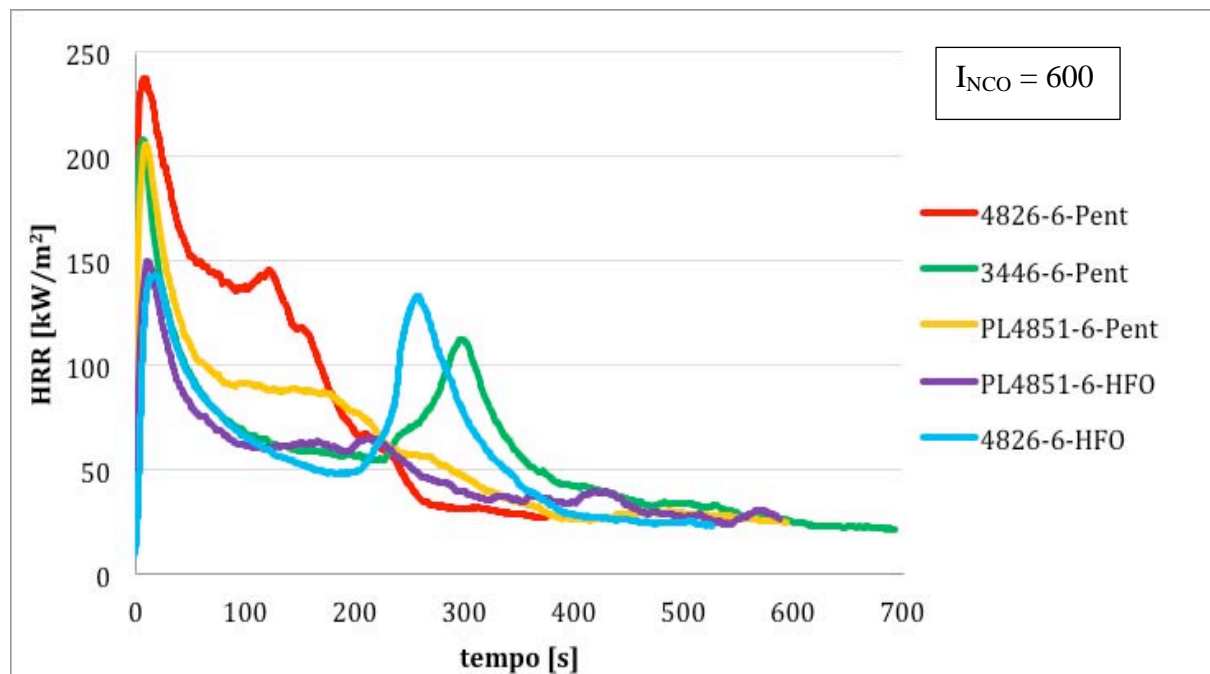


Figura 7.16: HRR dei campioni ad indice di  $-NCO$  pari a 600.

Anche in questo caso si osserva un marcato picco iniziale. Come si può notare già ad indice 400, si rileva come l'intensità di tale picco sia notevolmente superiore per gli espansi a pentano rispetto a quelli contenenti idrofluoro-olefine. Infatti, il pentano, essendo un combustibile, determina un maggior rilascio di calore rispetto alla combustione della sola matrice polimerica. Considerato ad esempio un volume pari ad un metro cubo di espanso poliisocianurico a densità di circa  $37.5 \text{ kg/m}^3$ , ed assumendo che la densità di un compatto sia approssimabile a  $1200 \text{ kg/m}^3$ , si ha che circa il 3,2% del volume è costituito da solido, mentre il rimanente da fase gas, composta a sua volta da  $\text{CO}_2$  e dall'agente espandente fisico impiegato. Nel caso ad esempio del campione 4826-4-Pent, in tale volume sono presenti circa 1600 g di pentano che, essendo il calore di combustione del pentano pari a  $45.27 \text{ kJ/g}$ , corrispondono ad un rilascio aggiuntivo di circa  $72.4 \text{ MJ per m}^3$  di espanso.

Anche ad indice di isocianato pari a 600, nella maggior parte delle curve si riscontra la presenza del secondo picco nelle curve di HRR. Tuttavia nel caso degli espansi formulati con il poliolo fortemente aromatico, esso risulta attenuato nelle schiume espanse a pentano ed ancor più ridotto nelle espanse ad HFO, sintomo della formazione di un *char* più resistente.

In Figura 7.17 infine si comparano i valori di HRR degli espansi ad indice di isocianato pari a 900.

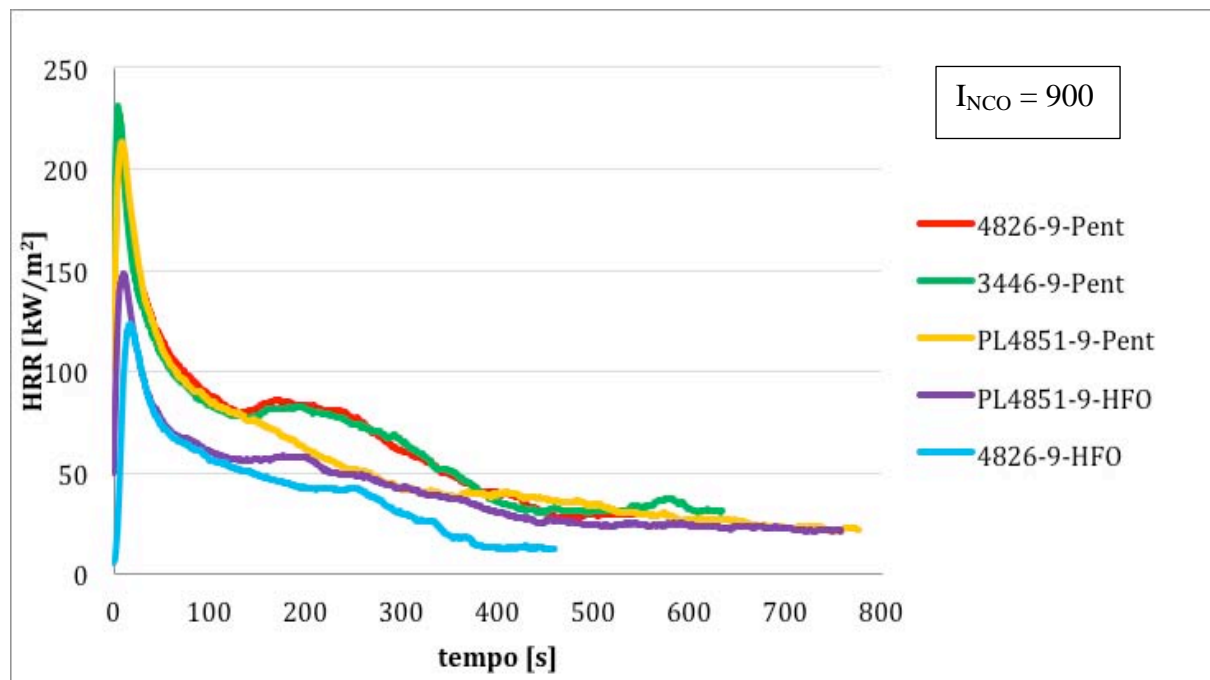


Figura 7.17: HRR dei campioni ad indice di -NCO pari a 900.

Dal grafico risulta evidente come ad elevato indice l'altezza del picco di HRR sia ridotta rispetto all'indice 400 ed inoltre come il *char* non subisca nel corso della prova fessurazioni tali da incrementare nuovamente il rilascio di calore. Questo può essere spiegato con il fatto che ad alti indici si ha nel sistema una notevole presenza di trimero, resistente e promotore della formazione di un *char* dalle migliorate prestazioni.

Le Figure 7.18-7.19 riportano le curve di HRR medio per i campioni delle diverse serie, riportando in ogni grafico i valori per indici di isocianato di 400, 600 e 900.



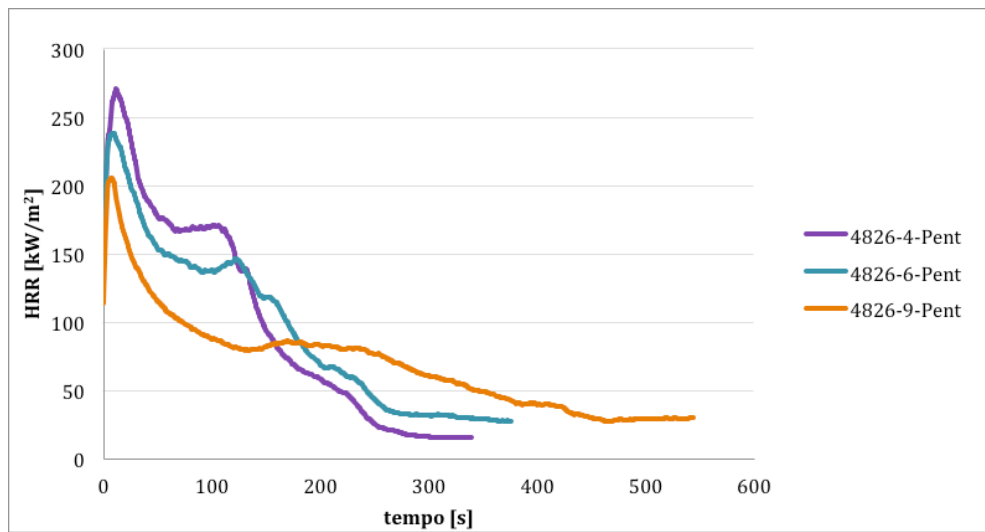


Figura 7.18: HRR per la serie 4826-Pentano.

In tale serie si osserva una marcata riduzione dei picchi in funzione dell'indice di isocianato e, come si potrà notare anche nelle serie successive, l'aumento dell'indice, e di conseguenza della trimerizzazione nel sistema, comporta anche la riduzione o l'eliminazione del secondo picco nella curva.

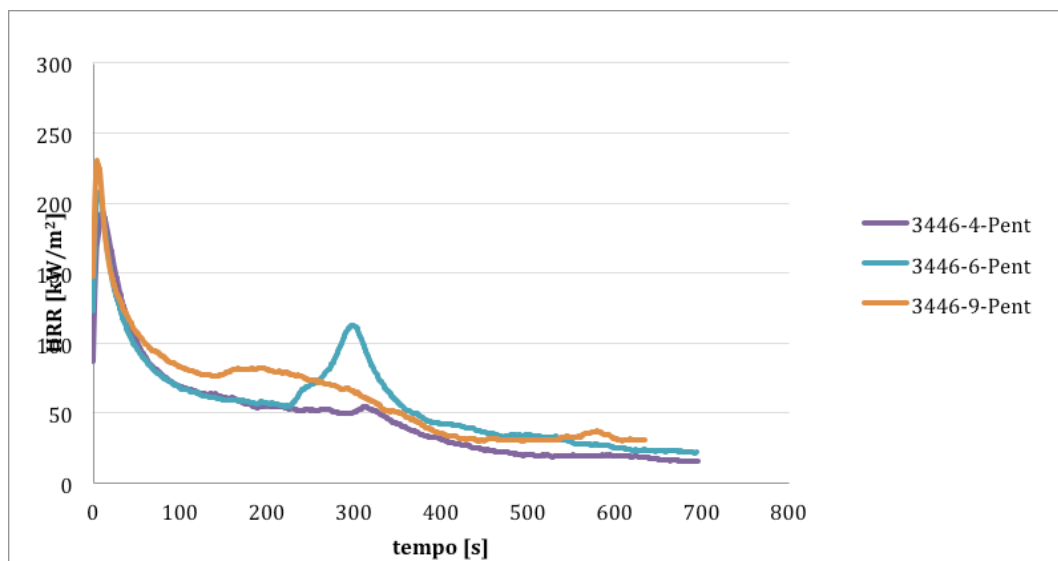


Figura 7.19: HRR per la serie 3446-Pentano.

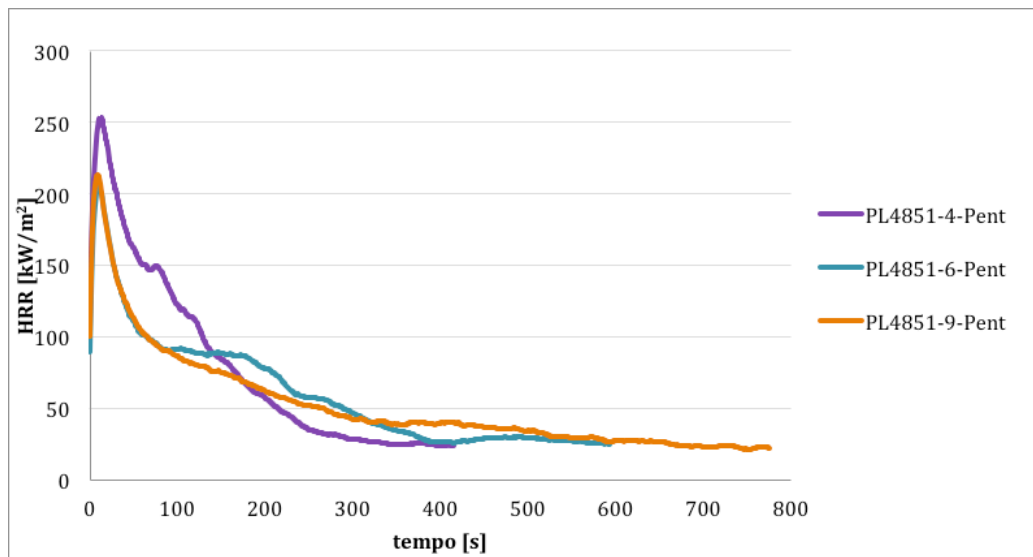


Figura 7.20: HRR per la serie PL4851-Pentano.

La figura 7.20 permette di notare come gli espansi il cui poliolo di base abbia elevato contenuto aromatico presentino una curva monotona decrescente dopo il picco iniziale già ad indici più bassi.

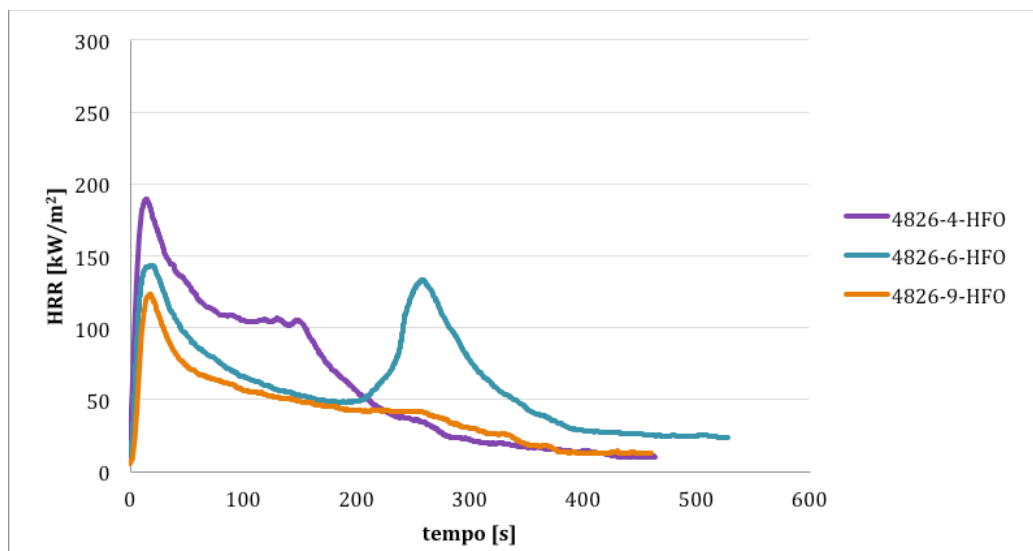


Figura 7.21: HRR per la serie 4826-HFO.

