



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

**DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA**

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

**SVILUPPO DI ESPANSI POLIURETANICI NANOCOMPOSITI  
CON MIGLIORATA REAZIONE AL FUOCO**

*Relatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti*

*Correlatore: Prof. Michele Modesti*

*Laureando: MARCO ZAMBON*

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011



*A mamma e papà*



# Riassunto

Il presente lavoro di tesi si propone di valutare gli effetti indotti dall'aggiunta di ritardanti di fiamma e di nanocariche nei poliuretani espansi rigidi (PUR), con particolare riferimento al comportamento al fuoco. A tal fine, si è valutato l'impiego di una nuova categoria di ritardanti di fiamma, *halogen-free*, nello specifico a base sia di fosforo (ipofosfiti) sia di tipo organico che inorganico. Inoltre, dato il notevole interesse assunto recentemente dalle nanotecnologie, si sono valutati anche gli effetti della presenza di additivi nanometrici sul comportamento al fuoco degli stessi materiali. Poiché è noto che la nanocarica deve essere intercalata o esfoliata per favorirne l'interazione con la matrice polimerica, particolare attenzione è stata posta nello studio di opportuni metodi di dispersione di nanocariche in matrici termoindurenti. Il confronto fra tecniche di dispersione tradizionali (ultrasonificazione od omogeneizzazione meccanica) e innovative (microonde) ha evidenziato parità di efficacia; tuttavia la dispersione a microonde risulta molto più rapida ed economica in quanto permette riduzione dei tempi di trattamento del 95%.

Per verificare l'impatto degli additivi citati (ritardanti e nanocariche) sull'espanso si sono testate sia la stabilità termica, attraverso l'analisi TGA, sia la reazione al fuoco, attraverso i test del LOI e del calorimetro a cono. Poiché tali additivi influiscono anche sulle proprietà fisico-meccaniche dell'espanso, si sono valutate anche la conducibilità termica attraverso il conduttimetro, la morfologia cellulare attraverso la microscopia ESEM e le proprietà meccaniche con il dinamometro.

Le analisi condotte sugli espansi poliuretanicizzati realizzati, contenenti il 10% di ritardanti e contenuti variabili del 3 e 5% di nanocarica, hanno evidenziato che gli ipofosfiti analizzati, in particolare l'ipofosfito inorganico, sono efficaci nel migliorare la reazione al fuoco di espansi PU. L'ulteriore aggiunta di nanocariche può portare, in presenza di ipofosfito inorganico, ad un miglioramento della compattezza del *char* sviluppato durante la combustione con conseguenti effetti positivi sulla reazione al fuoco e sulla stabilità termica. D'altra parte, per alcuni sistemi (ipofosfiti organici) è stata evidenziata un'azione antitetica delle nanocariche a causa dell'infragilimento del *char* da esse indotto.

Si è osservato anche che l'utilizzo di cariche solide comporta generalmente un peggioramento delle proprietà meccaniche e isolanti del polimero; d'altra parte per il sistema più efficace (ipofosfito inorganico) tali peggioramenti risultano limitati tanto da non precludere l'applicazione dei materiali sviluppati. Da alcuni risultati si è infine osservato che probabilmente l'estrazione dell'eccesso di compatibilizzante presente nelle nanocariche e una migliore dispersione delle stesse permetterebbero di ovviare ai problemi evidenziati dallo studio relativamente alle proprietà fisico-meccaniche.

# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 – I poliuretani</b> .....	5
1.1 GENERALITÀ E REAZIONI CHIMICHE .....	5
1.2 MATERIE PRIME PER LA PREPARAZIONE DEGLI ESPANSI .....	7
1.2.1 Polioli .....	7
1.2.2 Isocianati .....	8
1.2.3 Catalizzatori .....	9
1.2.4 Agenti espandenti .....	9
1.2.5 Tensioattivi .....	10
1.2.6 Ritardanti di fiamma .....	10
<b>CAPITOLO 2 – Comportamento al fuoco</b> .....	11
2.1 GENERALITÀ .....	11
2.1.1 Combustione .....	12
2.1.2 Incendio .....	13
2.2 COMPORTAMENTO AL FUOCO DEI PUR .....	15
2.2.1 Processi di combustione dei polimeri .....	15
2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma .....	17
2.3 TIPOLOGIE DI RITARDANTI DI FIAMMA.....	18
2.3.1 Ritardanti a base fosforo.....	19
2.3.2 Ritardanti a base alogeni .....	20
2.3.3 Ritardanti inorganici.....	21
2.3.4 Effetti sinergici .....	22
<b>CAPITOLO 3 – Le nanocariche</b> .....	25
3.1 STRUTTURA DEI FILLOSILICATI .....	26
3.2 COMPATIBILIZZAZIONE PER L'OTTENIMENTO DI NANOCOMPOSITI .....	27
3.3 PRINCIPALI EFFETTI DEI FILLOSILICATI SULLE PROPRIETÀ DEI POLIMERI .....	28

3.3.1 Proprietà fisiche .....	28
3.3.2 Effetti dei fillosilicati sulla combustione dei polimeri .....	29
3.4 PREPARAZIONE DEI NANOCOMPOSITI .....	31
3.4.1 Microonde .....	32
3.4.1.1 Meccanismi e proprietà dielettriche .....	33
3.4.1.2 Considerazioni concernenti il caso di studio .....	36
3.4.2 Tecniche ad alto shear: omogenizzazione meccanica .....	39
3.4.2.1 Considerazioni concernenti il caso di studio .....	40
3.4.3 Tecniche a basso shear: ultrasuoni .....	41
<b>CAPITOLO 4 – Caratterizzazione morfologica</b> .....	<b>43</b>
4.1 DIFFRAZIONE AI RAGGI X (X-RAY DIFFRACTION, XRD) .....	43
4.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM) .....	45
<b>CAPITOLO 5 – Caratterizzazione del comportamento al fuoco</b> .....	<b>47</b>
5.1 GENERALITÀ .....	48
5.2 NORMATIVA ITALIANA .....	48
5.2.1 D.M. 26 giugno 1984 .....	48
5.2.2 D.M. 10 marzo 2005 .....	49
5.3 NORMATIVA EUROPEA .....	50
5.4 INDICE DI OSSIGENO .....	53
5.5 CALORIMETRO A CONO .....	54
5.5.1 Descrizione dello strumento .....	54
5.5.2 Parametri determinabili dal calorimetro a cono .....	56
5.5.3 Considerazioni sulla determinazione dei parametri .....	57
<b>CAPITOLO 6 – Caratterizzazione meccanica, fisica e termica</b> .....	<b>59</b>
6.1 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA: PROVE DI RESISTENZA A COMPRESSIONE .....	59
6.2 CARATTERIZZAZIONE FISICA .....	60
6.2.1 Densità apparente .....	60
6.2.2 Conducibilità termica .....	61
6.3 CARATTERIZZAZIONE TERMICA: ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA) .....	64



<b>CAPITOLO 7 – Realizzazione della schiuma poliuretanica rigida (PUR)</b> .....	65
7.1 MATERIE PRIME .....	65
7.1.1 Polioli .....	65
7.1.2 Isocianato .....	67
7.1.3 Catalizzatori.....	67
7.1.4 Agenti espandenti .....	68
7.1.5 Tensioattivo .....	68
7.1.6 Ritardanti di fiamma.....	68
7.1.7 Nanocariche.....	68
7.2 MISCELAZIONE DELLE NANOCARICHE .....	69
7.2.1 Microonde .....	70
7.2.2 Omogeneizzatore.....	70
7.2.3 Ultrasuoni .....	72
7.3 PREPARAZIONE DEI POLIURETANI.....	73
7.4 FORMULAZIONE DEI POLIURETANI.....	78
<b>CAPITOLO 8 – Risultati delle analisi morfologiche</b> .....	85
8.1 ANALISI XRD . .....	85
8.1.1 Analisi XRD su nanocariche e polioli caricati .....	85
8.1.2 Analisi XRD su PUR caricati.....	98
8.1.3 Conclusioni.....	103
8.2 ANALISI SEM .....	104
8.2.1 Morfologia.....	104
8.2.2 Diametro medio cellulare .....	106
<b>CAPITOLO 9 – Risultati della caratterizzazione del comportamento al fuoco</b> .....	109
9.1 INDICE DI OSSIGENO (LOI) . .....	109
9.2 CALORIMETRO A CONO .....	112
9.2.1 Comportamento durante la combustione: calore rilasciato e ignizione.....	112
9.2.2 Comportamento durante la combustione: residui e meccanismo .....	117
9.2.3 Comportamento durante la combustione: fumi .....	121

<b>CAPITOLO 10 – Risultati della caratterizzazione meccanica, fisica e termica</b> .....	125
10.1 PROVE A COMPRESSIONE .....	125
10.2 CARATTERIZZAZIONE TERMICA. ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA) .....	131
10.2.1 Riferimento.....	131
10.2.2 Schiume caricate con ritardanti di fiamma .....	133
10.2.3 Schiume caricate con Cloisite C30B trattata agli ultrasuoni (US) .....	147
10.2.4 Schiume caricate con Cloisite C30B trattata alle microonde (MW) .....	148
10.2.5 Schiume caricate con Cloisite C30B. Confronto US vs MW .....	149
10.2.6 Schiume caricate con ritardanti e Cloisite C30B. ....	152
10.3 CARATTERIZZAZIONE TERMICA. CONDUCEBILITÀ TERMICA .....	158
10.3.1 Conducibilità termica iniziale .....	158
10.3.2 Invecchiamento termico .....	160
<b>CONCLUSIONI</b> .....	167
<b>APPENDICE A – Risultati Analisi SEM</b> .....	171
<b>NOMENCLATURA</b> .....	179
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	183
<b>RINGRAZIAMENTI</b> .....	189

# Introduzione

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

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

La probabile messa al bando in un futuro prossimo di molti agenti ritardanti di fiamma a base alogeni hanno indotto la ricerca e l'industria verso nuovi ritardanti di fiamma *halogen-free*, in grado di soddisfare le esigenze di sicurezza, legate alla protezione dal fuoco e alla salvaguardia della salute dai rischi derivanti dai prodotti di emissione dovuti alla degradazione termica. Tra i composti che riscuotono un certo interesse in questa prospettiva sono quelli a base di fosforo. In questo ambito si colloca il presente lavoro di tesi che si pone come obiettivo quello di studiare come variano le caratteristiche dell'espanso poliuretano con l'introduzione, in un primo momento, di ritardanti di fiamma *halogen free* a base fosforo, sia di natura organica che inorganica.

Dato il notevole interesse assunto recentemente dalle nanotecnologie, si sono valutati anche

gli effetti della presenza di questi additivi nanometrici sul comportamento al fuoco degli stessi materiali. Dato che per ottenere un'opportuna dispersione di cariche micrometriche, al fine di ottenerle in dimensioni nanometriche, in sistemi termoindurenti non possono essere utilizzate le tecnologie attualmente utilizzate per polimeri termoplastici (principalmente estrusione), si è posta particolare attenzione nel metodo di dispersione. E' infatti noto che, in sistemi termoplastici, condizione essenziale per l'ottenimento di buoni incrementi delle proprietà è un'adeguata dispersione delle cariche a livello nanometrico. In particolare si cerca di intercalare o meglio ancora esfoliare le nanocariche impiegate, ovvero delle montmorilloniti. Attualmente le tecniche dispersive più comunemente impiegate sono l'ultrasonificazione e l'omogeneizzazione meccanica. In questo lavoro si valuterà anche il ricorso ad una tecnica di dispersione molto innovativa: le microonde.

Per verificare l'impatto degli additivi citati (ritardanti e nanocariche) sull'espanso si testeranno sia la stabilità termica attraverso l'analisi TGA sia la reazione al fuoco attraverso i test dell'indice di ossigeno e del calorimetro a cono. Poiché tali additivi influiscono anche sulle proprietà dell'espanso in termini di applicabilità, si valuteranno anche la conducibilità termica attraverso il conduttimetro, la morfologia cellulare attraverso la microscopia ESEM e le proprietà meccaniche con il dinamometro.

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

Nel Capitolo 2 si introducono i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri ed ai principali sistemi impiegati per l'inibizione, ovvero il ricorso a ritardanti di fiamma.

Il Capitolo 3 riporta invece alcune nozioni fondamentali sull'altra classe di additivi impiegata nel lavoro svolto, ovvero le nanocariche. In particolare ne sarà descritta la struttura e la tecnologia di dispersione all'interno di una matrice polimerica; inoltre si riportano le principali informazioni presenti in letteratura sugli effetti e i meccanismi di azione esercitati dalla nanocarica sia in condizioni ordinarie che nel corso della combustione di un generico nanocomposito.

Nel Capitolo 4 si descrivono le modalità sperimentali necessarie a caratterizzare la morfologia

degli espansi poliuretanic (diffrazione ai raggi X, microscopia elettronica a scansione).

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

Le altre prove normate e i relativi strumenti necessari per valutare densità apparente, resistenza a compressione, stabilità termica e conducibilità termica si riportano all'interno del Capitolo 6.

Con il Capitolo 7 incomincia la sezione sperimentale della tesi. In particolare, nel presente capitolo si documenta la preparazione degli espansi poliuretanic rigidi in merito alle materie prime impiegate, alle procedure di dispersione delle nanocariche ed infine alla realizzazione delle schiume.

Nel Capitolo 8 si presentano i risultati ottenuti nella caratterizzazione morfologica sia di campioni liquidi che degli espansi poliuretanic. In particolare si esamina l'efficacia raggiunta nella dispersione delle nanocariche da parte delle diverse tecniche di dispersione impiegate.

Nel Capitolo 9 si presentano i risultati ottenuti per il comportamento al fuoco, ovvero l'indice di ossigeno e le analisi al calorimetro a cono.

Infine, nel Capitolo 10 si presentano le misure di resistenza a compressione, stabilità termica e conducibilità termica degli espansi realizzati.



# Capitolo 1

## I poliuretani

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

Oggetto del presente lavoro di tesi sono i poliuretani rigidi espansi (PUR) ovvero poliuretani espansi a celle chiuse. Con la dicitura *rigidi* si intende anche che per questi espansi si ha una deformazione del 10% a compressione solo per tensioni superiori a 80 [kPa]; sono generalmente usati per isolamento termico, fonoisolanti, imballaggio e applicazioni strutturali. Di essi si desidera riportare la chimica di base all'interno di questo Capitolo 1 (<sup>1,2-4</sup>).

### 1.1 Generalità e reazioni chimiche (<sup>2-4</sup>)

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

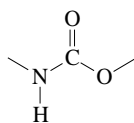
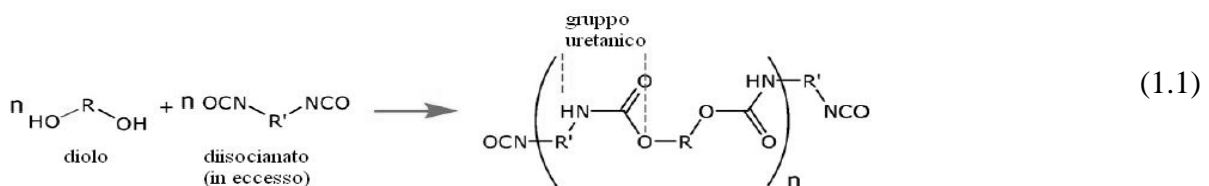


Figura 1.1. Legame uretano

Esso prende il nome di legame uretano o carbammato, e si ottiene dalla reazione tra un isocianato (funzione caratteristica: -NCO) e un poliolo (funzione caratteristica: -OH), secondo l'equazione (1.1):



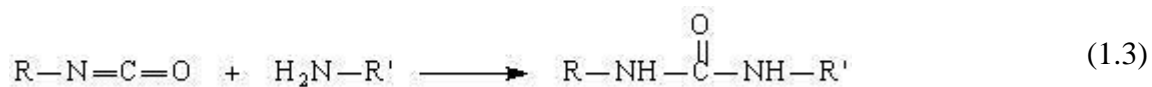
Ricordando che per funzionalità ( $f$ ) di una molecola si intende il numero di gruppi reattivi presenti nella stessa, è chiaro che i reagenti per poter dar luogo ad un polimero devono avere funzionalità pari o superiore a due. A seconda della funzionalità si possono ottenere strutture lineari ( $f=2$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

La reazione (1.1) è esotermica e avviene facilmente anche a temperatura ambiente; la sua velocità dipende da diversi fattori, quali ad esempio il tipo di reagenti e di catalizzatori usati.

Occorre tener presente che l'isocianato reagisce, oltre che con i polioli, anche con composti contenenti altri gruppi funzionali, generalmente caratterizzati da idrogeni attivi (ossia legati ad atomi fortemente elettronegativi quali ossigeno/azoto). Importante è la reazione con l'acqua (1.2):

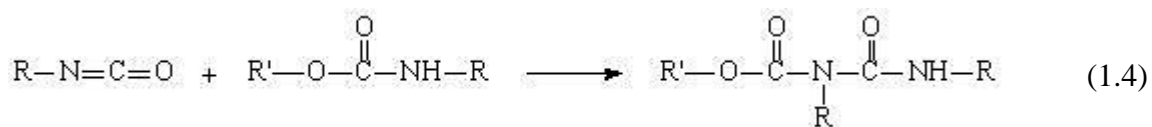


L'acqua viene definita espandente chimico poiché l'anidride carbonica che si sviluppa nella reazione (1.2) si sfrutta per espandere la schiuma poliuretanic. Anche l'ammina che si forma è in grado di reagire nel sistema e come illustrato nella reazione (1.3) s'ottiene urea disostituita.

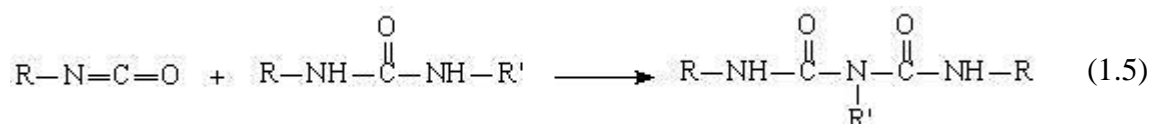


Di seguito si riportano altre reazioni secondarie del gruppo isocianato (1.4 – 1.7).

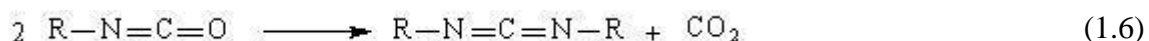
- Con l'uretano a dare allofanato:



- Con l'urea disostituita a dare biuretto:

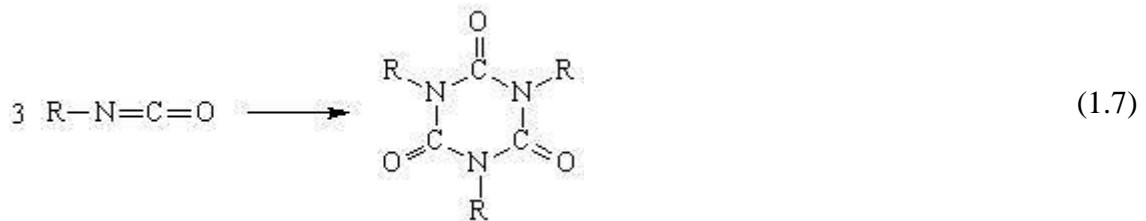


- Di dimerizzazione, a dare carbodimide:





- Di ciclotrimerizzazione, a dare isocianurato:



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

## 1.2 Materie prime per la preparazione degli espansi

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

### 1.2.1 Polioli

I polioli sono componenti fondamentali perché concorrono in gran parte a determinare le caratteristiche finali del prodotto. Quello che accomuna tutti i polioli è il fatto di avere gruppi ossidrilici reattivi; essi si differenziano però tra loro per peso molecolare, funzionalità e struttura. Per misurare la concentrazione dei gruppi ossidrilici reattivi in un poliolo per unità di peso, viene definito il numero di ossidrilico (nOH) attraverso la relazione (1.8)<sup>(4)</sup>:

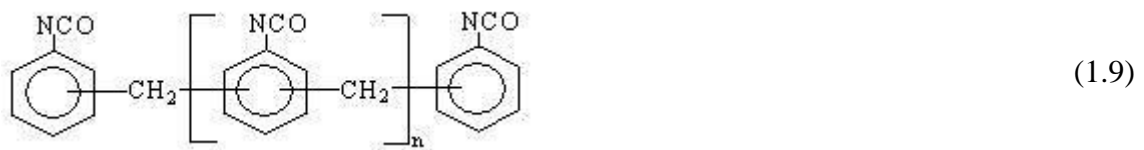
$$n\text{OH} = \frac{56100 \times \text{funzionalità}}{\text{peso molecolare}} \quad (1.8)$$

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

Un'altra classificazione possibile per i polioli prevede la distinzione tra alifatici ed aromatici: questi ultimi sono più economici, termicamente stabili e resistenti al fuoco, caratteristiche quindi che li rendono molto interessanti. Lo svantaggio è la ridotta emulsionabilità con i fluidi espandenti.

### 1.2.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale più utilizzato per la produzione di espansi PIR-PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI). La struttura dell'MDI oligomerico si riporta nell'equazione (1.9).



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

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

In maniera analoga a quanto visto precedentemente per i polioli è possibile calcolare la concentrazione dei gruppi  $\text{-NCO}$  reattivi nell'isocianato, rapportati al peso secondo l'equazione (1.10) <sup>(4)</sup>.

$$\% \text{-NCO} = \frac{42 \times \text{funzionalità}}{\text{peso molecolare}} \times 100 \quad (1.10)$$

Conoscendo tale indice, i numeri di ossidrilici dei polioli presenti e la quantità d'acqua utilizzata, è possibile calcolare la quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione di polimerizzazione (1.11).

$$g(\text{NCO}) = \left( \frac{g_{\text{pol}_1}}{100} \times n_{\text{OH}_1} + \frac{g_{\text{pol}_2}}{100} \times n_{\text{OH}_2} + \dots + \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \times 6220 \right) \times \frac{7,5}{\% \text{-NCO}} \quad (1.11)$$

In realtà la quantità di isocianato usata differisce da quella stechiometrica; in generale si preferisce impiegarne un eccesso al fine di assicurare la completa reazione dei polioli e in

alcuni casi anche per ottenere la formazione di isocianurato. Della differenza tra la quantità stechiometrica e quella reale tiene conto l'indice di isocianato (I), espresso dalla relazione seguente (1.12):

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \times 100 \quad (1.12)$$

### 1.2.3 Catalizzatori

I catalizzatori utilizzati nella produzione degli espansi sono di due tipi:

- catalizzatori attivi per la reazione tra isocianato e poliolo e tra isocianato e acqua, con formazione rispettivamente di uretano e urea (si usa ad esempio un'ammina terziaria, la dimetilcicloesilammina);
- catalizzatori di trimerizzazione, necessari per ottenere la struttura isocianurica nei PIR: i più utilizzati sono sali di potassio, quali acetato ed ottoato.

### 1.2.4 Agenti espandenti

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

- *espandenti fisici*: sono sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione che evaporano a causa del calore liberato durante la polimerizzazione; rientrano in questa categoria di espandenti i clorofluorocarburi (CFC), gli idroclorofluorocarburi (HCFC), attualmente non più utilizzabili, gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC);
- *espandenti chimici*: sono sostanze che producono gas in seguito alla reazione chimica con un componente del formulato. L'esempio più importante è quello dell'acqua (reazione 1.2); altri esempi di espandenti chimici sono gli acidi carbossilici o derivati, come ad esempio l'acido formico.

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

- Conducibilità termica dell'espandente. Fattore importante soprattutto nel caso di materiali isolanti dallo spessore limitato;

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

### 1.2.5 Tensioattivi

I tensioattivi vengono aggiunti alla formulazione degli espansi principalmente per la loro capacità di ridurre la tensione superficiale del liquido stabilizzando la miscela nonché favorendo e stabilizzando la formazione della struttura cellulare.

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

### 1.2.6 Ritardanti di fiamma

L'uso di questi additivi sarà trattato nel Capitolo 2 dedicato al comportamento al fuoco dei poliuretani espansi rigidi. I ritardanti di fiamma servono a contrastare il processo di combustione di un polimero e possono agire in fase gas e/o solida, secondo svariati meccanismi:

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

I diversi di ritardanti di fiamma si possono usare anche in combinazione tra loro, in maniera tale da sfruttare eventuali effetti sinergici (cfr. §2.3.4).

# Capitolo 2

## Comportamento al fuoco

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

Nel Capitolo 2 (<sup>1-3,5-10</sup>) si desiderano pertanto introdurre i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri ed ai principali sistemi impiegati per l'inibizione, ovvero il ricorso a ritardanti di fiamma.

### 2.1 Generalità

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

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

Il presente lavoro di tesi si occupa soltanto del primo di questi due aspetti. I polimeri cellulari, in genere, presentano un comportamento al fuoco decisamente critico a causa della bassa densità e della bassa inerzia termica: tutto ciò comporta il raggiungimento in tempi brevi di temperature elevate e di conseguenza un'elevata velocità di degradazione del polimero stesso.

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

### 2.1.1 Combustione <sup>(5)</sup>

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

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

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

Durante la combustione le molecole di ossigeno si combinano con gli atomi di una sostanza combustibile, tipicamente con il carbonio e con l'idrogeno, sviluppando composti detti *prodotti di combustione* quali gas combustibili, gas non combustibili, particelle solide (fuliggine) e residui carboniosi (*char*) <sup>(6)</sup>.

Sono necessarie alcune precisazioni:

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

Quanto detto può essere riassunto nel diagramma di Figura 2.1; da notare che al crescere della temperatura si allarga l'intervallo di infiammabilità.

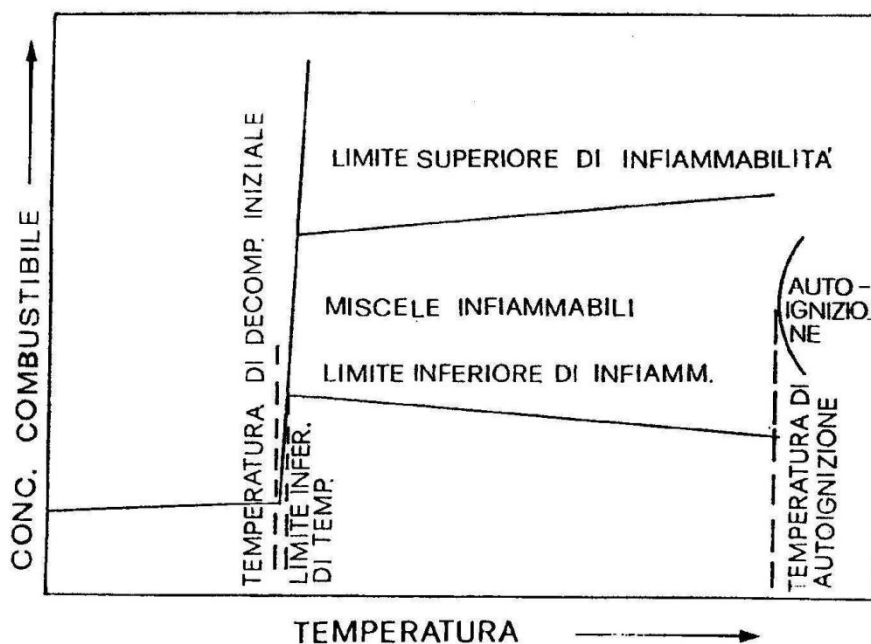


Figura 2.1. Limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti <sup>(7)</sup>

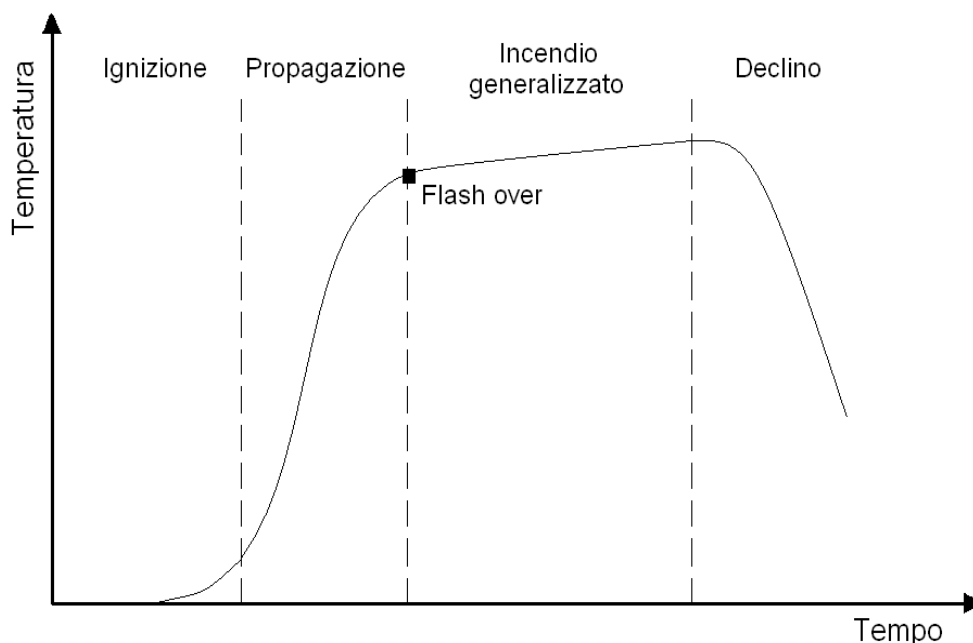
Si desidera inoltre ricordare che nel caso dei poliuretani rigidi espansi il polimero si decompone prima di fondere essendo termoindurente: questa decomposizione può essere un processo esotermico tale da innalzare la temperatura al di sopra del *flash point* e sviluppare una quantità di gas combustibili (prodotti di pirolisi cfr. §2.1.2) sufficiente a raggiungere il limite inferiore di infiammabilità <sup>(2,5,6)</sup>. Considerando inoltre che esso è un processo irreversibile, si intuisce come la temperatura di decomposizione iniziale rappresenti spesso la temperatura massima ammessa.

### 2.1.2 Incendio <sup>(8)</sup>

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

Nella fase di *ignizione* una sorgente termica riscalda il combustibile in presenza del comburente. La temperatura del materiale cresce innescandone la degradazione termica con conseguente rilascio di sostanze gassose infiammabili (*pirolisi*). Come descritto nel paragrafo

§2.1.1, in presenza di innesco e all'interno dei limiti di infiammabilità (o anche in assenza d'innesco quando raggiunta la temperatura di ignizione) s'innesca la combustione. In tempi brevi la fiamma prodotta libera calore ed esalta il fenomeno, autoalimentandosi. E' la fase di *propagazione* nella quale la temperatura cresce molto rapidamente, come da Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Curva ideale di progressione di un incendio (°)

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



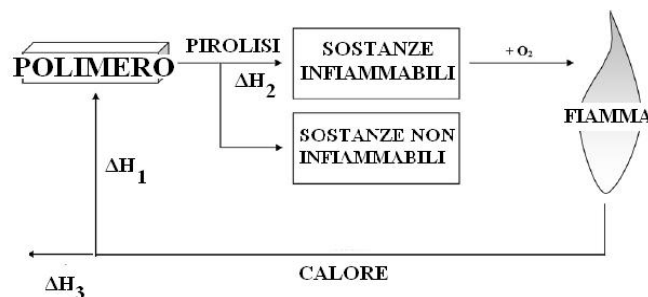
## 2.2 Comportamento al fuoco dei PUR

Una caratteristica che contraddistingue i polimeri cellulari in genere, e quindi anche gli espansi PUR, è la bassa conducibilità termica. Per le schiume poliuretaniche rigide valori ottimali della conducibilità termica sono nel range  $0.019 - 0.026 [W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}]^{(2)}$ . Quando la loro superficie è esposta alla radiazione essi disperdono una quantità trascurabile di calore, per cui raggiungono velocemente la temperatura di degradazione.

### 2.2.1 Processi di combustione dei polimeri

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

Il meccanismo di combustione può essere schematizzato come in Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Meccanismo di combustione (5)

Sotto l'azione di una fonte di calore, il substrato solido comincia a pirolizzare, sviluppando combustibile e calore ( $\Delta H_2$ ); questo combustibile si combina con l'ossigeno e viene bruciato dalla fiamma. Il calore sviluppato dalla fiamma può tornare al substrato e continuare la pirolisi ( $\Delta H_1$ ) oppure essere disperso nell'ambiente esterno ( $\Delta H_3$ ). In ogni caso affinché la combustione abbia luogo deve sussistere equilibrio tra i vari processi coinvolti.

Durante la combustione di un polimero, nello specifico un poliuretano, si possono distinguere quattro fasi. Si desidera descriverle brevemente a conclusione di questo sotto-paragrafo.

### 1. Preriscaldamento

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

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

Nelle suddette condizioni critiche il polimero inizia a degradarsi: i legami più deboli si rompono e il materiale perde gran parte delle sue proprietà originarie. Inizialmente avviene la depolimerizzazione seguita poi dalla *pirolisi* propriamente detta, nella quale si sviluppano sostanze gassose infiammabili, quali ad esempio idrogeno, metano, etano ed etilene. Contemporaneamente si forma uno strato carbonioso detto *char* (cfr §3.3.2). Oltre alla pirolisi, in presenza di ossigeno possono avvenire anche reazioni di ossidazione del substrato: in questo caso la velocità di degradazione del polimero dipende, oltre anche dalla diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esposta.

### 3. Ignizione

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

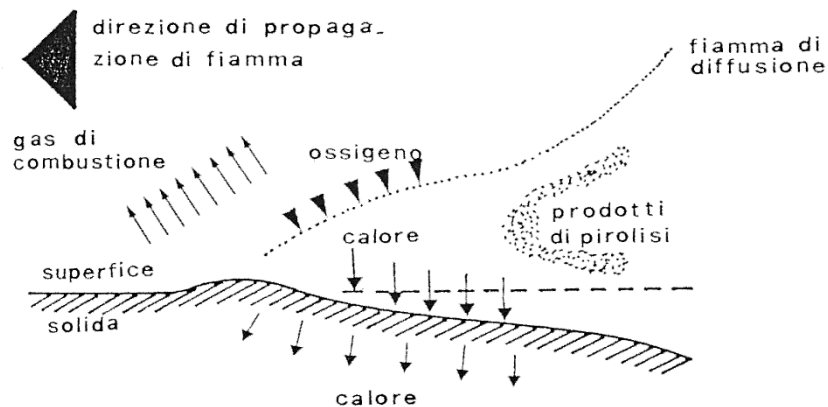
### 4. Combustione e propagazione

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

- velocità di generazione del calore e di trasferimento del calore alla superficie;

- natura della superficie (struttura chimica e geometria);
- velocità di decomposizione.