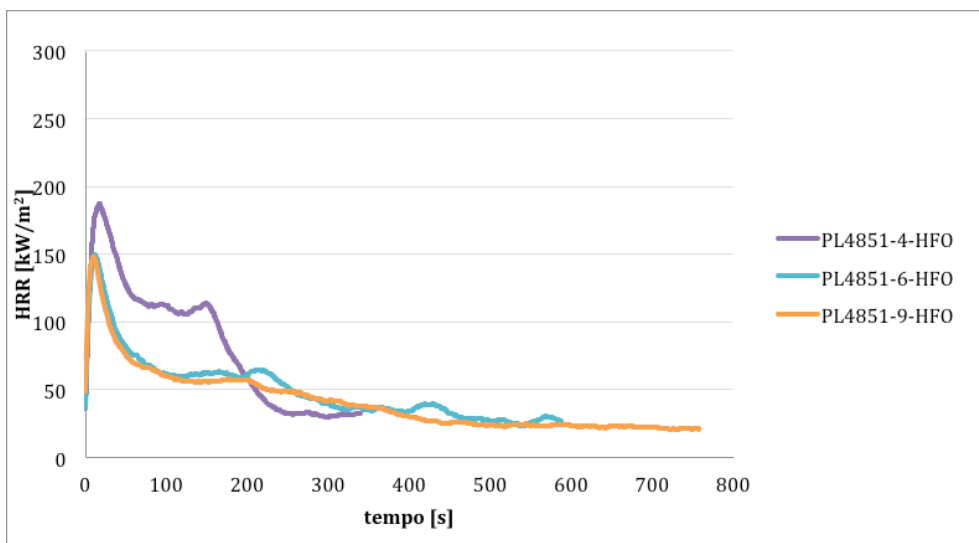


Figura 7.22: HRR per la serie PL4851-HFO.

Una possibile spiegazione degli andamenti di figura 7.21 e 7.22 è che gli espansi in cui la combustione sia meno favorita, ad esempio per la mancanza del pentano che è combustibile oppure per la presenza di legami più stabili come aromatici e trimero, subiscano un attacco meno critico alla struttura ed abbiano quindi la possibilità di formare uno stato superficiale più compatto che comporta una diminuzione nei valori di HRR.

Tra le informazioni fornite dal test al calorimetro a cono si ha il peso residuo del campione. Questo dato permette di valutare quanto il materiale si decomponga quando soggetto alla combustione, andando a bruciare e formando fumi più o meno densi. Si riportano in Figura 7.23 gli andamenti di tale parametro per le serie analizzate.

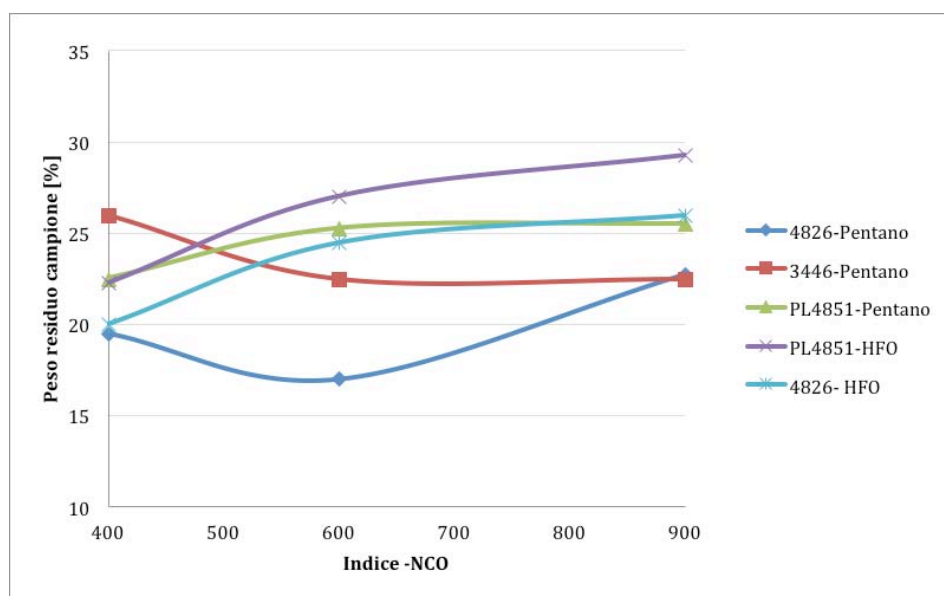


Figura 7.23: Peso residuo dei campioni [%].

I campioni che registrano la minore perdita in peso sono quelli formulati a partire da polioli aromatici, come giustificato dalla maggiore stabilità termica dell'anello aromatico. Inoltre ad alti indici la minore perdita in peso dei campioni può essere attribuita alla notevole presenza di strutture isocianuriche, che richiedono maggiore energia per decomporsi rispetto al legame carbammato.

Ad esempio ad indice 900, il campione 4826-9-Pent conserva il 22.5% del peso rispetto al campione PL4851-HFO che mantiene il 29% del peso, dunque un incremento del 30%.

Il TML (*Total Mass Loss*), ossia la massa totale persa durante la combustione, ricavato dal peso residuo dei campioni, può essere utilizzato per normalizzare il valore del calore totale prodotto dalla combustione del campione (THR, *Total Heat Release*), quest'ultimo ottenuto dall'integrazione nel tempo di prova di HRR. Si riporta dunque in Figura 7.24 il rapporto THR/TML, che rappresenta una misura del calore di combustione dei prodotti volatili sviluppatasi nella pirolisi, per unità di massa bruciata.

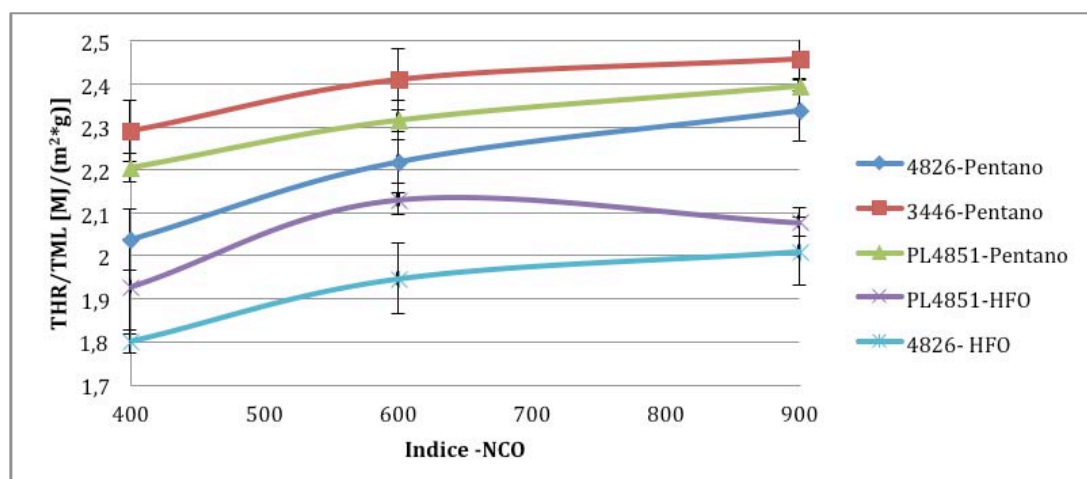


Figura 7.24: Rapporto THR/TML.

Anche da tale rapporto si evince il minor rilascio di calore da parte di poliisocianurati espansi ad idrofluoro olefine. Si conferma anche il maggior rilascio di calore in rapporto al peso perso a più alti indici, in cui il materiale è composto appunto da strutture con maggior contenuto di energia.

Una delle caratteristiche più importanti del test al calorimetro a cono è la misura dell'emissione di fumi da parte dei campioni sottoposti a combustione. Questa viene valutata

mediante il TSR (*Total Smoke Release*), il cui valore medio per i campioni della serie 4826-Pentano è rappresentato in Figura 7.25.

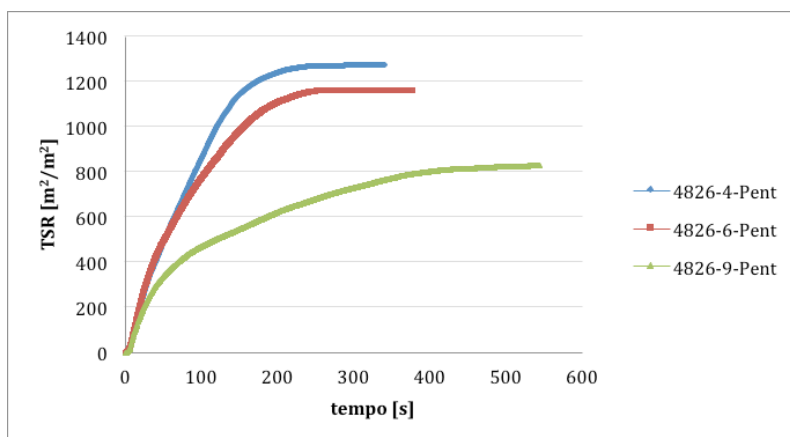


Figura 7.25: TSR (*Total Smoke Release*) per la serie 4826-Pentano

Essa mette in luce una riduzione dell'emissione di fumi in funzione dell'aumento dell'indice di  $-NCO$ , fenomeno confermato anche dalle altre serie di questo studio. Inoltre, questa minor emissione di fumi è accompagnata da un aumento del rilascio specifico del calore, ossia sembra che meglio bruci e meno fumi sviluppi.

La Figura 7.26 riepiloga i valori di TSR medi per i campioni delle diverse serie ad indice di isocianato pari a 400.

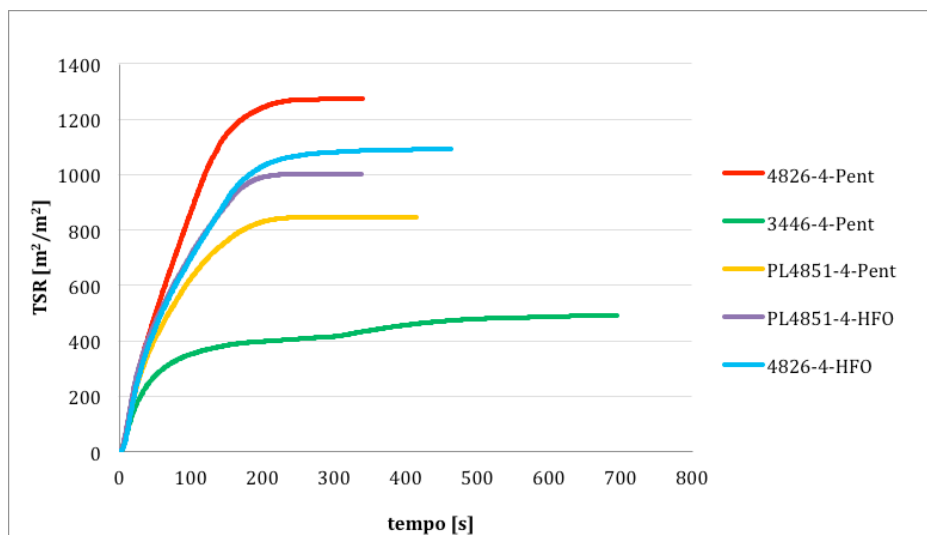


Figura 7.26: TSR medio per espansi ad indice di  $-NCO$  pari a 400.

Le pendenze delle rette forniscono un'indicazione della velocità di rilascio dei fumi, che risulta molto più elevata nella fase iniziale della combustione e, come si evince dalla figura 7.26, più elevata a bassi indici. Il maggior rilascio di fumi è presentato da 4826-4-Pent, che

probabilmente sviluppa un *char* poco efficiente nel difendere il campione. Esso è infatti il provino che registra la maggiore perdita in peso, e registra il minor rilascio di calore con il pentano. Quindi, come prima affermato, meno calore di combustione e più fumi vengono rilasciati. Tale campione contiene, a parità di indice, la maggiore percentuale di trimero, come evidenziato dall'analisi spettrofotometrica, e questo proprio per la sua stabilità termica brucia poco e sviluppa poco calore a scapito della produzione di fumi.

Di conseguenza, una più rapida formazione del *char*, determina un peggioramento nella combustione, che diventa più incompleta, con minor produzione di calore ma con una maggiore produzione di fumi.

La Figura 7.27 espone i valori di TSR medi per i campioni delle diverse serie ad indice di isocianato pari a 600.

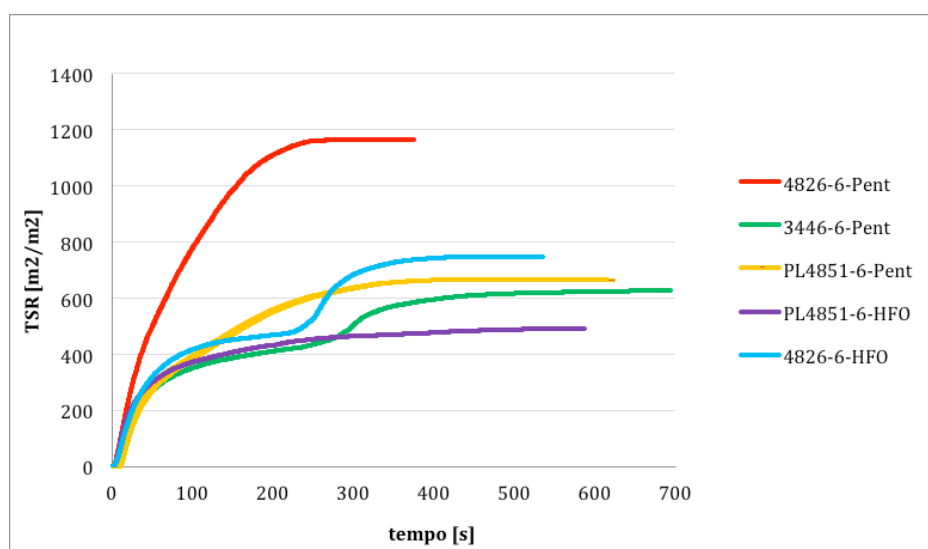


Figura 7.27: TSR medio per espansi ad indice di -NCO pari a 600.

I flessi riscontrati nelle curve confermano i fenomeni di rottura dello strato carbonioso superficiale. Essi infatti corrispondono alla presenza del secondo picco nelle curve di HRR, dunque sono spiegati con un maggiore rilascio di fumi quando la combustione riprende per effetto della partecipazione di nuovo materiale messo a disposizione dal cedimento del *char*.

La Figura 7.28 infine riassume le curve di TSR medi relative ai campioni delle diverse serie ad indice di isocianato pari a 900.

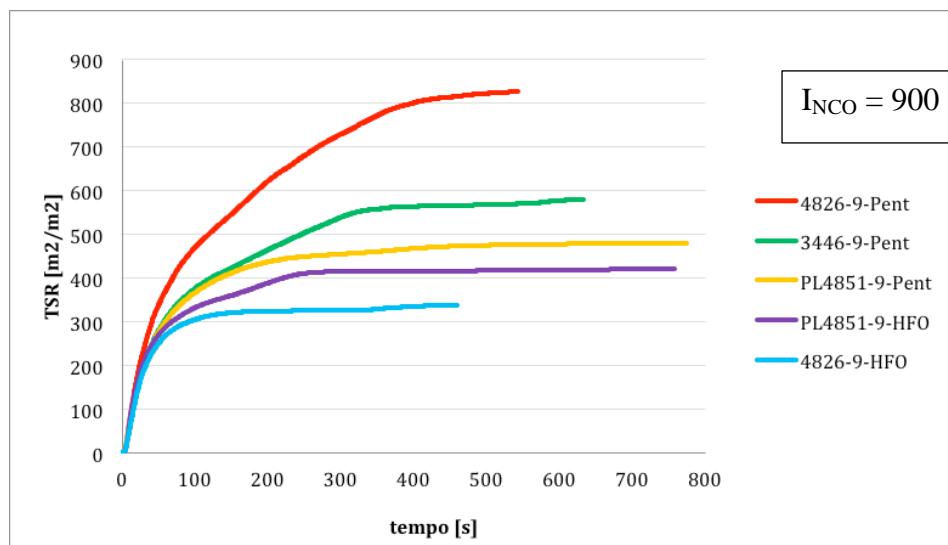


Figura 7.28: TSR medio per espansi ad indice di -NCO pari a 900.

In questo caso gli espansi ad HFO presentano le prestazioni più soddisfacenti. Dunque un incremento dell'indice favorisce un vantaggioso abbassamento sia del picco di HRR sia della curva TSR.

Per tutti i campioni analizzati sono stati calcolati gli indici FIGRA e SMOGRA, riportati rispettivamente in Tabella 7.8 ed in Tabella 7.9.

Tabella 7.8: Parametri dal calorimetro a cono e indice FIGRA.

	<b>HRR</b>	<b>pHRR</b>	<b>THR</b>	<b>Residuo finale</b>	<b>FIGRA</b>
	± 10	± 13	± 3	± 6%	± 23
	[kW/m <sup>2</sup> ]	[kW/m <sup>2</sup> ]	[MJ/m <sup>2</sup> ]	[%]	[W/s]
4826-4-Pent	97	272	34	20	238
4826-6-Pent	92	240	35	17	319
4826-9-Pent	68	207	38	23	302
3446-4-Pent	46	194	36	32	178
3446-6-Pent	55	210	41	23	306
3446-9-Pent	60	235	42	23	517
PL4851-4-Pent	75	254	33	23	204
PL4851-6-Pent	59	208	37	25	203
PL4851-9-Pent	50	214	40	26	254
PL4851-4-HFO	79	196	28	22	120

PL4851-6-HFO	48	151	31	27	128
PL4851-9-HFO	40	149	32	29	137
4826-4-HFO	58	192	28	20	144
4826-6-HFO	59	154	32	25	69
4826-9-HFO	41	125	19	26	76

Il rapporto FIGRA per i poliisocianurati espansi ad HFO risente del minore picco di HRR ma anche del fatto che il TTI (Time to Ignition) per tali schiume sia più elevato rispetto al caso del pentano (in media 10 secondi contro 2 secondi). I bassi valori di TTI per tutti i campioni testati, sono dovuti al fatto che si sta trattando un materiale cellulare sottoposto ad un elevato flusso di calore radiante.

**Tabella 7.9:** Parametri dal calorimetro a cono e indice SMOGRA.

	<b>TSR</b>	<b>CO yield</b>	<b>CO<sub>2</sub> yield</b>	<b>CO/CO<sub>2</sub></b>	<b>SMOGRA</b>
	± 95	± 0,02	± 0,2	± 0,01	± 20
	[m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	[g/g]	[g/g]	[-]	[m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ]
4826-4-Pent	1274	0,06	1,71	0,03	128
4826-6-Pent	1164	0,06	1,86	0,03	141
4826-9-Pent	829	0,07	2,03	0,03	150
3446-4-Pent	492	0,10	1,89	0,05	108
3446-6-Pent	631	0,12	2,06	0,06	150
3446-9-Pent	582	0,08	2,14	0,04	132
PL4851-4-Pent	846	0,06	1,86	0,03	103
PL4851-6-Pent	668	0,08	2,02	0,04	144
PL4851-9-Pent	479	0,10	2,10	0,05	145
PL4851-4-HFO	997	0,07	1,62	0,04	87
PL4851-6-HFO	493	0,12	1,77	0,07	210
PL4851-9-HFO	421	0,13	1,84	0,07	175
4826-4-HFO	1082	0,10	1,66	0,06	119
4826-6-HFO	726	0,10	1,79	0,06	99
4826-9-HFO	289	0,09	1,65	0,05	97

Poiché questi indici forniscono un'indicazione sul massimo calore rilasciato e sulla quantità di fumi emessi in funzione del tempo a cui ciò avviene, minori valori di questi indici indicano un miglior comportamento del materiale in caso di incendio. Ad esempio bassi valori di SMOGRA possono indicare fumi meno densi con conseguente miglior visibilità, oppure



maggior tempo a disposizione per la fuga. Dai risultati del calorimetro a cono si osserva dunque come siano da preferire i poliisocianurati espansi ad HFO per quanto riguarda il rilascio di calore, mentre il vantaggio risulta meno netto nell'ambito del rilascio di fumi.

Per quanto concerne i fumi, un indicatore delle loro caratteristiche è il rapporto tra la quantità di monossido di carbonio e quella di anidride carbonica sviluppate, più significativo dei valori assoluti dei due parametri presi singolarmente, come riportato in Figura 7.29.

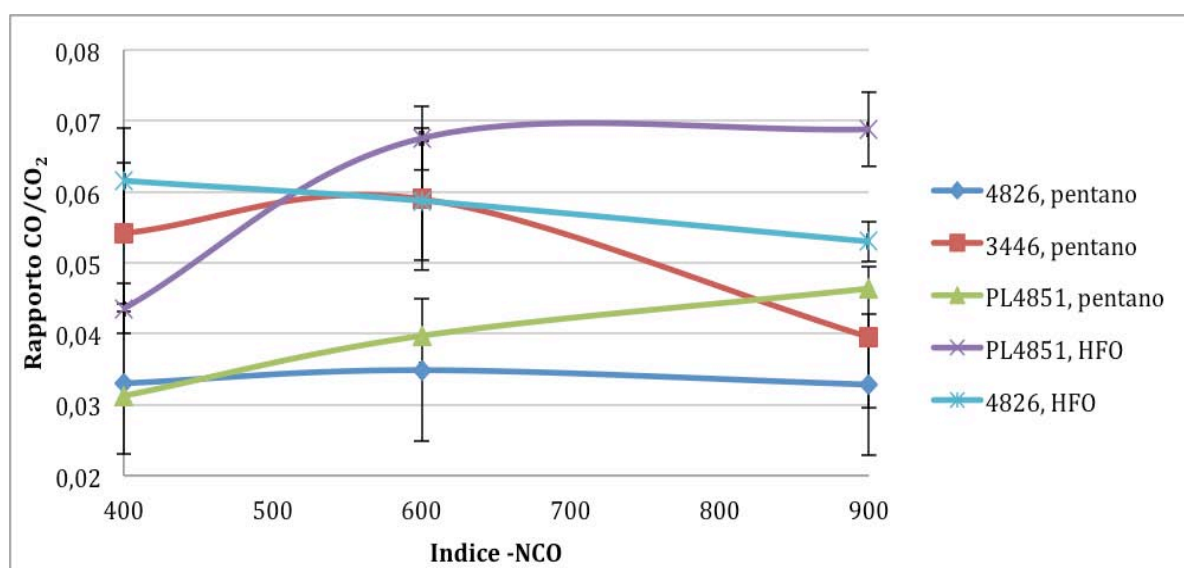


Figura 7.29: Rapporto CO/CO<sub>2</sub>.

Analizzando lo sviluppo di tali gas si può valutare quanto la combustione sia completa: più è incompleta, maggiore è lo sviluppo di gas pericolosi per gli individui in prossimità della zona dell'incendio. Una più marcata non completezza della combustione può essere attribuita alla formazione di un *char* compatto che impedisce la diffusione dei prodotti di pirolisi verso la fiamma.

Questo è confermato dal fatto che i campioni che mostrano i valori più elevati di tale rapporto sono quelli che presentano una più ridotta diminuzione in peso, mentre viceversa 4826-Pentano ha il maggior TML.

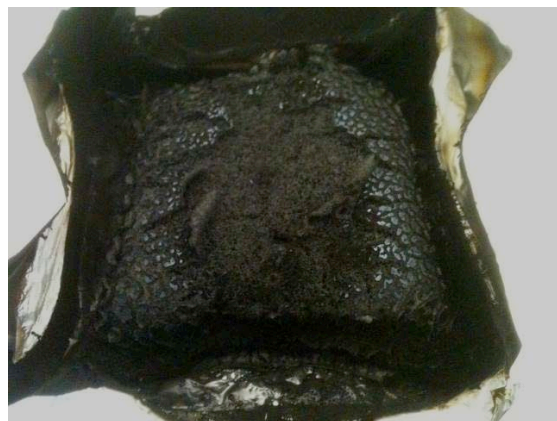
Il pentano, essendo combustibile, brucia con più facilità e determina un maggior rilascio di calore, ma d'altro canto anche una combustione che vada maggiormente a completezza, dunque con minor rapporto CO/CO<sub>2</sub> per l'espanso.

Si riportano infine le immagini di alcuni campioni sottoposti al test al calorimetro a cono.

La figura 7.30 mostra i campioni della serie 4826-Pentano:



(a)



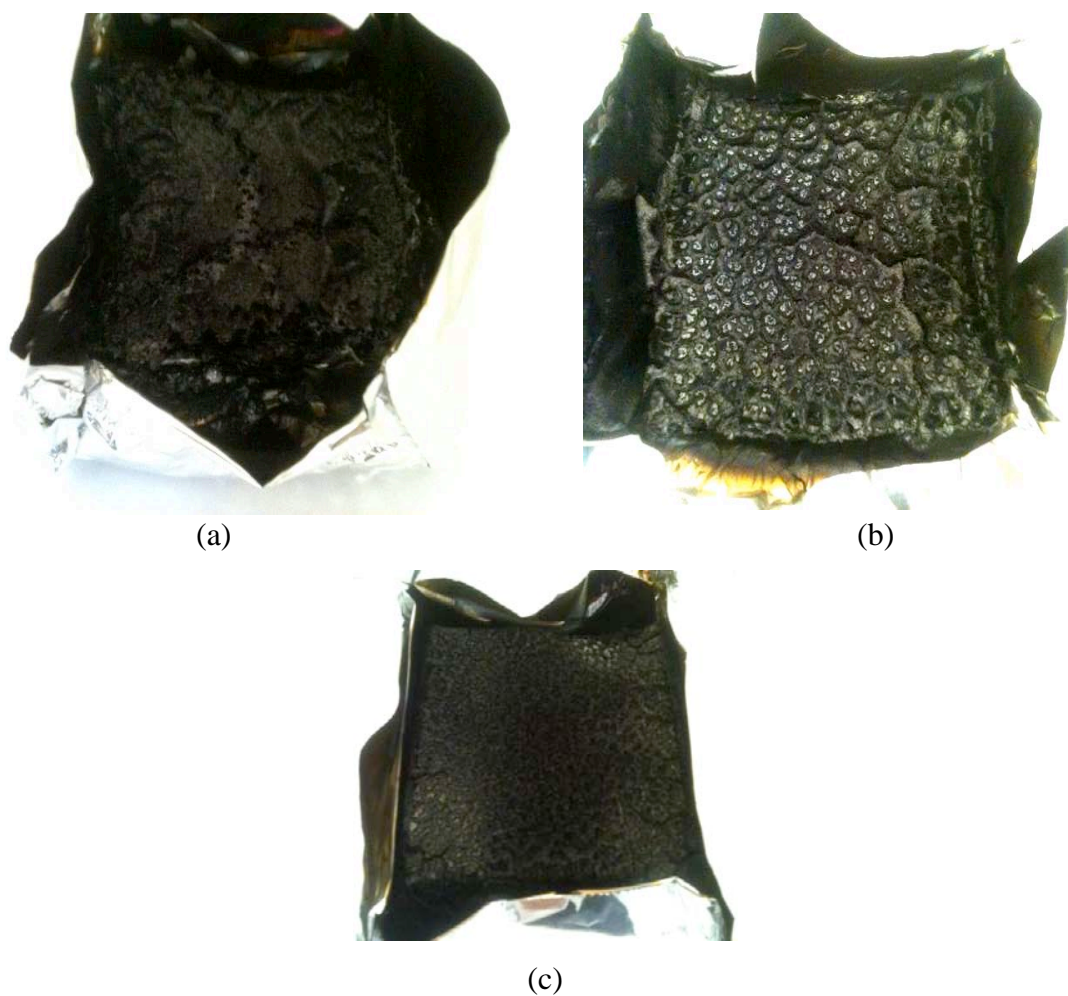
(b)



(c)

**Figura 7.30:** 4826-4-Pent (a), 4826-6-Pent (b) e 4826-9-Pent (c) dopo il test al calorimetro a cono.

Ad esempio in Figura 7.31 sono rappresentati, per confronto ai precedenti, gli espansi della serie 4826-HFO, rispettivamente ad indice di isocianato di 400 (a), 600 (b), 900(c).



**Figura 7.31:** 4826-4-HFO (a), 4826-6-HFO (b) e 4826-9-HFO (c) dopo il test al calorimetro a cono.

Queste immagini mettono bene in evidenza le differenti caratteristiche del *char* sia a diversità di indice di isocianato che di tipologia di espandente fisico adottato.



# Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state studiate le proprietà chimico-fisiche e la reazione al fuoco di espansi poliisocianurici ad elevato indice di isocianato.

La formulazione degli espansi è stata ottimizzata, con particolare attenzione alla catalisi, ed essi sono stati preparati in laboratorio e caratterizzati. In primis è stato utilizzato il pentano come espandente, essendo questo il sostituto agli HFC attualmente utilizzato su scala industriale. Tuttavia, a seguito dei recenti sviluppi della normativa sugli espandenti, è stato preso in analisi un ulteriore agente espandente, ossia le idrofluoro olefine, non infiammabili e rispettose delle restrizioni relative ai gas ad effetto serra. In primo luogo, la spettroscopia FT-IR ha permesso di studiare la chimica del materiale, valutandone le strutture formate. Nello specifico, è stato indagato il contenuto di trimero, che è emerso essere crescente all'aumentare dell'indice, seppure con incrementi via via più modesti, come conseguenza di una struttura della matrice polimerica con crescente densità di reticolazione, tale da limitare la mobilità delle molecole di isocianato.

Al fine dell'ottenimento di un quadro più completo su come i reagenti si ripartiscano tra i prodotti, è stata presa in considerazione l'analisi NMR, la quale però non risulta allo stato attuale applicabile con successo.

Dalla successiva fase di caratterizzazione è emerso che la resistenza meccanica a compressione viene limitata dalla forte presenza di anelli isocianurici, i quali infragiliscono la struttura. In particolare l'effetto si fa più critico quando questi sono combinati alla presenza di aromaticità introdotta mediante il poliolo, che rende ulteriormente rigida la matrice. Tuttavia, pur mantenendo un andamento decrescente all'aumentare dell'indice di  $-NCO$ , le curve ottenute dall'analisi DMA mettono in evidenza un sensibile innalzamento della temperatura di transizione vetrosa per gli espansi basati su polioli poliesteri aromatici. Tali limitazioni risultano d'altro canto compensate dai miglioramenti nella resistenza termica, come valutato mediante analisi TGA. Questa rileva uno spostamento delle curve del termogramma verso più alte temperature sia all'aumentare dell'indice sia all'introduzione di contributi aromatici.