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



**Figura 2.4.** Propagazione della fiamma lungo una superficie: rappresentazione schematica (8)

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

### 2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma

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

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

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

*Inibizione in fase condensata.* Con riferimento alla Figura 2.3 si può affermare che tale meccanismo di inibizione di fiamma consiste nel ridurre la quantità di gas combustibile che si sviluppa dal substrato del polimero in decomposizione (in tal modo si riduce anche  $\Delta H_2$ ). L'azione antifiamma di un ritardante che agisce in fase condensata si esplica, principalmente, nel favorire la formazione del *char*. Esso ricopre il materiale sottostante, limitandone la degradazione e quindi lo sviluppo di gas e contemporaneamente ostacola la diffusione di tali gas verso la fiamma e del comburente verso il cuore del materiale. Si deduce quindi come siano importanti le caratteristiche del *char*, prima fra tutte l'aderenza al substrato: se esso non

è aderente, infatti, tende a sfaldarsi, esponendo alla fiamma una superficie via via sempre nuova. Inoltre un *char* compatto è comunque più efficiente di uno poroso e quest'ultimo risulta migliore se è espanso (*sistema intumescente*) <sup>(3)</sup> e a celle chiuse anziché a celle aperte per migliorare le proprietà di isolamento termico.

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

*Inibizione in fase gas.* In questo caso l'inibizione non agisce sulla pirolisi del substrato, bensì direttamente sulla fiamma: con riferimento alla Figura 2.3 in questo caso  $\Delta H_2$  rimane costante mentre invece cala  $\Delta H_1$ : riducendosi la quantità di calore liberata, quindi, si rallenta la decomposizione del substrato. Le reazioni che stanno alla base della propagazione della fiamma sono reazioni radicaliche in fase gas (cfr §2.3.2): risulta pertanto necessario, affinché un ritardante sia efficace, che possa passare in fase gas e che una volta giunto nella fiamma si dissocia a dare dei radicali a temperature non troppo alte né troppo basse (cfr §2.3). Infine si fa presente che solitamente i ritardanti che agiscono in fase solida, oltre a formare un *char*, si decompongono liberando dei vapori come ad esempio vapore acqueo, che vanno a diluire i gas prodotti dalla degradazione del polimero, agendo in tal modo anche in fase gas <sup>(3)</sup>.

## 2.3 Tipologie di ritardanti di fiamma

In questo paragrafo si desiderano riassumere le principali tipologie di ritardanti impiegati commercialmente e i relativi meccanismi d'azione. In riferimento a quest'ultimo scopo occorre evidenziare che non è semplice stabilire con precisione il meccanismo con cui operano i vari ritardanti di fiamma: il motivo risiede nel fatto che spesso i meccanismi sono molteplici e si influenzano l'un l'altro. Il prevalere di uno o dell'altro dipende da diversi fattori quali natura del ritardante di fiamma, tipo di polimero, presenza di altri materiali nonché le condizioni di combustione. Inoltre, come già riportato, i ritardanti di fiamma possono essere usati vantaggiosamente in combinazione tra loro quando l'effetto che ne risulta è *sinergico* <sup>(5)</sup>. Particolarmente interessante risulta l'azione sinergica: essa, in pratica, si riferisce al fatto che l'uso combinato di due o più ritardanti risulta più efficace di un impiego singolo.

In linea generale si distinguono tre principali categorie di antifiamma:

1. ritardanti a base alogeni;
2. ritardanti a base fosforo;
3. ritardanti inorganici.

### 2.3.1 Ritardanti a base fosforo

Riguardo a questa tipologia di ritardanti di fiamma si è evidenziata la capacità di agire attraverso svariati meccanismi. La loro azione, infatti, si è provata essere rivolta sia alla fase condensata che a quella gassosa (<sup>2,3,6,10</sup>), con meccanismi sia chimici che fisici: a seconda delle condizioni di combustione, del substrato polimerico e del ritardante utilizzato prevarrà l'uno o l'altro meccanismo.

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

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

Durante l'azione in fase condensata il ritardante viene convertito in acido fosforico e quindi in acido metafosforico (<sup>5,6,9</sup>): quest'ultimo, poi, polimerizza e si decompone ad alte temperature. Mediante la disidratazione della matrice polimerica favorisce la formazione dello strato carbonioso; inoltre la presenza del fosforo inibisce la completa ossidazione del carbonio, favorendo il ritardo della fiamma. Per alcuni polimeri (ad esempio la cellulosa) si è riscontrata una sinergia tra fosforo e azoto: composti come la melammina o le uree potenzierebbero l'azione svolta dal fosforo (<sup>6</sup>). Non da ultimo va segnalato come i ritardanti a base fosforo possano dare luogo a sistemi intumescenti: lo schema classico è costituito da (<sup>3</sup>):

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

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

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

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

- comportamento antitetico con l'antimonio: i due elementi tendono ad annullare gli

effetti benefici antifiamma l'uno dell'altro. Probabilmente ciò è dovuto alla formazione di un composto, il fosfato di antimonio, che è molto stabile e che risulta praticamente inefficace come agente antifiamma;

- comportamento sinergico con le cariche minerali: i casi studiati riguardano le interazioni con l'allumina idrata e, nei sistemi intumescenti, con ossidi di titanio e zeoliti; gli effetti sono stati favorevoli in entrambi i casi.

### 2.3.2 Ritardanti a base alogeni

Come visto sopra, le reazioni che stanno alla base della propagazione della combustione sono di tipo radicalico; più precisamente sono le seguenti (<sup>5,9</sup>):



I ritardanti a base alogeni agiscono in fase gas e inibiscono la combustione rallentando le reazioni (2.1) e (2.2). La reazione (2.1) è responsabile della propagazione della combustione; la reazione (2.2) è molto esotermica ed è responsabile della maggior parte dell'energia che alimenta le fiamme (<sup>5</sup>).

Il meccanismo si articola in diversi stadi, il primo dei quali prevede la dissociazione dell'antifiamma e la liberazione di radicali alogeni (<sup>1</sup>) come di seguito riportato (2.3).



Tuttavia, se nel ritardante sono presenti atomi di idrogeno, si può formare direttamente l'idracido HX, che è il vero inibitore di fiamma. In ogni caso bisogna ricordare che il ritardante deve dissociarsi ad una temperatura di poco minore di quella di ignizione del polimero, in modo che i radicali alogeni (o gli idracidi) possano intervenire nel momento opportuno. Lo stadio successivo prevede (se non già avvenuta) la formazione dell'idracido, mediante reazione con il gas combustibile (2.4):



L'idracido che si sviluppa reagisce con i radicali  $H\cdot$  e  $OH\cdot$  in maniera competitiva rispetto alle reazioni (2.1) e (2.2) (<sup>9</sup>):



L'efficacia come inibitore dipende dallo specifico alogeno e in particolare dalla forza del legame C-X, ossia tra esso e il carbonio. In ordine crescente di forza di legame si ha la seguente catena di disuguaglianze (2.7):



Tale ordine è decrescente in termini di efficacia da parte del ritardante (<sup>6</sup>). Il legame C-F è troppo forte per essere effettivamente rotto per cui, non essendo il radicale fluoro direttamente disponibile, i ritardanti fluorurati sono scarsamente efficaci. Al contrario il legame C-I è troppo debole e quindi il radicale iodio viene liberato troppo presto. Rimangono quindi impiegabili efficacemente i ritardanti a base di cloro e bromo: di questi il migliore è il bromo, fondamentalmente perché il legame C-Br è più debole del legame C-Cl, per cui esso risulta più facilmente disponibile.

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

I meccanismi fondamentali dei composti a base di alogeni nei poliuretani prevedono (<sup>6</sup>):

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

### 2.3.3 Ritardanti inorganici

Ad ampia gamma di applicazione sono gli idrossidi metallici. Molto usati sono l'ATH, allumina tri-idrata ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) e l'idrossido di magnesio ( $Mg(OH)_2$ ). L'azione si può riassumere nel modo seguente (<sup>5,6</sup>):

- A temperature sufficientemente elevate s'innesca la decomposizione endotermica di tali

sostanze e conseguente raffreddamento del sistema<sup>1</sup>;

- La decomposizione porta al rilascio di acqua che diluisce i fumi responsabili della riduzione della visibilità e che crea una specie di barriera liquida sulla superficie del polimero;
- Si forma un ossido anidro residuo che funge da barriera;
- Il carbonio derivante dalla degradazione del polimero si deposita sull'ossido metallico formatosi; durante la combustione tale carbonio risulta ossidato ad anidride carbonica con conseguente ulteriore abbattimento dei fumi.

Tali sostanze hanno un costo ridotto, ma richiedono concentrazioni piuttosto elevate per poter esplicare la loro funzione. L'ATH e l'idrossido di magnesio sono spesso impiegati insieme visto l'effetto sinergico che ne deriva (decomponendosi a diverse temperature permettono di coprire un range di temperature più ampio). In particolare l'ATH è spesso impiegata in sinergia anche con il dimetilfosfonato (DMPP) e il triossido di antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

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

Infine si cita l'ammonio polifosfato  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , usato nei sistemi intumescenti, di norma in combinazione con melammina e polioli.

### 2.3.4 Effetti sinergici <sup>(3,7)</sup>

Come già detto in precedenza l'utilizzo di miscele ritardanti di fiamma, ciascuno utilizzato in particolari rapporti, può dar luogo ad un effetto sinergico, ossia si può ottenere un'azione di ritardo alla fiamma migliore rispetto alla somma delle azioni dei singoli. Questo è ad esempio il caso della miscela di ammonio polifosfato e melammina già citata al §2.3.1: utilizzando tali ritardanti in opportuni rapporti si può ottenere un sistema intumescente; la formazione di *char* intumescente costituisce un efficace sistema di protezione per il materiale polimerico.

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

1. il catalizzatore si degrada per formare un acido;

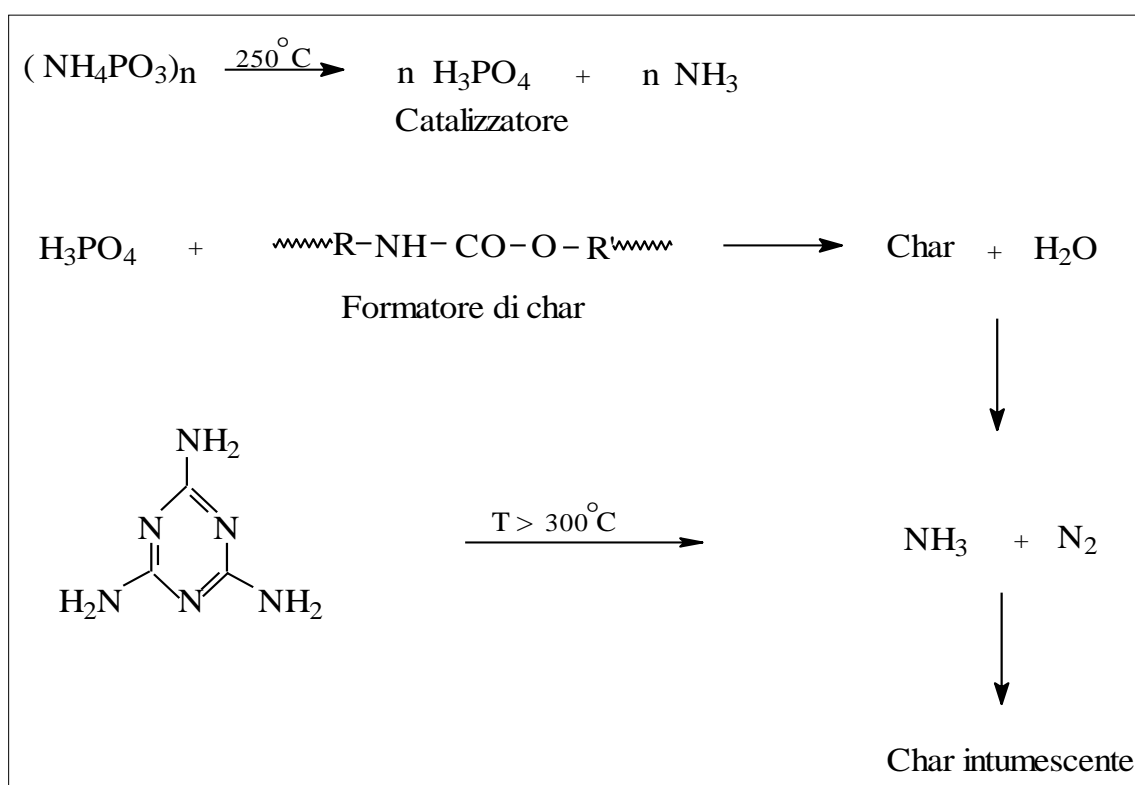
---

<sup>1</sup>L'acqua di cristallizzazione viene liberata a circa 220°C per l'ATH e 330°C per l'idrossido di magnesio, secondo le reazioni:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H = -280$  Kcal/kg) e  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H = -320$  Kcal/kg).



2. l'acido formico disidrata il formatore di *char* con conseguente formazione dello strato carbonioso;
3. l'agente espandente si decompone sviluppando prodotti gassosi. Questi prodotti causano il rigonfiamento del *char* con conseguente ottenimento di uno strato isolante.

Nel caso citato il catalizzatore, l'agente espandente e il formatore di *char* sono costituiti rispettivamente da ammonio polifosfato, melammina e polimero. Il meccanismo d'azione si schematizza in Figura 2.5. 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. Va precisato come possa succedere che le condizioni di degradazione siano tali per cui non si abbia la formazione del sistema intumescente; in tal caso viene meno anche l'azione sinergica.



**Figura 2.5.** Meccanismo d'azione dell'ammonio polifosfato e della melammina (7)



# Capitolo 3

## Le nanocariche

Recentemente lo sviluppo di materiali compositi sta emergendo come uno dei settori più promettenti nell'ambito del miglioramento della reazione al fuoco oltreché di alcune proprietà fisiche e termiche. In particolare molta attenzione è stata concentrata sui fillosilicati; tale tecnologia è nata nel 1961 con la polimerizzazione di monomeri vinilici intercalati in montmorillonite (<sup>10</sup>) ma si è iniziata a sviluppare concretamente solo a partire dagli anni '90 del secolo scorso, con la sintesi di un nanocomposito della poliammide 6, condotta dal gruppo di ricerca della Toyota (<sup>5</sup>). La struttura nanometrica e l'alta superficie specifica dei fillosilicati permette di intervenire su numerose proprietà e questo grazie alle interazioni matrice-carica che si vengono a creare, già per quantità ridotte di nanocarica<sup>2</sup>. D'altra parte le dimensioni di tali cariche, dell'ordine del miliardesimo di metro ( $10^{-9}$ [m]), comportano immaginabili difficoltà sia nella fase di preparazione che in quella di particolare interesse nel presente lavoro di tesi, ovvero la fase di dispersione della carica nel polimero.

Con particolare riferimento al comportamento al fuoco, occorre inoltre evidenziare come ricerche condotte negli ultimi decenni abbiano dimostrato che le sole nanocariche non sono adeguate come ritardanti di fiamma, non permettendo il superamento dei test di infiammabilità previsti dalle normative nazionali ed internazionali. Per questa ragione quando è necessario migliorare la reazione al fuoco di matrici polimeriche, l'uso delle nanocariche non può prescindere dall'impiego anche dei ritardanti di fiamma “tradizionali” dei quali si è data una introduzione al §2.3.

Ciò premesso, per interpretare meglio i risultati sperimentali ottenuti nel presente lavoro di tesi, occorre introdurre in questo Capitolo 3 (<sup>1, 5, 10-27</sup>) alcune nozioni fondamentali sulle nanocariche, concernenti la struttura e la tecnologia di dispersione delle medesime all'interno di una matrice polimerica. Saranno inoltre brevemente descritti gli effetti e i meccanismi di

---

2 Lavorare ad esempio su scala micrometrica comporterebbe notevoli incrementi nei dosaggi (30-50% contro un 3-5% di norma impiegato) per raggiungere proprietà comparabili (<sup>11</sup>).

azione esercitati dalla carica sia in condizioni ordinarie che nel corso della combustione di un generico nanopolimero.

### 3.1 Struttura dei fillosilicati

I fillosilicati sono dei minerali formati da due unità strutturali. La più semplice è una struttura 1:1 (es. kaolinite) dove uno strato tetraedrico di silice è fuso ad uno strato ottaedrico di alluminio attraverso la condivisione di atomi di ossigeno. Tuttavia i fillosilicati comunemente impiegati appartengono alla famiglia 2:1, più specificatamente le smectiti (es. montmorillonite - MMT). Ogni strato è formato da 3 sottostrati, 2 di silice tetraedrica e uno centrale di allumina ottaedrica come visibile in Figura 3.1 dove è rappresentata la MMT che ha formula chimica:  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

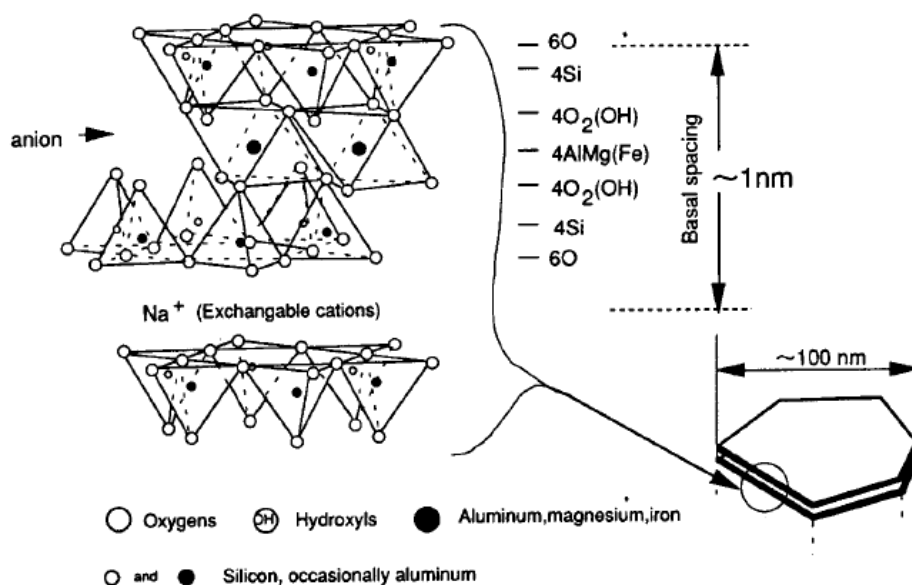


Figura 3.1. Struttura della montmorillonite <sup>(12)</sup>

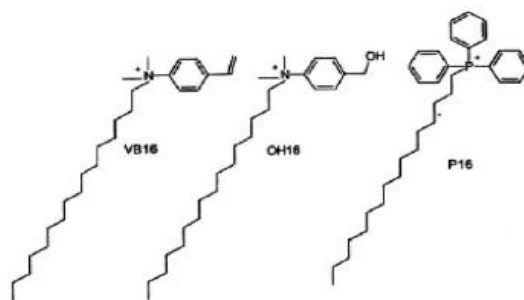
Dalla Figura 3.1 si osserva che la struttura di questo minerale, preso a riferimento in quanto impiegato nella fase sperimentale del presente lavoro e in figura illustrato nella sua forma naturale, è costituita dalla ripetizione di una serie di lamelle raccolte in cumuli di dimensioni micrometriche. Tali lamelle sono tenute assieme da forze di *Van der Waals* e lo spazio interlamellare viene chiamato *interlayer* o *gallery*: tale strutturazione conferisce alla MMT un'alta superficie specifica (circa 750 m<sup>2</sup>/g), un elevato fattore di forma (rapporto tra la lunghezza e lo spessore) superiore a 50 e uno spessore delle singole laminette di circa 10Å.

Ogni cristallo di MMT presenta cariche negative nette sulla superficie e cariche positive parziali sui bordi. Questo è dovuto alla sostituzione isomorfa di alcuni atomi di alluminio (Al<sup>3+</sup>) e di silicio (Si<sup>4+</sup>) rispettivamente con altri di magnesio (Mg<sup>2+</sup>) e di alluminio (Al<sup>3+</sup>); tali

sostituzioni creano uno sbilanciamento di cariche nella struttura cristallina che lascia sulla superficie delle cariche negative. Nella MMT queste cariche negative vengono neutralizzate molto spesso da ioni di metalli alcalini o alcalino-terrosi, situati negli interstizi lamellari, che prendono il nome di *cationi scambiabili*. A causa della forte carica positiva, gli ioni idratati bivalenti del calcio sono più strettamente legati agli strati cristallini della MMT e risulta molto improbabile che molecole d'acqua si infiltrino tra di essi per aprirli e disperderli. Questa difficoltà all'idratazione e al rigonfiamento è un comportamento tipico dei silicati il cui catione scambiabile è il calcio, che rigonfiano molto poco in acqua. Quando invece il catione scambiabile è il sodio, a causa delle sue dimensioni maggiori una volta idratato, l'acqua riesce con relativa facilità a penetrare tra le lamelle di silicato disperdendone i cumuli.

### 3.2 Compatibilizzazione per l'ottenimento di nanocompositi <sup>(13)</sup>

La miscelazione fisica di un polimero e di un silicato a strati non necessariamente dà luogo ad un nanocomposito, analogamente alle miscele di polimeri per le quali molto spesso ha luogo la separazione in fasi discrete. Nei sistemi immiscibili le deboli interazioni fisiche tra i componenti organici e quelli inorganici portano a scarse proprietà meccaniche e termiche. Al contrario, forti interazioni tra il polimero e le lamelle di silicato nei nanocompositi PLSN (*Polymer Layered Silicate Nanocomposite*) portano la fase organica e quella inorganica ad essere miscelate a livello nanometrico. Ne risultano pertanto proprietà non paragonabili a quelle dei microcompositi. La struttura dei fillosilicati nel loro stato naturale può interagire solo con polimeri fortemente idrofili come il polivinilalcol (PVA) o il polietilenossido (PEO). Nel caso si abbia a che fare con polimeri non polari come il polietilene (PE), è pertanto necessario convertire la superficie idrofilica della carica, in organofilica. Ciò può essere eseguito mediante reazioni di scambio ionico tra i cationi presenti nella zona interlamellare e sistemi organici come ad esempio ioni di alchilammonio o molecole a base di ammine. Si riportano in Figura 3.2 alcuni compatibilizzanti a titolo esemplificativo.



**Figura 3.2.** Strutture di sali di alchilammonio e alchilfosfonio usati per la compatibilizzazione delle cariche <sup>(13)</sup>

Tali cationi di alchilammonio aumentano le caratteristiche di bagnabilità del silicato da parte di matrici polimeriche, inoltre aumentano la distanza interlamellare, facilitando così un'eventuale intercalazione del polimero. In aggiunta a ciò, queste molecole amminiche possono contenere dei gruppi funzionali in grado di reagire col polimero, o in grado di favorire la polimerizzazione di monomeri, aumentando così la forza dell'interfaccia tra le lamelle inorganiche e la matrice polimerica. È stato dimostrato che le catene alchiliche assumono una conformazione intermedia tra una *liquid-like*, più disordinata, e una *solid-like*, più ordinata; la *liquid-like* assume maggior dominanza al diminuire della lunghezza delle catene e all'aumentare della temperatura. In Figura 3.3 si riportano alcune possibili configurazioni assunte dal compatibilizzante negli interstizi lamellari.

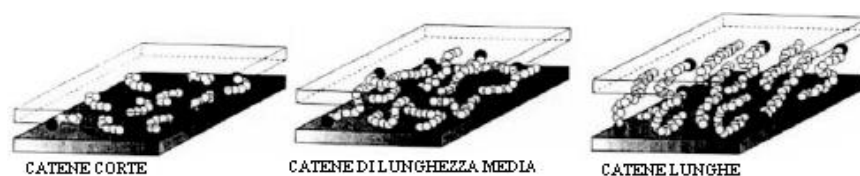


Figura 3.3. Modelli di aggregazione delle catene alchiliche <sup>(13)</sup>

### 3.3 Principali effetti dei fillosilicati sulle proprietà dei polimeri

In questo paragrafo si riassumono le azioni delle nanocariche all'interno dei nanocompositi.

#### 3.3.1 Proprietà fisiche

Grazie all'elevata area interfacciale ed alla ridotta distanza fra le particelle dei silicati dispersi, i nanocompositi presentano in generale un miglioramento nel comportamento meccanico e nelle proprietà barriera. Comparati ai polimeri vergini, polimeri caricati al 5% presentano un incremento del modulo elastico sopra il 60% e dello sforzo a rottura sopra il 40%, nonché una riduzione della permeabilità ai gas pari al 10%. Senza alterare le proprietà ottiche le nanocariche permettono inoltre di produrre materiali più leggeri e meno costosi. Dal punto di vista tecnologico si osserva un aumento della viscosità del fuso e la possibilità di impiegare le cariche come agenti di cristallizzazione <sup>(5)</sup>.

Con particolare riferimento ai poliuretani rigidi espansi (PUR) <sup>(14)</sup>, risultati presenti in letteratura mostrano che gli effetti delle nanocariche sono essenzialmente legati al miglioramento delle proprietà di isolamento termico e al ritardo indotto nell'invecchiamento del materiale (riduzione permeabilità ai gas). Le nanocariche se omogeneamente disperse agiscono da nucleanti nella fase di formazione della schiuma; si ottengono celle più piccole e

più numerose e ciò contribuisce ad un ulteriore incremento delle proprietà isolanti. In relazione alle proprietà meccaniche del nanocomposito la carica può agire in due modi: ostacolando la formazione di ponti ad idrogeno fra le catene polimeriche e instaurando interazioni secondarie con le medesime. La combinazione globale di questi due effetti aumenterà o diminuirà le proprietà meccaniche. In particolare (<sup>14</sup>):

- in PUR altamente reticolati (uso polioli a basso peso molecolare ovvero alto nOH) la carica diminuisce le proprietà meccaniche del polimero in quanto l'effetto principale è quello di ostacolare la formazione di ponti ad idrogeno fra le catene polimeriche;
- in PUR poco reticolati (uso polioli ad alto peso molecolare ovvero basso nOH) la carica aumenta le proprietà meccaniche in quanto l'effetto principale è quello di rinforzare il polimero attraverso interazioni secondarie.

### 3.3.2 Effetti dei fillosilicati sulla combustione dei polimeri (<sup>5</sup>)

Nella combustione di un generico polimero le nanocariche influenzano favorevolmente il comportamento del materiale nella fase di propagazione; invece molto spesso l'effetto esercitato è nullo o peggiorativo sulla fase di ignizione. Essenzialmente le nanocariche agiscono in tre modi durante la combustione di un generico polimero.

Ben noto è l'effetto "labirinto" (<sup>5,11</sup>) per cui gli strati del silicato se omogeneamente dispersi nella matrice polimerica contribuiscono a creare una barriera termica e fisica, migliorando come riportato al §3.3.1 il potere isolante e riducendo la permeabilità ai gas del materiale. Con riferimento ai PUR ciò è l'effetto principale che si desidera ottenere; tuttavia tale effetto barriera è evidentemente svantaggioso durante la combustione perché contribuisce al rapido aumento della temperatura nel *bulk* incrementando la velocità di produzione dei volatili infiammabili e accelerando così la fase di ignizione. Altra azione esercitata dalle cariche è di rinforzo al *char* carbonioso che si crea ad alte temperature: si forma una struttura *multilayer* carboniosa-silicatica superficiale, dopo l'espulsione da parte delle nanocariche dell'eventuale compatibilizzante organico che si decompone a circa 200°C. Il terzo effetto principale si aggiunge a quello di rinforzo del *char* contribuendo le nanocariche anche alla sua formazione, da una parte espletando un'azione catalitica<sup>3</sup> e dall'altra intervenendo l'effetto labirinto che come menzionato favorisce la formazione e la segregazione dei volatili infiammabili, responsabili della formazione del *char* ad alta temperatura. L'azione espletata in favore del

---

3 Venendosi a creare dei siti acidi (silicati protonati) che catalizzano le reazioni di formazione del *char*. Tali reazioni sono essenzialmente due: il *cracking* per deidrogenazione e l'aromatizzazione nel caso di polimeri aromatici e/o contenenti ossigeno.

*char* ha lo stesso effetto favorevole evidenziato al §2.2.2. Occorre tuttavia sottolineare come queste azioni sul *char* siano strettamente connesse alla dispersione del silicato nel polimero poiché è richiesto un intimo contatto fra i due<sup>4</sup>.

Le nanocariche presentano quindi in condizioni ottimali di dispersione un effetto favorevole nella fase di propagazione in quanto rallentano la diffusione dei volatili, fanno da barriera al calore e contribuiscono convenientemente alla formazione del *char*. La fase di ignizione può risultare invece accelerata e l'azione dei silicati risulta in questo contesto peggiorativa. Le ragioni:

- azione di catalisi del silicato che da una parte favorisce la formazione del *char* e dall'altra la degradazione della matrice polimerica;
- umidità contenuta nella carica dà luogo ad idrolisi ad alte temperature;
- effetto barriera che accelera la degradazione della matrice polimerica;
- decomposizione del compatibilizzante organico.

Volendo dunque riassumere, l'azione delle nanocariche è principalmente quella di rallentare la fase di propagazione e di accelerare (in alcuni casi) la fase di ignizione. Questo si può quantificare con una serie di parametri valutabili sia in test al calorimetro a cono che in test di determinazione dell'indice di ossigeno (LOI) per i quali si rimanda il lettore ai capitoli successivi. In particolare in letteratura (<sup>5</sup>) si riportano:

- diminuzione dei parametri MLR (*mass loss rate* - rappresenta la velocità di perdita del peso del campione), HRR (*heat release rate* - rappresenta la velocità di rilascio del calore di combustione del campione) mentre TTI (*time to initiation* - quantifica il tempo necessario all'ignizione del campione) diminuisce o resta invariato;
- nessun effetto o eventuale diminuzione del LOI (*limiting oxygen index* - rappresenta la quantità minima di ossigeno in una miscela costituita da ossigeno e azoto in grado di garantire la propagazione della fiamma nel provino dopo che è stato tolto l'innesco, rappresentato da una torcia a propano).

---

4 Nei microcompositi infatti è dimostrato che le cariche non esercitano alcuna influenza sul *char*.



In Figura 3.4 si desiderano riassumere i principali effetti delle nanocariche in polimeri.

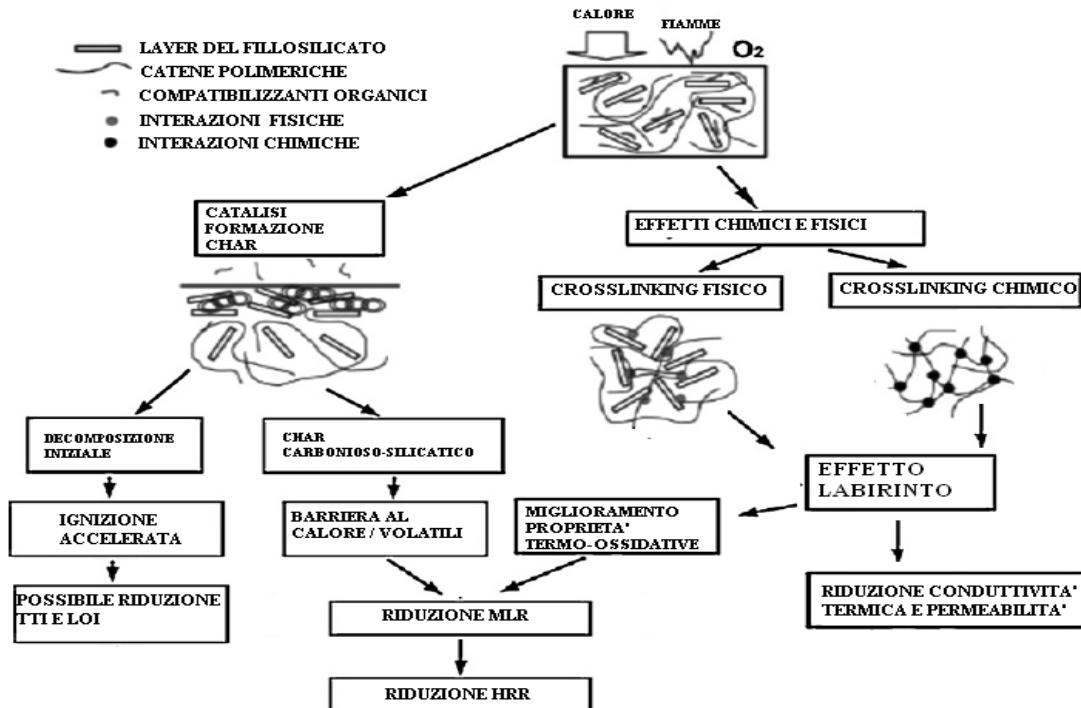


Figura 3.4. Principali effetti delle nanocariche all'interno di matrici polimeriche

### 3.4 Preparazione dei nanocompositi

Per ottenere i vantaggi che derivano dall'inserimento di nanocariche in matrici polimeriche è necessario favorire l'intimo contatto fra il polimero e gli strati di silicato, in modo cioè da massimizzare le interazioni fra i due. In base alla natura dei componenti (matrice polimerica, carica, compatibilizzante organico) e al processo impiegato, si possono presentare le tre configurazioni illustrate in Figura 3.5.

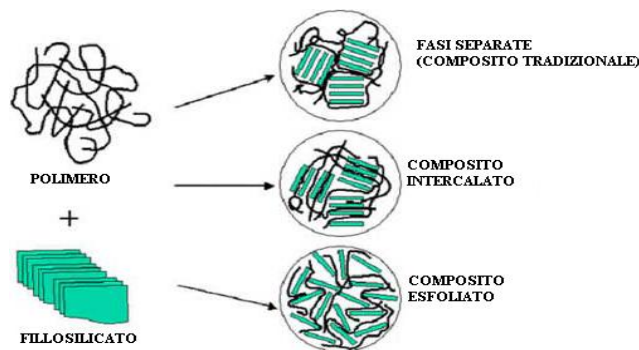


Figura 3.5. Strutture possibili per un PLSN

L'obiettivo desiderato è raggiungere la struttura intercalata o meglio ancora quella esfoliata nella quale si ha la massima dispersione dei fogli nella matrice. Le strategie disponibili per raggiungere questo obiettivo sono diverse (5) e sono di seguito elencate.

- Intercalazione/esfoliazione da soluzione. Dispersione dei silicati in un solvente e dissoluzione del polimero. Il polimero penetra fra gli strati della carica; si provvede quindi ad evaporare il solvente.
- Polimerizzazione intercalativa in situ. Si intercalano i monomeri nella carica e poi si procede alla polimerizzazione.
- Intercalazione/esfoliazione da fuso. L'approccio più usato nel caso di polimeri termoplastici. Il polimero viene fuso, viene aggiunta la carica e per la dispersione si impiegano processi ad alto *shear* quali iniezione o estrusione.
- *Template synthesis*. Sintesi diretta della carica nella matrice polimerica.

Materiali oggetto di studio nel presente lavoro di tesi ovvero gli espansi poliuretanicici sono polimeri reticolati e pertanto risultano infusibili ed insolubili. L'unica tecnologia che si rende attuabile per la fabbricazione del composito risulta dunque la polimerizzazione intercalativa in situ. Poiché la sola polimerizzazione (approccio *one-step*) non basta a disperdere gli strati di silicato <sup>(14)</sup> come invece succede ad esempio nel caso delle resine epossidiche <sup>(15)</sup>, si rende necessario predisporre un pre-trattamento alla polimerizzazione (approccio *two-step*) che in genere consiste nel mescolare la carica nei monomeri (nei polioli e/o negli isocianati) ed in seguito cercare di raggiungere l'intercalazione dei monomeri nella carica. A tal fine si desiderano illustrare due possibili categorie tecnologiche attuabili: microonde e conferimento di *stress* meccanico.

### 3.4.1 Microonde

Nello spettro elettromagnetico le microonde costituiscono una banda di transizione compresa fra gli infrarossi e le onde radio, così come evidenziato in Figura 3.6.

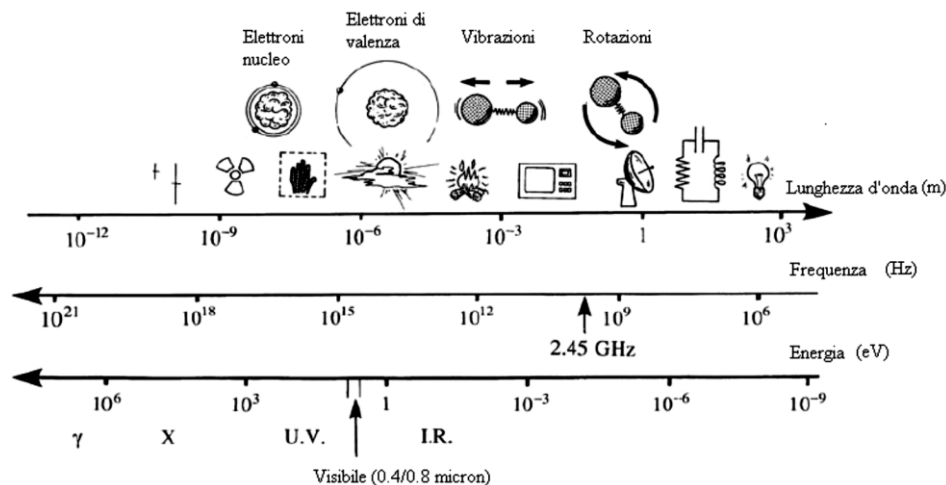


Figura 3.6. Lo spettro elettromagnetico <sup>(16)</sup>

Le microonde si classificano mediante due grandezze: lunghezza d'onda  $\lambda$  [m] e frequenza  $\nu$  [ $\text{sec}^{-1}$ ]; esse sono correlate secondo la seguente equazione (3.1):

$$\lambda = c/\nu \quad (3.1)$$

ove  $c$  è la velocità della luce, pari a circa  $3 \cdot 10^8$  [ $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$ ] nel vuoto. L'energia trasmessa  $E$  [J] è data dall'equazione fondamentale (3.2):

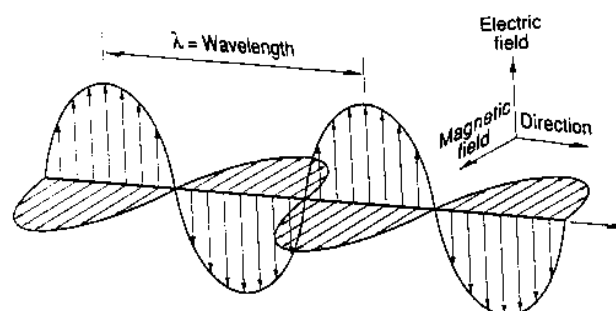
$$E = h * \nu \quad (3.2)$$

ove  $h$  è la costante di Planck, pari a circa  $6.626 \cdot 10^{-34}$  [ $\text{J} \cdot \text{sec}$ ].

Le microonde rappresentano lo spettro tra una frequenza di 300 MHz e 300 GHz. La frequenza utilizzabile di queste radiazioni è regolata da precise normative per evitare interferenze con le telecomunicazioni; in particolare le applicazioni nell'ambito domestico/industriale devono impiegare le bande ISM (*Industrial Scientific and Medical frequencies*) che sono 27.12 [MHz], 915 [MHz] e 2.45 [GHz]. I forni a microonde domestici e i sistemi impiegati in laboratorio solitamente operano a 2.45 [GHz]. L'energia trasmessa dalle microonde è circa pari a  $10^{-5}$  [eV], molto ridotta tanto che non è sufficiente per rompere legami a idrogeno o per alterare i moti Browniani delle molecole (<sup>16</sup>).

#### 3.4.1.1 Meccanismi e proprietà dielettriche

La generazione di un'onda elettromagnetica è dovuta alle proprietà dei campi elettrici e magnetici: un campo elettrico variabile, vale a dire una distribuzione di forze elettriche di intensità e direzione variabile nel tempo, produce nella zona circostante a quella interessata dalla variazione un campo magnetico variabile, una distribuzione quindi di forze magnetiche di intensità e direzione variabile, disposte perpendicolarmente alla direzione del campo elettrico (<sup>17</sup>). Perturbando periodicamente un campo elettrico o magnetico si viene a creare un'onda elettromagnetica che si propaga nello spazio in direzione ortogonale ad entrambi i campi come visibile in Figura 3.7. Dalla frequenza con cui il campo viene perturbato dipende

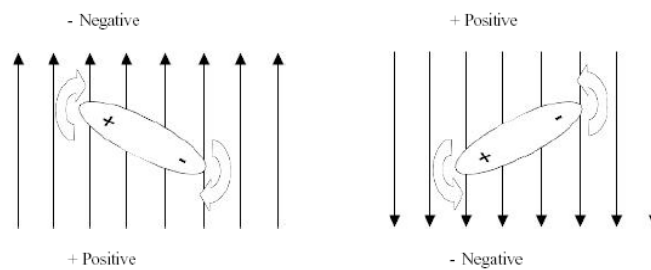


**Figura 3.7.** Propagazione nello spazio di un'onda elettromagnetica (<sup>17</sup>)

la frequenza, e di conseguenza la lunghezza d'onda, con cui la radiazione si propaga. Le radiazioni generate possono essere trasmesse, riflesse e assorbite a seconda del materiale con cui interagiscono. Alcuni materiali le riflettono o le trasmettono tutte, come ad esempio metallo e plastica rispettivamente, altri materiali solo in determinate percentuali.

In un materiale in grado di assorbire le microonde il campo elettrico applicato è in grado di indurre una polarizzazione delle cariche; ciò significa che vi può essere una riorganizzazione locale dei dipoli e/o l'induzione di una corrente di cariche libere. Questi due sono i meccanismi principali con i quali le microonde interagiscono con il materiale. In particolare:

- Nella polarizzazione dipolare vengono coinvolti dipoli, ovvero molecole che presentano un momento dipolare elettrico permanente nelle quali il baricentro delle cariche positive e negative è diverso. Sottoposte ad un campo elettrico oscillante questi dipoli iniziano a ruotare alternativamente in un senso e nell'altro nel tentativo di allinearsi con la direzione del campo, come illustrato in Figura 3.8.



**Figura 3.8.** Movimento di un dipolo in un campo elettrico

- Nella *conduzione ionica* invece cariche libere sotto l'influenza del campo elettrico oscillante si muovono generando una corrente elettrica alternata. Questo meccanismo domina sulla polarizzazione dipolare quando si opera in soluzioni ioniche ad alta conducibilità, ovvero ad alta temperatura e in presenza di ioni (<sup>16,18</sup>).

Il fenomeno della polarizzazione delle cariche (dipoli o ioni) è quantificabile attraverso una grandezza complessa, la permittività dielettrica  $\epsilon$  [F/m] (3.3):

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3.3)$$

$\epsilon'$  (la parte reale) quantifica l'immagazzinamento di energia da parte del materiale mentre  $\epsilon''$  (la parte immaginaria) è proporzionale all'energia, assorbita dal materiale, che si trasforma in calore. La componente reale è in fase con l'eccitazione mentre la componente immaginaria presenta un ritardo. Questo da un punto di vista fisico significa ad esempio che in molecole

polari sottoposte ad una radiazione di 2.45 GHz (inversione del campo elettrico ogni  $10^{-12}$ sec) cominciano a ruotare in un senso e nell'altro per rimanere allineate al campo, ma il loro moto non è abbastanza rapido per effetto di fenomeni d'attrito. Questo ritardo è all'origine delle cosiddette perdite dielettriche, tanto maggiori quanto più elevata è la polarità delle molecole poiché in questo caso si hanno forti interazioni secondarie in grado di ostacolare maggiormente la rotazione (es. acqua, acidi organici, alcoli). Nel caso di solidi o di liquidi le molecole sono molto ravvicinate e l'ingombro ostacola ulteriormente la rotazione tant'è che di fatto in solidi e liquidi il moto non è più rotazionale ma vibrazionale. Relativamente alle cariche libere la trasformazione in calore dell'energia cinetica acquisita dagli ioni per effetto dell'irraggiamento avviene invece per opera di urti che avvengono durante la migrazione.

Le proprietà dielettriche sono affette da una serie di parametri:

- Temperatura. In alcuni sistemi l'aumento della temperatura comporta una diminuzione sia di  $\epsilon'$  che di  $\epsilon''$  (es. acqua), in altri avviene il contrario (es. etanolo).
- Frequenza. Un aumento della frequenza incrementa  $\epsilon'$  ed  $\epsilon''$ .
- Concentrazione ioni. In acqua e ad alte concentrazioni si ha una diminuzione di  $\epsilon'$  a causa della solvatazione degli ioni da parte delle molecole d'acqua che così facendo "congelano" tali molecole; d'altra parte si ha anche un aumento di  $\epsilon''$  per effetto della conduzione ionica.
- Solventi/umidità. Solventi polari assorbono bene le microonde e incrementano  $\epsilon'$  ed  $\epsilon''$  del sistema; quelli apolari sono trasparenti alle microonde. Nel caso di polveri l'umidità è un fattore importante così come la natura dell'acqua presente (acqua interstiziale/acqua strutturale)
- Densità. Di particolare importanza nel caso di polveri; l'impaccamento contribuisce ad aumentare  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ .

Nell'applicazione delle microonde oltre alle condizioni succitate risultano importanti la scelta del forno, il contenitore e la quantità di campione da trattare.

Il forno a microonde si costituisce di tre elementi essenziali: il magnetron (generatore di microonde), le guide d'onda (tubi metallici che convogliano la radiazione) e la cavità (una gabbia di Faraday nella quale il campione viene irradiato). I forni domestici sono *multimodali* ovvero l'applicazione della radiazione non è omogenea all'interno della cavità e la potenza applicata è abbastanza fluttuante. Per applicazioni industriali o di laboratorio occorrerebbero forni *monomodali* nei quali, oltre al controllo di una serie di variabili operative (pressione,

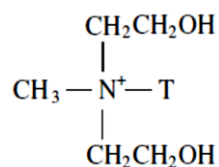
temperatura etc.) il campo elettromagnetico è direzionato in una specifica area all'interno della quale l'irraggiamento è massimo e inoltre si può garantire un mescolamento meccanico del campione qualora fosse liquido.

Il contenitore oltre a dover resistere a specifiche condizioni (ambiente corrosivo, alti gradienti termici etc.) dovrà essere trasparente alle microonde. A tal proposito sono adeguati becker in borosilicato, teflon, silice, quarzo (<sup>16</sup>).

Le quantità da trattare devono essere tali da garantire un'adeguata penetrazione delle microonde nel campione. Infatti quando le microonde sono assorbite dal materiale, la loro ampiezza decresce gradualmente e la potenza trasferita diminuisce esponenzialmente con la profondità (<sup>18</sup>).

### 3.4.1.2 Considerazioni concernenti il caso di studio

Adottare un approccio *two-step* (cfr §3.4) nel caso di PU significa trattare alle microonde miscele polioli-nanocariche o isocianati-nanocariche; nello specifico la carica impiegata è la Cloisite C30B, una montmorillonite organomodificata con un sale di ammonio quaternario (bis-2-idrossietil ammonio) riportata in Figura 3.9. T è la coda apolare ( ~ 65% C18, ~ 30% C<sub>16</sub>, ~ 5% C<sub>14</sub>).



**Figura 3.9.** *Compatibilizzante organico nella Cloisite C30B* (<sup>11</sup>)

In questo studio, il trattamento alle microonde si conduce solo su miscele polioli-carica escludendo il caso isocianati-carica perché evidenze sperimentali riportate in letteratura hanno dimostrato risultati migliori in termini di intercalazione nel primo caso (<sup>19</sup>), probabilmente a ragione della maggiore polarità rispetto agli isocianati. Inoltre il trattamento degli isocianati per tempi più o meno lunghi, in atmosfera non controllata, esporrebbe tale reagente alla reazione con l'umidità ambientale; ciò produrrebbe conseguenti incertezze sul calcolo stechiometrico delle quantità di reagenti necessarie alla polimerizzazione.

Le sostanze che assorbono microonde nel caso di studio risultano essere (<sup>16,18</sup>):

- Polioli. L'assorbimento delle microonde è dovuto alla presenza della funzione polare ossidrilica –OH. Una miscela di 100g dei polioli impiegati nel presente caso di studio (Isoexter 4530, Isoexter 4537 ed Isoter 842G) secondo le proporzioni 2:2:1 (cfr. §7.1.1) e a temperatura di 23.5°C, se irradiata, si riscalda a 110°C. Il fenomeno è chiaramente un

riscaldamento dielettrico.

- Cloisite C30B. L'assorbimento delle microonde è dovuto alla presenza di umidità, di acqua strutturale nonché alla presenza del compatibilizzante organico contenente gruppi polari.
- Sali eventualmente additivati. L'assorbimento avviene se il sale si dissocia; il meccanismo è la conduzione ionica.

Sull'assorbimento da parte della nanocarica, si desiderano effettuare alcune precisazioni. La carica considerata è una montmorillonite modificata; in Figura 3.10 si riporta per comodità di rappresentazione la struttura di uno strato della Na-montmorillonite (Na-MMT) naturale.

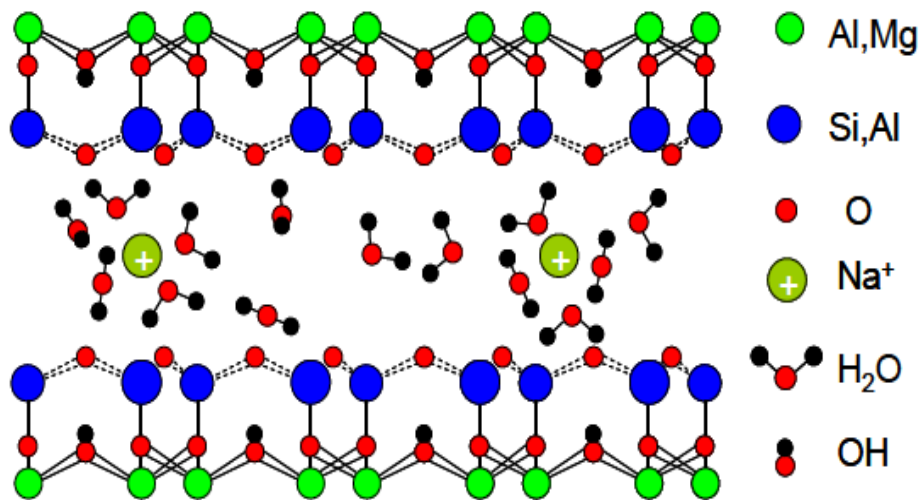


Figura 3.10. Struttura della Na-MMT<sup>(18)</sup>

L'acqua contenuta nella carica si trova sotto forma interstiziale (nella figura è l'acqua presente fra i *layer*), superficiale (adsorbita sulla superficie) e strutturale (gruppi ossidrilici -OH). In tutte e tre queste forme l'acqua è in grado di assorbire le microonde, sebbene con effetti diversi. Evidenze sperimentali dell'assorbimento di microonde da parte dell'acqua in queste tre forme si trovano in letteratura. Ad esempio si riporta il caso della vermiculite che è un fillosilicato privo di funzioni ossidriliche e che subisce esfoliazione a seguito di trattamento alle microonde; se viene rimossa l'umidità per essiccazione in stufa, le microonde non hanno più nessun effetto<sup>(20)</sup>. L'assorbimento da parte delle funzioni ossidriliche nella MMT naturale è anch'esso dimostrato in letteratura perché una rimozione degli -OH strutturali a seguito di deidrossillazione (trattamento termico a circa 400°C) comporta anche una riduzione della costante dielettrica<sup>(18)</sup>. Infine l'assorbimento delle microonde da parte del compatibilizzante organico è dovuto alla presenza di -OH strutturali e alla testa polare carica<sup>(16,21)</sup>.

L'assorbimento delle microonde da parte delle molecole sopracitate comporta:

- Aumento della temperatura a seguito del riscaldamento dielettrico. Ciò aumenta la mobilità delle molecole e riduce le interazioni elettrostatiche fra gli strati del fillosilicato; entrambi gli effetti favoriscono l'intercalazione.
- Aumentata mobilità degli assorbitori di microonde (incremento moti vibrazionali, traslazionali e rotazionali). A questo scopo si possono aggiungere opportuni precursori come i sopracitati sali o il dimetilsolfossido (<sup>13</sup>), molecola molto polare e piccola in relazione alle distanze interplanari della carica, pertanto in grado di intercalarsi facilmente. Occorre tuttavia valutare l'effetto di tali additivi sulle proprietà finali del polimero.
- L'umidità contenuta nella carica, causa la forte eccitazione indotta dalle microonde, vaporizza. Così facendo genera dei gradienti di pressione che localmente contribuiscono a rigonfiare gli strati della carica allontanandoli (*clay swelling*) (<sup>18</sup>). Questo effetto si può riprodurre anche impiegando opportuni precursori come perossido di idrogeno (<sup>20,23</sup>) o urea (<sup>24</sup>). In questi casi le microonde inducono la decomposizione termica di tali sostanze e lo sviluppo di gas ad effetto espandente.

L'insieme di questi effetti favorisce l'intercalazione dei polioli nella nanocarica. Una volta intercalate tali molecole instaurano una serie di interazioni secondarie (*Van der Waals* e ponti ad idrogeno) che le mantengono in situ. La fase successiva è rappresentata dalla polimerizzazione con l'aggiunta dell'isocianato; esso reagisce sia con i polioli dando luogo a reticolazione sia con i gruppi ossidrilici del compatibilizzante organico. Entrambe queste reazioni contribuiscono ad incrementare ulteriormente lo spazio fra i *layer* (<sup>14</sup>).



### 3.4.2 Tecniche ad alto shear: omogenizzazione meccanica

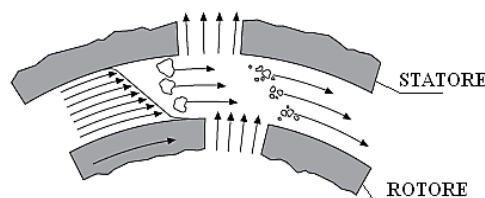
Allo scopo di favorire l'intercalazione dei polioli nella carica si è valutata anche un'altra metodologia, di tipo meccanico. L'apparecchio impiegato è un omogenizzatore Ika Ultra-Turrax® T 25 digitale (Figura 3.11).



**Figura 3.11.** Omogenizzatore Ultra-Turrax® T 25 digitale

La componente più importante dell'apparecchio risulta essere la testina di dispersione che si costituisce di uno statore e di un rotore. L'elevato numero di giri del rotore provoca il risucchio assiale del fluido nella testina di dispersione che viene quindi spinto radialmente attraverso le fessure del rotore-statore. L'accelerazione impressa esercita sul materiale delle notevoli forze di tensione e di spinta. Nella fessura tra il rotore e lo statore ha origine inoltre una forte turbolenza che fa miscelare il liquido in modo ottimale.

Il funzionamento della testina di dispersione è illustrato in Figura 3.12



**Figura 3.12.** Principio di funzionamento dell'omogenizzatore <sup>(25)</sup>

Lo *shear stress*  $\tau$  [Pa] esercitato sulla carica è dato dalla seguente relazione (3.4):

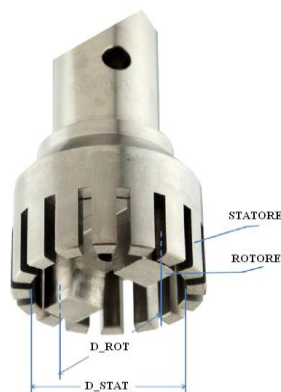
$$\tau = \mu * \gamma \quad (3.4)$$

ove  $\mu$  [Pa\*sec] è la viscosità della soluzione e  $\gamma$ [sec<sup>-1</sup>] è lo *shear rate*. Lo *shear rate* si può

calcolare attraverso l'equazione (3.5) <sup>(26)</sup>:

$$\gamma = \frac{2 \cdot \pi \cdot \text{RPM} \cdot D_{\text{ROT}}}{(D_{\text{STAT}} - D_{\text{ROT}}) \cdot 60} \quad (3.5)$$

ove RPM è il numero di giri al minuto mentre  $D_{\text{STAT}}$  e  $D_{\text{ROT}}$  sono rispettivamente i diametri esterno del rotore ed interno dello statore (Figura 3.13).

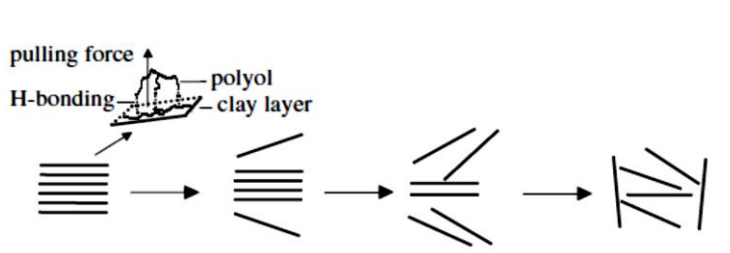


**Figura 3.13.** Testina di dispersione dell'omogenizzatore <sup>(26)</sup>

Fissato il numero di giri e misurata la viscosità risulta pertanto possibile determinare anche lo *shear stress* esercitato sulle nanoparticelle.

### 3.4.2.1 Considerazioni concernenti il caso di studio

In relazione al caso di studio si desidera riportare il meccanismo di intercalazione/esfoliazione dei polioli nella carica così come proposto in letteratura. Xia e Song <sup>(27)</sup> raggiungono l'esfoliazione della Cloisite C30B con un poliolo ramificato di peso molecolare  $6000[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$  e propongono un meccanismo di *esfoliazione layer-by-layer* (Figura 3.14).



**Figura 3.14.** Schema dell'esfoliazione layer-by-layer per miscele di carica C30B e poliolo ramificato  $6000 [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$  <sup>(27)</sup>

Inizialmente i polioli instaurano interazioni secondarie (ponti ad idrogeno attraverso le funzioni ossidriliche e forze di *Van der Waals*) con gli stati superficiali della carica; inoltre le molecole di poliolo in parte si intercalano e interagiscono anche con il compatibilizzante

organico. In condizioni di alto *shear*, a caldo ( $\sim 80-100^{\circ}\text{C}$ ) e per tempi abbastanza lunghi ( $\sim 4\text{h}$ ) il movimento dei polioli “agganciati” agli strati superficiali e il movimento Browniano delle nanoparticelle avviene a velocità diverse. Tale gioco crea una forza (*pulling force*) che spinge gli strati della carica più esterni, gli unici coinvolti, ad allontanarsi.

Infine, gli svantaggi nell'impiego dell'omogenizzatore si riassumono come segue:

- L'attrito generato dal mescolamento incrementa la temperatura della miscela, soprattutto ad alte viscosità. Possono risultare necessari step di raffreddamento intermedi.
- Alte viscosità garantiscono il conferimento di alto *shear* ma di fatto rendono impossibile il mescolamento ed inefficace il trattamento; pertanto può risultare necessario diluire.
- Riscontri in letteratura riportano la riduzione del fattore di forma degli strati delle nanocariche (<sup>26</sup>), con conseguente perdita di proprietà.

### 3.4.3 Tecniche a basso *shear*: ultrasuoni

Si definiscono ultrasuoni le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz, quindi non percepibili dall'orecchio umano. Intorno al 1915, Langevin elaborò e sperimentò una delle prime apparecchiature per emettere ultrasuoni. Nel 1927 si iniziò lo studio della dispersione in soluzioni colloidali o della distruzione di globuli rossi mediante strumenti ad ultrasuoni. Comunque non fu prima degli anni '50 che le apparecchiature ad ultrasuoni divennero di uso comune anche grazie ai vari studi sui trasduttori piezoelettrici. Le due principali applicazioni della tecnologia piezoelettrica applicata al campo degli ultrasuoni sono i bagni ad ultrasuoni e gli *high intensity ultrasonic liquid processors*. Il presente lavoro di tesi si è avvalso di un bagno ad ultrasuoni Branson 1510 (Figura 3.14).



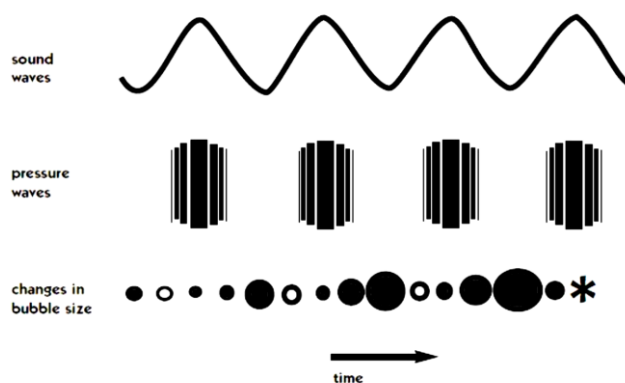
**Figura 3.14.** Bagno ad ultrasuoni Branson 1510

Si riportano anche i dati tecnici nella seguente Tabella 3.1.

**Tabella 3.1.** Caratteristiche tecniche di un bagno Branson 1510

Caratteristica	Frequenza	Potenza max	Potenza effettiva assorbita	Tempo di trattamento
<b>Bagno Branson 1510</b>	42 kHz	70 watt	100%	10 h / 12 h in continuo

Nelle apparecchiature di questo genere la frequenza della corrente alternata di rete (50/60 Hz) viene amplificata da un generatore di corrente, che applicandola ad un cristallo piezoelettrico produce piccole vibrazioni meccaniche. Tali vibrazioni longitudinali sono trasmesse al liquido sotto forma di onde ultrasoniche che consistono in un'alternanza di zone in compressione e zone in depressione. Tali variazioni di pressione fratturano il liquido nelle zone in depressione a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (cavit ). All'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano ed eventualmente si accrescono fino ad una dimensione instabile di circa 100  $\mu\text{m}$  di diametro. Alla fine tali bolle implodono creando milioni di onde d'urto e turbini. Durante il collasso le bollicine si riscaldano intensamente, localmente, all'interno delle bollicine, si possono raggiungere temperature di 5000 $^{\circ}\text{C}$ , pressioni vicine alle 500 atmosfere, tempi di vita di pochi microsecondi e riscaldamenti e raffreddamenti con velocit  superiori ai  $10^9$  K/s. Sebbene questo fenomeno, conosciuto con il nome di cavitazione e rappresentato in Figura 3.15, duri pochi microsecondi, e la quantit  di energia rilasciata da ogni bolla sia minima, l'energia cumulativa di milioni di bolle   estremamente alta.



**Figura 3.15.** *Il ciclo di cavitazione delle bolle*

Nel bagno ad ultrasuoni l'energia vibrazionale meccanica   trasferita attraverso il liquido con cui   riempito il bacino (generalmente acqua) e deve attraversare la barriera costituita dal contenitore (generalmente un becker di vetro) prima di raggiungere la soluzione; questi passaggi smorzano l'intensit  della vibrazione, di per s  gi  relativamente modesta. In pratica lo stress meccanico trasferito   modesto rispetto all'omogenizzazione; in genere gli effetti raggiunti sono la fratturazione degli aggregati particellari (tattoidi) in particelle pi  piccole e una intercalazione paragonabile a quella ottenibile attraverso le microonde, per  in tempi molto pi  lunghi (<sup>19</sup>).

# Capitolo 4

## Caratterizzazione morfologica

Si riportano, in questo Capitolo 4 (<sup>1,7,28</sup>), le modalità sperimentali necessarie a caratterizzare la morfologia degli espansi poliuretanic. In particolare le tecniche impiegate sono la diffrazione ai raggi X (XRD) e la microscopia elettronica in scansione ambientale (ESEM).

### 4.1 Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD)

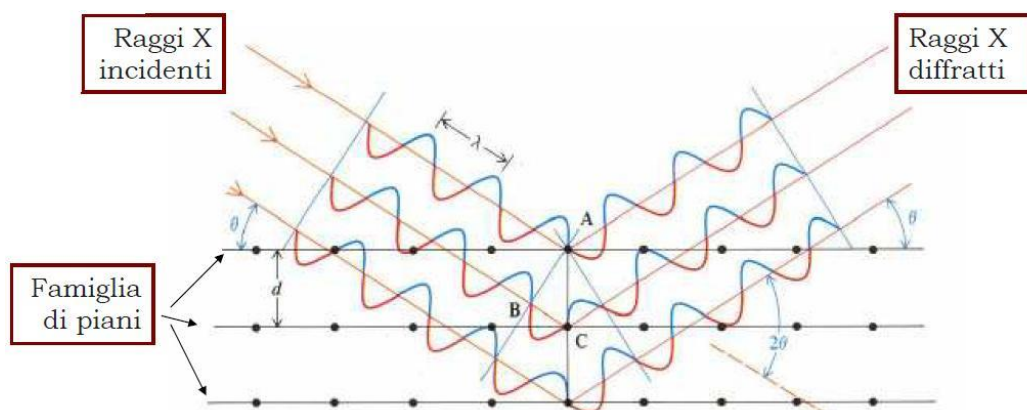
La diffrazione ai raggi X permette di studiare l'interazione fra una radiazione elettromagnetica, un fascio di raggi X appunto, e la materia di cui è fatto il campione analizzato. I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente. La radiazione X viene generata in un *tubo a raggi X* che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto irradiano raggi X in tutte le direzioni. Questa radiazione viene fatta diffondere nel campione che deve essere cristallino; in tal modo può nascere una interferenza con la struttura del materiale attraversato, detta appunto diffrazione se tale interferenza è costruttiva. Con lo scopo di descrivere questo fenomeno i Bragg approssimarono la diffrazione ad un fenomeno di riflessione da parte dei piani reticolari che costituiscono il reticolo del materiale. Tale riflessione, data la natura dell'onda e la complessità del reticolo, non è sempre possibile ed è limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione di incidenza ed il piano in questione. In particolare imponendo la condizione di *interferenza costruttiva* si deriva la legge di Bragg (4.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Nella relazione:  $n$  è l'ordine di riflessione,  $\lambda$  la lunghezza d'onda,  $\theta$  l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino,  $d$  la distanza interplanare. Le altre ipotesi imposte dai Bragg richiedono che i raggi X riescano a penetrare anche dentro al reticolo e che quest'ultimo sia formato da

un accatastamento di piani reticolari (<sup>28</sup>).

La (4.1) mostra come sia possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti si deve principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, si possono avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità dei raggi. Se questa differenza è un multiplo intero di  $\lambda$  si avrà un rafforzamento mutuo in direzione  $\theta$ . Una rappresentazione di ciò avviene quando i raggi X incontrano un cristallo si rappresenta in Figura 4.1.



**Figura 4.1.** *Nascita di differenze di percorso in un cristallo* (<sup>28</sup>)

I raggi sono diffratti in fase se il cammino percorso è pari a  $\lambda$  o a  $n \cdot \lambda$ . Nella figura il tratto  $2 \cdot \widehat{BC}$  corrisponde al valore  $n \cdot \lambda$ ; di conseguenza in base a Bragg  $\widehat{BC}$  risulta pari a  $d \cdot \sin \theta$ .

L'analisi XRD viene fatta al fine di determinare proprio lo spostamento dei piani lamellari di eventuali cariche addizionate al polimero. Confrontando i diffrattogrammi del polimero non caricato e della carica con quelli del polimero caricato che ha subito opportuni trattamenti per raggiungere l'intercalazione/esfoliazione (cfr. §3.4) si può infatti valutare la variazione subita nella distanza interlamellare. In particolare il parametro più importante da valutare ai fini del presente lavoro è la posizione angolare ( $2\theta$ ) dei picchi dalla quale è possibile ricavare la distanza interplanare  $d$ . Se i picchi diffrattometrici risultano spostati, allargati o addirittura scomparsi rispetto a quelli del riferimento, significa che è cambiata la spaziatura fra i piani lamellari o che la carica ha perso la sua regolarità strutturale cioè le lamelle si sono disperse quasi singolarmente (nel caso in cui i picchi scompaiano) e ciò è indice di un'intima interazione avvenuta tra carica e matrice ovvero di una buona dispersione.