L'analisi ESEM effettuata sui campioni sia tal quali che dopo combustione, permette di valutare la dimensione delle celle dell'espanso, generalmente crescenti all'aumentare dell'indice, e di osservare le caratteristiche del *char* formatosi.

Inizialmente correlati alla dimensione delle celle sono i risultati delle misure di conducibilità termica. Questa si dimostra crescente sia nel primo giorno di vita dell'espanso, all'aumentare dell'indice, appunto per la crescente dimensione delle celle, sia al trascorrere del tempo, secondo il fenomeno di "aging". Tale fenomeno inoltre agisce in modo più severo sugli espansi a più elevato indice. I principali miglioramenti introdotti mediante l'uso dell'innovativo agente espandente HFO (idrofluoro olefine) si manifestano a partire dall'aumento delle proprietà isolanti del materiale. Essi inoltre sono evidenti nei test al fuoco. Il test LOI infatti misura valori più elevati per gli espansi che sfruttano tale espansione al posto di quella mediante pentano. Tale risultato viene poi confermato al pannello radiante e soprattutto al calorimetro a cono, espresso dall'abbassamento delle curve di rilascio di calore e di densità ottica dei fumi. I risultati di quest'ultimo test sono fortemente dipendenti dalla tipologia di espandente e dalla capacità del sistema di dar vita ad uno strato carbonioso superficiale resistente e compatto. Questo accade in particolar modo per gli espansi che abbinano l'alto contenuto di trimero alla componente aromatica del poliolo. Infine è emerso che il rilascio di calore e la densità ottica dei fumi sono in contrapposizione e quindi si pone la necessità di determinare un ottimo tra le due esigenze. Infine, tutti i test effettuati hanno evidenziato un miglior comportamento al fuoco degli espansi a più alto indice, ad esempio la diminuzione dello spazio percorso dalla fiamma e della velocità di propagazione nella prova al pannello radiante, oppure minori valori di pHRR al calorimetro a cono.

In conclusione i punti principali dello studio sono i seguenti:

- All'aumentare dell'indice di isocianato si ottiene maggior formazione di trimero, soprattutto abbinandolo ad un sistema con polioli alifatici con più basso numero di ossidrilici e maggior flessibilità di catena.
- L'aumento dell'indice di -NCO, e di conseguenza della percentuale di trimero influenza negativamente le proprietà meccaniche ma migliora molto la stabilità termica e la reazione al fuoco del materiale.
- Come agente espandente è da preferirsi l'impiego di HFO rispetto al pentano, sia per le proprietà di isolamento che di reazione al fuoco

- L'utilizzo di un poliolo aromatico in luogo di uno alifatico tende a ridurre la capacità di trimerizzazione del sistema ma sopperisce a tale limite con il contributo positivo che dà alla stabilità termica e durante la combustione grazie all'alta stabilità dei suoi legami.

Sviluppi futuri potrebbero riguardare l'introduzione nei sistemi di cariche, ad esempio la grafite, per incrementarne le proprietà di reazione al fuoco. In questo modo, il vantaggio già offerto dai poliisocianurati ad alto indice rispetto ai poliuretani, potrebbe essere ulteriormente incrementato, ottenendo materiali sempre più conformi alle norme in materia di reazione al fuoco e rilascio di fumi per l'applicazione all'edilizia.

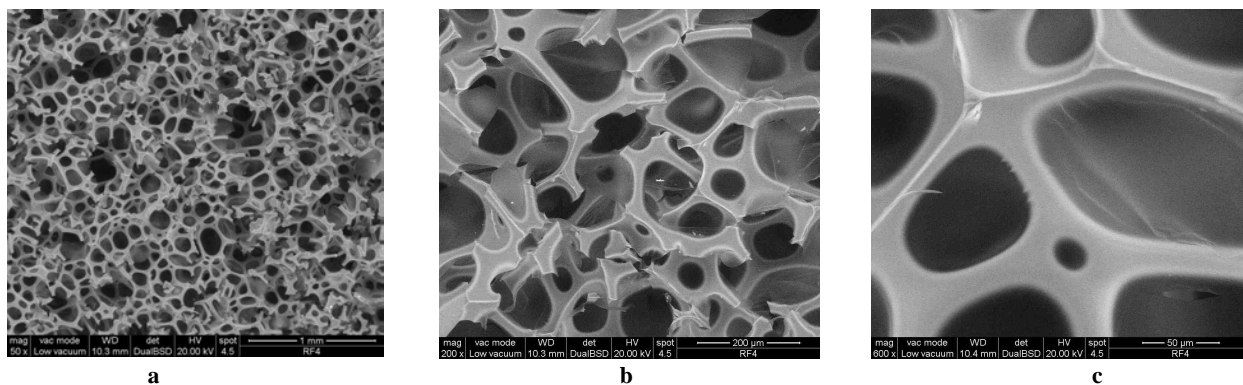
Un ulteriore settore in cui si può estendere tale studio riguarda i surfattanti, in quanto si può valutare se l'impiego di diversi siliconi rispetto a quelli adoperati in questo studio possa portare ad una struttura cellulare con celle di dimensioni inferiori, con un conseguente miglioramento in termini di proprietà di isolamento termico del materiale e molto probabilmente nella compattezza e resistenza del *char*.



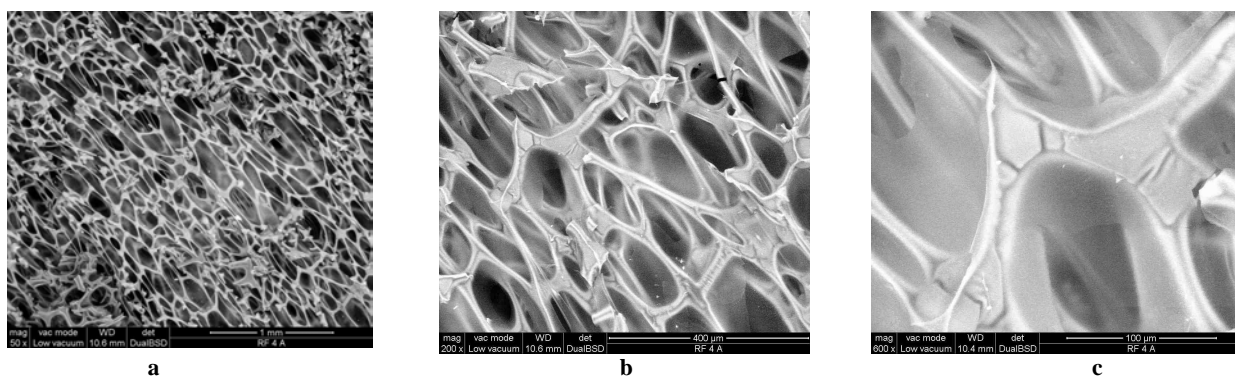


# Appendice A: Immagini ESEM

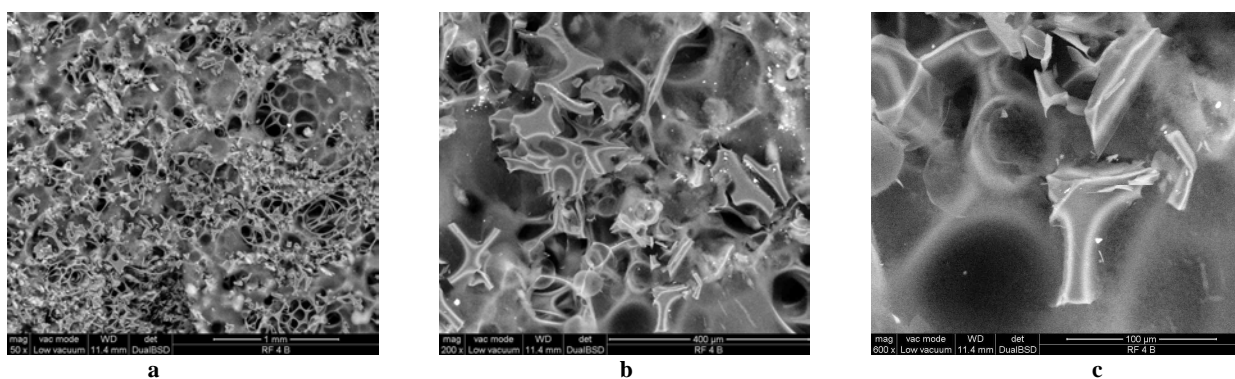
## Serie 4787-Pentano



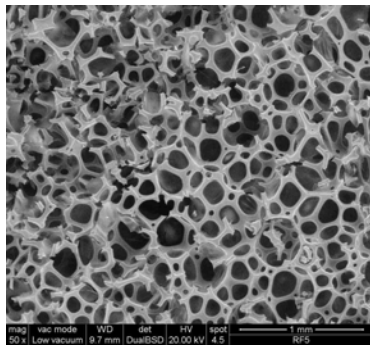
**Figura A.1:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-4-Pent sul riferimento.



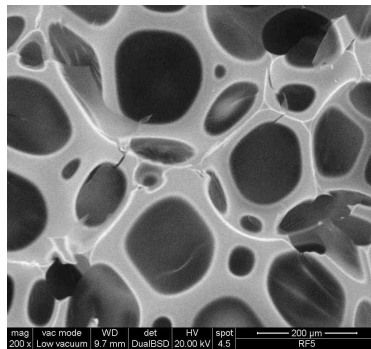
**Figura A.2:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-4-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



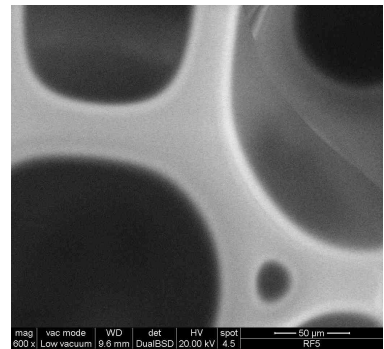
**Figura A.3:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-4-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.



**a**

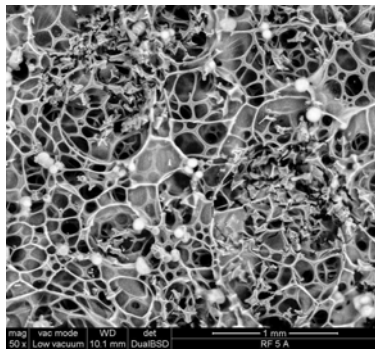


**b**

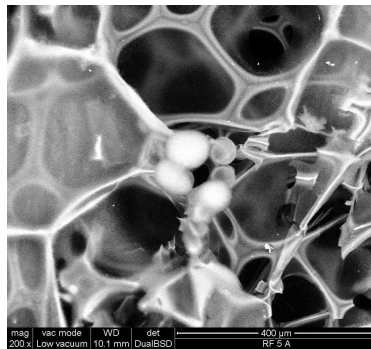


**c**

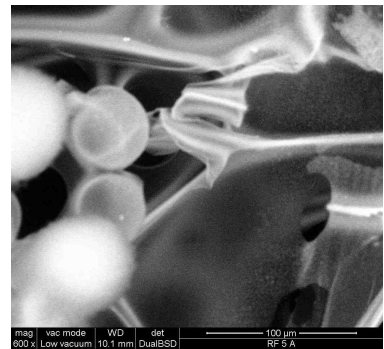
**Figura A.4:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-6-Pent sul riferimento.



**a**

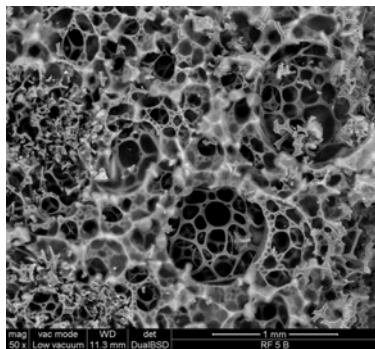


**b**

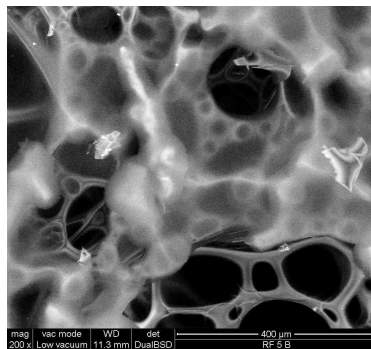


**c**

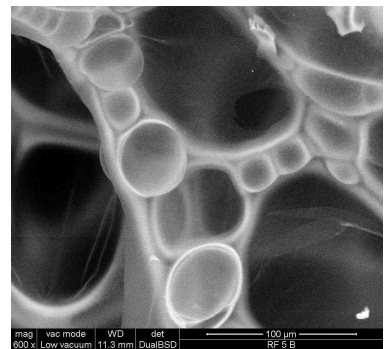
**Figura A.5:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-6-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**

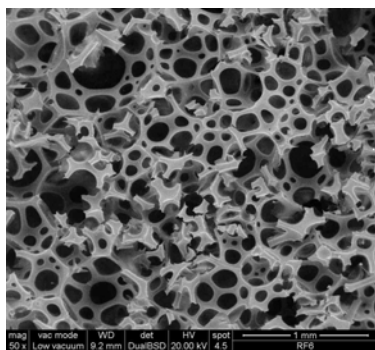


**b**

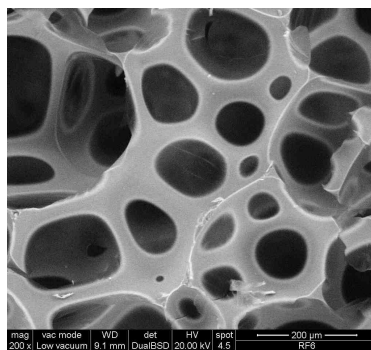


**c**

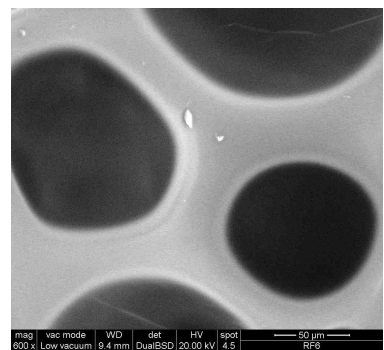
**Figura A.6:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-6-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.



**a**

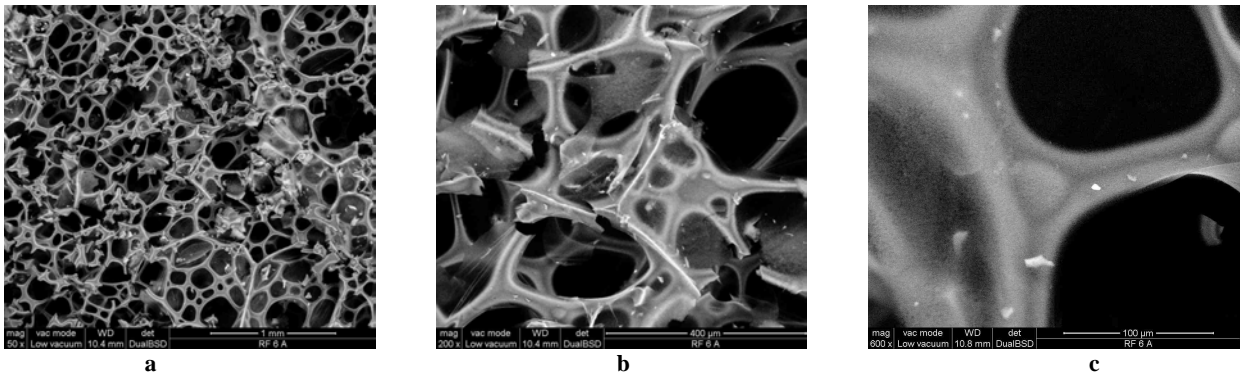


**b**

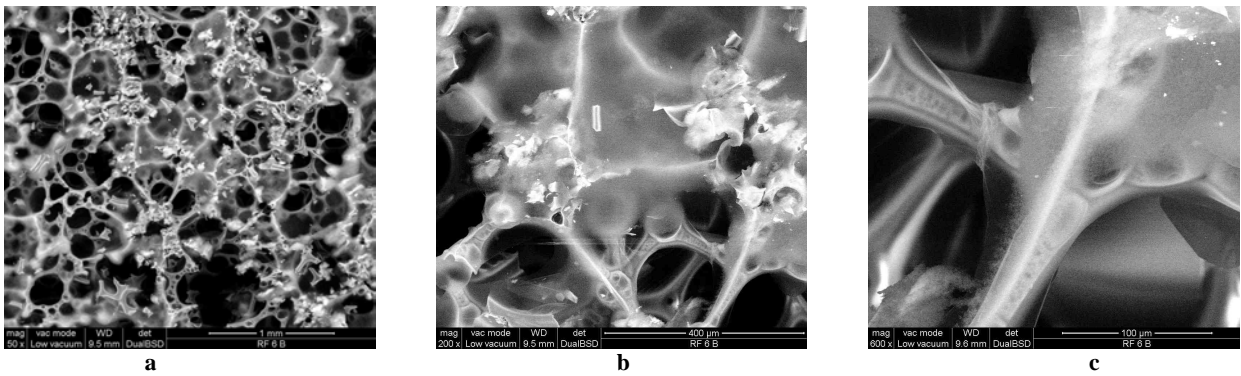


**c**

**Figura A.7:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-9-Pent sul riferimento.

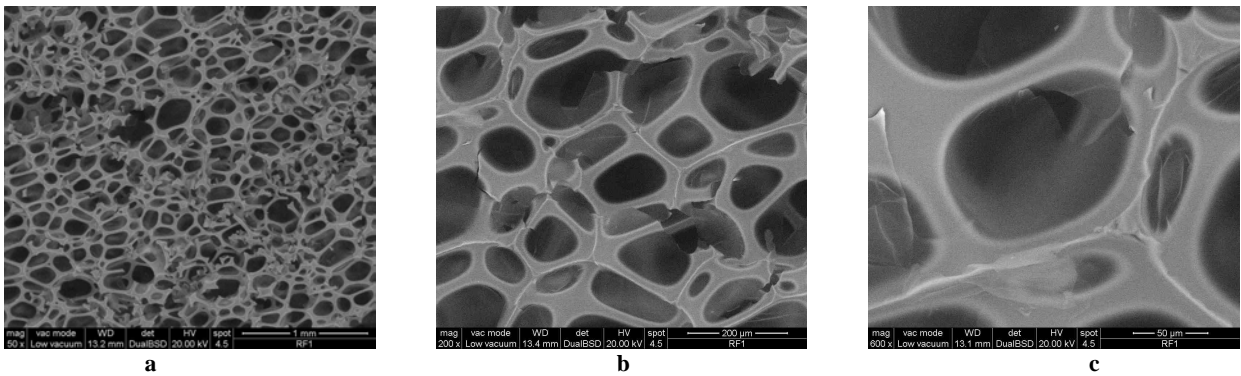


**Figura A.8:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-9-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.

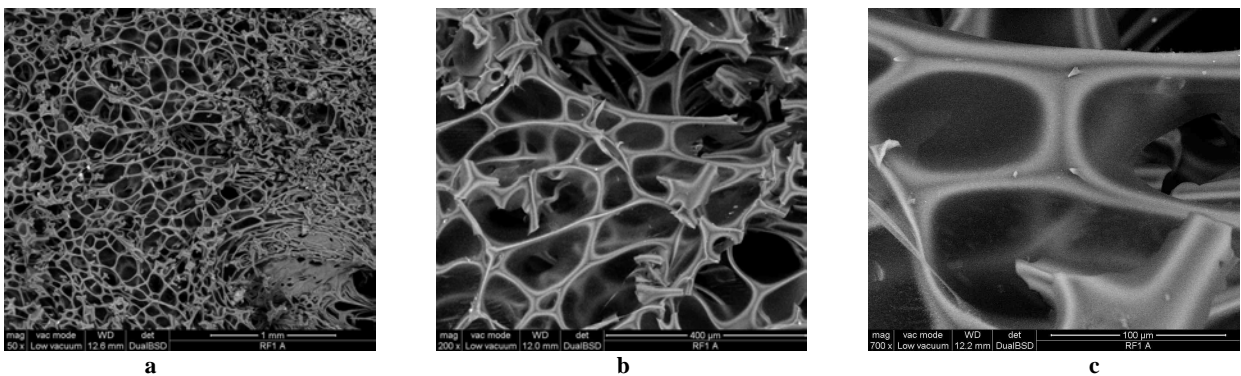


**Figura A.9:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4787-9-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.

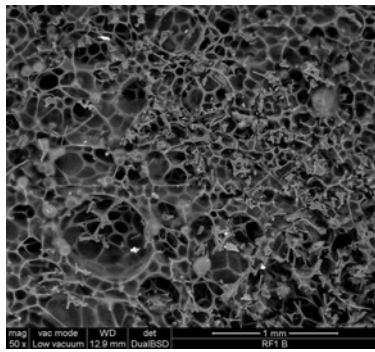
**Serie 4826-Pentano**



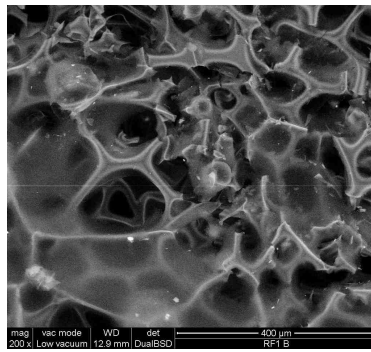
**Figura A.10:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-4-Pent sul riferimento.



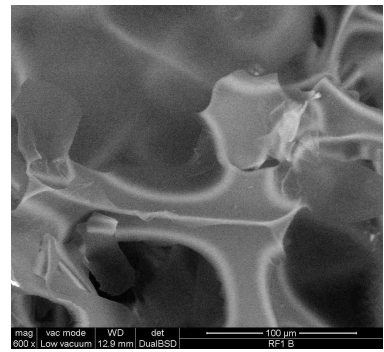
**Figura A.11:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 700x (c) di 4826-4-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**

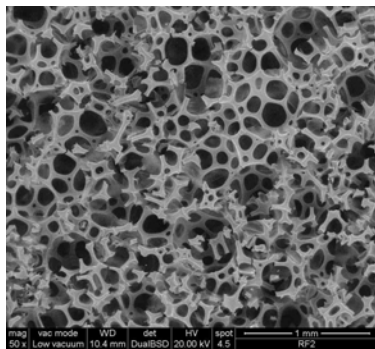


**b**

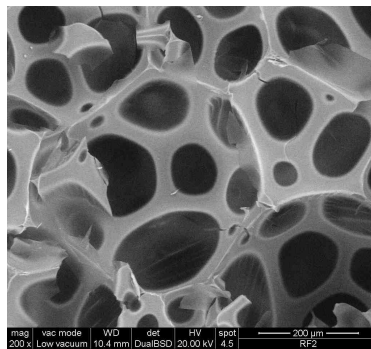


**c**

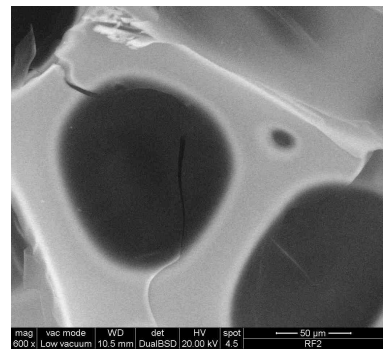
**Figura A.12:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-4-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.



**a**

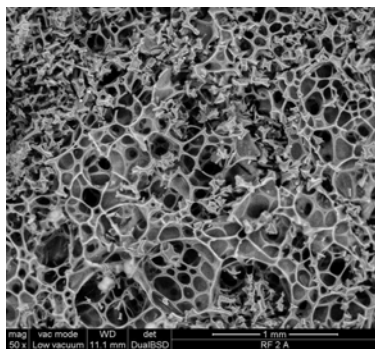


**b**

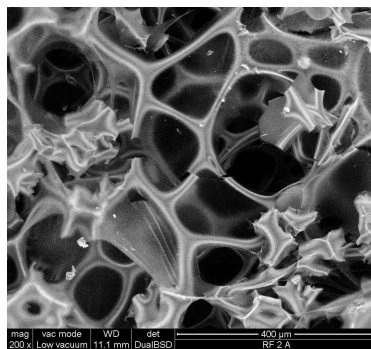


**c**

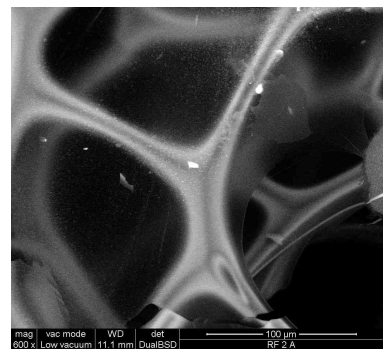
**Figura A.13:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-6-Pent sul riferimento.



**a**

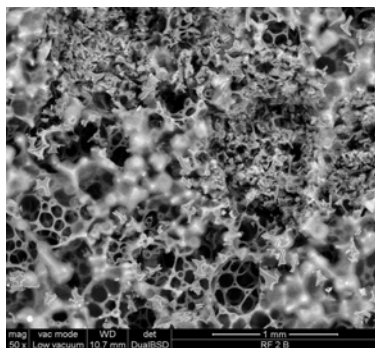


**b**

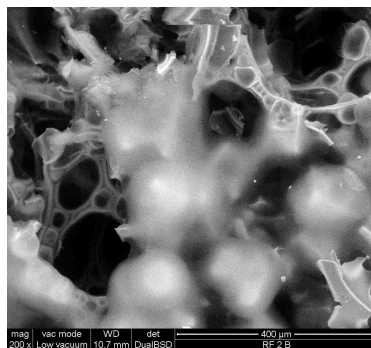


**c**

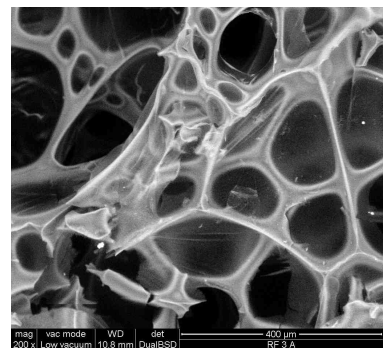
**Figura A.14:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-6-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**

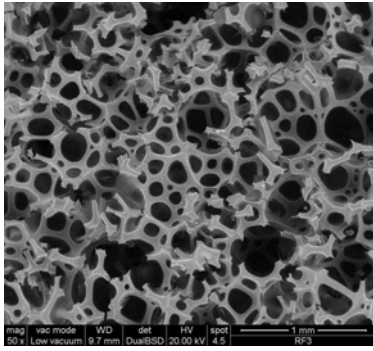


**b**

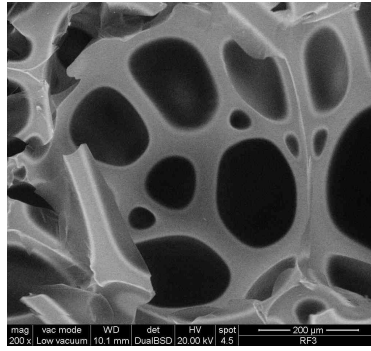


**c**

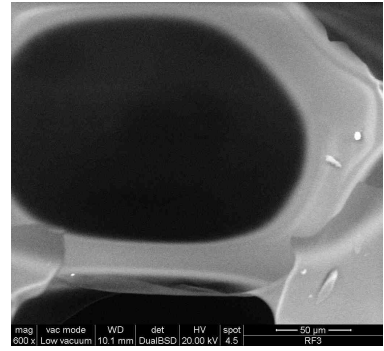
**Figura A.15:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-6-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.



**a**

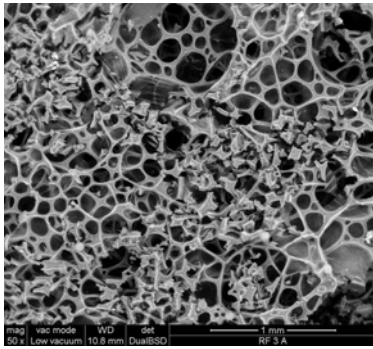


**b**

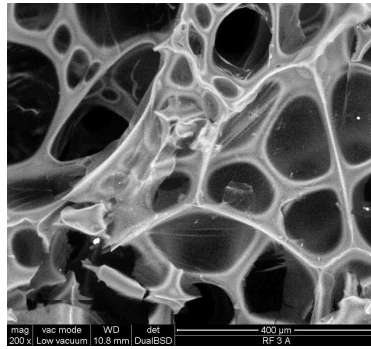


**c**

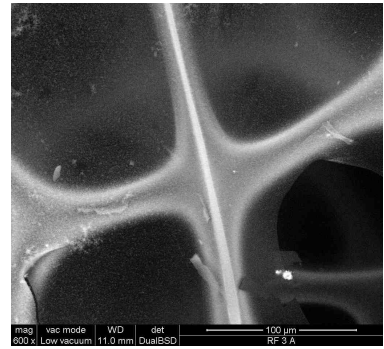
**Figura A.16:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-9-Pent sul riferimento.



**a**

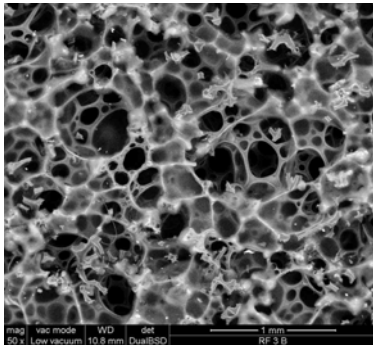


**b**

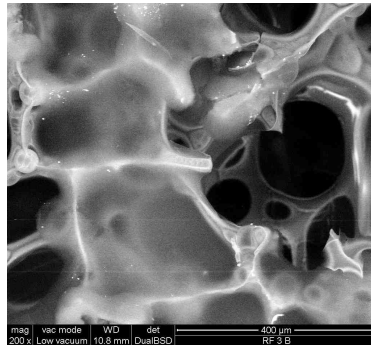


**c**

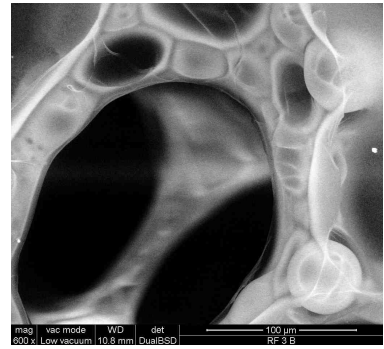
**Figura A.17:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-9-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**



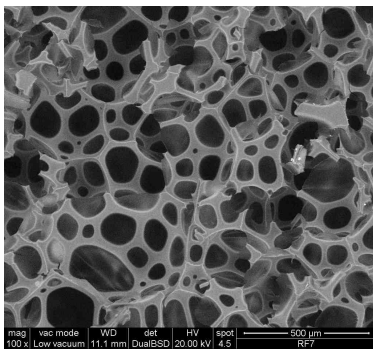
**b**



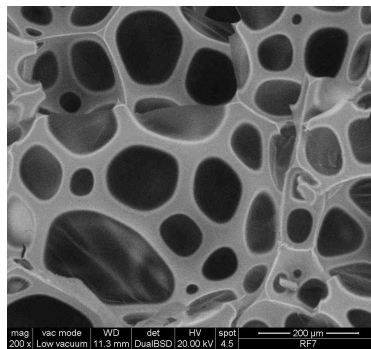
**c**

**Figura A.18:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-9-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.