## 4.2 Microscopio elettronico a scansione (SEM) (7)

La caratterizzazione morfologica degli espansi viene eseguita utilizzando un microscopio elettronico a scansione (*Scanning Electron Microscope*, S.E.M.). Da un cannone elettrico viene emesso un fascio di elettroni; tale fascio viene accelerato da un sistema di lenti magnetiche e quindi focalizzato sul campione in più scansioni successive. Dall'interazione tra gli elettroni e la materia costituente il campione si possono ottenere diversi tipi di segnale. Per l'analisi della superficie esterna di una sostanza il segnale più usato è quello fornito dagli elettroni secondari: questi ultimi provengono da una profondità di circa 10 nm e vanno a fornire delle immagini sullo schermo di un tubo a raggi catodici.

In Figura 4.2 si riporta lo schema di funzionamento del SEM.

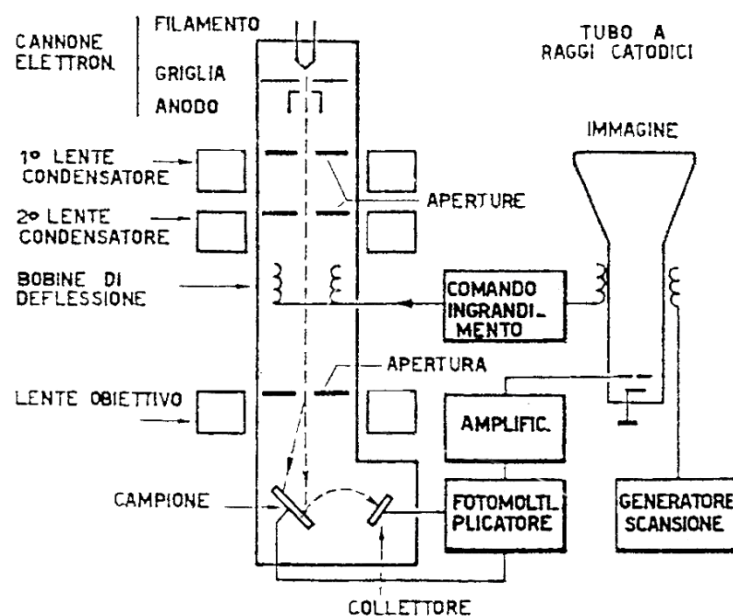


Figura 4.2. Rappresentazione schematica di un microscopio SEM

Dall'analisi delle immagini degli espansi ottenute al S.E.M. è possibile determinare la dimensione media delle celle; la conoscenza di questo parametro è estremamente importante dal momento che da esso influisce fortemente sul potere isolante di espansi cellulari. La determinazione del diametro medio di cella è complicata dal fatto che le celle presentano forma e dimensioni molteplici; va inoltre tenuto presente che la dimensione può variare anche localmente all'interno dello stesso espanso. Un metodo estremamente semplice per il calcolo della dimensione media di cella è quello proposto dalla norma ASTM D3576. Con tale metodo la dimensione media di cella viene determinata, dopo aver tracciato 5 linee orizzontali sulle immagini S.E.M. degli espansi, contando il numero di intersezioni delle pareti di cella

con le linee di riferimento. Poiché nella preparazione del provino il piano di taglio non passa per il centro della cella ma la interseca casualmente, le immagini forniscono un diametro medio di cella sottostimato; di conseguenza per ottenere il valore reale è necessario introdurre una correzione. La relazione tra la corda  $z$ , ottenuta dividendo la lunghezza della linea di riferimento per il numero di intersezioni, ed il diametro medio  $d'$  delle celle tagliate casualmente può essere ottenuta nel modo seguente. Il valore medio delle ordinate  $\bar{y}$  nel primo quadrante di un cerchio generico rappresentato da  $x^2 + y^2 = r^2$  è dato da:

$$\bar{y} = \frac{1}{r} \int_0^r \sqrt{r^2 - x^2} \cdot dx = \frac{\pi r}{4}, \quad (4.2)$$

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

Di conseguenza si ha:

$$\frac{z}{2} = \frac{\pi r}{4}. \quad (4.3)$$

Poiché  $r = d'/2$  vale:

$$z = \frac{\pi d'}{4}. \quad (4.4)$$

Dalla (4.4) si ottiene:

$$d' = \frac{z}{0.785} \quad (4.5)$$

Il diametro  $d'$  delle celle tagliate casualmente è legato al diametro reale di cella  $d_c$  nello stesso modo; quindi vale:

$$d = \frac{d'}{0.785} \quad (4.6)$$

cioè:

$$d = \frac{z}{(0.785)^2} = \frac{z}{0.616} \quad (4.7)$$

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



# Capitolo 5

## Caratterizzazione

### del comportamento al fuoco

Ai fini di caratterizzare il comportamento al fuoco dei polimeri sono stati sviluppati svariate tipologie di prove differenziate dal modo di valutare il trasporto di calore e di materia. Generalmente, nel tentativo di fornire adeguate informazioni sul contributo all'incendio di un oggetto esposto al fuoco (integro o un campione di esso), questi test cercano di replicare uno degli scenari citati al §2.1.2. In particolare gli scenari d'incendio si possono classificare in tre regimi principali: ignizione (nel quale si valuta l'infiammabilità), propagazione (nel quale il comportamento è legato alla diffusione delle fiamme ed al calore rilasciato) e incendio generalizzato (in cui dominano fattori quali carico e penetrazione delle fiamme). I test più utilizzati nel caratterizzare il comportamento al fuoco dei materiali plastici sono: l'*Underwriters Laboratories 94* (UL94), l'indice di ossigeno (LOI) e il calorimetro a cono (<sup>5</sup>).

In questo (<sup>1,5,30-33</sup>), dopo una panoramica sulla normativa concernente la classificazione della reazione al fuoco dei materiali da costruzione<sup>5</sup>, si esamineranno i test impiegati nell'ambito del presente lavoro di tesi per la caratterizzazione del comportamento al fuoco; dai metodi citati si esclude il test UL94 non impiegato.

---

<sup>5</sup> I PUR vengono prevalentemente impiegati nella realizzazione di pannelli isolanti per edifici.

## 5.1 Generalità

Occorre distinguere tra test di infiammabilità su vasta scala e su piccola scala. Svantaggi connessi a questi ultimi consistono nella necessità di esposizione del materiale ad una sorgente di calore in condizioni controllate e di sicurezza; inoltre altro aspetto è che si effettuano su un campione del prodotto anziché sul manufatto completo. In riferimento ai test su vasta scala, tuttavia, occorre evidenziare l'onerosità di tali prove il cui ricorso va pertanto adeguatamente giustificato. Per queste ragioni il modo più semplice di procedere consiste nel condurre opportuni test su piccola scala. Essi permettono di ricavare in tempi brevi e costi contenuti informazioni utili a dare una valutazione di massima del comportamento al fuoco del materiale, utile, almeno in prima istanza, nel condurre confronti fra materiali (<sup>1</sup>).

## 5.2 Normativa italiana

### 5.2.1 D.M. 26 giugno 1984 (<sup>29,30</sup>)

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

I test necessari alla classificazione si basano sulle seguenti normative:

- UNI ISO 1182 - prova di non combustibilità, in cui si valutano l'incremento di temperatura,  $\Delta T$  [°C], la perdita di massa,  $\Delta m$  [%], e la durata delle fiamme continue  $t_f$  [s];
- UNI 8456 - reazione al fuoco dei materiali suscettibili ad essere investiti da una piccola fiamma su ambo le facce;
- UNI 8457 - reazione al fuoco dei materiali suscettibili ad essere investiti da una piccola fiamma su una sola faccia;
- UNI 9174 - reazione al fuoco dei materiali sottoposti all'azione di una fiamma d'innesco in presenza di calore radiante.

La classe 0 viene attribuita ai soli materiali che hanno superato i valori soglia definiti per la

prova di non combustibilità UNI ISO 1182 (es. laterizio). Gli altri, ossia i materiali combustibili, vengono sottoposti a prove combinate di piccola fiamma (UNI 8456 o UNI 8457) e di pannello radiante (UNI 9174).

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

### 5.2.2 D.M. 10 marzo 2005 <sup>(30,31)</sup>

Il Decreto Ministeriale del 10 Marzo 2005 recepisce la classificazione contenuta dalla norma europea UNI EN 13501-1 che regola la classificazione al fuoco dei prodotti e degli elementi da costruzione. Anche in presenza di una classificazione europea, in Italia è necessaria tutt'ora l'omologazione nazionale secondo i decreti citati nel paragrafo precedente, tranne per prodotti per i quali esiste una norma di prodotto europea, quindi con l'obbligo di marcatura CE e per quei prodotti che non rientrano nel cosiddetto *periodo di coesistenza* definito dalla Commissione Europea. Questi prodotti *sono soggetti alla normativa europea* che sta progressivamente subentrando a quella dei singoli Paesi Membri. Il D.M. 15 marzo 2005 introduce alcune tabelle che 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 seguente (Tabella 5.1).

**Tabella 5.1.** *Comparazione fra classi italiane ed europee, secondo D.M. 15 marzo 2005 <sup>(31)</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.

### 5.3 Normativa europea

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

Sulla base dei risultati ottenuti in questi test, la norma UNI EN 13501-1 suddivide i materiali in sette possibili euroclassi (A1 è la migliore, F la peggiore); sono previste anche delle sottoclassi. Classi di reazione al fuoco e metodi di prova si riassumono in Figura 5.1.

A1	UNI EN ISO 1182 UNI EN ISO 1716	
A2	UNI EN ISO 1182	UNI EN ISO 1716 UNI EN 13823 (SBI)
B	UNI EN 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30")	classificazioni aggiuntive: produzione di fumo gocce/particelle ardenti
C	UNI EN 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30")	classificazioni aggiuntive: produzione di fumo gocce/particelle ardenti
D	UNI EN 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30")	classificazioni aggiuntive: produzione di fumo gocce/particelle ardenti
E	UNI EN ISO 11925 (esposizione 15")	classificazioni aggiuntive: gocce/particelle ardenti
F	Reazione non determinata	

**Figura 5.1.** Classi di reazione al fuoco e metodi di prova secondo la UNI EN 13501-1<sup>(32)</sup>

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

I parametri e la simbologia prevista dalla norma si riportano in Tabella 5.2.

**Tabella 5.2. Parametri e simbologia <sup>(31)</sup>**

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

Per stabilire in quale classe collocare un prodotto si fa quindi riferimento ai valori riportati in Figura 5.2.

CLASSE	METODO(I) DI PROVA	CRITERI DI CLASSIFICAZIONE	CLASSIFICAZIONE AGGIUNTIVA
A1	EN ISO 1182 <sup>(1)</sup> ; e	$\Delta T \delta 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ; e $\Delta m \delta 50 \text{ \%}$ e $t_f = 0$ (cioè incendio non persistente)	-
	EN ISO 1716	PCS $\delta 2,0 \text{ MJ.kg}^{-1(1)}$ ; e PCS $\delta 2,0 \text{ MJ.kg}^{-1(2)(2a)}$ ; e PCS $\delta 1,4 \text{ MJ.m}^{-2(3)}$ ; e PCS $\delta 2,0 \text{ MJ.kg}^{-1(4)}$	-
A2	EN ISO 1182 <sup>(1)</sup> ; o	$\Delta T \delta 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; e $\Delta m \delta 50 \text{ \%}$ ; e $t_f \delta 20s$	-
	EN ISO 1716; e	PCS $\delta 3,0 \text{ MJ.kg}^{-1(1)}$ ; e PCS $\delta 4,0 \text{ MJ.m}^{-2(2)}$ PCS $\delta 4,0 \text{ MJ.m}^{-2(3)}$ PCS $\delta 3,0 \text{ MJ.kg}^{-1(4)}$	-
	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 120 \text{ W.s}^{-1}$ ; e LFS margine del campione; e THR <sub>600s</sub> $\delta 7,5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> ; e Gocce/particelle ardenti <sup>(6)</sup>
B	EN 13823 (SBI); e	FIGRA $\delta 120 \text{ W.s}^{-1}$ ; e LFS margine del campione; e THR <sub>600s</sub> $\delta 7,5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> ; e Gocce/particelle ardenti <sup>(6)</sup>
	EN ISO 11925-2 <sup>(1)</sup> ; Esposizione = 30s	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
C	EN 13823 (SBI); e	FIGRA $\delta 250 \text{ W.s}^{-1}$ ; e LFS margine del campione; e THR <sub>600s</sub> $\delta 15 \text{ MJ}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> ; e Gocce/particelle ardenti <sup>(6)</sup>
	EN ISO 11925-2 <sup>(1)</sup> ; Esposizione = 30s	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
D	EN 13823 (SBI); e	FIGRA $\delta 750 \text{ W.s}^{-1}$	Produzione di fumo <sup>(5)</sup> ; e Gocce/particelle ardenti <sup>(6)</sup>
	EN ISO 11925-2 <sup>(1)</sup> ; Esposizione = 30s	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 60s	
E	EN ISO 11925-2 <sup>(1)</sup> ; Esposizione = 15s	Fs $\delta 150 \text{ mm}$ entro 20s	Gocce/particelle ardenti <sup>(7)</sup>
F	Reazione non determinata		

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

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

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

(2a) Alternativamente, qualsiasi componente esterno non sostanziale avente un PCS  $\delta 2,0 \text{ MJ.m}^{-2}$ , purchè il prodotto soddisfi i seguenti criteri di EN 13823 (SBI): FIGRA  $\delta 20 \text{ W.s}^{-1}$ ; e LFS margine del campione; e THR<sub>600s</sub>  $\delta 4,0 \text{ MJ}$ ; e s1; e d0.

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

(4) Per il prodotto nel suo insieme.

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

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

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

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

Figura 5.2. Classificazione della reazione al fuoco secondo la normativa europea<sup>(31)</sup>

## 5.4 Indice di ossigeno

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

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

ove  $O_2$  ed  $N_2$  sono i flussi volumetrici rispettivamente di ossigeno e azoto in  $\left[\frac{cm^3}{sec}\right]$ .

Il test effettuato su plastiche cellulari richiede dimensioni dei provini di: larghezza  $12 \pm 0.5$  [mm], spessore  $12 \pm 0.5$  [mm], lunghezza  $125 \div 150$  [mm]. L'equipaggiamento impiegato per la misura del LOI si riporta in Figura 5.3.

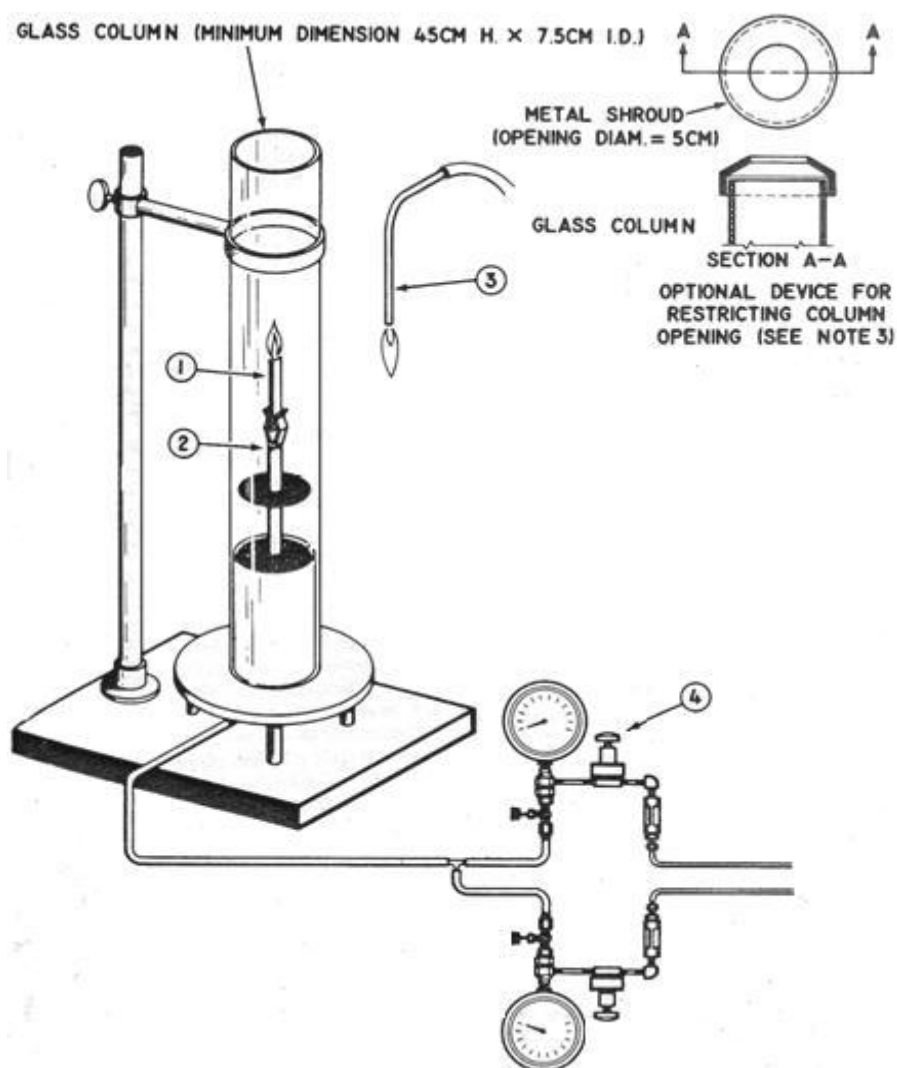


Figura 5.3. Apparato per la misura dell'indice di ossigeno <sup>(33)</sup>

Posizionato il provino (n°1) nell'apposita ganascia (n°2) all'interno della colonna in vetro dello strumento, il campione viene acceso con una torcia a propano o altri gas infiammabili (n°3). Può risultare necessario effettuare diverse prove variando il flusso di ossigeno (n°4) fino a quando esso è in grado di sostenere la combustione. Se l'indice di ossigeno risulta superiore al 21% (contenuto di ossigeno in aria) significa che la combustione non si autosostiene in aria; viceversa se l'indice di ossigeno è inferiore al 21%. I materiali che hanno un indice di ossigeno compreso tra 21% e 26% sono detti *a bassa velocità di combustione*, se invece il LOI è maggiore di 27% sono detti *ritardati alla fiamma*; viceversa se il valore è inferiore a 21%, sono detti *infiammabili* (7).

## 5.5 Calorimetro a cono (7)

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

### 5.5.1 Descrizione dello strumento

Una rappresentazione schematica dello strumento è riportata in Figura 5.4.

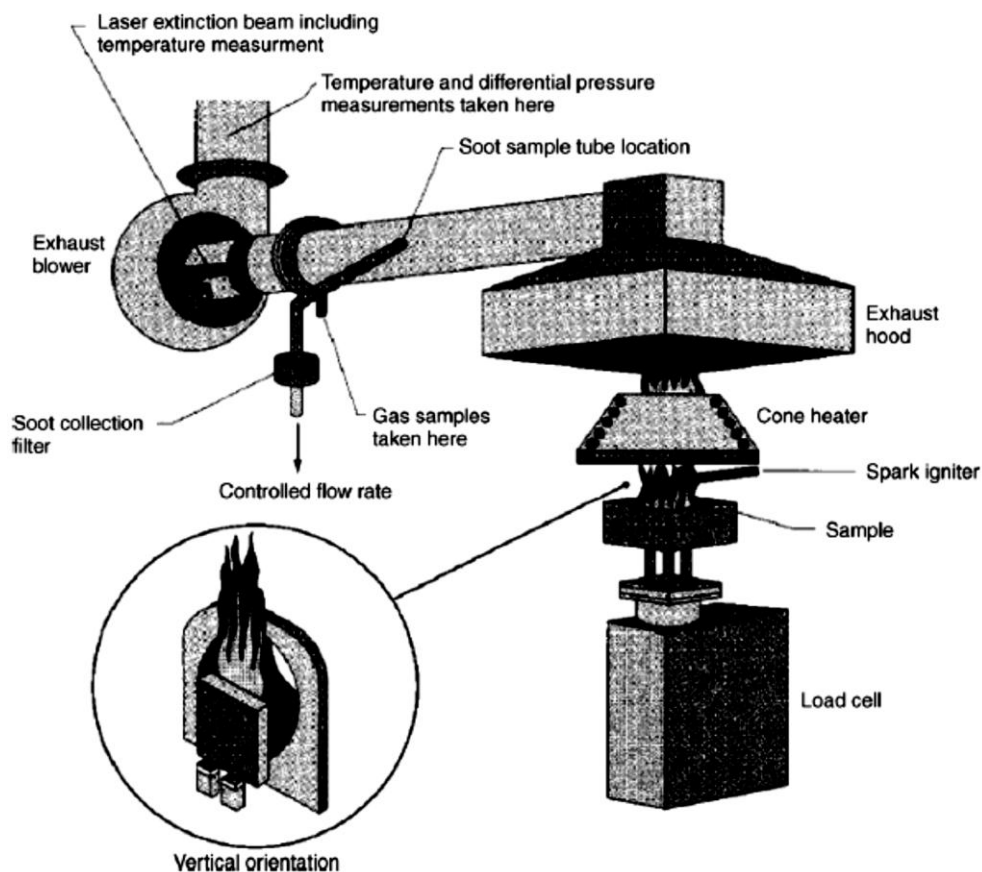


Figura 5.4. Rappresentazione schematica del calorimetro a cono (5)



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

### ***Sorgente termica***

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

### ***Campione e portacampione***

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

### ***Sistema di accensione***

I gas sviluppati dalla pirolisi del campione possono infiammarsi per autoaccensione oppure venire accesi. In questo secondo caso è necessario il sistema di accensione. Si preferisce l'accensione mediante scintilla, anziché con fiamma pilota, in quanto presenta i vantaggi di non fornire quantità apprezzabili di calore al sistema, di permettere la determinazione precisa del momento in cui avviene l'accensione, di non essere influenzata dalla presenza di sostanze ritardanti di fiamma.

### ***Sistema di rimozione dei fumi***

La portata dell'aria comburente non deve essere né troppo elevata, per non diluire eccessivamente e rimuovere troppo rapidamente i gas di pirolisi, né troppo bassa da lasciar sfuggire i fumi fuori dalla cappa. La portata normalmente impiegata è di  $24 \text{ l/s}$  ed è circa

doppia di quella minima necessaria per non avere fuoriuscite dei fumi dalla cappa. La rimozione dei gas di combustione avviene mediante un ventilatore collegato ad un condotto orizzontale che termina nella cappa. Nel condotto sono presenti una flangia tarata, una termocoppia ed alcuni orifizi per la misura dell'opacità dei fumi e per l'analisi dei gas.

### 5.5.2 Parametri determinabili dal calorimetro a cono

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

- Peso residuo del campione [%], ossia il peso del residuo di combustione del campione pirolizzato durante la prova.
- HRR (*heat release rate*): velocità di rilascio del calore [ $\text{kW/m}^2$ ], ossia la potenza termica sviluppata dal campione riferita all'unità di superficie irradiata.
- pHRR (*peak of heat release rate*): corrisponde al picco della funzione HRR. Si misura in [ $\text{kW/m}^2$ ].
- THE (*total heat evolved*): calore sviluppato per unità di superficie [ $\text{MJ/m}^2$ ]. Rappresenta l'integrale temporale della funzione HRR.
- $\frac{THE}{TML}$ : rapporto fra il calore totale prodotto dalla combustione del campione (THE – *total heat evolved*) e la massa totale persa per effetto della combustione (TML – *total mass loss*). Rappresenta una misura del calore di combustione dei prodotti volatili sviluppatasi nella pirolisi.
- TSR (*total smoke release*): andamento temporale delle emissioni di fumo [ $\text{m}^2/\text{m}^2$ ].
- yield CO: si intende la produzione di monossido di carbonio per unità di massa di campione pirolizzato [ $\text{kg/kg}$ ].

Occorre tuttavia precisare che le misure sopra citate si contraddistinguono da una modesta riproducibilità e ciò è dovuto alla complessità dello strumento, alle numerose variabili che

intervengono nel processo di combustione ed alle elaborazioni che subiscono i dati; per tale ragione, di norma, le prove si eseguono su almeno cinque provini per ogni campione.

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

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

La velocità di rilascio del calore si valuta una volta nota la quantità di ossigeno consumato durante la combustione: tra le due grandezze, infatti, esiste proporzionalità e per i solidi organici la costante di proporzionalità è di 13,1 MJ/kg. Tale consumo di ossigeno si calcola da misure di portata, temperatura e concentrazione dell'ossigeno non reagito e dei prodotti di combustione (CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) nel condotto di scarico: risulta necessario, quindi, che tutti i gas vengano rimossi attraverso tale condotto. Con ciò si evidenzia come i risultati forniti dal cono calorimetrico non siano precisi, considerando anche l'introduzione di approssimazioni:

- la costante di proporzionalità cambia con il materiale e il valore 13,1 MJ/kg corrisponde ad un valore medio;
- si assume un comportamento ideale per tutti i gas;
- l'aria comburente si considera come una miscela ideale di ossigeno, azoto e vapore;
- si trascurano tutte le reazioni che non siano di ossidazione.



# Capitolo 6

## Caratterizzazione

### meccanica, fisica e termica

Al fine di completare la valutazione delle caratteristiche dell'espanso, soprattutto in riferimento alle applicazioni nell'ambito dell'isolamento termico, il presente Capitolo 6 <sup>(1,7)</sup> tratterà delle prove normate e dei relativi strumenti necessari per misurare: densità apparente, resistenza a compressione, stabilità termica e conducibilità termica. Questo capitolo conclude la sezione introduttiva del presente lavoro di tesi.

#### **6.1 Caratterizzazione meccanica: prove di resistenza a compressione.**

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

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

Si consideri che, essendo gli espansi poliuretanicici materiali anisotropi, risulta necessario effettuare la prova sia lungo la direzione di crescita della schiuma, sia lungo la direzione perpendicolare. Maggiore è l'anisotropia del materiale, maggiore sarà la differenza fra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita e quella perpendicolare.

In Figura 6.1 si riporta un'immagine dello strumento che si è impiegato per condurre le prove a compressione: un dinamometro SUN 2500.



Figura 6.1. Dinamometro SUN 2500

## 6.2 Caratterizzazione fisica

### 6.2.1 Densità apparente

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

$$\sigma = K\rho^n \quad (6.1)$$

dove  $\sigma$  è la resistenza a compressione,  $\rho$  è la densità,  $n$  è un fattore empirico minore di 2. Ovviamente, però, nelle applicazioni pratiche, la densità non può essere eccessiva (solitamente non più di  $40 [\text{kg}/\text{m}^3]$ ), visto che uno dei maggiori vantaggi nell'impiego delle materie plastiche è proprio costituito dalla leggerezza.

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

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6.2)$$

### 6.2.2 Conducibilità termica <sup>(7,34)</sup>

La conducibilità termica viene misurata secondo la norma UNI 7745 (metodo dei termoflussimetri), mediante un termoconduttimetro. Il campione si pone tra due piastre mantenute a temperature diverse, come illustrato in Figura 6.2.

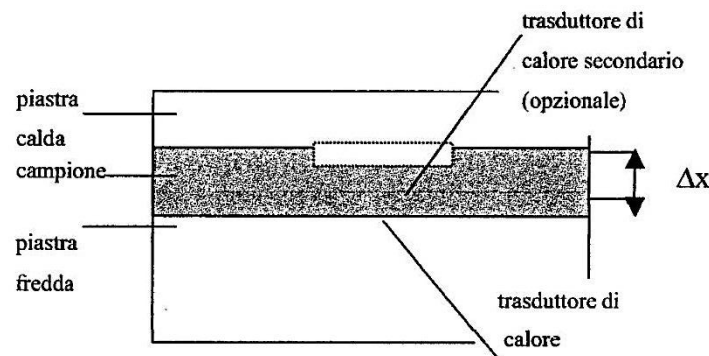


Figura 6.2. Schema delle parti di un conduttimetro

A seguito del gradiente termico che si crea tra le due superfici si instaura un flusso di calore  $Q/A$  [ $\text{mW}/\text{m}^2$ ] che attraversa il campione. Misurando  $Q$ , noto il gradiente di temperatura  $\Delta T$  [ $\text{K}$ ], l'area del campione in contatto con le piastre  $A$  [ $\text{m}^2$ ] e lo spessore del provino  $s$  [ $\text{m}$ ], si può valutare la conducibilità termica  $k$  [ $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$ ] dalla legge di Fourier (6.3):

$$Q = \frac{k}{s} \cdot A \cdot \Delta T \quad (6.3)$$

ossia:

$$k = \frac{Q \cdot s}{A \cdot \Delta T} \quad (6.4)$$

Come già accennato, va ricordato che minore è la conducibilità termica, maggiore è il potere isolante del materiale. La conducibilità termica dipende dalla densità e, in particolare, presenta un minimo per densità comprese fra i 30 ed i 40  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

La conducibilità termica rappresenta il flusso di calore che attraversa un'area di  $1[\text{m}^2]$  in un

pannello avente spessore di 1[m] quando la differenza di temperatura è di 1[K]. Risulta quindi chiaro che minore è la conducibilità termica di un materiale, minore sarà il flusso di calore tra due ambienti a temperature diverse e quindi maggiore sarà il potere isolante. Grazie alla loro ridotta conducibilità termica gli espansi poliuretanicici rappresentano i materiali maggiormente impiegati nell'isolamento termico. Tale proprietà è dovuta al fatto che un materiale espanso è costituito in misura molto ridotta da solido (nei PU circa il 3% in volume) ed in gran parte da gas. Avendo il gas una conducibilità termica molto inferiore a quella del solido, risulta chiaro che gli espansi presentano valori di conducibilità termica molto inferiore rispetto ad un solido costituito dallo stesso materiale.

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

$$q_t = -k_t * \frac{\Delta T}{s} = q_s + q_g + q_r = -k_s * \frac{\Delta T}{s} - k_g * \frac{\Delta T}{s} - \frac{4}{3\bar{\epsilon}} * \frac{\Delta(\bar{\sigma} * T^4)}{s} \quad (6.5)$$

dove  $k_t$  è la conducibilità termica totale dell'espanso,  $k_s$  la conducibilità termica del solido,  $k_g$  la conducibilità termica del gas,  $\bar{\sigma}$  la costante di Stefan-Boltzmann,  $\bar{\epsilon}$  il coefficiente medio di estinzione. Arrangiando la (6.5) s'ottiene  $k_t$  come somma dei contributi della conduzione ( $k_s$  e  $k_g$ ) e della radiazione ( $k_r$ ):

$$k_t = k_s + k_g + \frac{16 * \bar{\sigma} * T^3}{3 * \bar{\epsilon}} = k_s + k_g + k_r \quad (6.6)$$

La conducibilità termica delle schiume poliuretanicche risulta principalmente associata alla conduzione in fase gas che rappresenta il 50% circa del calore trasferito e alla radiazione (30-40% del calore totale trasferito). Mentre il contributo conduttivo attraverso il solido ed il contributo radiativo sono costanti nel tempo, il contributo dovuto alla conduzione in fase gas varia a seguito di fenomeni diffusivi del gas contenuto nelle celle. La diffusione del gas verso



l'ambiente esterno e la controdiffusione dell'atmosfera esterna verso l'interno dell'espanso portano, nel tempo, ad un aumento della conducibilità termica totale e quindi ad un peggioramento del potere isolante.

Obiettivo del presente lavoro risulta essere il miglioramento del comportamento al fuoco dei poliuretani espansi rigidi attraverso l'aggiunta di opportuni additivi. Questi additivi comportano, a causa delle loro dimensioni micrometriche, una modificazione alla struttura cellulare che si forma durante la polimerizzazione. Tenzialmente questi additivi si posizionano nei nodi o alle pareti; come conseguenza a ciò si può assistere ad un incremento del diametro medio cellulare misurabile all'ESEM e, nel peggiore dei casi, anche alla diminuzione del numero di celle chiuse che comporta l'accelerazione dei fenomeni diffusivi e quindi dell'invecchiamento termico.

Risulterà pertanto importante raccogliere dati sulla conducibilità termica sia al primo giorno di vita della schiuma sia nelle settimane seguenti.

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

Occorre anche considerare come in presenza di additivi conduttori aumenta anche il contributo  $k_s$ . Complessivamente si avrà dunque un peggioramento del potere isolante.

Il campionamento dei valori di conducibilità nel tempo permette invece di monitorare l'invecchiamento termico del materiale, ovvero la tendenza del materiale a perdere il suo potere isolante a causa dei fenomeni diffusivi. L'invecchiamento è legato al numero di celle chiuse ed alla diffusività del gas nel materiale, entrambi parametri dipendenti dal tipo di additivo.

### 6.3 Caratterizzazione termica: analisi termogravimetrica (TGA) (7)

In pratica esso è costituito da una bilancia di precisione posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata; l'atmosfera può essere inerte (azoto) oppure ossidante (aria). Il campione viene posto sulla bilancia e viene riscaldato con velocità programmata (analisi dinamica) o mantenuto a temperatura costante (analisi isoterma). In Figura 6.3 si riporta un'immagine dello strumento impiegato nel presente studio, una TGA serie Q600.



Figura 6.3. TGA Q600

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

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

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

# Capitolo 7

## Realizzazione della schiuma poliuretanicica rigida (PUR)

Questo Capitolo 7 (<sup>1,4,19,35</sup>) si prefigge di documentare la preparazione degli espansi poliuretanicici rigidi, oggetto del presente lavoro di tesi. Nel §7.1 si elencano le tipologie e le principali caratteristiche delle materie prime impiegate. Nel §7.2 si riportano le procedure impiegate nella dispersione delle nanocariche nei formulati. Nel §7.3 si descrivono i passaggi teorici necessari a determinare la formulazione dei poliuretanicici nonch  la procedura sperimentale per realizzarli in laboratorio. Infine nel §7.4 si riassumono le formulazioni delle diverse schiume realizzate e sottoposte alle indagini sperimentali riportate nei capitoli successivi.

### 7.1 Materie prime

#### 7.1.1 Polioli

Per la formazione del poliuretanicico espanso si impiega la miscela di due polioli poliesteri (*Isoexter 4530* ed *Isoexter 4537*) con un polietero (*Isoter 842G*) nella proporzione 2:2:1. I prodotti *Isoexter* ed *Isoter* forniti da *Coim* sono molto compatibili pertanto   possibile formulare sistemi che uniscano le migliori propriet  delle due famiglie di prodotti.

#### *Famiglia Isoexter*

*Isoexter*   una famiglia di polioli poliesteri per la produzione di schiume rigide PU. La variet  di gradi permette di sfruttare la ben nota maggior resistenza al fuoco dei poliesteri rispetto ai

polieteri. Le caratteristiche principali dei polioli *Isoexter* sono:

- funzionalità da medie ad alte (da 2 a 4);
- viscosità facili da trattare;
- valori OH primari o secondari da bassi ad alti (da 200 a 760);
- natura aromatica e alifatica con modifiche specifiche per ottenere la necessaria compatibilità con i vari polioli e agenti espandenti.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliesteri *Isoexter 4530* si riportano in Tabella 7.1.

**Tabella 7.1.** *Principali caratteristiche chimico-fisiche polieteri Isoexter 4530*

Numero OH [mgKOH/g]	510
Viscosità a 25°C [cps]	11000
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.285

Si tratta di un poliesteri caratterizzato da media funzionalità, alto numero OH e natura aromatica. Le caratteristiche chimico-fisiche del poliesteri *Isoexter 4537* si riportano invece in Tabella 7.2.

**Tabella 7.2.** *Principali caratteristiche chimico-fisiche polieteri Isoexter 4537*

Numero OH [mgKOH/g]	350
Viscosità a 25°C [cps]	4900
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.255

E' un poliesteri caratterizzato da funzionalità media, medio numero OH, e natura alifatica.

### ***Famiglia Isoter***

I prodotti *Isoter* invece sono polioli ossipropilenici utilizzati nelle formulazioni di sistemi per la produzione di schiume rigide PU. L'ampia gamma di gradi disponibili permette di selezionare il tipo più adatto a seconda dei nuovi agenti espandenti utilizzati come alternativa agli HCFC. Questo è stato ottenuto grazie alla realizzazione di prodotti con peso molecolare e funzioni specifici.

Nel caso in esame si impiega l'*Isoter 842G* le cui caratteristiche chimico-fisiche si riportano in Tabella 7.3.

**Tabella 7.3.** *Principali caratteristiche chimico-fisiche poliuretano Isoter 842G*

Numero OH [mgKOH/g]	160
Viscosità a 25°C [cps]	250
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.070

L'*Isoter 842G* è un poliolo poliuretano caratterizzato da una media funzionalità e basso numero di ossidrilici.

### 7.1.2 Isocianato

Per la preparazione di espansi rigidi si è ritenuto adeguato avvalersi di *Voranate M 600*, un MDI oligomerico fornito da *Dow Chemical*. Le caratteristiche del prodotto si riportano in Tabella 7.4.

**Tabella 7.4.** *Principali caratteristiche funzionali isocianato Voranate M600*

Funzionalità media [-]	2.85
% <sub>NCO</sub> (Indice NCO)	30,5
Viscosità a 25°C [mPa]	600

### 7.1.3 Catalizzatori

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

- *DMEA* (N,N dimetiletanol ammina). Catalizzatore di *blow*. Accelera la reazione fra acqua ed isocianato (§1.1) che accompagna la reazione di polimerizzazione al fine di costituire la struttura cellulare. L'espansione deriva sia dallo sviluppo di anidride carbonica (eq. 1.1) che dall'evaporazione dell'espandente fisico per effetto dell'esotermicità della succitata reazione. Nella funzione espletata, la *DMEA* agisce sul tempo di *cream* (cfr§7.3).
- *33LV* (1,4-diazabicyclo [2.2.2] ottano). Catalizzatore di *gel* per la reazione fra isocianato e polioli; in questa funzione agisce sui tempi di filo e sul tempo di fuori impronta (cfr. §7.3).

#### 7.1.4 Agenti espandenti

In tutte le schiume poliuretatiche prodotte s'impiegano un espandente chimico ed uno fisico. L'agente espandente fisico è una miscela di 1,1,1,3,3-pentafluorobutano e 1,1,1,2,3,3,3-epptafluoropropano (HFC 365/227); è fornito dalla *Solvay Solexis*; si tratta di idrofluorocarburi. L'espandente fisico è acqua; essa reagendo con l'isocianato porta alla formazione di anidride carbonica (eq. 1.1).

#### 7.1.5 Tensioattivo

Per migliorare da una parte l'emulsione della miscela reagente, dall'altra stabilità e regolarità della struttura cellulare nella miscela di polioli risulta necessario aggiungere alla formulazione un opportuno tensioattivo.

Si impiega un silicone *Niax Silicones L-6900*, un copolimero non idrolizzabile ottimale per la produzione di schiume poliuretatiche rigide. Equivalente l'impiego del copolimero poliestere-polisilossano *Tegostab B 8471* della *Goldschmidt Italia*.

#### 7.1.6 Ritardanti di fiamma

L'attenzione si è focalizzata su composti halogen-free e in particolare ipofosfiti, ritardanti solidi a base fosforo, in modo da limitare lo sviluppo di fumi molto densi e tossici, considerato anche che le normative future potrebbero prevedere restrizioni sempre più severe nei confronti dell'uso di ritardanti a base alogeni. Gli ipofosfiti si caratterizzano per la presenza dello ione  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . I tre prodotti testati sono:

- *PHOSLITE IP-A*. Alluminio Ipofosfito  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  fornito da *Italmatch Chemicals*; ipofosfito completamente inorganico; contenuto di fosforo pari al 29.23% (w/w).
- *Exolit OP 1200 (TP)*. Si tratta di un ipofosfito organico fornito da *Clariant* contenente un sinergico a base di azoto; contenuto di fosforo pari al 15.4÷16.4% (w/w).
- *Exolit OP 1230*. Ritardante fornito da *Clariant* a base di un ipofosfito organico adatto sia per polimeri termoplastici che per polimeri termoindurenti; contenuto di fosforo pari al 23.3÷24 % (w/w)

#### 7.1.7 Nanocariche

Volendo migliorare la stabilità termica ed il comportamento al fuoco mediante la formazione di uno strato di *char* molto compatto, nonché per valutare gli effetti sulle proprietà fisiche

dell'espanso (potere isolante e proprietà meccaniche), si è deciso di additivare delle nanocariche. Al fine di favorire la dispersione nella matrice si impiega una carica compatibilizzata fornita da *Southern clay*, ovvero la Cloisite® 30B (cfr. §3.4.1.2). Si tratta di una *nanoclay* derivante da una montmorillonite naturale purificata intensamente e modificata con un sale ammonico quaternario (*methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium salt*). Alcune caratteristiche fisiche si riportano in Tabella 7.5.

**Tabella 7.5.** *Principali caratteristiche fisiche Cloisite® 30B*

Contenuto di umidità max [%]	2
Dimensione media particelle [ $\mu\text{m}$ ]	6-10
Colore caratteristico	Biancastro

Oltre alla cloisite si ricorre anche ad una carica non compatibilizzata, la Dellite® HPS fornita da *Laviosa*; essa è una nanoclay derivante da una montmorillonite naturale purificata intensamente. Per tale prodotto alcune caratteristiche fisiche si riportano in Tabella 7.6.

**Tabella 7.6.** *Principali caratteristiche fisiche Dellite® HPS*

Contenuto di umidità [%]	4-8
Dimensione media particelle [ $\mu\text{m}$ ]	7-9
Capacità scambio cationico [meq/100g]	105
Colore caratteristico	Biancastro

## 7.2 Miscelazione delle nanocariche

Come descritto al §3.4, i materiali oggetto di studio nel presente lavoro di tesi ovvero gli espansi poliuretani sono polimeri reticolati e pertanto risultano infusibili ed insolubili. La tecnologia impiegabile per la fabbricazione del composito risulta dunque essere la *polimerizzazione intercalativa in situ*. L'approccio adottato nel presente lavoro è in particolare di tipo *two-step* nel quale la prima fase è appunto la miscelazione delle nanocariche nella miscela di polioli secondo le proporzioni previste dalla formulazione della schiuma.

La scelta di trattare una miscela polioli/nanocarica anziché una miscela isocianato/nanocarica si basa su quanto già discusso al § 3.4.1.2 ovvero evidenze sperimentali riportate in letteratura hanno dimostrato risultati migliori in termini di intercalazione nel primo caso con le microonde (<sup>19</sup>); inoltre la gestione del processo nel secondo caso richiederebbe di operare in condizioni di atmosfera controllata sia per microonde, sia per le tecniche di tipo meccanico.

La miscelazione delle nanocariche nei polioli con lo scopo di favorirne l'intercalazione/esfoliazione passa attraverso due possibili scelte tecnologiche: microonde e conferimento di *stress* meccanico (i.e. ultrasuoni o omogeneizzatore).

### 7.2.1 Microonde

Si ricorre ad un forno a microonde di tipo commerciale; la potenza erogata risulta di 700 [W] mentre la frequenza delle radiazioni risulta pari a 2.45 [GHz]. Essendo il forno impiegato nella fase sperimentale di tipo domestico e quindi multimodale, l'applicazione della radiazione non è omogenea all'interno della cavità e la potenza applicata è abbastanza fluttuante. Per garantire la riproducibilità degli esperimenti condotti pertanto si cerca di adottare una serie di accorgimenti, quali garantire il trattamento di campioni di ugual volume e geometria, con lo stesso contenitore posizionato sempre al centro della cavità. Inoltre non si testa il ricorso ai precursori di esfoliazione citati al §3.4.1.1 (urea, etc.) dal momento che il forno impiegato essendo di tipo domestico risulta privo di adeguati sistemi di controllo in grado di garantire l'operabilità in condizioni di completa sicurezza.

Il trattamento delle miscele di polioli caricate si conduce come segue. Nel forno a microne è stato inserito un becker di vetro con quantità pesate di poliolo e nanocarica mescolate meccanicamente con un agitatore radiale. La durata totale del trattamento varia a seconda del test effettuato. Il trattamento richiede di operare in modo discontinuo con cicli di 15 secondi imposti dalla forte esotermicità ed espansione della soluzione. Per ovviare a questo surriscaldamento ed evitare di incorrere in fenomeni di degradazione del formulato, il becker tra un ciclo e l'altro, viene immerso in un cristallizzatore riempito con acqua e ghiaccio. Il formulato per mezzo di un agitatore meccanico radiale viene continuamente mescolato durante la sosta al fine di accelerare il raffreddamento. Nel caso della Dellite HPS si nota la formazione di gruppi cromofori di colore rosso mattone (<sup>1</sup>). Studi futuri potranno approfondire la natura di questi gruppi.

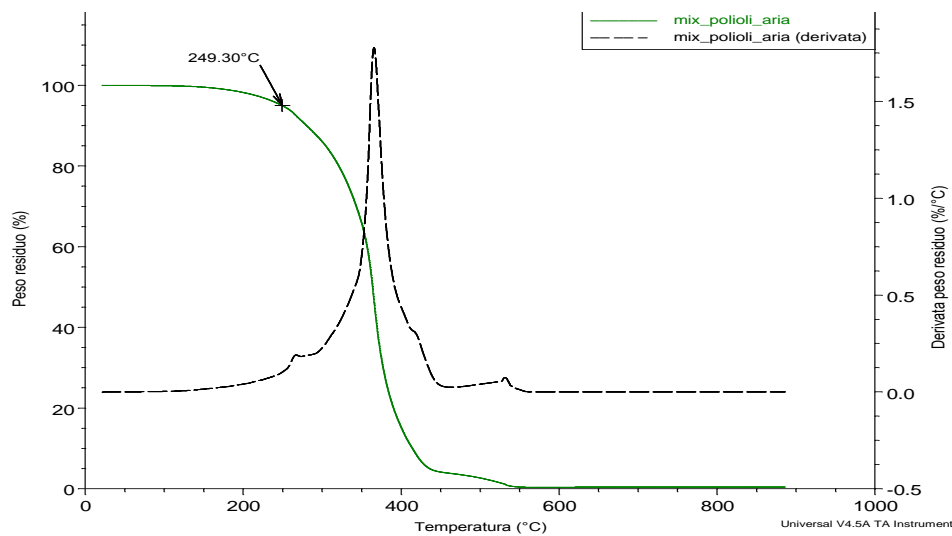
Il trattamento dei campioni solidi di polvere (analizzati nel capitolo successivo) si effettua in cicli di 10 secondi alternati a cicli di 30 secondi di riposo (senza ricorre a sistemi di raffreddamento forzato).

### 7.2.2 Omogeneizzatore

Per l'omogeneizzazione meccanica si impiega un omogeneizzatore Ika Ultra-Turrax® T 25

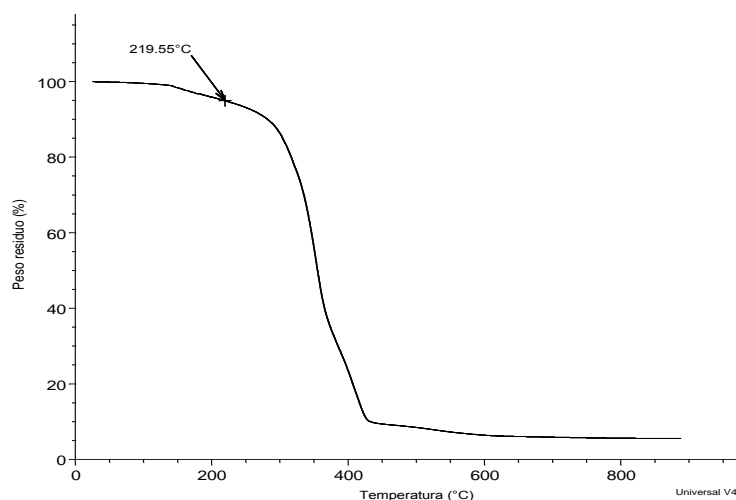


digitale operando a 20000 [rpm]. Nell'impossibilità di trattare all'omogenizzatore soluzioni molto viscosi, proprio come nel caso oggetto di studio, ovvero i polioli caricati, si richiede l'aggiunta di opportuni diluenti. In particolare come diluenti si sono impiegati acqua e trietilfosfato (TEP), entrambi economici, non troppo volatili da essere rimossi durante il trattamento di omogeneizzazione e caratterizzati da temperature di ebollizione non troppo elevate (nell'intervallo 100-150°C) in modo da facilitarne la successiva rimozione per evaporazione. In Figura 7.1 si riporta il termogramma in aria della miscela di polioli impiegata nella già citata proporzione 2:2:1 (cfr. 7.1.1).



**Figura 7.1.** TGA miscela di polioli in aria

Se si considera che l'inizio della decomposizione avvenga in corrispondenza di un 5% della perdita in peso del campione, dal grafico si nota che la temperatura corrispondente a questo valore risulta pari a 249.3°C. Tale valore si abbassa a 219.55 °C con una miscela di polioli contenente il 3% di cloisite 30B (Figura 7.2).



**Figura 7.2.** TGA miscela di polioli in aria

Pertanto operando nell'intervallo 100-150°C in fase di rimozione del diluente ci si pone in condizioni di completa sicurezza in relazione alla degradazione del formulato.

Durante il trattamento di omogeneizzazione i fenomeni di attrito generati dal sistema rotore-statore (cfr §3.4.2) provocano il surriscaldamento della miscela. Infatti per effetto dell'attrito generato dalla testina rotante si può osservare un rapido incremento della temperatura nel caso di diluizione con TEP. Nel caso di diluizione con acqua l'incremento risulta invece molto contenuto e la temperatura si avvicina ai 40°C solo a conclusione del trattamento. L'incremento di temperatura risulta tanto più rapido quanto più viscoso è il formulato trattato. Per evitare che, con particolare riferimento al caso del TEP caratterizzato da una elevata volatilità, vi siano perdite di tale diluente in fase di trattamento, si è provveduto al mantenimento della temperatura a valori inferiori ai 40°C. Per garantire condizioni di trattamento paragonabili, anche nel caso di diluizione con acqua si è operato in condizioni di temperatura controllata e mantenuta al di sotto dei 40°C. Altra questione si riferisce alla possibilità che rimangano tracce di tali diluenti anche dopo la rimozione. L'impiego di solventi organici come diluenti quali ad esempio tetracloruro di carbonio, acetone o alcol etilico, potrebbero infatti, se presenti anche in piccole tracce, danneggiare il successivo processo di formazione della schiuma. Una loro accurata rimozione richiederebbe pertanto metodi di estrazione sottovuoto, laboriosi e costosi. Acqua e TEP, invece, non risultano problematici anche se presenti in tracce. Infatti l'acqua non è dannosa in piccole quantità (2-3%) perché essa stessa si impiega nella formulazione come espandente chimico, mentre il TEP è un ritardante di fiamma comunemente impiegato nei poliuretani e una sua presenza non danneggerebbe il processo di formazione della schiuma.

Il becker contenente quantità pesate di polioli, nanocariche e diluente si immerge in un bagno di acqua e ghiaccio per mantenere la temperatura al di sotto dei 40°C e si sottopone il formulato all'omogeneizzazione. La durata del trattamento risulta pari a circa 2 ore. Il becker si pone successivamente a scaldare su piastra a 130°C fintantoché il peso resta circa costante. Nel caso di diluizione con TEP servono circa 20 ore; nel caso di diluizione con acqua dopo circa 60 ore il peso continua a calare poiché l'umidità non risulta ancora del tutto rimossa.

### *7.2.3 Ultrasuoni*

Si ricorre ad un bagno ad ultrasuoni Branson 1510a frequenza di 42 [kHz]. Il bagno si riempie

con acqua e in esso si inserisce il contenitore con quantità pesate di poliolo e nanocarica. Si nota che la temperatura aumenta trascurabilmente e pertanto non risulta necessario termostatare il sistema; questo comportamento, rispetto all'omogeneizzazione, è imputabile probabilmente alla minor energia trasferita per attrito dagli ultrasuoni alla miscela dei polioli. La durata del trattamento nel bagno si fissa in 2 ore come per il caso dell'omogeneizzatore.

### 7.3 Preparazione dei poliuretani

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

La quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione espressa dall'equazione (1.1) si può calcolare come segue. Si ricorda che il numero di ossidrilici è dato dall'equazione (1.8):

$$nOH = \frac{56100 * f}{PM}, \quad (1.8)$$

ove  $f$  è la funzionalità e  $PM$  è il peso molecolare [g/mol]. Poiché il peso equivalente ( $P_{eq}$ ) si definisce secondo l'equazione (7.1):

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

se si sostituisce l'equazione (1.8) nella (7.1) s'ottiene il peso equivalente dei gruppi ossidrilici:

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

Analogamente si può ottenere il peso equivalente dei gruppi cianato ( $P_{eq,NCO}$ ) a partire dalle equazioni (1.10) e (7.1):

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

ove %<sub>NCO</sub> rappresenta l'indice NCO. Si definisce numero di equivalenti ( $n_{eq}$ ) il seguente rapporto:

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

ove  $g$  è il peso in grammi.

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

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

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

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

Usando la (7.2) ed esprimendo la percentuale indice NCO in termini frazionari ovvero:

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

ove  $NCO$  risulta pari nel nostro caso a 30.5, si ottiene pertanto la (7.8).

$$g_{MDI} = 7.5 * \frac{n_{OH}}{NCO} = \frac{7.5}{30.5} * n_{OH}. \quad (7.8)$$

Va tenuto poi conto che si opera con una miscela di polioli a differente numero ossidrilico; inoltre va considerata anche l'aggiunta dell'espandente chimico acqua, anch'essa caratterizzata da un proprio numero ossidrilico.  $n_{OH}$  nella (7.8) risulterà essere pertanto la media di tutti i numeri ossidrilici dei succitati reagenti pesata sulla frazione ponderale degli stessi. La (7.8) in tal modo diventa la (1.11); in particolare nel caso di studio, diventa la (7.9):

$$g_{MDI} = \frac{7.5}{30.5} * \left( \frac{g_{POL,Isoexter 4530}}{100} * n_{OH,Isoexter 4530} + \frac{g_{POL,Isoexter 4537}}{100} * n_{OH,Isoexter 4537} + \frac{g_{POL,Isoter 842G}}{100} * n_{OH,Isoter 842G} + \frac{g_{H_2O}}{100} * n_{OH,H_2O} \right). \quad (7.9)$$

ove  $n_{OH,H_2O}$  è pari a 6220 [mgKOH/g] mentre per i numeri ossidrilici dei polioli si rimanda alle tabelle 7.1 e seguenti. Per concludere occorre moltiplicare la (7.9) per l'indice di isocianato I definito dall'equazione (1.12). Infatti, come già accennato al §1.2.2, la quantità di isocianato usata differisce da quella stechiometrica; generalmente se ne utilizza una quantità maggiore per assicurare la completa reazione dei polioli<sup>6</sup>. Nel presente lavoro  $I = 1.2$ .

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

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V} . \quad (7.10)$$

Il volume  $V$  si può approssimare a quello del gas espandente ( $CO_2$  e HFC) poiché il grado di vuoto dell'espanso risulta circa pari al 97 [%]. Impiegando l'equazione dei gas perfetti si può esprimere il volume  $V$  come:

$$V = \frac{mol * R * T}{P} , \quad (7.11)$$

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

$$V_0 = R * T_0 = 22.414 \left[ \frac{L}{mol} \right] . \quad (7.12)$$

Dal rapporto fra la (7.11) e la (7.12) si ricava facilmente che  $V$  risulta:

$$V = V_0 * \frac{mol * T}{T_0} , \quad (7.13)$$

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

---

<sup>6</sup>In alcuni casi, non nel presente oggetto di studio, I elevati s'impongono infatti per ottenere la formazione di isocianurato.

Sostituendo la (7.13) nella (7.10) e ricordando la definizione di moli ( $n$ ) s'ottiene:

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{(m_{PU} + m_{espandente})}{V_0 * \left( \frac{m_{espandente}}{PM_{espandente}} + \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \right) * \frac{T}{T_0}} \quad (7.14)$$

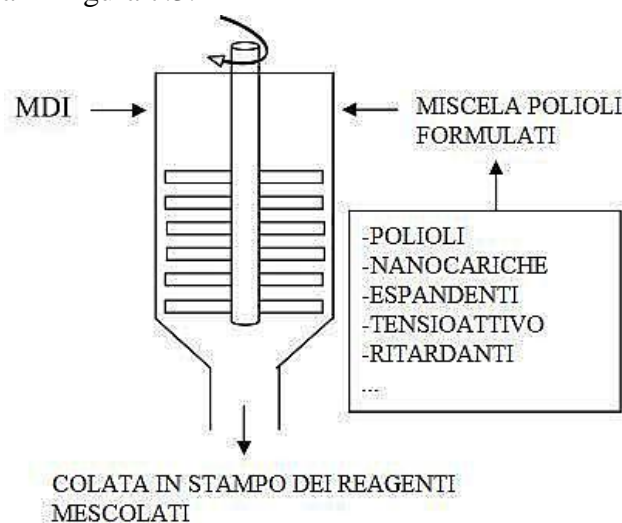
ove il rapporto  $T/T_0$  risulta compreso nell'intervallo  $1.3 \div 1.5$ ,  $PM_{H_2O} = 18 [Kg/m^3]$  e  $PM_{espandente} = 150 [Kg/m^3]$  (HFC 365). Arrangiando questo risultato si ottiene la massa di espandente necessaria ad ottenere la densità  $d$  desiderata (in genere per applicazioni di isolamento termico è necessario sia compresa nell'intervallo  $30 \div 40 [kg/m^3]$ ):

$$m_{espandente} = \frac{m - \left( V_0 * \frac{T}{T_0} * \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} * \rho \right)}{\left( \frac{V_0}{PM_{espandente}} * \frac{T}{T_0} * \rho - 1 \right)} \quad (7.15)$$

Si osserva come risulti necessario un calcolo iterativo dal momento che  $m$  si computa per differenza fra la massa totale  $m_{TOT}$  e la stessa  $m_{espandente}$ .

Qualora la schiuma prodotta non presenti il valore di densità desiderato, occorre ricalcolare la massa di espandente correggendo il rapporto  $T/T_0$ ; quest'ultimo si può ottenere come parametro di *fitting* nella formula (7.15) vincolando il valore della densità al dato effettivo misurato sperimentalmente.

Nel presente studio, tutte le schiume poliuretaniche si realizzano adottando una metodologia *one-shot* schematizzata in Figura 7.3.



**Figura 7.3.** Rappresentazione schematica del processo *one-shot* <sup>(35)</sup>

Nella pratica:

1. Si introducono in una caraffa quantità pesate dei vari reagenti che compongono la miscela di partenza, ossia tutte le sostanze meno l'espandente HFC e l'isocianato. Il tutto si mescola una prima volta con un agitatore meccanico ad otto palette disposte radialmente, collegato ad un albero rotante ad elevata velocità. Il fine di questa operazione è ottenere un composto omogeneo.
2. Viene quindi addizionato l'espandente HFC; tale operazione non si effettua prima in quanto essendo molto volatile verrebbe parzialmente rimosso durante il mescolamento dei reagenti precedentemente addizionati. Si mescola con l'accortezza di aggiungere successivamente l'espandente eventualmente volatilizzato durante la miscelazione.
3. Si aggiunge la quantità necessaria di isocianato mescolando immediatamente per 15 secondi con lo stesso agitatore delle fasi precedenti. I tempi di miscelazione devono essere necessariamente brevi per evitare che la schiuma cominci a reagire prima di essere deposta nello stampo.
4. Si cola la miscela di reazione in uno stampo aperto di dimensioni 30x30x30 cm.

La cinetica della reazione si può monitorare misurando i tempi di *cream*, di *filo* e di *fuori impronta* <sup>(1,4,35)</sup>.

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

## 7.4 Formulazione dei poliuretani

In questo paragrafo si riportano le formulazioni indicative degli espansi realizzati. In particolare il presente lavoro di tesi prevede anzitutto la sintesi di un riferimento, ossia un poliuretano privo sia di ritardanti che di nanocariche. Poi si realizzano tre serie di schiume.

La prima serie di schiume consiste negli espansi contenenti gli additivi antifiamma; tale serie si costituisce di tre schiume, ciascuna caricata al 10% in peso sul totale dei ritardanti elencati al §7.1.6. Il fine è confrontare l'efficacia di questi ritardanti commerciali. La formulazione di questa serie e del *Riferimento* si riporta in Tabella 7.7.

**Tabella 7.7.** Formulati relativi agli espansi caricati con gli ipofosfiti e al riferimento

	<b>Riferimento</b>	<b>10OP 1230_PU</b>	<b>10OP1200_PU</b>	<b>10IPA_PU</b>
Poliestere Isoexter 4530 [g]	40,00	40,00	40,00	40,00
Poliestere Isoexter 4537 [g]	40,00	40,00	40,00	40,00
Polietero Isoter 842G [g]	20,00	20,00	20,00	20,00
Catalizzatore DMEA [g]	1,00	0,90	1,10	1,20
Catalizzatore 33-LV [g]	1,50	1,30	1,47	1,53
Tensioattivo [g]	2,50	2,50	2,50	2,50
Espandente HFC [g]	32,00	37,96	38,04	37,93
Espandente H2O [g]	1,50	1,50	1,50	1,50
Isocianato MDI [g]	136,12	136,12	136,12	136,12
Ritardante OP1200 [g]			31,19	
Ritardante OP 1230 [g]		31,14		
Ritardante IPA [g]				31,20
<b>Tempo di cream [s]</b>	28	28	20	20
<b>Tempo di filo [s]</b>	39	46	35	35
<b>Tempo di fuori impronta [s]</b>	47	65	45	45
<b>Densità [kg/m<sup>3</sup>]</b>	31,0	33,0	33,0	33,3

Tutte le formulazioni riportate sono in rapporto a 100 [g] di polioli; in relazione a questa quantità occorre precisare che le dosi di tensioattivo riportate, ovvero 2.5 [g], sono da considerarsi standard nella pratica industriale.

La seconda serie di schiume (Tabella 7.8) si riferisce agli espansi nanocaricati. Questa serie permette di valutare gli effetti della presenza delle nanocariche sulle proprietà della schiuma.



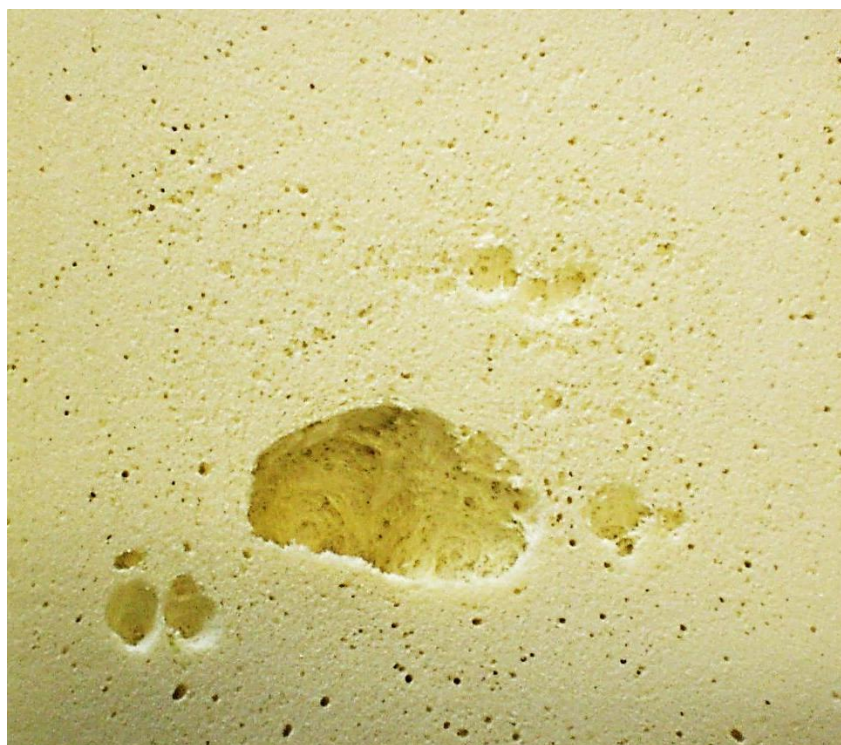
Tabella 7.8. Formulati relativi agli espansi caricati con le nanocariche

COMMENTI	3C30B_4530US_PU	5C30B_4530US_PU	3C30B_MW_5_PU	5C30B_MW_5_PU	3C30B_MW5bis_PU	5C30B_MW5bis_PU	3C30B_MW5bis_PU	5C30B_MW5ter_PU	SHPS_MW_5_PU
Poliestere Isoexter 4530 [g]	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Poliestere Isoexter 4537 [g]	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Poliestere Isoxter 842G [g]	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Catalizzatore DMEA [g]	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.12	1.22	1.20
Catalizzatore 33-LV [g]	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.53	1.63	1.60
Tensioattivo [g]	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	10.19	10.19	2.50
Espandente HFC [g]	33.71	31.10	30.62	31.00	31.63	31.63	32.02	33.12	31.00
Espandente H2O [g]	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
Isocianato MDI [g]	136.12	136.12	136.12	136.12	136.12	136.12	136.12	136.12	136.12
Nanocarica C30B [g]	8.56	14.62	8.56	14.62	14.15	14.15	8.74	14.62	
Nanocarica HPS [g]									14.62
cream [s]	23	19	18	23	21	21	18	20	26
filo [s]	36	33	30	33	35	35	33	30	42
fft [s]	50	46	39	40	50	50	40	39	56
densità [kg/m³]	27.6	29.7	30.0	30.0	40.0	40.0	32.8	28.1	29.4

Questa serie di schiume contiene i campioni preparati a partire da miscele di polioli e nanocariche disperse attraverso ultrasuoni (US) e microonde (MW), secondo le procedure descritte al Capitolo 8. Il metodo di dispersione basato sulla tecnica di omogeneizzazione meccanica si scarta dal momento che, come dimostrato al §8.1.1, a parità di efficacia in termini di dispersione l'omogeneizzazione è economicamente ed ambientalmente svantaggiosa per via del ricorso a solventi.

In relazione alle schiume basate sulla tecnica alle microonde, occorre invece effettuare le seguenti precisazioni.

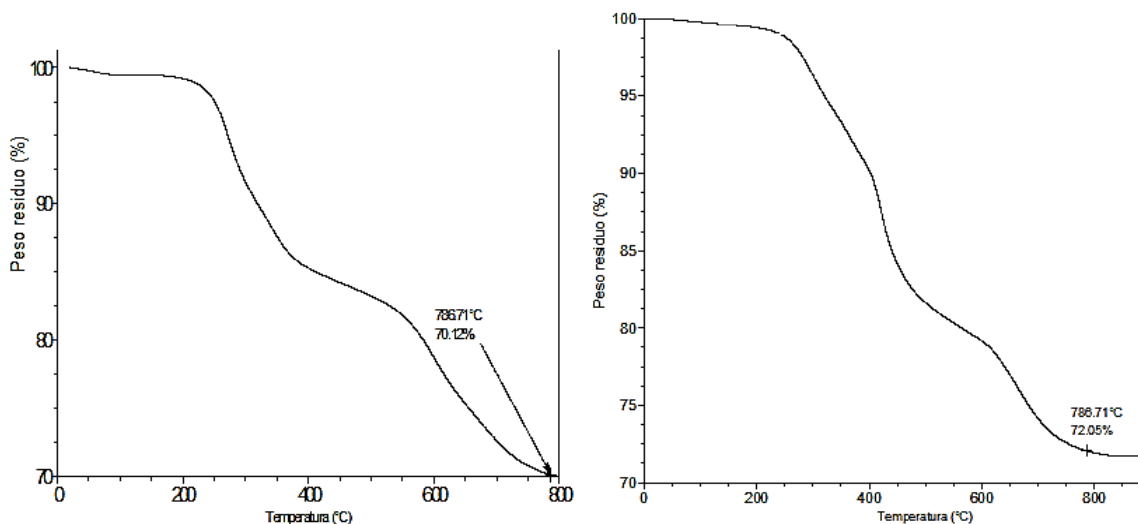
I campioni *3C30B\_MW\_5* e *5C30B\_MW\_5* sono le due schiume al 3% ed al 5% di cloisite 30B rispettivamente. Entrambe presentano una quantità "standard" di tensioattivo, ovvero 2.5 [g] per ogni 100 [g] di polioli. Sperimentalmente si verifica che nel campione *5C30B\_MW\_5* non si costituisce la struttura cellulare in quanto l'espanso collassa durante la sua formazione. In Figura 7.4 si documenta il fenomeno.