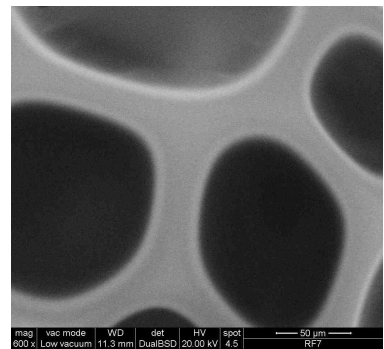
**Serie 3446-Pentano**



**a**

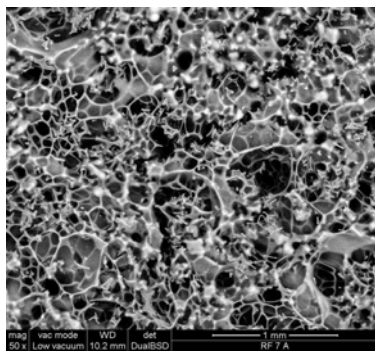


**b**

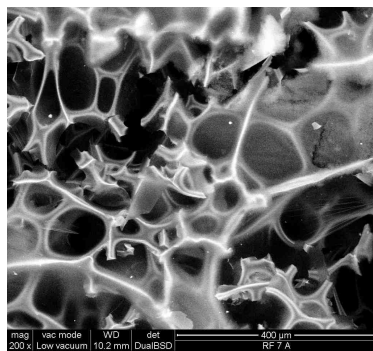


**c**

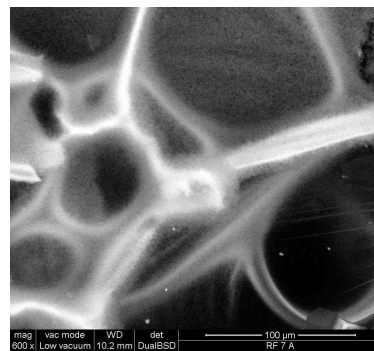
**Figura A.19:** Immagini ESEM a 100x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-4-Pent sul riferimento.



**a**

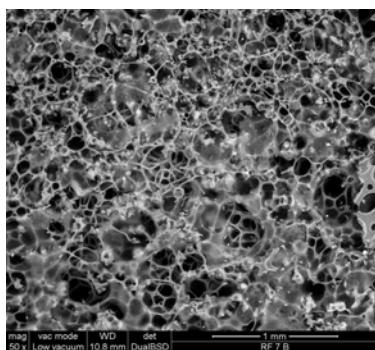


**b**

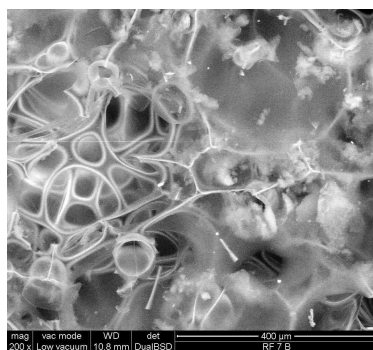


**c**

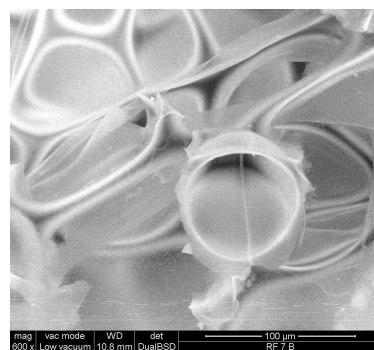
**Figura A.20:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-4-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**

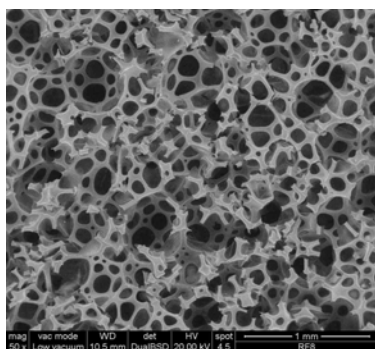


**b**

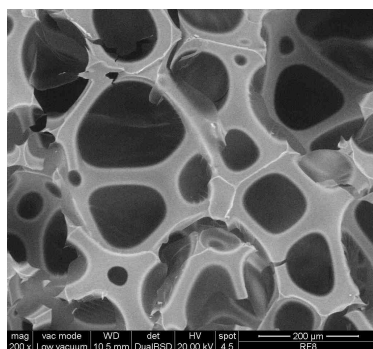


**c**

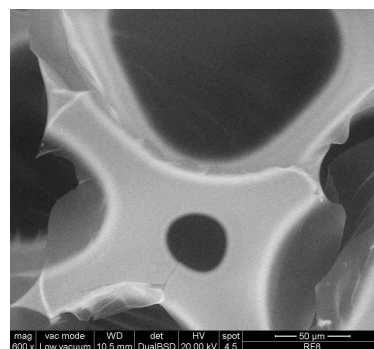
**Figura A.21:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-4-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.



**a**

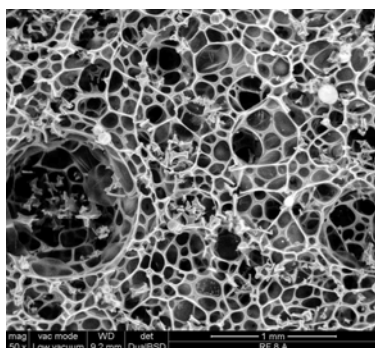


**b**

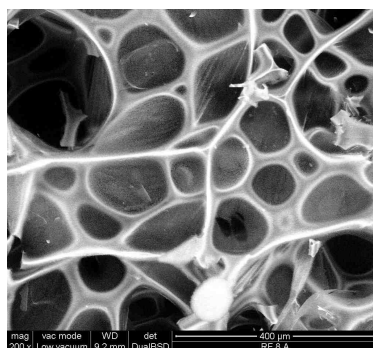


**c**

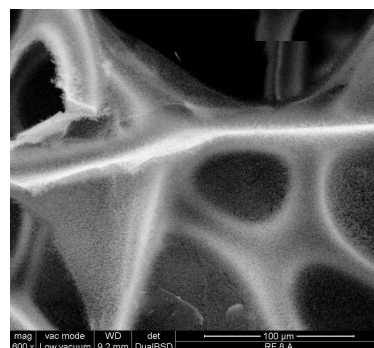
**Figura A.22:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-6-Pent sul riferimento.



**a**

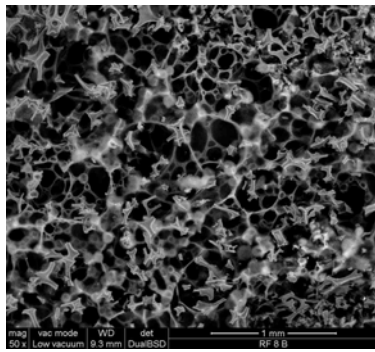


**b**

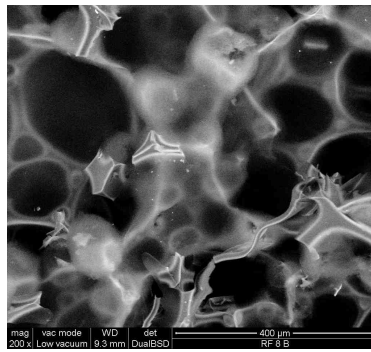


**c**

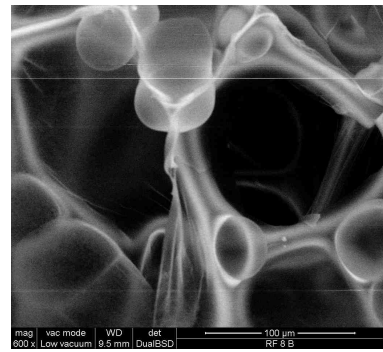
**Figura A.23:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-6-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**

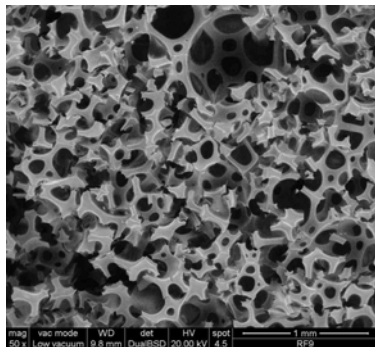


**b**

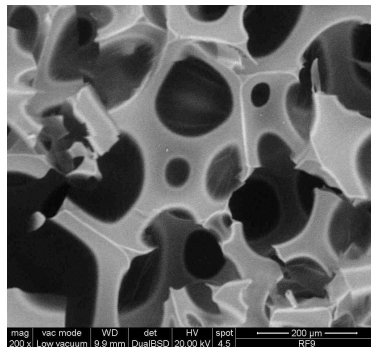


**c**

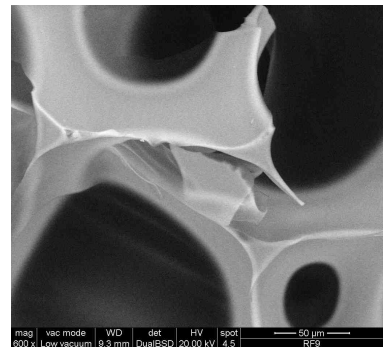
**Figura A.24:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-6-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.



**a**

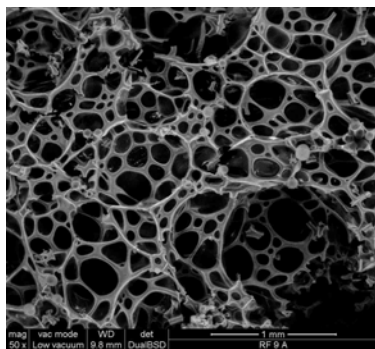


**b**

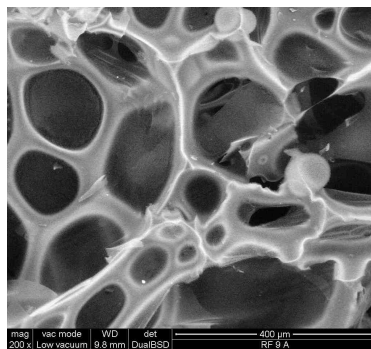


**c**

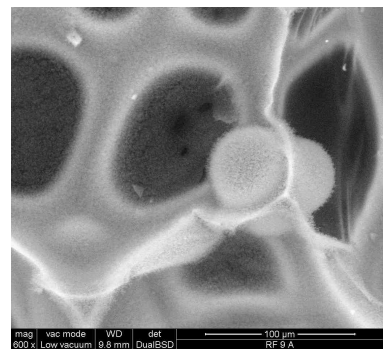
**Figura A.25:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-9-Pent sul riferimento.



**a**

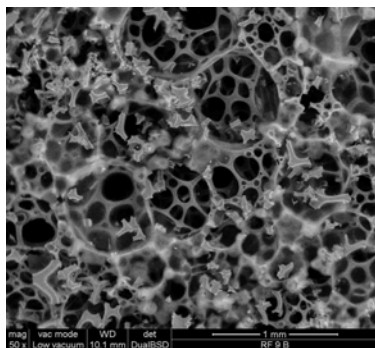


**b**

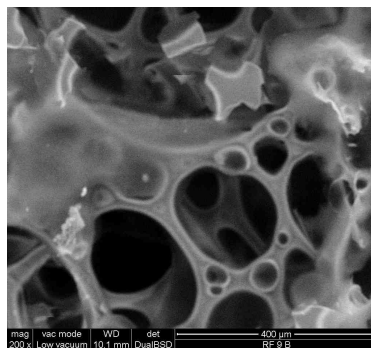


**c**

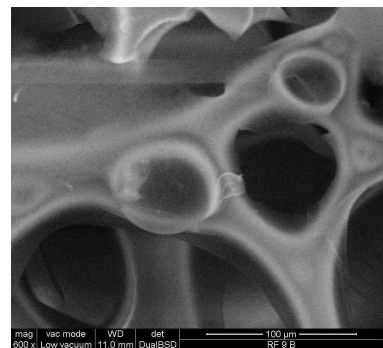
**Figura A.26:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-9-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**



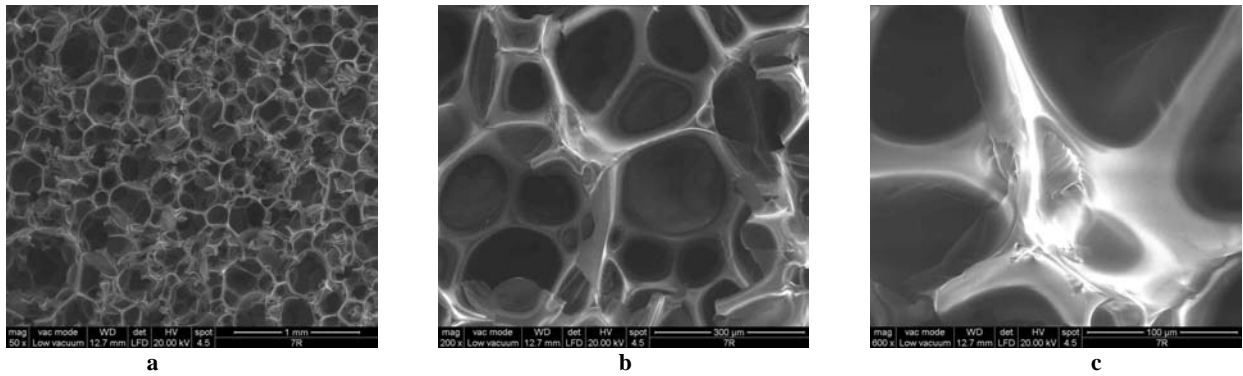
**b**



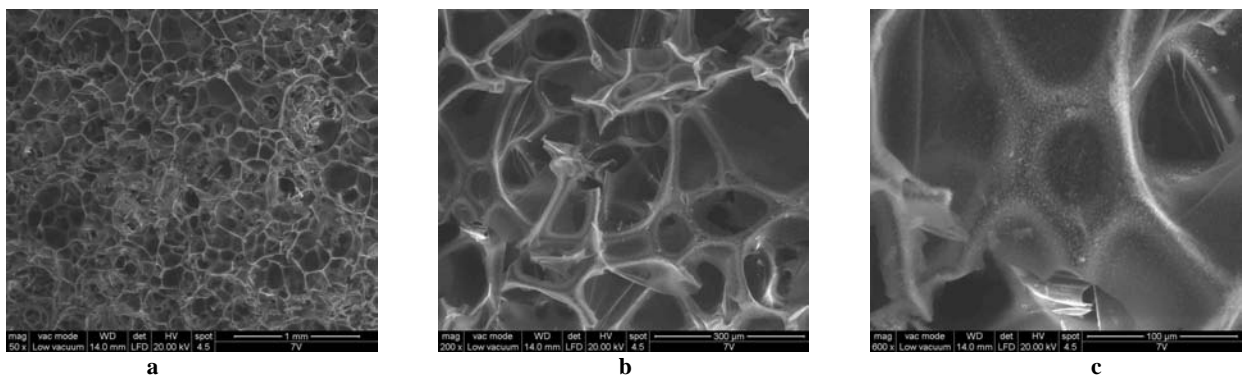
**c**

**Figura A.27:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 3446-9-Pent in prossimità dell'estinzione della fiamma.