**Figura 7.4.** *Campione 5C30B\_MW\_5*

Il campione *3C30B\_MW\_5*, al contrario, non manifesta questo problema. Il collasso della schiuma maggiormente caricata può essere imputato alla fuoriuscita del compatibilizzante della cloisite per effetto del trattamento alle microonde. Tale compatibilizzante può agire da

antischiama in fase di reazione. Per verificare questa teoria si procede ad un lavaggio della cloisite al fine di rimuovere l'eccesso di compatibilizzante, ovvero quello adsorbito alla superficie e non rimosso in fase di preparazione industriale della nanocarica. La procedura di purificazione prevede di realizzare una sospensione della cloisite 30B in metanolo e mantenerla sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per 1 ora, sospendendo successivamente l'agitazione della miscela fino alla completa stratificazione. Dopo aver rimosso la soluzione stratificata superficialmente, si aggiunge altro metanolo fresco e l'intera procedura viene quindi ripetuta più volte. Si effettuano 2 lavaggi di questo tipo. Il precipitato bianco risultante si lava con metanolo e acqua distillata; il prodotto finale viene quindi essiccato a temperatura ambiente e poi posto sotto vuoto a 80 °C durante la notte. Per impiegare la carica così effettuata occorre successivamente condurre una macinazione per riportare le particelle a dimensioni micrometriche. Questo processo permette di rimuovere il solo compatibilizzante non legato; nelle Figure 7.5 e 7.6 si riportano le TGA in aria rispettivamente della cloisite 30B purificata e della cloisite 30B prima del lavaggio.

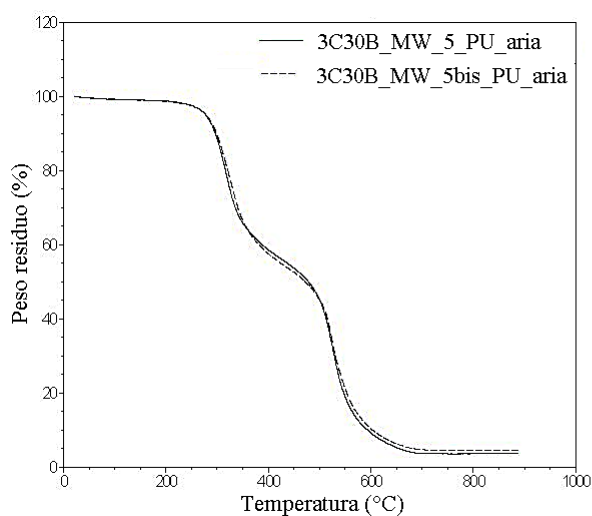
**Figura 7.5.** TGA in aria della Cloisite 30B purificata**Figura 7.6.** TGA in aria della Cloisite 30B

Le due analisi TGA confermano che il compatibilizzante rimosso costituisce solo il 2% circa della carica. L'impiego della carica così trattata permette di realizzare l'espanso *5C30B\_MW\_5 bis* senza problemi manifesti.

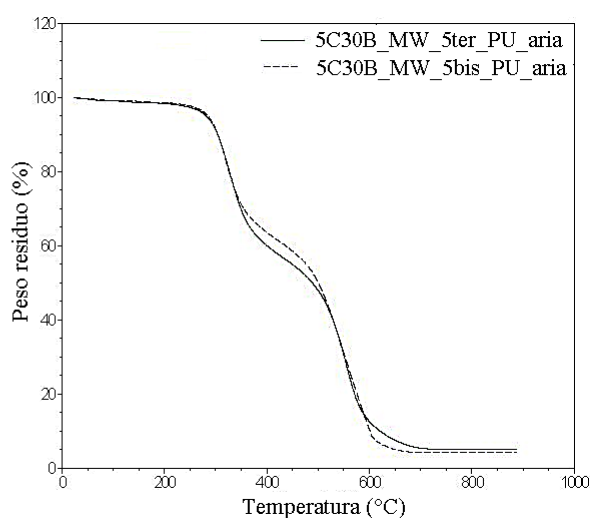
Il problema di questa procedura sta nei tempi necessari alla purificazione; in particolare lo step più lungo si deve alla fase di macinazione. Per ovviare a questo e produrre la schiuma caricata al 5% con trattamento di 5 minuti alle MW si ricorre ad un'altra soluzione. Si può

infatti realizzare la schiuma impiegando una dose maggiore di tensioattivo, in pratica circa 10 [g] ogni 100 [g] di polioli impiegati. A tal fine si sono realizzati i campioni *3C30B\_MW\_5 bis* e *5C30B\_MW\_5 ter*, entrambi a quantità maggiorata di tensioattivo rispetto alla dose standard. La maggior quantità di tensioattivo può influire essenzialmente sulla stabilità termica. Pertanto occorre confrontare le analisi termogravimetriche sia per le schiume caricate al 3% che per quelle caricate al 5%. I risultati per gli espansi caricati al 3% ed al 5% si riportano rispettivamente nelle figure 7.7 – 7.8.

**Figura 7.7.** TGA in aria espansi al 3% di Cloisite.



**Figura 7.8.** TGA in aria espansi al 5% di Cloisite.



In entrambi i casi non si registrano differenze significative fra i campioni con dose standard e dose maggiorata di tensioattivo. Anche i risultati delle prove al LOI (cfr § 9.1) non presentano differenze significative; pertanto nella realizzazione delle schiume contenenti sia ritardanti che nanocariche, si procede con eccesso di tensioattivo.

La schiuma *5HPS\_MW\_5* si realizza solo per confrontare il grado di intercalazione della Dellite HPS (Capitolo 8), che al contrario della cloisite 30B è una carica non compatibilizzata. Tale schiuma ha inoltre permesso di capire che il collasso della schiuma con 5% di C30B potesse essere imputato al compatibilizzante adsorbito, dal momento che la schiuma con 5% di HPS e quantità standard di tensioattivo non presenta problemi di collasso.

Infine, in Tabella 7.9 si riporta l'ultima serie di schiume, ovvero gli espansi contenenti il 10% di ritardante e caricati sia al 3% che al 5% di nanocariche.

Tabella 7.9. Formulati relativi agli espansi caricati con ritardanti e nanocariche

	10IPA_3C30B_MW5_PU	10OPI200_3C30B_MW5_PU	10OPI230_3C30B_MW5_PU	10DPA_5C30B_MW5_PU	10OPI200_5C30B_MW5_PU	10OPI230_5C30B_MW5_PU
Poliestere Isoxeter 4530 [g]	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
Poliestere Isoxeter 4537 [g]	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
Polietero Isoter 842G [g]	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Catalizzatore DMEA [g]	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22
Catalizzatore 33-LV [g]	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63
Tensioattivo [g]	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20
Espandente HFC [g]	38,10	38,10	38,10	38,20	38,20	38,20
Espandente H2O [g]	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Isocianato MDI [g]	136,12	136,12	136,12	136,12	136,12	136,12
Ritardante OP1200 [g]		33,19			33,98	
Ritardante OP 1230 [g]			33,19			33,98
Ritardante IPA [g]	33,19			33,98		
Nanocarica C30B [g]	9,96	9,96	9,96	16,99	16,99	16,99
cream [s]	18	17	18	20	19	18
filo [s]	32	35	32	32	38	32
fft [s]	47	39	40	40	42	40
densità [kg/m <sup>3</sup> ]	32,9	34,3	32,3	31,5	33,2	34,7



# Capitolo 8

## Risultati delle analisi morfologiche

In questo Capitolo 8 (<sup>1,19</sup>) si presentano i risultati ottenuti nella caratterizzazione morfologica sia di campioni liquidi che degli espansi poliuretanicici. Nel §8.1 si presentano i risultati dell'analisi XRD mentre nei §8.2 si riassumono i risultati delle analisi ESEM.

### 8.1 Analisi XRD

In questo paragrafo si presentano i risultati ottenuti nella caratterizzazione ai raggi X sia di campioni liquidi che solidi. Nello specifico si desidera determinare l'effetto esercitato da diverse variabili sul grado di intercalazione da parte di nanocariche, nel caso studiato Cloisite C30B e Dellite HPS, all'interno di una matrice polimerica oppure costituita da una miscela dei polioli reagenti.

I risultati di queste analisi morfologiche sono di notevole interesse perché permettono di valutare l'efficacia del metodo impiegato nella dispersione delle nanocariche nonché di ottimizzarne la gestione, valutando l'effetto di alcune variabili quali tempo di processo, presenza di opportuni additivi e massa di campione trattato. Un altro aspetto vantaggioso di questa caratterizzazione concerne la possibilità di valutare la diversa interazione, in termini d'intercalazione, esistente fra matrice e *filler*. Essa si manifesta al variare sia del tipo che della percentuale di nanocarica; il fine consiste nell'accoppiare queste evidenze sperimentali alle altre analisi condotte, in particolare a quelle concernenti il comportamento al fuoco e la caratterizzazione termica, con il risultato di completarne l'interpretazione.

#### 8.1.1 Analisi XRD su nanocariche e polioli caricati

In questo paragrafo si riportano le analisi XRD condotte su campioni di nanocariche diversamente trattate e su campioni liquidi. Questi ultimi si costituiscono di una miscela dei polioli impiegati nella preparazione della schiuma e dalla nanocarica, a cui viene applicata la

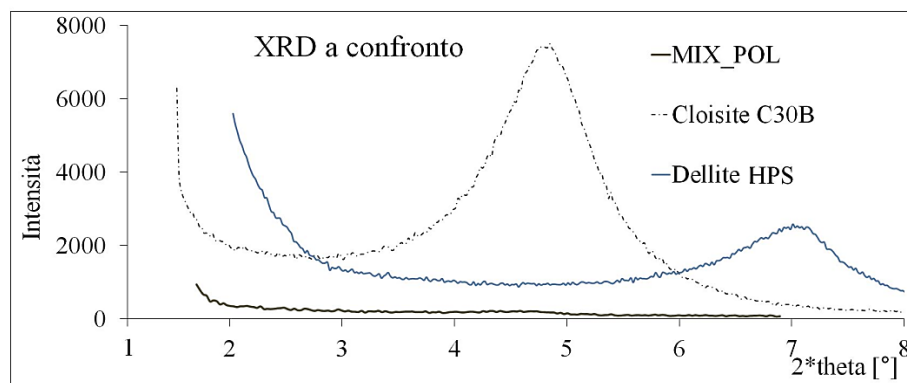
tecnologia di dispersione scelta. La possibilità di effettuare analisi direttamente sui campioni di polioli carichi risulta infatti possibile in quanto sperimentalmente si è appurato che, come nel caso di campioni solidi (cariche tal quali o schiume poliuretatiche caricate), l'eventuale variazione delle distanze fra gli strati lamellari costituenti la struttura delle nanocariche è visibile attraverso lo spostamento dei picchi diffrattografici in corrispondenza di angoli di ricerca minori.<sup>7</sup> Questo approccio di analisi permette di verificare e confrontare l'efficacia dei trattamenti volti all'intercalazione della carica senza dover preparare le schiume corrispondenti. I vantaggi ottenuti sono evidenti: tempi di sperimentazione più rapidi perché sono meno i passaggi da effettuare e minori consumi di reagenti e di energia nella fase di preparazione dei campioni. Verificato tramite comparazione dei risultati quale siano la procedura ed il metodo di dispersione ottimali risulta infine possibile realizzare gli espansi carichi corrispondenti e ripetere quindi le analisi XRD sui medesimi.

### Riferimenti

I riferimenti necessari a valutare l'intercalazione e/o esfoliazione della carica per mezzo delle analisi XRD sono:

- *MIX\_POL*: la miscela di polioli Isoexter 4530, Isoexter 4537 ed Isoter 842G nelle proporzioni previste dalla formulazione delle schiume (2:2:1);
- *Cloisite C30B* in polvere;
- *Dellite HPS* in polvere.

I diffrattogrammi dei riferimenti si riportano in Figura 8.1.



**Figura 8.1.** Analisi XRD dei riferimenti

<sup>7</sup> Si specifica che la possibilità di condurre analisi XRD su campioni liquidi è limitata a campioni sufficientemente viscosi per evitare eccessivi spostamenti del materiale nel portacampione nel corso dell'analisi. Inoltre, al fine di migliorare i risultati dell'analisi, risulta necessario ottimizzare la scelta del portacampione in modo tale da garantire una profondità di campione e quindi un'intensità del segnale adeguata; essa in generale deve essere superiore al caso di campioni solidi.



Si osserva come la miscela di polioli non presenta picchi mentre le due nanocariche essendo materiali cristallini presentano picchi caratteristici la cui posizione, attraverso la legge di Bragg (cfr §4.1), è correlata a precise distanze interplanari ( $d$ ), riportate in Tabella 8.1.

**Tabella 8.1.** Distanze interplanari  $d$  nelle cariche vergini

	Cloisite C30B	Dellite HPS
$2\theta$ [°]	4.850	7.010
$d$ [Å]	18.198	12.595

Presentati i risultati dei riferimenti, si riportano nel seguito le serie di confronti fra diffrattogrammi di campioni realizzati secondo formulazioni e procedure differenti. Nel caso di formulati liquidi, si precisa che le percentuali di carica eventualmente riportate fanno riferimento al peso totale della schiuma che si può realizzare a partire da quel formulato e non al peso totale del solo formulato, che in quanto tale si compone dei soli polioli e della carica.

#### **Campioni a base di Cloisite C30B sottoposti a microonde**

Con la prima serie di analisi si valuta l'effetto delle microonde (MW) sulla Cloisite C30B vergine in funzione del tempo di trattamento che varia da 2 a 5 a 10 minuti di applicazione delle microonde. In Tabella 8.2 si riportano le caratteristiche dei trattamenti effettuati sui campioni.

**Tabella 8.2.** Confronti XRD. Campioni di C30B polvere

	Cloisite C30B	C30B_MW_2'	C30B_MW_5'	C30B_MW_10'
C30B [g]		3,00	3,00	3,00
COMMENTI	Cloisite C30B non trattata.	10" di MW seguiti da 30" di riposo. 2' di MW effettivi. Il campione perde il 1.67% di peso.	10" di MW seguiti da 30" di riposo. 5' di MW effettivi. Il campione perde il 26.67% di peso.	10" di MW seguiti da 30" di riposo. 10' di MW effettivi. Il campione perde il 10% di peso.
STATO CAMPIONE	SOLIDO	SOLIDO	SOLIDO	SOLIDO

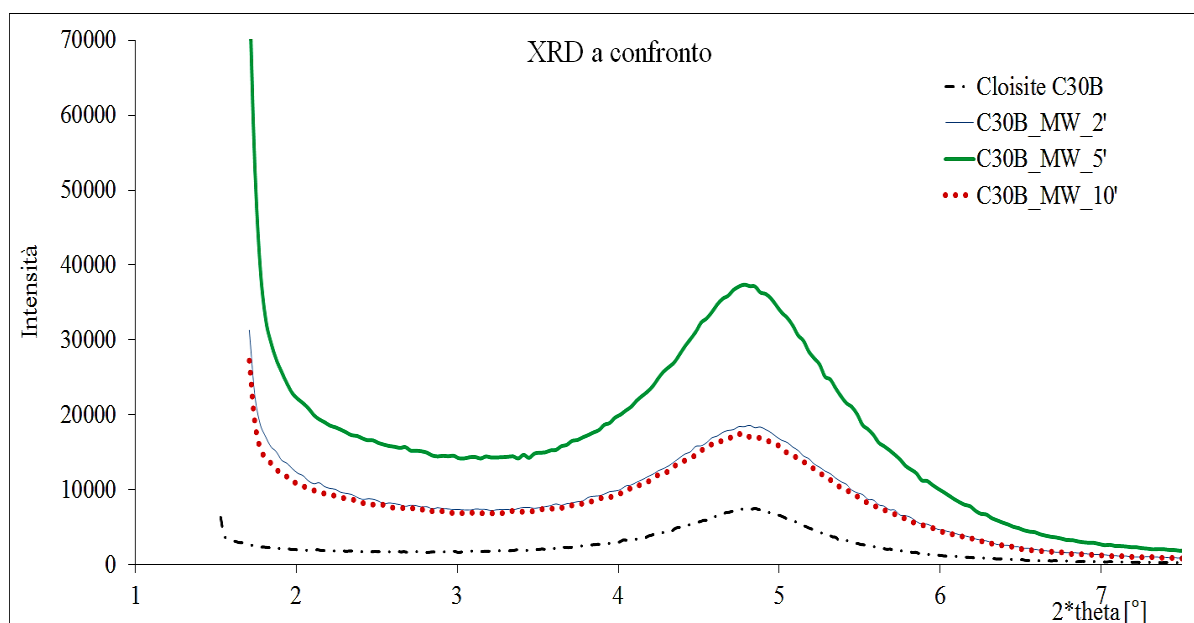
La perdita in peso dei campioni si deve alla fuoriuscita dell'umidità contenuta nella nanocarica attraverso vaporizzazione indotta dalle microonde (<sup>18,20</sup>).

I risultati dei raggi X mostrano che le microonde non inducono nessun effetto rilevante in termini di distanze interlamellari sulla polvere tal quale (Tabella 8.3).

**Tabella 8.3.** Distanze interplanari  $d$ . Campioni di C30B polvere

	Cloisite C30B	C30B_MW_2'	C30B_MW_5'	C30B_MW_10'
$2\theta$ [°]	4.850	4.816	4.783	4.749
$d$ [Å]	18.198	18.327	18.455	18.585

Come si evince anche dalla Figura 8.2, infatti, la posizione dei picchi dei tre campioni soggetti a microonde non varia rispetto alla posizione del picco di riferimento (Cloisite C30B).

**Figura 8.2.** Analisi XRD. Campioni di C30B polvere

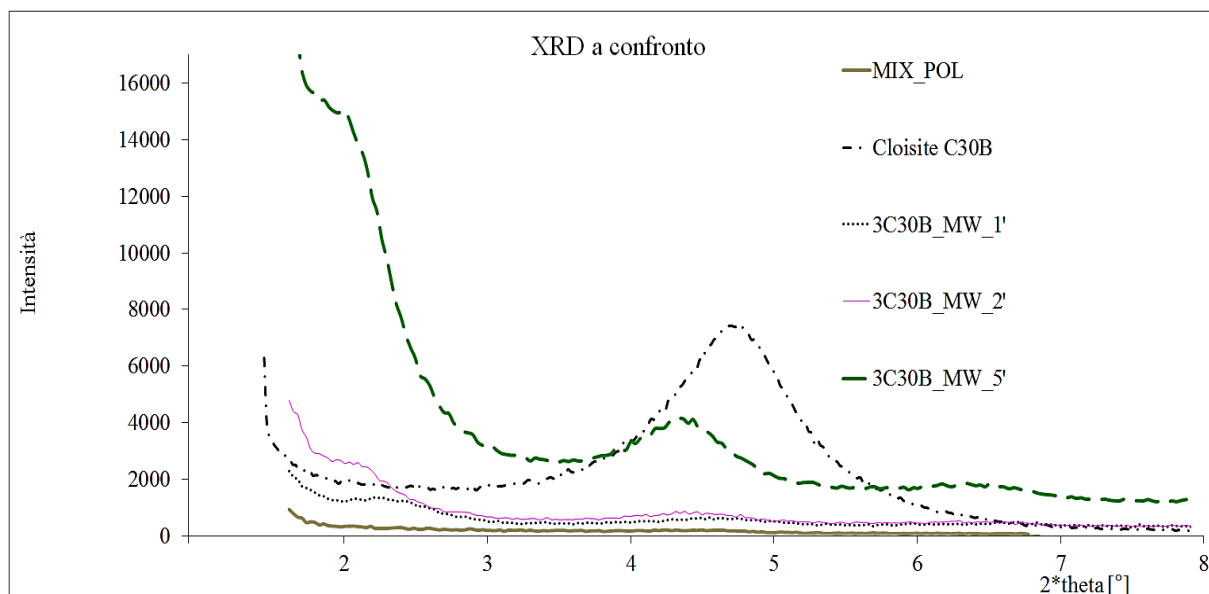
La seconda serie di risultati si riferisce al confronto fra miscele di polioli caricate al 3% di Cloisite C30B (anziché sola polvere) e sottoposte a trattamento alle microonde (MW) per tempi diversi. La formulazione dei campioni si riporta in Tabella 8.4.

**Tabella 8.4.** Confronti XRD. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde: effetto del tempo.

	MIX_POL	Cloisite C30B	3C30B_MW_1'	3C30B_MW_2'	3C30B_MW_5'
isoexter 4530 [%]	0,40		36,83	36,83	36,83
isoexter 4537 [%]	0,40		36,83	36,83	36,83
isoter 842G [%]	0,20		18,42	18,42	18,42
C30B [%]			7,92	7,92	7,92

COMMENTI	Miscela di polioli non trattata.	Cloisite C30B non trattata.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 1' di MW effettivi. Il campione perde lo 0.33% di peso.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 2' di MW effettivi. Il campione perde l'1.85% di peso. Temperatura dopo 15': 80°C	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 5' di MW effettivi. Il campione perde il 2.17% di peso.
STATO CAMPIONE	LIQUIDO	SOLIDO	LIQUIDO	LIQUIDO	LIQUIDO

La perdita in peso dei campioni *3C30B\_MW\_1'*, *3C30B\_MW\_2'*, *3C30B\_MW\_5'* si può imputare alla fuoriuscita dell'umidità contenuta nei polioli e nella carica a causa della vaporizzazione indotta dalle microonde. Trattamenti di durata superiore ci si aspetta diano risultati migliori a causa del maggiore trasferimento di energia al campione. I risultati infatti dimostrano che il trattamento migliore risulta essere quello condotto per 5 minuti in quanto questo campione presenta maggiore intercalazione della carica. Infatti il picco della cloisite 30B in questo campione risulta quello spostato ad angoli minori rispetto alla carica vergine ed agli altri campioni, come visibile in Figura 8.3.



**Figura 8.3.** Analisi XRD. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde: effetto del tempo.

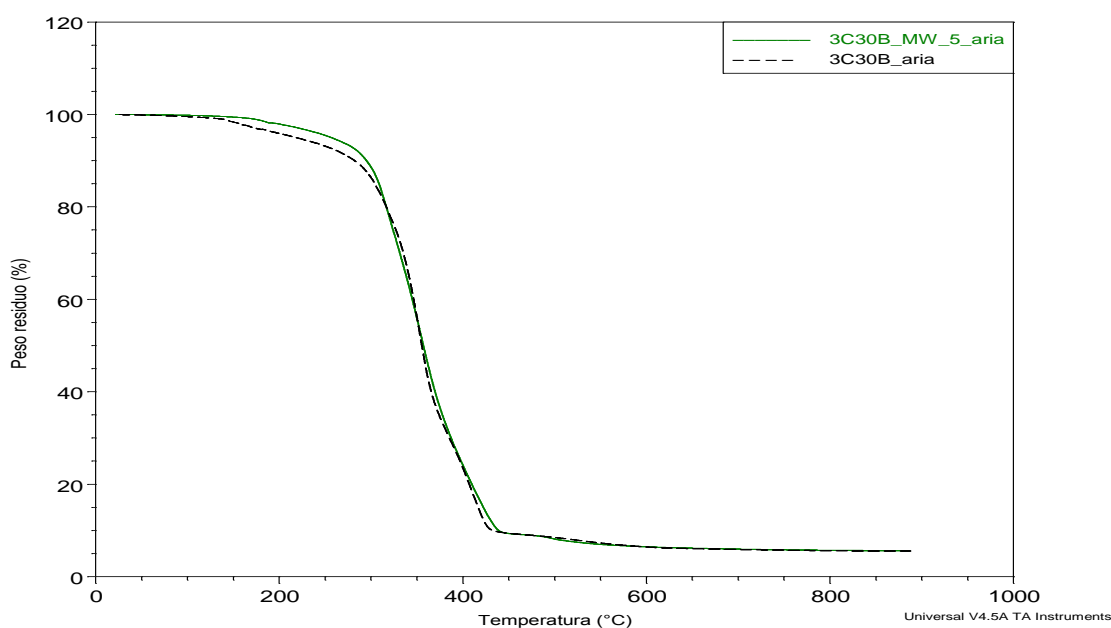
Da notare che l'intensità di questi picchi è minore rispetto a quella della carica pura a causa della dispersione nel poliolo. Se si analizzano le distanze interplanari riportate in Tabella 8.5, si evince effettivamente che il trattamento alle microonde sia un metodo in grado di favorire l'intercalazione della cloisite in polioli in quanto le distanze fra le lamelle risultano più che raddoppiate rispetto alla carica vergine. Tuttavia, se si procede ad un confronto fra i campioni

sottoposti a microonde per tempi diversi, occorre osservare come la differenza fra le distanze interplanari raggiunte nel trattamento non sia elevata, fermo restando che il trattamento a 5 minuti sia il migliore. Nel trattamento dei formulati da impiegare nella preparazione delle schiume si è pertanto considerato più vantaggioso un trattamento della durata di 5 minuti. Non si esclude che esposizioni alle microonde di durata maggiore possano ulteriormente incrementare l'intercalazione.

**Tabella 8.5.** Distanze interplanari  $d$  di Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde: effetto del tempo.

	Cloisite C30B	3C30B_MW_1'	3C30B_MW_2'	3C30B_MW_5'
$2\theta$ [°]	4.850	2.305	2.185	2.051
$d$ [Å]	18.198	38.283	40.385	43.023

Risulta interessante valutare anche il termogramma (Figura 8.4) in aria della miscela di polioli caricati al 3% trattata alle microonde per 5 minuti e non trattata.



**Figura 8.4.** TGA dei formulati liquidi 3C30B\_MW\_5 e 3C30B in aria

I due termogrammi risultano praticamente sovrapposti e con ciò si evince che il trattamento alle microonde non compromette termicamente il campione. L'unico scostamento di qualche punto percentuale si verifica fra i 100 ed i 300°C a causa del differente contenuto di umidità; il campione 3C30B\_MW\_5 infatti appare perdere meno peso in questo intervallo essendo già stato in parte deumidificato nel trattamento alle microonde.

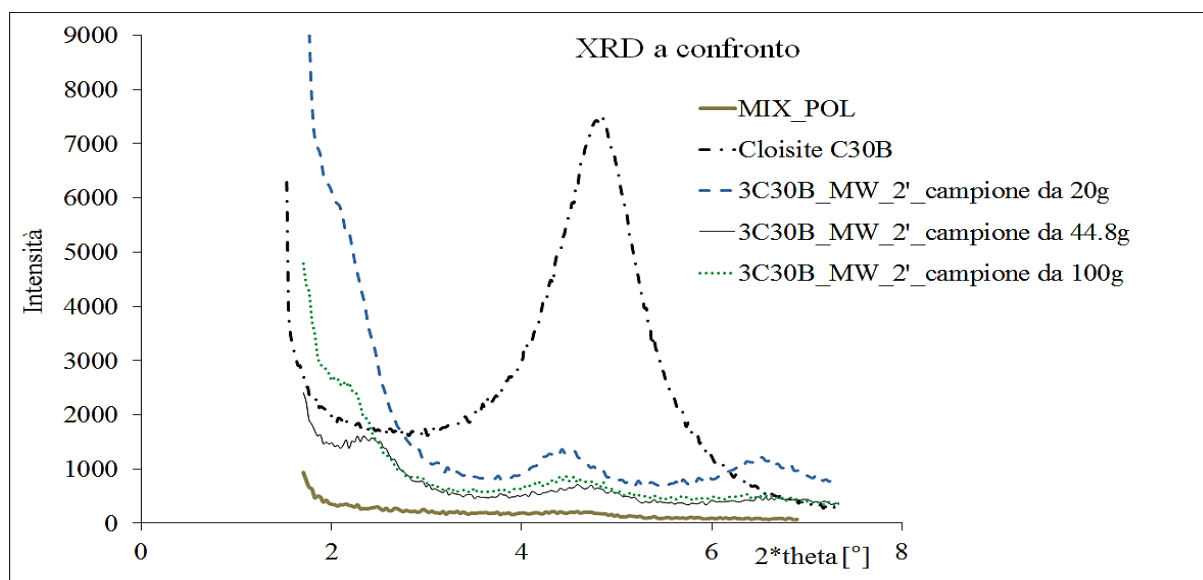
Altra serie di raffronti effettuati si riferisce al confronto fra miscele di polioli caricate con il 3% (sulla schiuma) di Cloisite C30B e sottoposte a trattamento alle microonde (MW) per

masse diverse di campione. La formulazione dei campioni si riporta in Tabella 8.6.

**Tabella 8.6.** Confronti XRD. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde: effetto della massa.

	MIX_POL	Cloisite C30B	3C30B_MW_2'_ campione da 20g	3C30B_MW_2'_ campione da 44.8g	3C30B_MW_2'_ campione da 100g
isoexter 4530 [%]	0,40		36,83	36,83	36,83
isoexter 4537 [%]	0,40		36,83	36,83	36,83
isoter 842G [%]	0,20		18,42	18,42	18,42
C30B [%]			7,92	7,92	7,92
COMMENTI	Miscela di polioli non trattata.	Cloisite C30B non trattata.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 2' di MW effettivi. Il campione perde il 2.75% di peso. Temperatura dopo 15': 100°C	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 2' di MW effettivi. Il campione perde l'1.12% di peso. Temperatura dopo 15': 90°C	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 2' di MW effettivi. Il campione perde l'1.82% di peso. Temperatura dopo 15': 80°C
STATO CAMPIONE	LIQUIDO	SOLIDO	LIQUIDO	LIQUIDO	LIQUIDO

Anche in questo caso la perdita in peso dei campioni si può imputare alla fuoriuscita dell'umidità. In Figura 8.5 si riportano i risultati grafici ottenuti.



**Figura 8.5.** Analisi XRD. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde: effetto della massa.

In Tabella 8.7 si riportano i valori calcolati delle distanze; anche se la dispersione della carica in un mezzo (in questo caso una miscela di polioli) riduce l'intensità dei picchi risulta possibile determinare che le distanze interplanari della cloisite 30B più che raddoppiano

rispetto al riferimento, come nella serie precedente di campioni. Invece non si osservano differenze significative tra le distanze interlamellari nei diversi campioni liquidi analizzati. Pur tuttavia, occorre notare una tendenza maggiore all'intercalazione da parte del campione di massa minore a ragione del rapporto energia per unità di massa irradiata che in questo caso risulta essere più elevato. Al fine di accelerare la preparazione dei formulati conviene dunque, visti i ridotti guadagni su  $d$ , di operare su campioni di massa maggiore; nel trattamento dei formulati da impiegare nella preparazione delle schiume si è pertanto considerato più vantaggioso trattare una massa pari a 100g.

**Tabella 8.7.** Distanze interplanari  $d$ . Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde: effetto della massa.

	Cloisite C30B	3C30B_MW_2'_ campione da 20g	3C30B_MW_2'_ campione da 100g	3C30B_MW_2'_ campione da 44.8g
$2\theta$ [°]	4.850	2.050	2.185	2.275
$d$ [Å]	18.198	43.044	40.385	38.787

A conclusione delle analisi sui campioni sottoposti a microonde e a base di cloisite 30B si riportano altre due serie di risultati nelle quali si è testata l'additivazione di un sale, l'idrossido di magnesio (cfr. §3.4.1.2), in percentuali e per tempi di trattamento differenti. La scelta di tale sale si deve alle sue proprietà di ritardante di fiamma.

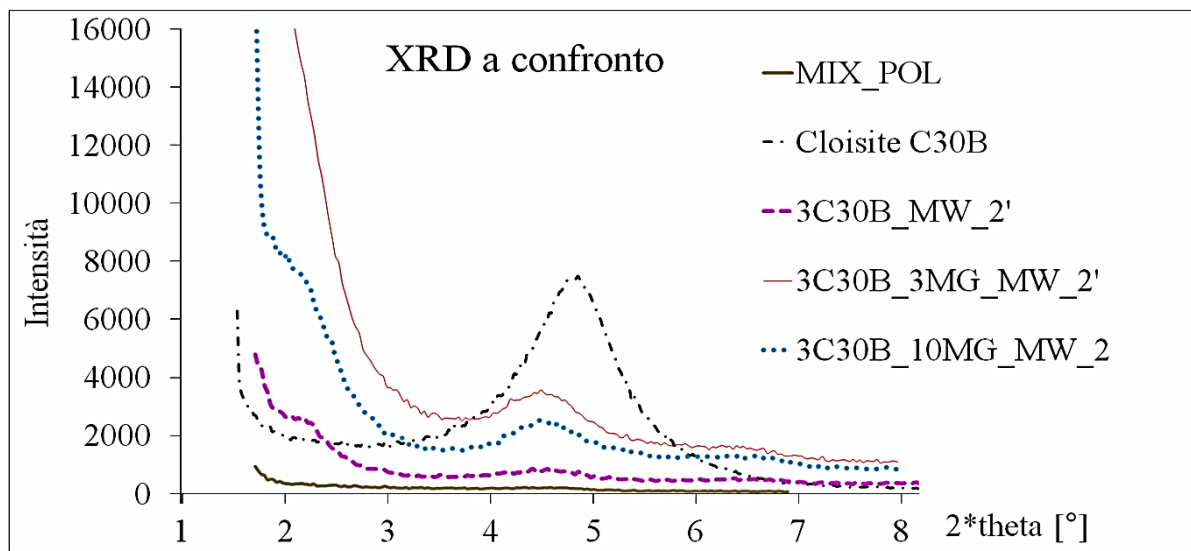
La prima di queste serie riguarda un trattamento di 2 minuti su campioni con percentuali del 3% e del 10% di sale riferite alla schiuma<sup>8</sup> (Tabella 8.8).