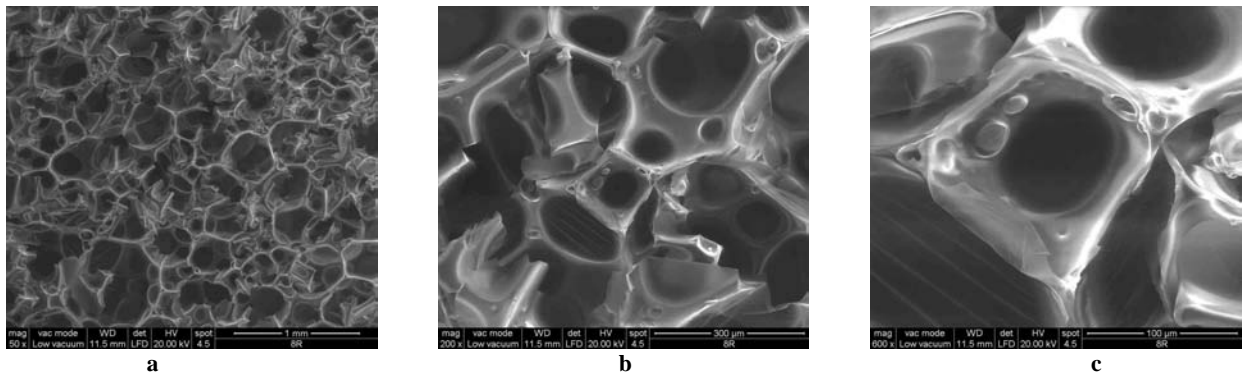
***Serie PL4851-Pentano***



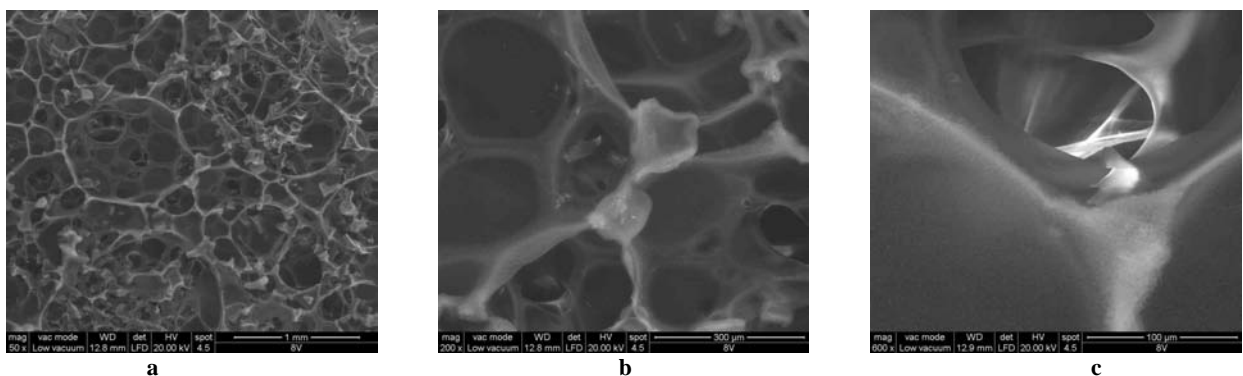
**Figura A.28:** Immagini ESEM a 100x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-4-Pent sul riferimento.



**Figura A.29:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-4-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



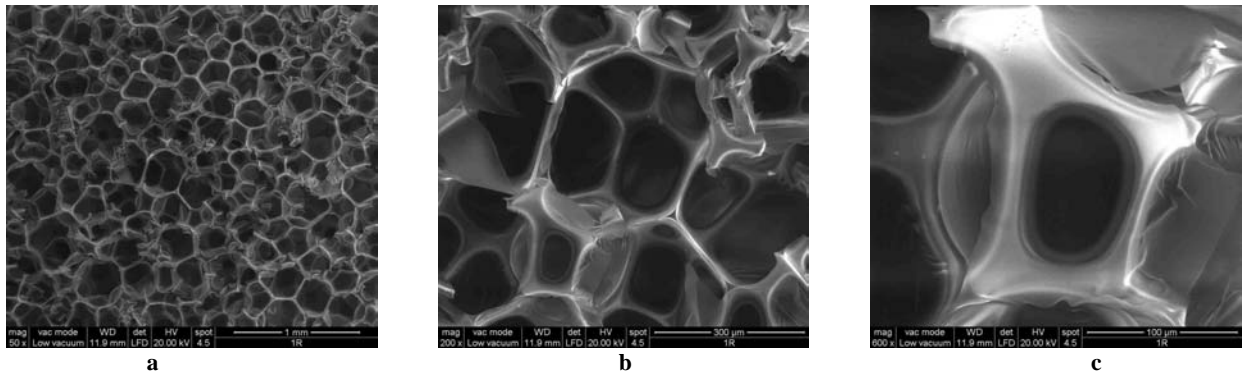
**Figura A.30:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-6-Pent sul riferimento.



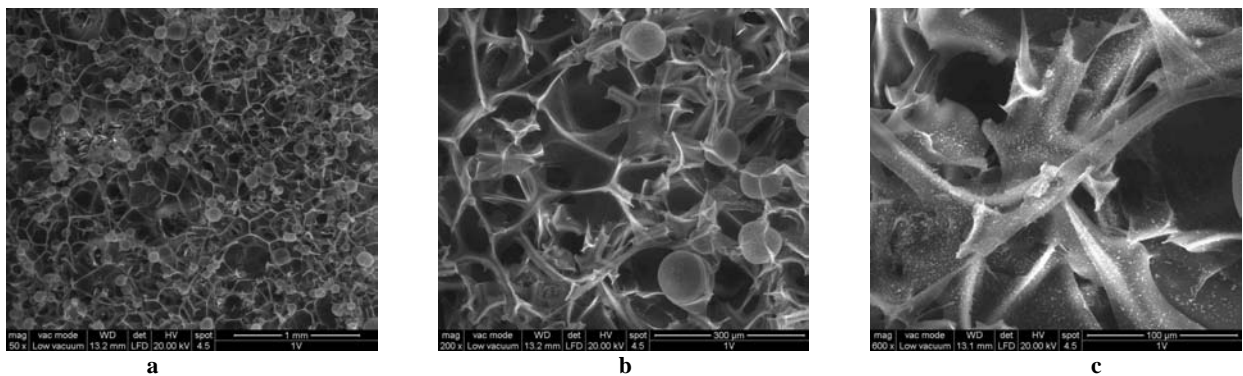
**Figura A.31:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-6-Pent in prossimità dell'applicazione della fiamma.



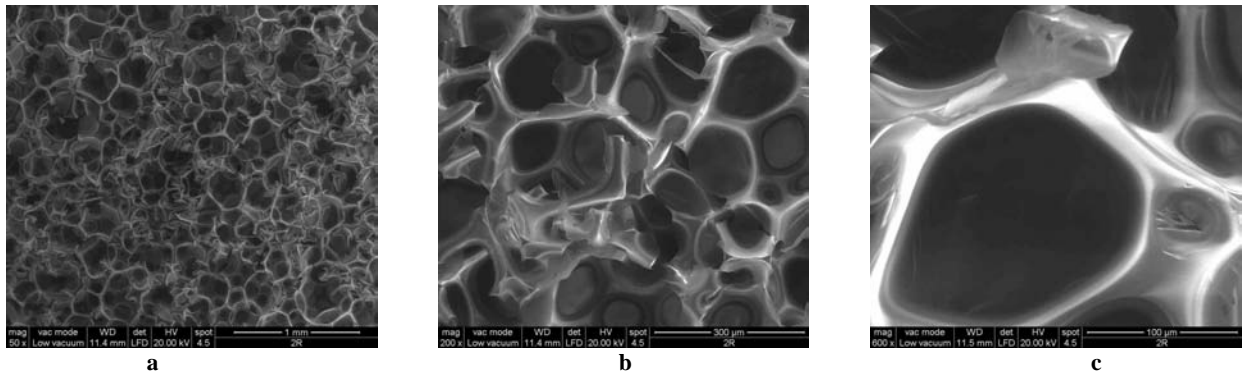
**Serie 4826-HFO**



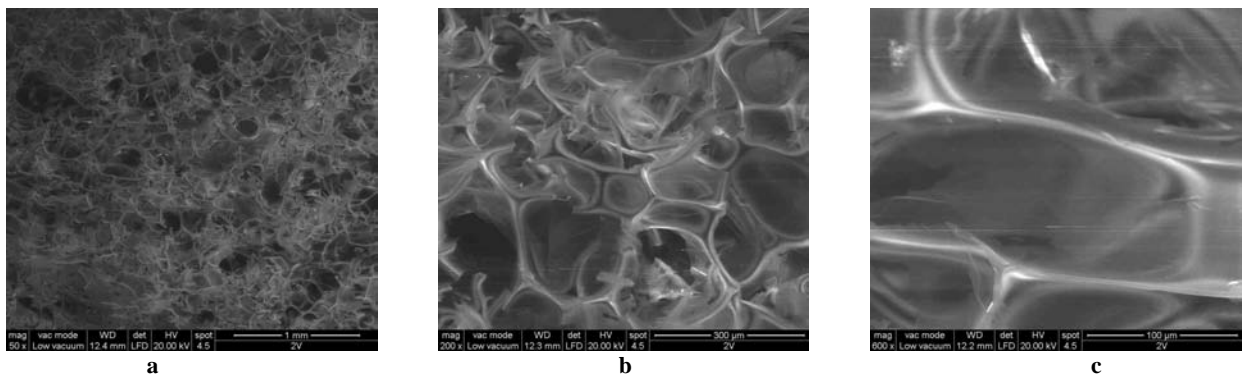
**Figura A.32:** Immagini ESEM a 100x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-4-HFO sul riferimento.



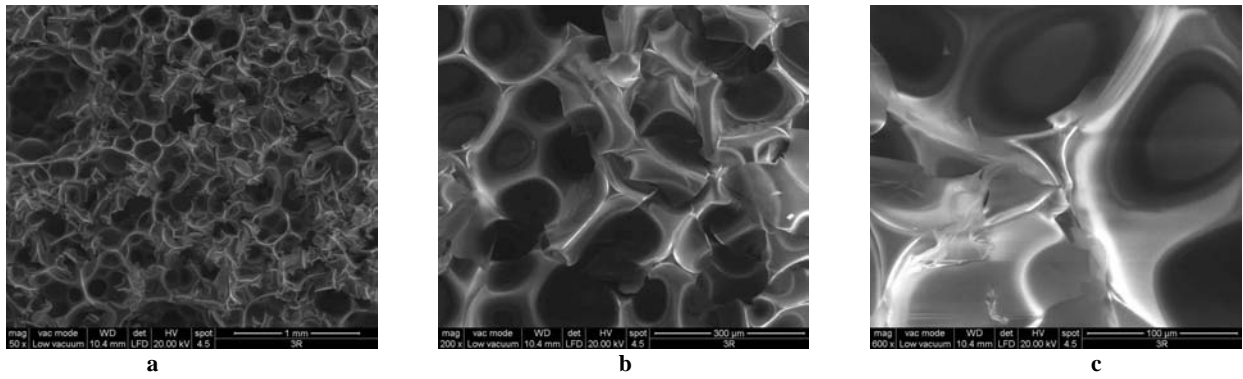
**Figura A.33:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-4-HFO in prossimità dell'applicazione della fiamma.



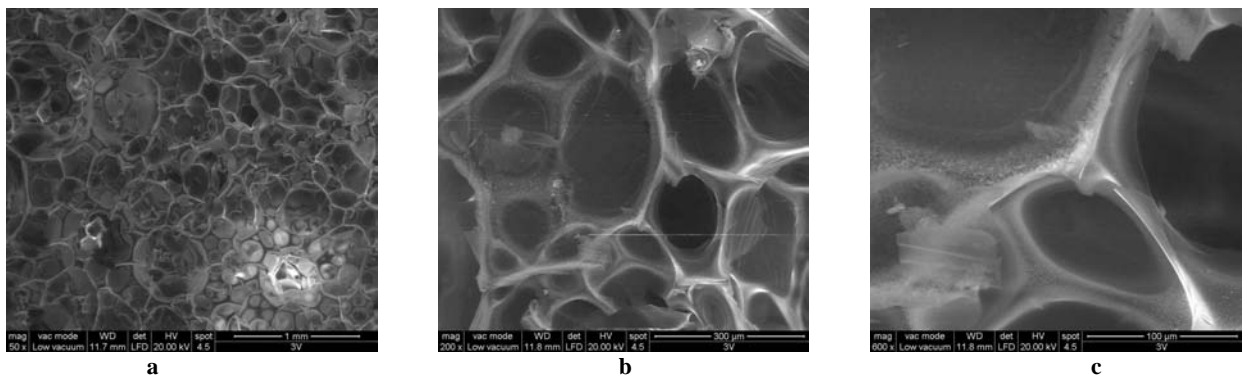
**Figura A.34:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-6-HFO sul riferimento.



**Figura A.35:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-6-HFO in prossimità dell'applicazione della fiamma.

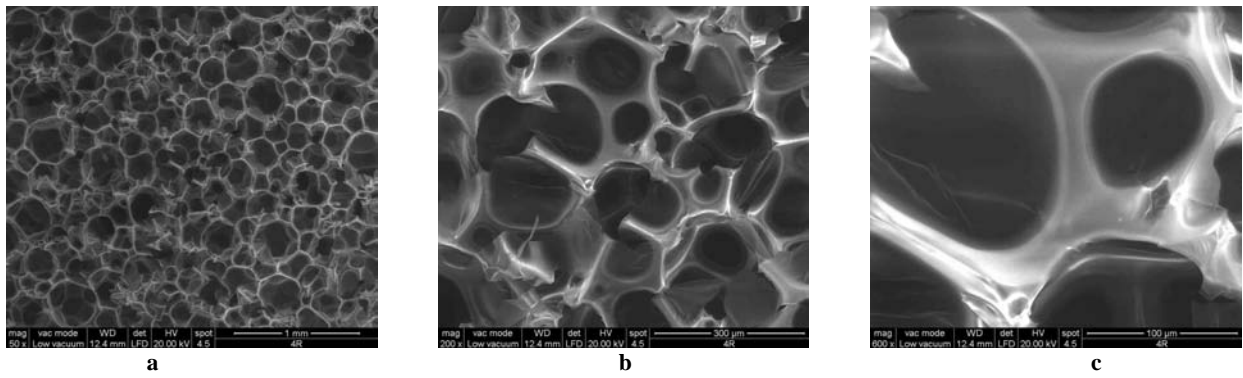


**Figura A.36:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-9-HFO sul riferimento.

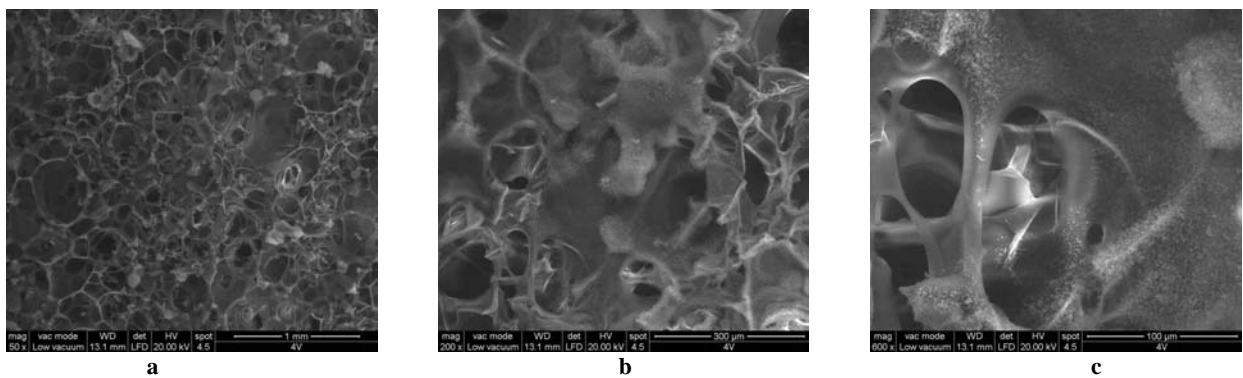


**Figura A.37:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di 4826-9-HFO in prossimità dell'applicazione della fiamma.

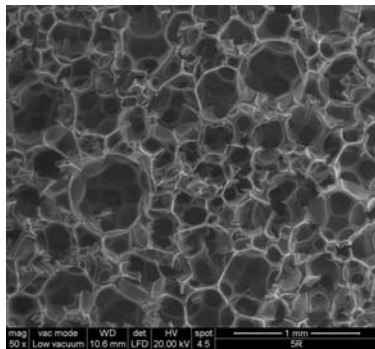
**Serie PL4851-HFO**



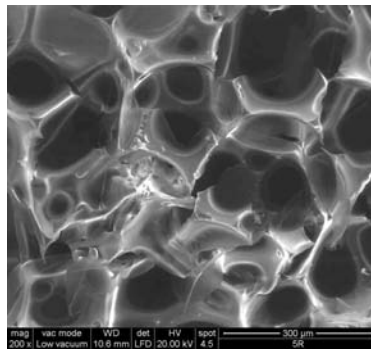
**Figura A.38:** Immagini ESEM a 100x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-4-HFO sul riferimento.



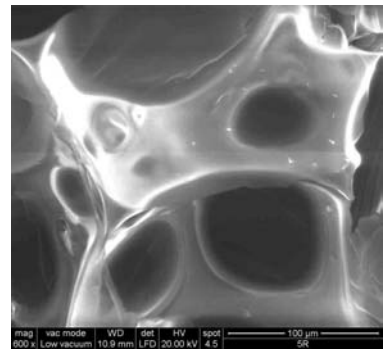
**Figura A.39:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-4-HFO in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**

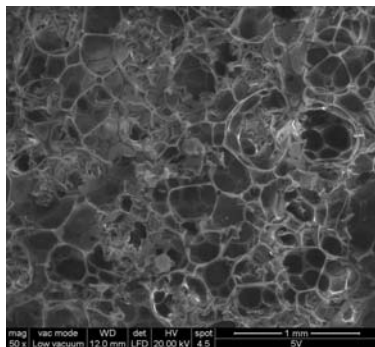


**b**

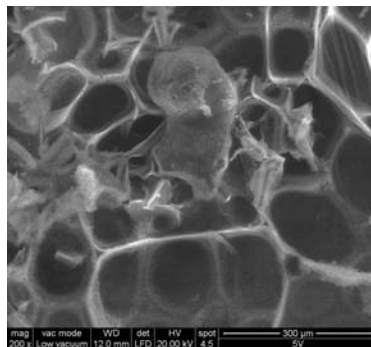


**c**

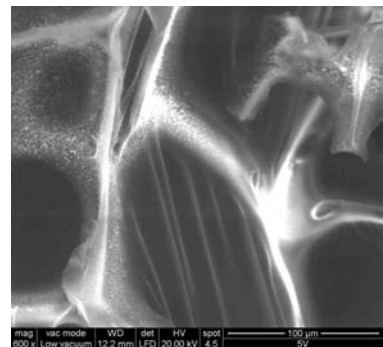
**Figura A.40:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-6-HFO sul riferimento.



**a**

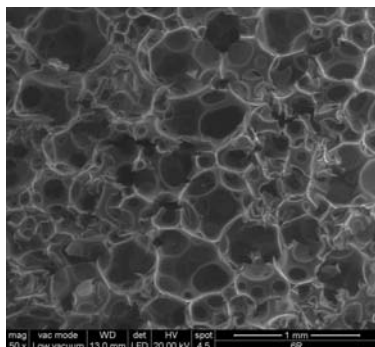


**b**

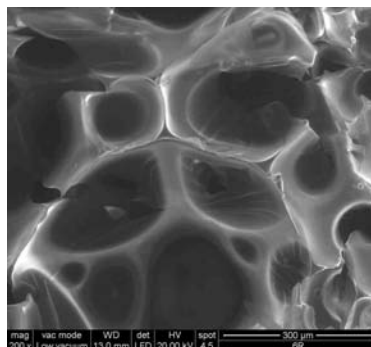


**c**

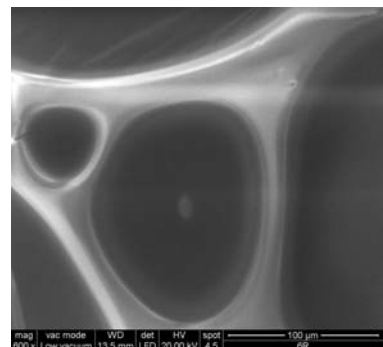
**Figura A.41:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-6-HFO in prossimità dell'applicazione della fiamma.



**a**

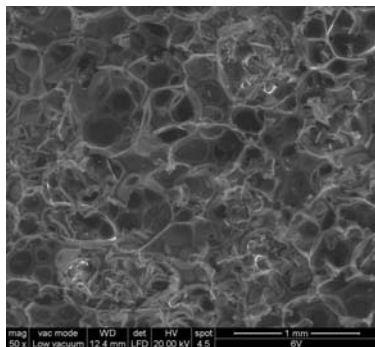


**b**

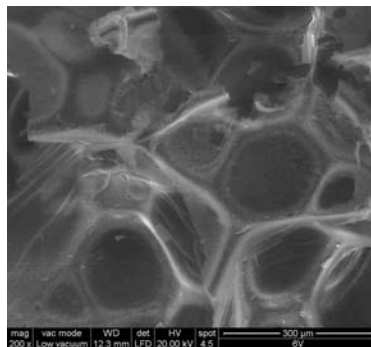


**c**

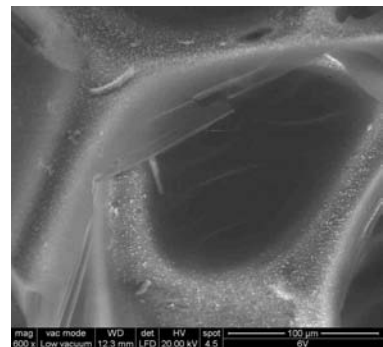
**Figura A.42:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-9-HFO sul riferimento.



**a**



**b**



**c**

**Figura A.43:** Immagini ESEM a 50x (a), 200x (b) e 600x (c) di PL4851-9-HFO in prossimità dell'applicazione della fiamma.



# Riferimenti bibliografici

1. Conte, G. (2014). Utilizzo di materie prime sostenibili per la preparazione di espansi poliisocianurici a 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 (U.S.A.)
5. Ionescu, M. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Smithers Rapra
6. Cecchetto, M. (2004). Miglioramento del comportamento al fuoco e della stabilità termica dei sistemi poliisocianurati modificati con inorganici. *Tesi di laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.
7. David Eaves (2004). *Handbook of polymer foams*. Rapra Technology limited.
8. Dournel P. e Lothar Zipfel (2003). Analysis of the Evolution of PIR Foams in the Context of the Phase Out of HCFCs. *Journal of Cellular Plastics*, 39, 211-227.
9. 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”.
10. 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.
11. Kiliaris, P. e C.D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35, 902–958.
12. Tosato, A. (2012). Sviluppo di espansi poliuretanicici da materie prime rinnovabili con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei processi industriali*, DPCI, Università di Padova.

13. Buist, J.M. (1990), Development in polyurethane-1, *Applied Science Publishers*, pag. 178-183.
14. Dick, C., E. Dominguez-Rosado, B. Eling, J.J. Liggat, C.I. Lindsay, S.C. Martin, M.H. Mohammed, G. Seeley, C.E. Snape (2001). The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry. *Polymer*, **42**, 913-923.
15. Lewin, M., E.D. Weil (2000). *Fire Resistance Materials*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, pag.1.
16. Modesti, M., Reazione al fuoco dei sistemi polimerici, *Dissertazione della Tesi di Dottorato*, Facoltà di Ingegneria, Università di Padova
17. Marosi, G., Ravadits I., Bertalan G., Anna P., Maatoug M.A. (1998). Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence. Ed. by Le Bras M., Camino G., Bourbigot, Delobel R., pag 326
18. Zanella, L. (2002). Sintesi e caratterizzazione di materiali ibridi ad elevata stabilità termica. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.
19. Spinella, A. (2009). Resine epossidiche, studio delle proprietà microscopiche mediante NMR in stato solido. *Tesi di dottorato in Ingegneria Chimica e dei Materiali*, Università degli studi di Palermo.
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. Ashida, K., J. Kashiname (1992). Open Cell Isocyanurate Foams: a Novel Route to High Performance Thermal Insulation Panels. Presentato a *Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference*, 21-24 ottobre.
22. Zambon, M. (2010). Sviluppo di espansi poliuretanicici nanocompositi con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di laurea magistrale in Ingegneria chimica e dei processi industriali*, Università degli studi di Padova.
23. Bacchin, N. (2002). Comportamento al fuoco di espansi poliuretanicici: confronto tra PUR caricati e PUR modificati con resine fenoliche. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali*, Università degli studi di Padova.
24. Menard, K. P. (1999). *Dynamic Mechanical Analysis – A practical Introduction*. CRC Press, pag. 62e pag.94.

25. 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*
26. 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.
27. Bari, L. (2005). Reazione al fuoco. Le pareti Poroton<sup>®</sup> e la nuova normativa italiana. *Pubblicazione online.*
28. Stefani, A. (2005). I nuovi poliuretani. Presentato al *Convegno sull'Efficienza energetica in edilizia*, Venezia (Italia), 7-9 Aprile.
29. Scharrel B., Hull T. R., (2007). Development of fire retarded materials –interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*, **31**, 327-354.
30. Rapra Tecnology Limited (1997). Catalysis in Polyurethane Foams. A one-day seminar.
31. J. C. Salamone (1996). *Polymeric Material Encyclopedia*. CRC Press.
32. Singh, S.B. Burns and J.S. Costa (1997). Method of Increasing the Solubility of Hydrocarbons and HFCs in Polyurethanes Raw Materials and the Effects on the Performance and Processing Characteristics of Construction Foams. Presentato a *Polyurethane World Congress 97*, Amsterdam; S.N.
33. Frisch, K.C., V. Sendijarevic, A. Sendijarevic, H. Lekovic (1992). New Heat Resistant Isocyanate Based Foams for Structural Applications, *Journal of Cellular Plastics*, **28**, 316-329.
34. Tabor, R., J. Lepovitz, W. Potts (1997). The Effect of Polyol Functionality on Water Blown Rigid Foams. *Journal of Cellular Plastics*, **33**.
35. Modesti, M., A. Lorenzetti (2000) An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. *European Polymer Journal*, **37**, 949-954.
36. Stefani, A. (1995). Stabilità dimensionale di poliuretani rigidi e espansi con sola CO<sub>2</sub>. *Tesi di Laurea, Facoltà di scienze*, Università degli studi di Padova.
37. Dow confidential: Report tecnico.
38. Lovenich, C.J. e B. Raffel (2006). A quantitative Investigation of the Effect of the Recipe on the Trimer Yield in Polyisocyanurate Foams. *Journal of Cellular Plastics*, **42**, 289-305.

39. Park, D.H., G.P. Park, S.H. Kim e W.N. Kim (2013). Effect of Isocyanate Index and environmentally- Friendly Blowing Agents on the Morphological, Mechanical, and Thermal Insulating Properties of Polyisocyanurate-Polyurethane Foams. *Macromolecular Research*, **21**, 852-859.
40. Vitkauskiene, I., R. Makuska, U. Stirna e U. Cabulis (2011). Synthesis and physical-mechanical properties of polyurethane-polyisocyanurate foams based on PET-waste-derived modified polyols. *Journal of Cellular Plastics*, **47**, 467-482
41. S. Ravichandran e R. M. Bouldin (2011). A renewable waste material for the synthesis of a novel non-halogenated flame retardant polymer. *Journal of Cleaner Production*, **19**, 454-458.
42. Duquesne S., M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels (2001). Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings. *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 493-499.



# Ringraziamenti

*Giunta al termine di questo percorso posso dire che non è stato sempre facile ma ne è valsa la pena. Voglio dunque ringraziare tutti coloro che mi hanno accompagnato, tenendomi per mano lungo questa strada.*

*Desidero innanzitutto ringraziare tutto il laboratorio “Polimeri” che mi ha accolto con calore in questi mesi. Il primo sentito grazie va al Prof. Michele Modesti per essere sempre stato presente e per avermi sostenuto nella stesura di questa tesi con costanti disponibilità e competenza, sempre accompagnate dalla gentilezza e dall’entusiasmo.*

*Ringrazio la Prof. Lorenzetti per la preziosa collaborazione, la sua notevole professionalità e per i sempre pronti consigli.*

*Grazie a Romeo, per il suo costante aiuto e non da meno per la sua allegria e le perle di saggezza.*

*Grazie a Carlo per la sua immancabile pazienza alle mie domande e le rassicurazioni.*

*Grazie ai miei compagni di laboratorio, per aver reso questi mesi indimenticabili.*

*Grazie al Dott. Viola e a Coim S.p.a. per il prezioso supporto tecnico e la disponibilità.*

*Grazie a Denis, per essere stato per me una importante guida nei primi passi in questa nuova strada, sempre pronto ad un aiuto tecnico ma soprattutto morale.*

*Un grande grazie va a tutta la mia famiglia, per avermi sempre sostenuta ed avermi permesso di realizzare i miei desideri, sempre pronti ed uniti ad incoraggiarmi e a spronarmi; grazie di cuore.*

*Grazie a mamma per la sua forza e per essere sempre un porto sicuro da cui tornare e grazie a papà per aver sempre voluto il meglio per me, so che saresti fiero di me.*

*Grazie a Silvia, Luca, Valentino, perché non avrei potuto avere fratelli migliori, e grazie ai fratelli acquisiti, per aver saputo arricchire la famiglia. Grazie a Andrea, Alessia e Lorenzo, un concentrato di tenerezza e gioia.*

*Grazie alle ziette per aver sempre avuto un pensiero per me!*

*Grazie a Bruno e Fiorenza, 'santoli' davvero speciali.*

*Grazie a tutti gli amici, per aver reso unici i momenti trascorsi insieme, per avermi fatto sentire a casa in questi anni a Padova, per le giornate di studio passate assieme ma soprattutto per tutte le risate che le hanno accompagnate, per le pause caffè, per le nuotate, per le serate a divertirsi, per avermi sopportato anche nei periodi peggiori, e tutto l'affetto che mi avete dato. Sarete sempre ciò che di più bello mi porterò come bagaglio da questo viaggio.*