**Tabella 8.8.** Confronti XRD. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde (2'). Effetto di  $Mg(OH)_2$

	MIX_POL	Cloisite C30B	3C30B_MW_2'	3C30B_3MG_MW_2'	3C30B_10MG_MW_2'
isoexter 4530 [%]	0,40		36,83	34,15	29,16
isoexter 4537 [%]	0,40		36,83	34,15	29,16
isoter 842G [%]	0,20		18,42	17,08	14,58
C30B [%]			7,92	7,30	6,24
$Mg(OH)_2$ [%]				7,30	20,86
COMMENTI	Miscela di polioli non trattata.	Cloisite C30B non trattata.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 2' di MW effettivi. Il campione passa da 100g a 98.15g.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 2' di MW effettivi. Trattati 105g	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 2' di MW effettivi. Trattati 100g
STATO CAMPIONE	LIQUIDO	SOLIDO	LIQUIDO	LIQUIDO	LIQUIDO

<sup>8</sup>Si desidera ricordare che le percentuali di sale indicate, analogamente a quelle di carica, attengono al peso totale della schiuma che si può realizzare a partire da quel formulato e non al peso totale del solo formulato.

La presenza del sale, come accennato al §3.4.1.2, ci si aspetta favorisca l'intercalazione. Le analisi ai raggi X condotte sui campioni si riportano in Figura 8.6.



**Figura 8.6.** Analisi XRD. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde (2'). Effetto di  $Mg(OH)_2$ .

In realtà i dati sperimentali non evidenziano nessun effetto rilevante da parte del sale sull'intercalazione rispetto al campione sottoposto a microonde senza sale (*3C30B\_MW\_2'*). Il motivo può essere la scarsa dissociazione dell'idrossido di magnesio nel poliolo<sup>9</sup>; ciò minimizza l'assorbimento delle microonde da parte del sale che in tal modo non può contribuire all'intercalazione attraverso il meccanismo di conduzione ionica (cfr. §3.4.1.1).

L'inefficacia dell'idrossido come precursore per l'intercalazione in trattamenti alle microonde si rende più evidente dall'analisi di Tabella 8.9.

**Tabella 8.9.** Distanze interplanari  $d$ . Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde (2'). Effetto di  $Mg(OH)_2$ .

	Cloisite C30B	3C30B_MW_2'	3C30B_3MG_MW_2'	3C30B_10MG_MW_2'
2*theta [°]	4.850	2.185	Non rilevabile	2.120
d [Å]	18.198	40.385	Non rilevabile	41.623

Da notare la mancanza del picco nel campione *3C30B\_3MG\_MW\_2'*. Difficilmente ciò si può imputare al raggiungimento di uno stato completamente esfoliato da parte della carica; a ragione della ridotta intensità dei picchi anche negli altri campioni si ritiene che il motivo sia imputabile ad una insufficiente profondità del campione analizzato ai raggi X.

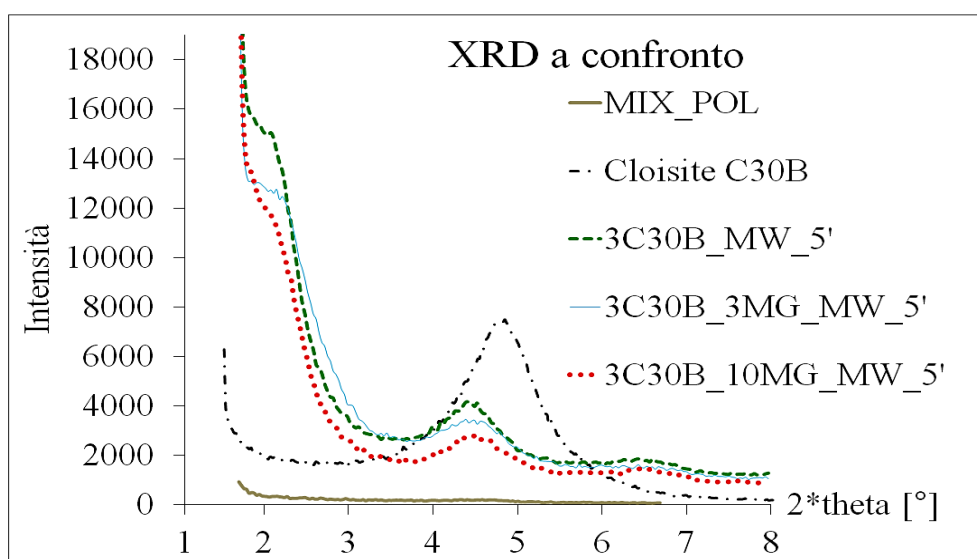
<sup>9</sup> Il prodotto di solubilità di questo sale risulta infatti basso, ovvero  $5.6 \cdot 10^{-12} [M^3]$ . Probabilmente per favorire l'assorbimento delle MW occorre impiegare un sale più solubile e quindi più facilmente dissociabile.

La seconda serie ove si impiega l'idrossido si riferisce ad un trattamento di 5 minuti su campioni con il 3% ed al 10% di sale riferito alla schiuma. Formulazione e relativi trattamenti si riportano in Tabella 8.10.

**Tabella 8.10.** Confronti XRD. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde (5'). Effetto di  $Mg(OH)_2$ .

	MIX_POL	Cloisite C30B	3C30B_MW_5'	3C30B_3MG_MW_5'	3C30B_10MG_MW_5'
isoexter 4530 [%]	0,40		36,83	34,15	29,16
isoexter 4537 [%]	0,40		36,83	34,15	29,16
isoter 842G [%]	0,20		18,42	17,08	14,58
C30B [%]			7,92	7,30	6,24
$Mg(OH)_2$ [%]				7,30	20,86
COMMENTI	Miscela di polioli non trattata.	Cloisite C30B non trattata.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 5' di MW effettivi. Il campione passa da 100g a 97.3g.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 5' di MW effettivi. Trattati 90g	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 5' di MW effettivi. Trattati 90g
STATO CAMPIONE	LIQUIDO	SOLIDO	LIQUIDO	LIQUIDO	LIQUIDO

Le analisi ai raggi X si riportano in Figura 8.7.



**Figura 8.7.** Analisi XRD. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde (5'). Effetto di  $Mg(OH)_2$ .

L'analisi dei diffrattogrammi, unitamente ai dati contenuti in Tabella 8.11 mostra, come nel caso precedente, l'inefficacia dell'idrossido di magnesio sull'intercalazione rispetto al caso



3C30B\_MW\_5'; le possibili ragioni sono quelle già citate in precedenza.

**Tabella 8.11.** Distanze interplanari d. Polioli caricati con C30B e sottoposti a microonde (5'). Effetto di  $Mg(OH)_2$ .

	Cloisite C30B	3C30B_MW_5'	3C30B_3MG_MW_5'	3C30B_10MG_MW_5'
2*theta [°]	4.850	2.051	2.185	2.210
d [Å]	18.198	43.023	40.392	39.928

### **Campioni a base di Dellite HPS sottoposti a microonde**

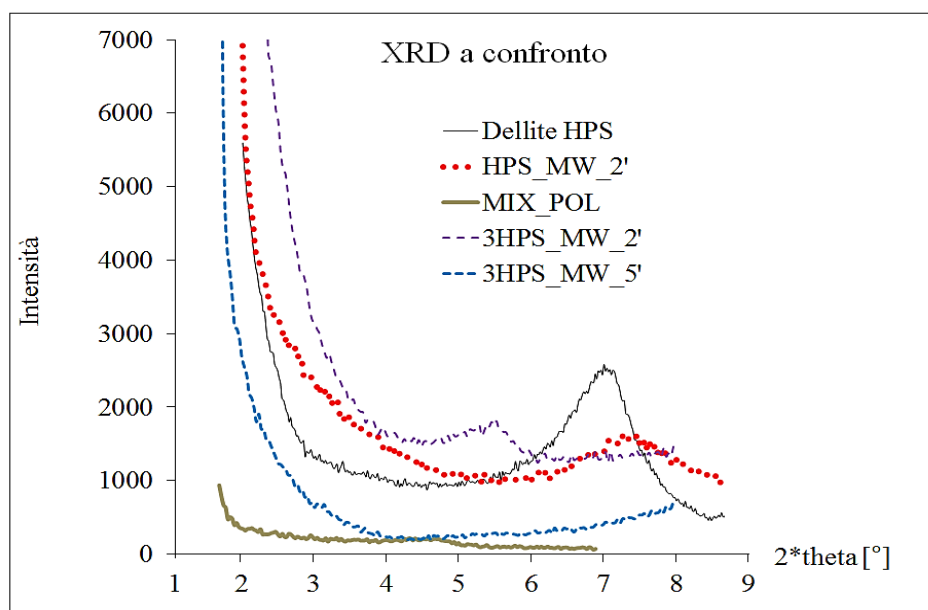
Conclusa la presentazione delle serie di analisi relative a campioni a base di Cloisite C30B e sottoposti a microonde, si presenta nel seguito un'altra serie di campioni, stavolta a base di Dellite HPS, come riportato in Tabella 8.12.

**Tabella 8.12.** Confronti XRD. HPS e polioli caricati con HPS sottoposti a microonde

	Dellite HPS	HPS_MW_2	MIX_POL	3HPS_MW_2'	3HPS_MW_5'
isoexter 4530 [%]			20,00	36,83	36,83
isoexter 4537 [%]			20,00	36,83	36,83
isoter 842G [%]			10,00	18,42	18,42
HPS		5,00 [g]		7,92 [%]	7,92 [%]
COMMENTI	Dellite LVF (HPS) non trattata.	15" di pausa ogni 15" di MW. 2' di MW effettivi.  Il campione passa da 5 a 4.55g.	Miscela di polioli non trattata.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio.  Trattati 100g. 2' di MW effettivi.	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio.  Trattati 100g. 5' di MW effettivi.
STATO CAMPIONE	SOLIDO	SOLIDO	LIQUIDO	LIQUIDO	LIQUIDO

In questa serie si desiderano valutare gli effetti delle microonde sia sulla Dellite vergine che sulla miscela di polioli caricata al 3%, sia per durate di 2 minuti che 5 minuti.

Nelle analisi XRD (Figura 8.8) da notare la mancanza del picco nel campione 3HPS\_MW\_5'. Tale dato risulta non disponibile probabilmente per i motivi sopracitati nel caso 3C30B\_3MG\_MW\_2'.



**Figura 8.8.** Analisi XRD. HPS e polioli caricati con HPS sottoposti a microonde

I diffrattogrammi evidenziano come le microonde favoriscano in misura ridotta, non paragonabile al caso della Cloisite, l'intercalazione dei polioli nella carica anche nel caso della Dellite. L'effetto delle microonde sulla carica tal quale (HPS\_MW\_2') invece si può considerare trascurabile, come meglio evidenziato in Tabella 8.13.

**Tabella 8.13.** Distanze interplanari  $d$ . HPS e polioli caricati con HPS sottoposti a microonde

	Dellite HPS	HPS_MW_2'	3HPS_MW_2'	3HPS_MW_5'
2*theta [°]	7.010	7.418	5.527	Non rilevabile
$d$ [Å]	12.595	11.903	15.971	Non rilevabile

L'intercalazione raggiunta dal poliolo risulta modesta; ciò va imputato al minore assorbimento delle microonde da parte della Dellite, causato dall'assenza del compatibilizzante funzionalizzato presente invece nella Cloisite che è probabilmente, data la natura ionica, assorbe maggiormente le microonde come citato al §3.4.1.2. Sempre in rapporto alla Cloisite 30B, la distanza interplanare di partenza è minore e ciò potrebbe rallentare le prime fasi dell'intercalazione. Inoltre la carica non è scarsamente compatibile con i polioli, data la maggior idrofilicità rispetto alla cloisite 30B, e quindi i polioli, anche se sottoposti ad eccitamento per mezzo delle MW, manifesteranno scarsa tendenza a penetrare fra le lamelle.

#### **Campioni a base di Cloisite C30B sottoposti ad omogeneizzazione meccanica**

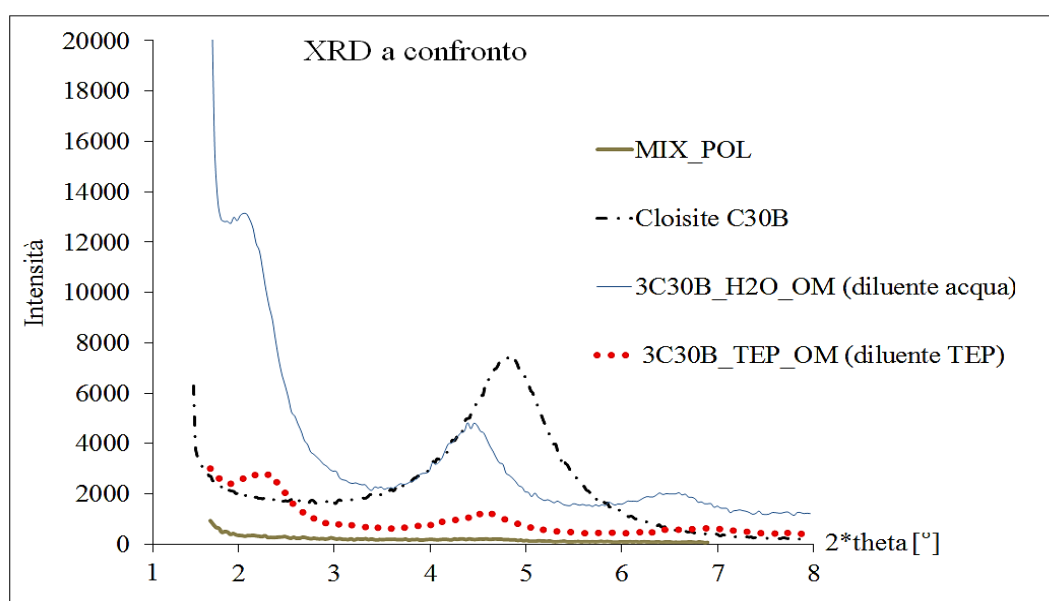
In questa serie di analisi si desidera verificare l'efficacia dell'omogeneizzazione come tecnica

per favorire l'intercalazione e/o esfoliazione delle nanocariche nei polioli. Le caratteristiche dei campioni realizzati si riportano in Tabella 8.14.

**Tabella 8.14.** Confronti XRD. Campioni sottoposti ad omogeneizzazione.

	MIX_POL	Cloisite C30B	3C30B_H2O_OM	3C30B_TEP_OM
isoexter 4530 [%]	0,40		23,72	19,18
isoexter 4537 [%]	0,40		23,72	19,18
isoter 842G [%]	0,20		11,86	9,59
TEP [%]				47,94
C30B [%]			5,10	4,12
H2O [%]			35,59	
COMMENTI	Miscela di polioli non trattata.	Cloisite C30B non trattata.	Omogenizzatore per 2h ca. Uso acqua per ridurre la viscosità. Formulato mantenuto a T<40°C (in bagno acqua e ghiaccio). Acqua successivamente evaporata a 130°C su piastra per 60h circa.	Omogenizzatore per 2h ca. Uso TEP per ridurre la viscosità. Formulato mantenuto a T<40°C (in bagno acqua e ghiaccio in regime agitato). TEP successivamente evaporato a 130°C su piastra per 20h circa.
STATO CAMPIONE	LIQUIDO	SOLIDO	LIQUIDO	LIQUIDO

Occorre immediatamente notare che, allo scopo di ottenere risultati soddisfacenti, il trattamento dei campioni all'omogenizzatore richiede tempi assai più lunghi rispetto al trattamento alle microonde. Con lo scopo di valutare l'efficacia del trattamento all'omogenizzatore in termini di intercalazione si presentano i risultati XRD in Figura 8.9.



**Figura 8.9.** Analisi XRD. Campioni sottoposti ad omogeneizzazione.

I valori delle distanze interplanari si riportano in Tabella 8.15.

**Tabella 8.15.** Distanze interplanari  $d$ . Campioni sottoposti ad omogenizzazione.

	Cloisite C30B	3C30B_H2O_OM	3C30B_TEP_OM
$2*\theta$ [°]	4,850	2,051	2,215
$d$ [Å]	18,198	43,025	39,838

I risultati mostrano l'avvenuta intercalazione rispetto al caso della cloisite vergine. Fra i due campioni *3C30B\_H2O\_OM* e *3C30B\_TEP\_OM* non vi sono differenze significative in termini di distanze lamellari; tuttavia nella preparazione della schiuma va preferito il processo che impiega come diluente l'acqua perché come riportato in Tabella 8.14 ne serve meno per diluire in quanto meno viscosa del TEP. Inoltre sperimentalmente si è riscontrato che l'elevata capacità termica dell'acqua permette di controllare più facilmente la temperatura della miscela al di sotto dei 40°C che non nel caso del TEP.

Confrontando i risultati ottenuti nel trattamento all'omogenizzatore con quelli alle microonde si può concludere che si ottengono risultati paragonabili in termini d'intercalazione, se non che il trattamento all'omogenizzatore risulta caratterizzato da tempistiche inaccettabili e da costi ambientali ed economici molto svantaggiosi rispetto alle microonde. Ciò porta a concludere che il trattamento alle microonde risulta essere il più vantaggioso.

Una valutazione dell'efficacia anche della tecnica ad ultrasuoni proposta al §3.4.3 si propone nel paragrafo successivo, per le sole schiume.

### 8.1.2 Analisi XRD su PU caricati

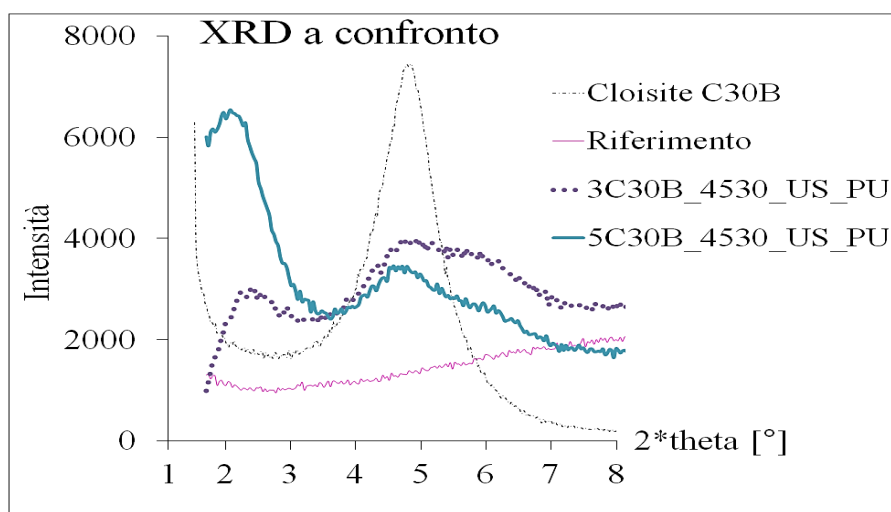
In questo paragrafo si riportano i risultati della analisi ai raggi X condotte sugli espansi poliuretanic (PU) rigidi nanocaricati. La prima serie di confronti riguarda nanocompositi ottenuti per trattamento di sonicazione (*US*) del formulato a base di polioli e nanocarica per una durata di circa due ore. In Tabella 8.16 si riporta la formulazione trattata al sonicatore.

**Tabella 8.16.** Formulati dei campioni sottoposti ad ultrasuoni ed impiegati nella preparazione delle schiume.

	Formulato per 3C30B_4530_US_PU	Formulato per 5C30B_4530_US_PU
isoexter 4530 [%]	0.824	0.732
C30B [%]	0.176	0.268
COMMENTI	Formulato trattato agli ultrasuoni per 2h	Formulato trattato agli ultrasuoni per 2h

Il trattamento agli ultrasuoni non richiede il controllo della temperatura in quanto l'incremento della stessa si mostra modesto.

Il campione così processato viene impiegato successivamente nella preparazione del *poliolo formulato* e quindi della schiuma. Si rimanda al Capitolo 7 per le formulazioni del riferimento e delle schiume *3C30B\_4530\_US\_PU* e *5C30B\_4530\_US\_PU*. La scelta di aggiungere la carica al solo poliolo Isoexter 4530 si deve alla maggiore viscosità di questo poliolo rispetto agli altri impiegati nella formulazione. Una maggiore viscosità permette infatti di trasferire maggiormente lo stress meccanico esercitato dal sonificatore (<sup>1,19</sup>). I risultati delle analisi XRD si riportano in Figura 8.10.



**Figura 8.10.** Analisi XRD. Nanocompositi PU ottenuti per sonicazione.

Nel grafico si pongono a confronto il diffrattogramma della cloisite C30B, quello dell'espanso non caricato (*Riferimento*) e i diffrattogrammi degli espansi nanocaricati al 3% ed al 5% di Cloisite C30B. Il riferimento non presenta picchi caratteristici; al contrario nei nanocompositi il picco caratteristico della cloisite risulta spostato ad angoli minori e ciò risulta essere evidenza dell'avvenuta intercalazione come visibile anche dai dati in Tabella 8.17.

**Tabella 8.17.** Distanze interplanari  $d$ . Nanocompositi PU ottenuti per sonicazione.

	Cloisite C30B	3C30B_4530_US_PU	5C30B_4530_US_PU
2*theta [°]	4,850	2,443	2,075
d [Å]	18,198	36,120	42,525

La distanza della carica nel nanocomposito *3C30B\_4530\_US\_PU* risulta circa doppia rispetto alla cloisite 30B, mentre nel caso *5C30B\_4530\_US\_PU* si ottengono risultati ancora migliori. La ragione si può imputare alla maggiore viscosità del formulato in quest'ultimo caso, data la maggiore percentuale di carica addizionata. Come già visto, infatti, in base all'equazione (3.4)

una elevata viscosità permetterebbe di trasferire al formulato stress meccanici superiori (<sup>1,19</sup>).

Altra serie di risultati riguarda il confronto fra nanocompositi a base di Cloisite C30B ottenuti sia da trattamento alle microonde che a mezzo di sonicazione.

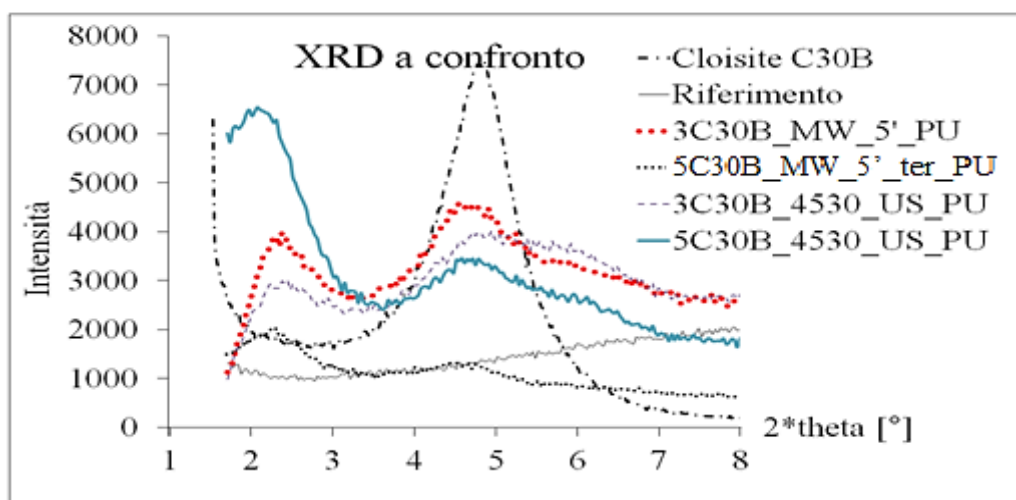
Nel primo caso, ovvero la schiuma *3C30B\_MW\_5'\_PU*, il trattamento alle microonde si effettua come previsto per il formulato *3C30B\_MW\_5'* (cfr. §8.1.1). Per il campione *5C30B\_MW\_5'* le formulazioni sono riportate in Tabella 8.18.

**Tabella 8.18.** Formulato del campione *5C30B\_MW\_5'*

	<b>5C30B_MW_5'</b>
isoexter 4530 [%]	34,90
isoexter 4537 [%]	34,90
isoter 842G [%]	17,45
C30B [%]	12,76
COMMENTI	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. 5' di MW effettivi.
STATO CAMPIONE	LIQUIDO

I formulati così trattati si impiegano poi per ottenere le schiume secondo la formulazione riportata al Capitolo 7.

Invece per il secondo caso, ovvero gli espansi *3C30B\_4530\_US\_PU* e *5C30B\_4530\_US\_PU*, si richiede lo stesso trattamento sui formulati riportato in Tabella 8.14. Come nel caso precedente, il formulato così trattato si impiega successivamente per ottenere la schiuma secondo la formulazione riportata al Capitolo 7. I diffrattogrammi ottenuti sulle schiume risultanti si riportano in Figura 8.11.



**Figura 8.11.** Analisi XRD. Nanocompositi PU a base di Cloisite C30B.

Nel grafico si pongono a confronto la cloisite C30B, l'espanso non caricato (*Riferimento*), gli espansi nanocaricati al 3% e al 5% di Cloisite C30B ottenuti da formulati trattati alle microonde per cinque minuti e gli espansi nanocaricati al 3% ed al 5% di Cloisite C30B ottenuti da formulati sonicati per due ore. Nel confronto dei diffrattogrammi dei nanocompositi con i diffrattogrammi del riferimento e della carica si evidenzia lo spostamento dei picchi ad angoli di rifrazione minori nel primo caso. L'entità dell'avvenuta intercalazione si può meglio valutare dall'analisi delle distanze fra i piani della carica riportate in Tabella 8.19.

**Tabella 8.19.** Distanze interplanari *d*. Nanocompositi PU a base di Cloisite C30B.

	Cloisite C30B	3C30B_MW_5'_PU	5C30B_MW_5'_ter_PU	3C30B_4530_US_PU	5C30B_4530_US_PU
2*theta [°]	4,850	2,343	2,100	2,443	2,075
d [Å]	18,198	37,667	42,019	36,120	42,525

I dati riportati in tabella evidenziano l'avvenuta intercalazione della cloisite 30B all'interno della matrice polimerica. Le distanze fra le lamelle del fillosilicato, infatti, risultano più che raddoppiate in tutti e quattro gli espansi caricati. Analizzando nel dettaglio i risultati riportati risulta necessario evidenziare che le due schiume caricate al 3% non presentano differenze significative in termini di intercalazione; lo stesso dicasi per quelle al 5%. Con ciò si evince come sia gli ultrasuoni che le microonde siano entrambi metodi efficaci per ottenere i nanocompositi poliuretanic. Come risultato anche dal confronto fra il metodo di omogeneizzazione meccanica e quello alle microonde, anche nel paragone fra ultrasuoni e microonde si evidenzia come quest'ultima sia la tecnica di preparazione più vantaggiosa operativamente. Il metodo alle microonde infatti garantisce tempi e consumi energetici minori.

Altra evidenza si riferisce alla maggiore intercalazione nel caso di cariche al 5% rispetto al caso al 3% nel trattamento ad ultrasuoni. Le ragioni sono quelle già citate, ovvero maggiore viscosità del formulato maggiormente caricato che consente trasferimenti di *shear* maggiori.

Come ultima serie di analisi XRD si riporta il confronto fra un espanso caricato al 5% di Dellite HPS e un espanso caricato al 3% di Cloisite C30B. Per favorire l'intercalazione si è impiegato un trattamento alle microonde di 5 minuti.

Nel primo caso, ovvero la schiuma *5HPS\_MW\_5'\_PU*, il trattamento alle microonde si effettua come riportato in Tabella 8.20.

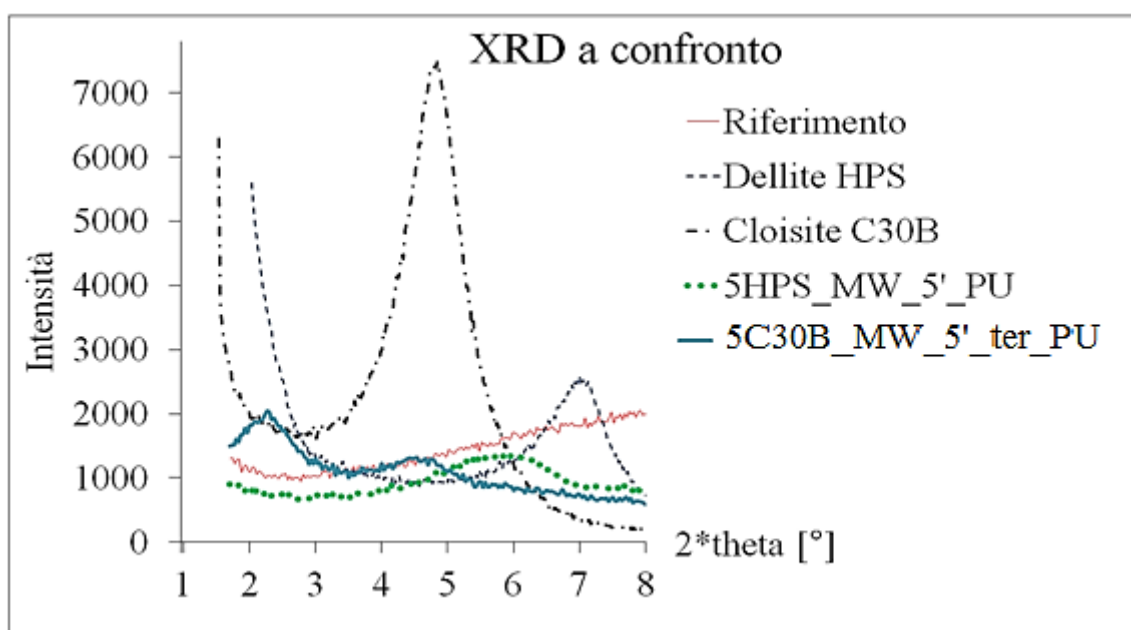
**Tabella 8.20.** Formulazione del campione trattato alle microonde ed impiegato nella preparazione della schiuma 5HPS\_MW\_5'\_PU.

5HPS_MW_5'	
isoexter 4530 [%]	39,77
isoexter 4537 [%]	39,77
isoter 842G [%]	19,88
HPS [%]	0,58
COMMENTI	15" di MW seguiti da raffreddamento in acqua e ghiaccio. Trattati 100g. 5' di MW effettivi.

Il formulato così trattato si impiega successivamente per ottenere la schiuma 5HPS\_MW\_5'\_PU secondo la formulazione riportata al Capitolo 7.

Per il secondo caso, ovvero l'espanso caricato al 5% di Cloisite C30B, si faccia invece riferimento al già citato formulato 5C30B\_MW\_5' (Tabella 8.18). Come per l'espanso 5HPS\_MW\_5'\_PU, il formulato così trattato si impiega successivamente per ottenere la schiuma 5C30B\_MW\_5'\_ter\_PU secondo la formulazione riportata al Capitolo 7.

I diffrattogrammi ottenuti per le schiume risultanti si riportano in Figura 8.12.



**Figura 8.12.** Analisi XRD. Nanocompositi PU a base di Cloisite C30B e Dellite HPS.

Come già messo in evidenza, nel caso della cloisite 30B si può constatare l'avvenuta intercalazione della carica nella matrice polimerica. Nel caso della dellite HPS, invece, lo spostamento ad angoli minori da parte del picco caratteristico della dellite nel nanocomposito



si realizza con scarsa entità. In Tabella 8.21 si evidenzia come in effetti la distanza interplanare fra lamelle nella dellite all'interno del nanocomposito incrementi solo di circa il 25,7 %. Nel caso della Cloisite invece l'incremento si attesta circa ad un 130,9 %.

**Tabella 8.21.** Distanze interplanari  $d$ . Nanocompositi PU a base di Dellite HPS e Cloisite C30B.

	Dellite HPS	Cloisite C30B	5HPS_MW_5'_PU	5C30B_MW_5'_ter_PU
$2\theta$ [°]	7,010	4,850	5,573	2,100
$d$ [Å]	12,595	18,198	15,840	42,019

Questo risultato porta a verificare come effettivamente sia più semplice intercalare in un polimero non idrofilo una carica compatibilizzata. I risultati migliori si ottengono pertanto nell'impiegare la cloisite anziché una carica non compatibilizzata come la dellite.

### 8.1.3 Conclusioni

Con i risultati delle analisi XRD si sono ottenute una serie di evidenze sperimentali; per mezzo di essi si sono potuti scegliere metodo e condizioni ottimali per raggiungere un'ottimale dispersione delle nanocariche negli espansi poliuretanic rigidi. Tali risultati si possono riassumere come segue:

- Si evidenzia come fra i trattamenti impiegabili ai fini di raggiungere lo stato intercalato/esfoliato quello più vantaggioso siano le microonde. Le tecniche ad ultrasuoni e l'omogeneizzazione meccanica consentono di raggiungere risultati simili a quelli ottenibili con le microonde ma sono svantaggiosi dal punto di vista sia dei tempi di processo che dal punto di vista dei consumi.
- Nel trattamento alle microonde al fine di accelerare la preparazione dei formulati conviene operare su masse di 100[g] o superiori poiché i vantaggi in termini di intercalazione ottenibili operando su masse minori (50 e 20[g]) sono trascurabili.
- Nel trattamento alle microonde tempi di irraggiamento maggiori consentono di raggiungere distanze interlamellari superiori, senza comunque portare a degradazione della miscela di polioli
- Per favorire l'intercalazione risulta preferibile impiegare cariche compatibilizzate come la Cloisite C30B anziché la Dellite HPS.
- In tutti i casi studiati, il miglior grado di dispersione ottenibile è rappresentato dallo stato intercalato. Non si è riusciti ad ottenere lo stato completamente esfoliato.

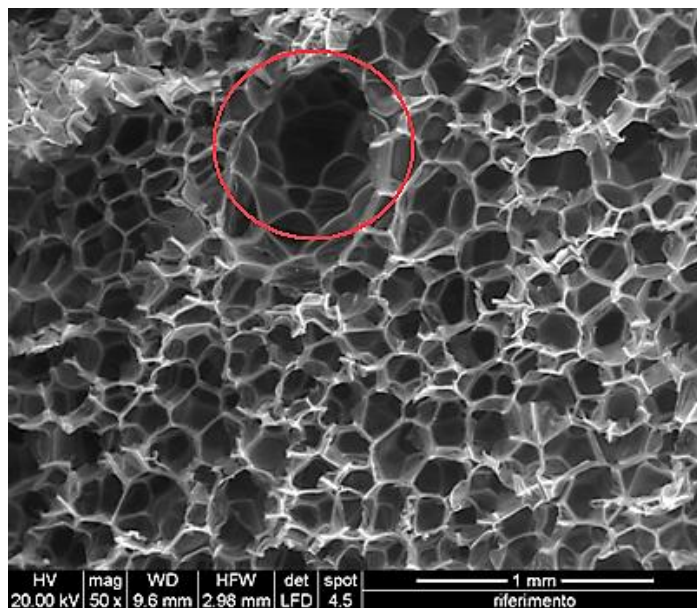
## 8.2 Analisi ESEM

### 8.2.1 Morfologia

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

Tutte le immagini catturate al ESEM si riportano in Appendice A. Nel presente paragrafo si desidera solamente evidenziare l'effetto che hanno ritardanti e nanocariche sulla morfologia dell'espanso.

In Figura 8.13 si riporta una fotografia ad ingrandimento 50x del campione *Riferimento*.

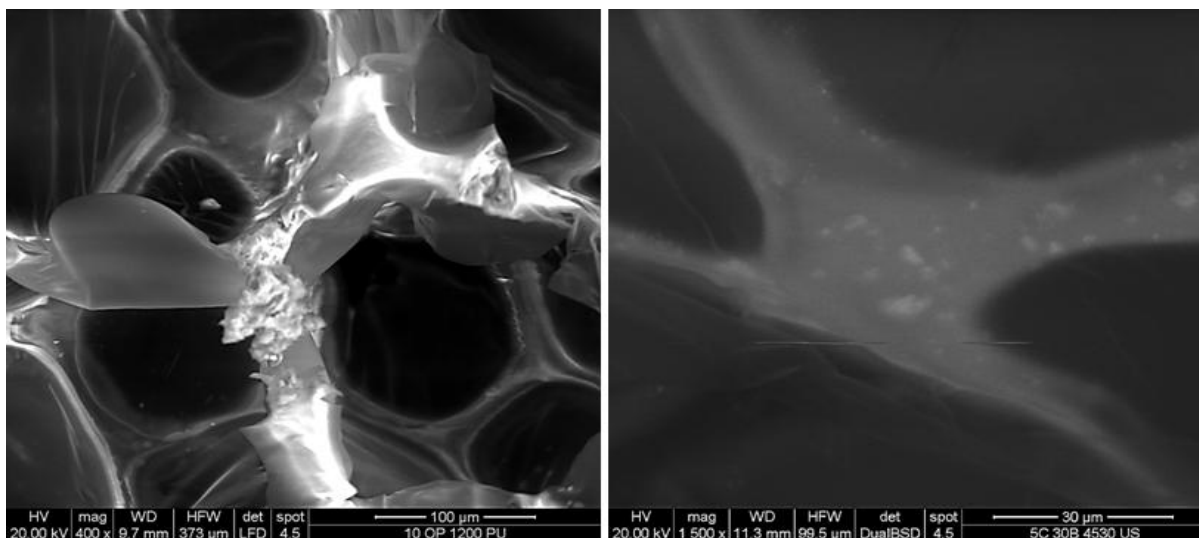


**Figura 8.13.** Analisi ESEM del campione *Riferimento*

La fotografia ESEM evidenzia la caratteristica struttura cellulare dell'espanso ove le linee bianche sono le pareti cellulari. All'interno delle celle si trova l'espandente che conferisce al poliuretano le caratteristiche di ridotta conducibilità termica. Le celle sono chiuse e risultano allungate lungo la direzione di espansione. Si notano diversi strati di celle; le celle negli strati superficiali sono rotte a causa del taglio operato in fase di preparazione dei provini con la lama. Il buco centrale, cerchiato, è dovuto alla preparazione manuale della schiuma. Produrre

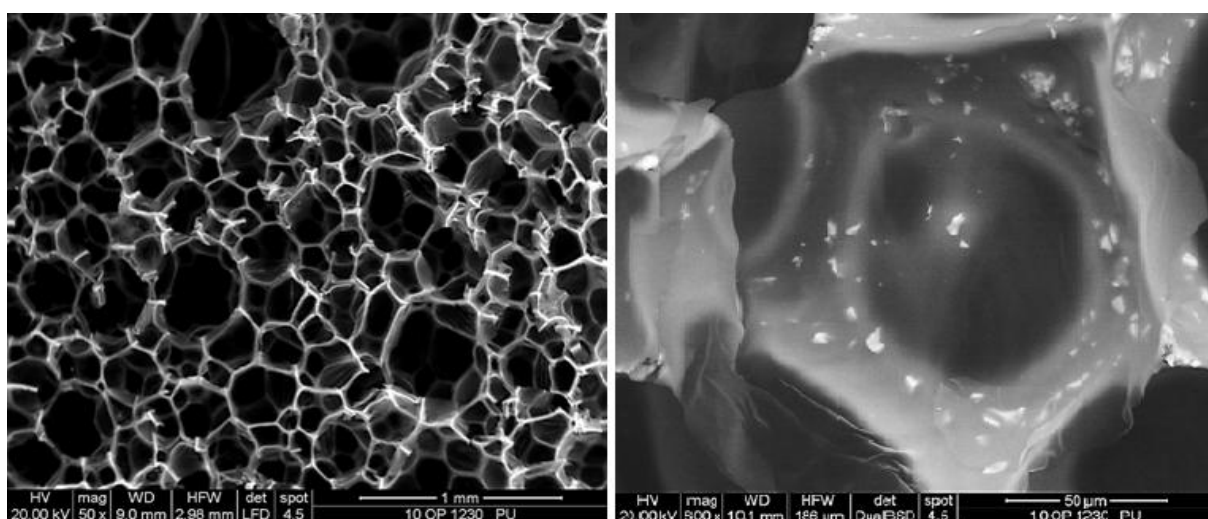
la schiuma in macchina permetterebbe invece di ridurre queste disomogeneità.

L'introduzione delle particelle di ritardante o di nanocarica comporta modificazioni della struttura cellulare poiché le particelle si posizionano sui nodi e/o sulle pareti delle celle. In Figura 8.14 si mostra questo posizionamento per le particelle di ritardante (immagine a sinistra) e per la Cloisite 30B (immagine a destra), rispettivamente nei campioni *10OP1200\_PU* e *5C30B\_4530US\_PU* e con un ingrandimento maggiore.



**Figura 8.14.** Analisi ESEM dei campioni *10OP1200\_PU* e *5C30B\_4530US\_PU*

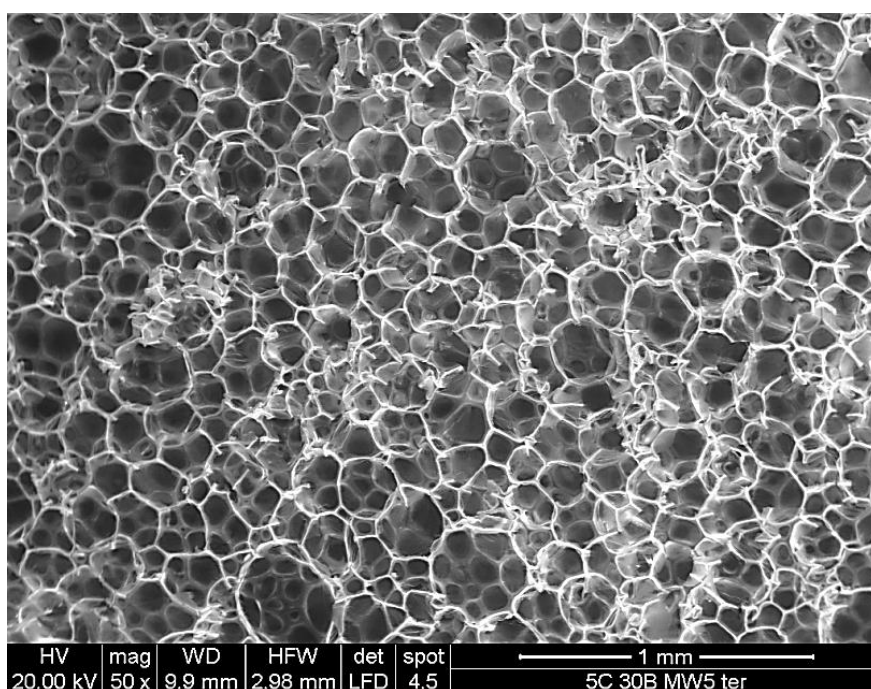
In Figura 8.15 si riporta un'immagine ad ingrandimento 50x (immagine a sinistra) e a 400x (immagine a destra) del campione *10OP1230\_PU*.



**Figura 8.15.** Analisi ESEM del campione *10OP1230\_PU*

L'aggiunta del 10% di ritardante, nel caso presentato l'Exolit OP1230, comporta visivamente un aumento, rispetto al riferimento, del diametro cellulare in quanto le particelle additivate vanno a disporsi in agglomerati sia nei nodi che nelle pareti, a causa dell'elevata dimensione di tali particelle, superiore a quella dei nodi stessi.

Nel caso di nanocariche, invece, l'incremento del diametro risulta visivamente minore (Figura 8.16); a titolo esemplificativo si riporta solo il caso *5C30B\_MW5ter\_PU*. Infatti nel caso di nanocariche si impiegano dosaggi minori che non nel caso dei ritardanti; ciò permette di contenere l'incremento del diametro cellulare.



**Figura 8.16.** Analisi ESEM del campione *5C30B\_MW5ter\_PU*

Inoltre esse tendono a posizionarsi maggiormente ai nodi come parzialmente visibile in Figura 8.14 per il campione *5C30B\_4530US\_PU*; questo risultato risulta in accordo con quanto rilevato in letteratura <sup>(1)</sup>. Questo posizionamento preferenziale nei nodi è un'altra possibile causa del minore incremento del diametro cellulare rispetto al caso delle particelle di ritardante che si posizionano molto anche nelle pareti.

### 8.2.2 Diametro medio cellulare

Si riportano i valori dei diametri medi cellulari (Tabella 8.22) misurati secondo la norma ASTM D3576 come già indicato al §4.2.

**Tabella 8.22.** Diametri medi cellulari degli espansi

	$d_c$ [mm]
Riferimento	0,24
3C30B_4530US_PU	0,29
5C30B_4530US_PU	0,29
3C30B_MW_5 bis_PU	0,29
5C30B_MW_5 ter_PU	0,26
10 IPA_PU	0,28
10 OP1200_PU	0,31
10 OP 1230_PU	0,35
10 IPA_3C30B_MW5_PU	0,29
10 OP 1200_3C30B_MW5_PU	0,24
10 OP 1230_3C30B_MW5_PU	0,29
10 IPA_5C30B_MW5_PU	0,34
10 OP 1200_5C30B_MW5_PU	0,32
10 OP 1230_5C30B_MW5_PU	0,24

Rispetto al campione *Riferimento* si può osservare un incremento del diametro cellulare con l'aggiunta della nanocarica. In particolare, come già osservato, gli incrementi maggiori si hanno in presenza di solo ritardante (caso estremo *10OP1230\_PU*); più contenuti sono gli incrementi del diametro per i campioni additivati di sola nanocarica senza differenze significative dovute al metodo di dispersione (US o MW) o alla percentuale di carica (3% o 5%).

Queste informazioni vogliono essere una chiave di lettura per esaminare le misure di conducibilità termica presentate al §10.3.



# Capitolo 9

## Risultati della caratterizzazione del comportamento al fuoco

In questo Capitolo 9 (<sup>1,5</sup>) si presentano i risultati ottenuti per l'indice di ossigeno e dalle analisi al calorimetro a cono.

### 9.1 Indice di ossigeno (LOI)

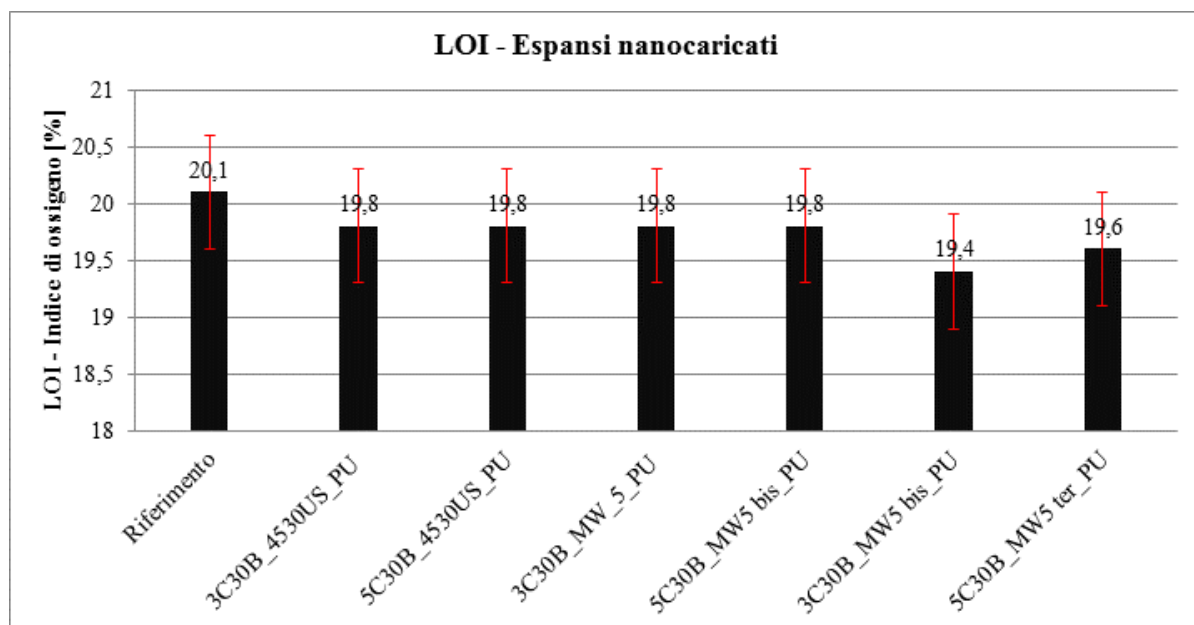
In Tabella 9.1 si presentano i valori ottenuti per l'indice di ossigeno (LOI, *Limiting Oxygen Index*) degli espansi preparati, eseguito secondo la norma ASTM D 2863.

**Tabella 9.1.** Valori del LOI per gli espansi poliuretanic

	<b>Nome espanso</b>	<b>LOI [%] (Errore ± 0.5%)</b>
	Riferimento	20,1
<b>Espansi con ritardanti</b>	10 IPA_PU	25,6
	10 OP1200_PU	24,7
	10 OP 1230_PU	24,3
<b>Espansi con nanocariche</b>	3C30B_4530US_PU	19,8
	5C30B_4530US_PU	19,8
	3C30B_MW_5_PU	19,8
	5C30B_MW5 bis_PU	19,8
	3C30B_MW5 bis_PU	19,4
	5C30B_MW5 ter_PU	19,6
<b>Espansi con ritardanti e nanocariche</b>	10 IPA_3C30B_MW5_PU	25,9
	10 OP 1200_3C30B_MW5_PU	23,9
	10 OP 1230_3C30B_MW5_PU	23,9
	10 IPA_5C30B_MW5_PU	25,6
	10 OP 1200_5C30B_MW5_PU	23,2
	10 OP 1230_5C30B_MW5_PU	23,9

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

I risultati presentati in Tabella 9.1e relativi agli espansi con ritardanti mostrano anzitutto un incremento del LOI del riferimento di circa il 20% per addizione degli Exolit e del 27% per addizione dell'IPA. I risultati migliori si hanno dunque in presenza di IPA; infatti, a parità di dosaggio (10% di ritardante in tutti e tre i casi), la ragione di tale fatto si può imputare alla maggiore percentuale di fosforo contenuto nell'IPA rispetto agli Exolit. Nel caso di addizione di nanocariche conviene analizzare i risultati anche in forma grafica (Figura 9.1).



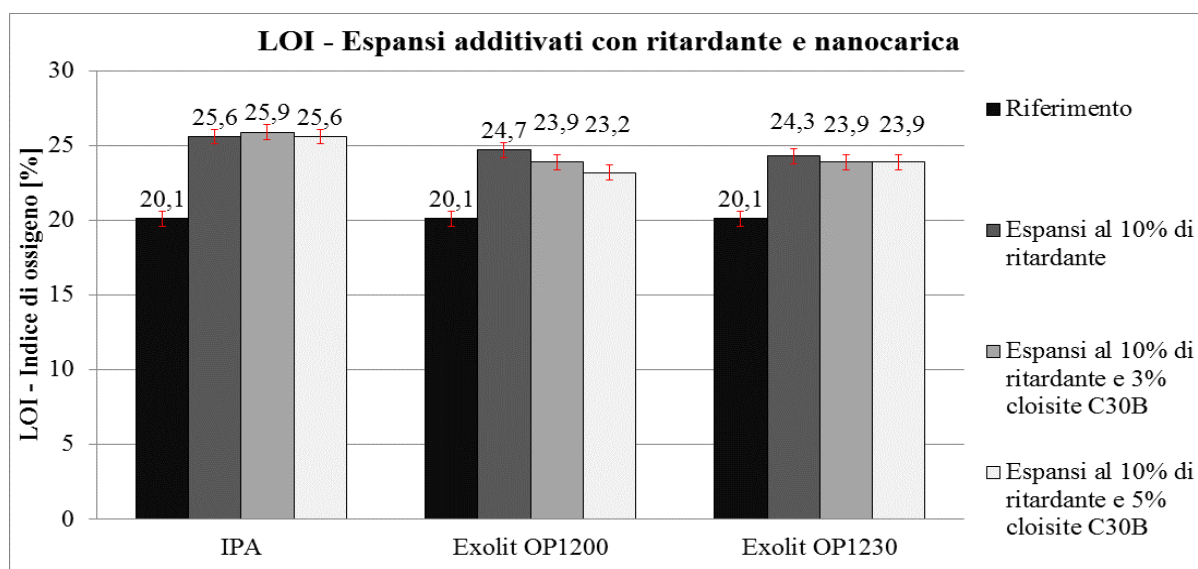
**Figura 9.1.** Valori del LOI per gli espansi poliuretanicici nanocaricati

L'addizione delle nanocariche appare trascurabilmente peggiorare il comportamento della schiuma in fase di ignizione. Le ragioni si possono imputare all'azione di catalisi del silicato che da una parte favorisce la formazione del *char* e dall'altra la degradazione della matrice polimerica. Altri motivi sono imputabili all'umidità contenuta nella carica, all'effetto barriera che accelera la degradazione della matrice polimerica nonché alla decomposizione del compatibilizzante organico (cfr. §3.3.2).



Altre considerazioni concernono la tecnica di dispersione della nanocarica nonché gli effetti della diversa percentuale di cloisite; a tal scopo non si riscontrano differenze sensibili del LOI né fra i campioni ottenuti da tecnologie diverse (US o MW) né fra i campioni diversamente caricati al 3% o al 5%. L'unica eccezione si riferisce ai campioni *3C30B\_MW5 bis\_PU* e *5C30B\_MW5 ter\_PU* che, causa maggior contenuto di tensioattivo nella formulazione, presentano LOI leggermente più bassi rispetto agli altri campioni. Come visibile, questo maggior dosaggio di tensioattivo ha comunque effetti trascurabili sul LOI.

Infine conviene valutare l'effetto sul LOI rispetto al riferimento da parte dell'addizione combinata sia di ritardanti che di nanocariche all'interno della formulazione della schiuma. L'istogramma in Figura 9.2 ripropone per via grafica i risultati già presentati in Tabella 9.1.



**Figura 9.2.** Valori del LOI per gli espansi poliuretanicici additivati di ritardanti e nanocariche

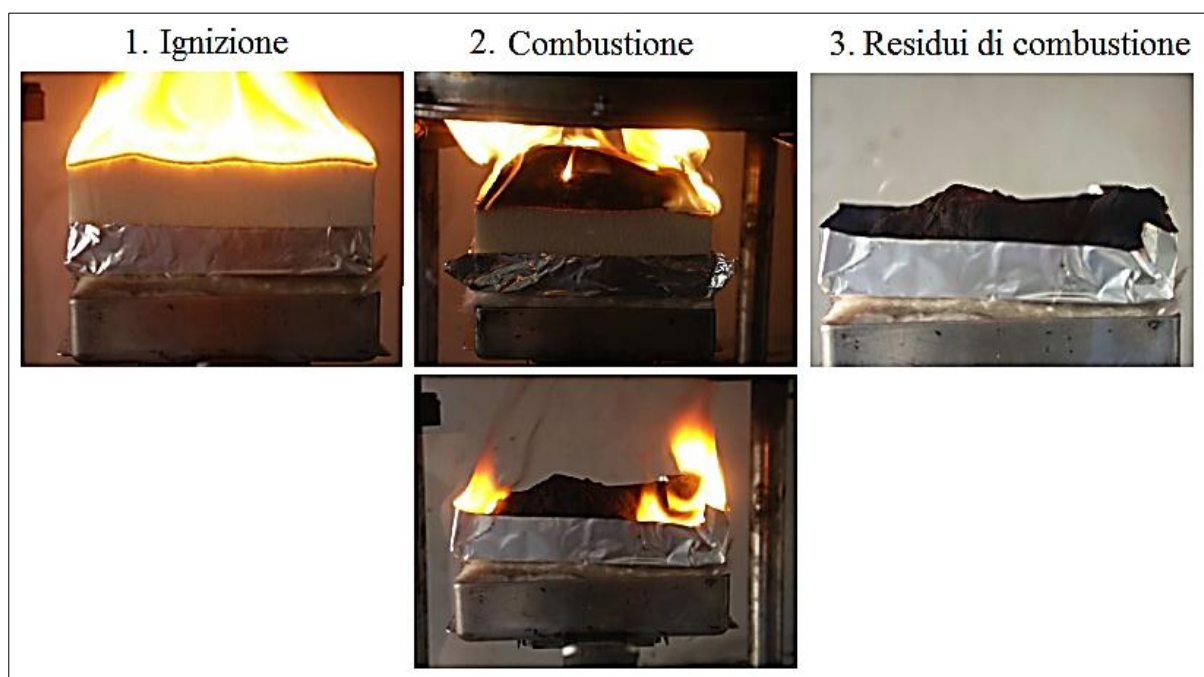
Tenendo conto dell'errore di misura ( $\pm 0.5\%$ ), nel caso dell'OP1200 l'incremento del LOI rispetto al riferimento in presenza di ritardante e nanocarica è minore rispetto alla presenza del solo ritardante OP1200. Nel caso dell'IPA e dell'OP1230, invece, la combinazione con la nanocarica non produce nessun effetto significativo.

Riassumendo, l'addizione di ritardanti porta ad incrementare favorevolmente il LOI della schiuma; la presenza di nanocariche invece non presenta effetti marcati se non nel caso del campione *10 OP 1200\_5C30B\_MW5\_PU* dove vi è un lieve peggioramento che rispetto al campione *10 OP 1200\_PU* equivalente ad una riduzione del 6% del LOI.

## 9.2 Calorimetro a cono

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

I materiali si collocano in un vassoio di alluminio (1 foglio) a 25mm di distanza dal cono e quindi si sottopongono ad un flusso termico di  $50 \text{ kW/m}^2$ . In Figura 9.3 si riportano immagini delle fasi caratteristiche della prova, ovvero ignizione, combustione e residui finali.



**Figura 9.3.** Osservazione visiva della prova

Si eseguono più prove per ogni materiale allo scopo di aumentare la riproducibilità delle misure ricavate; i risultati ottenuti sono quindi valori medi, nel presente caso di 3 ripetizioni.

### 9.2.1 Comportamento durante la combustione: calore rilasciato e ignizione

Si riportano i risultati relativi alla misura dei parametri velocità di rilascio del calore (*heat release rate*, HRR) picco della HRR (pHRR) calore totale sviluppato (*total heat evolved*, THE). Anzitutto si presentano gli esiti delle prove condotte sulle schiume caricate al 10% di ritardante; quindi si riportano i risultati degli espansi additivati sia delle nanocariche (al 3% ed al 5%) che dei ritardanti (al 10%).

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

Nelle Figure 9.4 e 9.5 si riportano rispettivamente l'HRR e il THE per gli espansi caricati con solo ritardante.

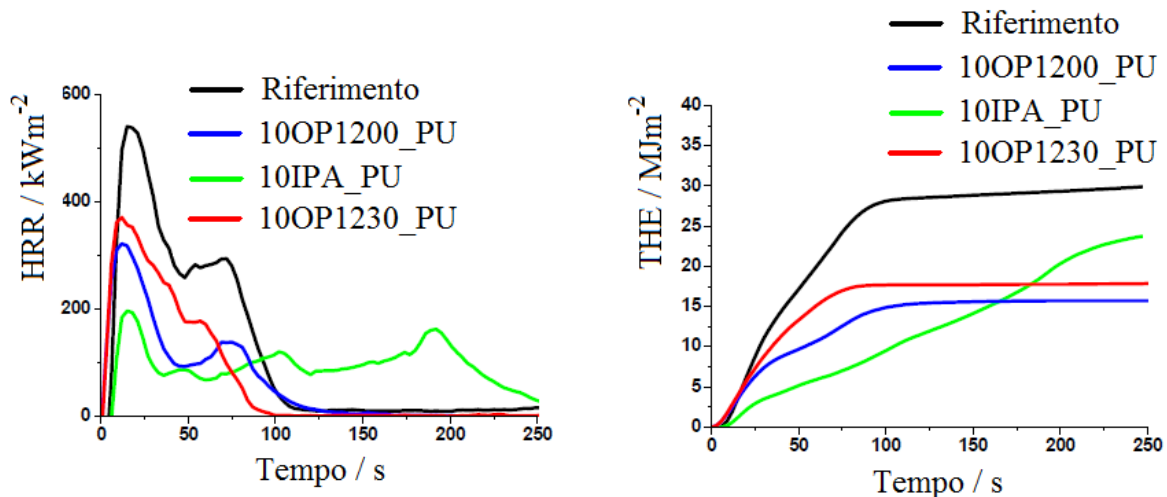


Figura 9.4. Confronto HRR schiume con 10% ritardante

Figura 9.5. Confronto THE schiume con 10% ritardante

I valori di HRR riportati in Figura 9.4 sono tipici dei materiali formatori di *char*. I campioni mostrano un'iniziale crescita di HRR finché non si forma uno strato di *char* abbastanza compatto; il secondo picco della funzione HRR si può sviluppare quando il *char* si frattura. Questo risulta particolarmente evidente nel campione *Riferimento* e nel campione *10OP1200\_PU*. In ogni caso, l'azione di tutti i ritardanti impiegati si espleta nella sensibile riduzione del PHRR grazie al fatto che favoriscono lo sviluppo di *char* più compatto rispetto all'espanso non caricato. In Tabella 9.2 si riportano i valori di PHRR e i corrispondenti valori di THE; vengono riportate inoltre le deviazioni standard massime rilevate per ciascun parametro.

Tabella 9.2. Parametri PHRR e THE per le schiume al 10% di ritardante

	PHRR [ $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	THE [ $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
	$\pm 27$	$\pm 3$
Riferimento	555	32.5
10IPA_PU	200	15.6
10OP1200_PU	321	15.8
10OP1230_PU	352	17.9

La funzione THE, riportata in Figura 9.5, mostra che nel caso dell'IPA si ha una minore pendenza della curva rispetto al caso d'impiego degli Exolit OP 1200 o 1230 ovvero la

velocità di rilascio del calore risulta minore nel caso si impieghi un 10% di IPA come ritardante. E' importante notare che il THE è sensibilmente minore rispetto al riferimento per tutti gli espansi ritardati, a prova della loro efficace azione antifiamma.

Occorre analizzare anche l'effetto esercitato dall'aggiunta della nanocarica. Nel caso di combinazione IPA-cloisite 30B dalle Figure 9.6 e 9.7 si evince un lieve peggioramento del PHRR rispetto al caso di aggiunta di solo ritardante. Inoltre, nessuna differenza significativa si riscontra fra il campione al 3% e quello al 5% di cloisite.

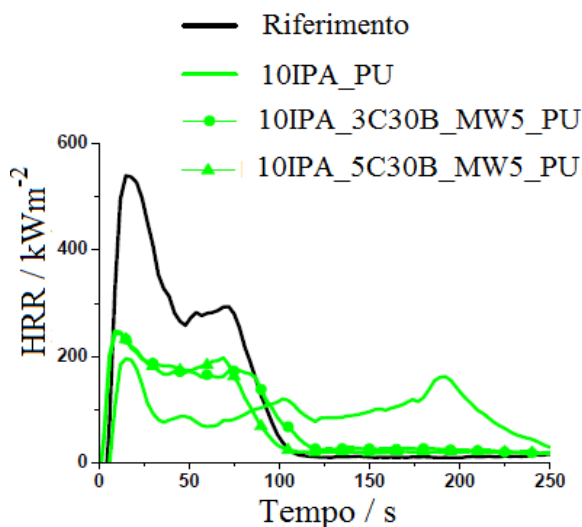


Figura 9.6. Confronto HRR schiume con IPA e Cloisite 30B

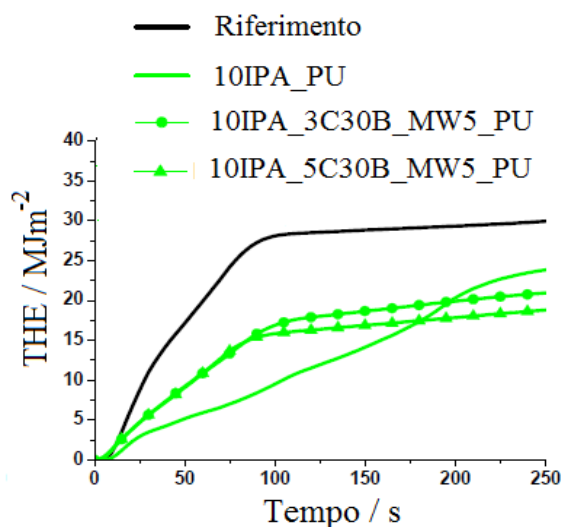


Figura 9.7. Confronto THE schiume con IPA e Cloisite 30B

La funzione THE presenta pendenza maggiore nella fase iniziale del test con l'aggiunta di nanocarica; probabilmente ciò si deve alla parziale inibizione dell'azione di ritardo di fiamma dell'IPA da parte della cloisite (cfr. § 3.3.2); lo stesso motivo può essere la causa del lieve aumento di PHRR in presenza di nanocariche. D'altra parte il THE a fine test risulta costante sia in assenza che in presenza di nanocarica, come risulta dalla Tabella 9.3 in cui si riportano i valori di PHRR e i corrispondenti valori di THE, in accordo con dati di letteratura<sup>(37)</sup>.

Tabella 9.3. Parametri PHRR e THE per le schiume con IPA e cloisite

	PHRR [kW*m <sup>-2</sup> ] ± 25	THE [MJ*m <sup>-2</sup> ] ± 3
Riferimento	538	29
10IPA_PU	200	21.5
10IPA_3C30B_MW5_PU	255	21.1
10IPA_5C30B_MW5_PU	246	19.8

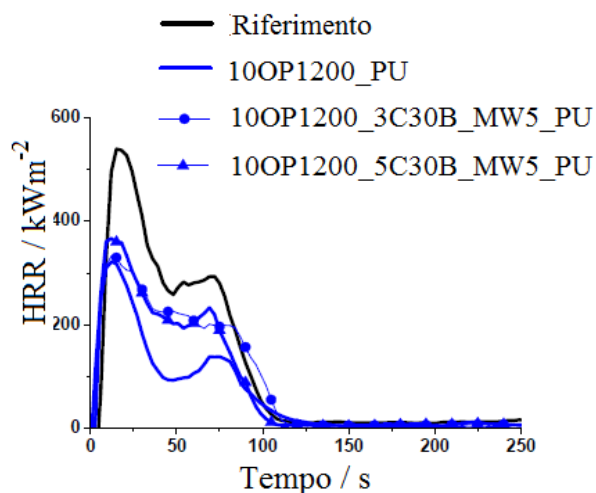
L'effetto più marcato derivante dall'utilizzo di nanocarica è collegato alla netta riduzione del secondo picco della curva HRR collegata al fatto che, in questo sistema, la nanocarica è efficace nel rinforzare il *char*, prevenendone quindi la fatturazione, responsabile del secondo picco della curva HRR.

In Tabella 9.4 si riportano i valori di PHRR e i corrispondenti valori di THE degli espansi caricati con OP 1200 e cloisite 30B.

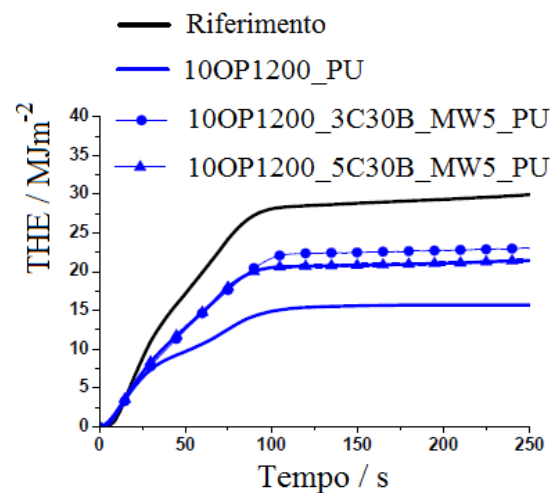
**Tabella 9.4.** Parametri PHRR e THE per le schiume con Exolit OP1200 e cloisite

	PHRR [kW*m <sup>-2</sup> ] ± 25	THE [MJ*m <sup>-2</sup> ] ± 3
Riferimento	538	29
10OP1200_PU	321	15.8
10OP1200_3C30B_MW5_PU	328	23.0
10OP1200_5C30B_MW5_PU	358	24.1

Anche nel caso di combinazione OP1200-cloisite dalle Figure 9.8 e 9.9 si evince un peggioramento del PHRR rispetto al caso di aggiunta di solo ritardante che tuttavia risulta trascurabile in quanto entro la deviazione standard sperimentale. Inoltre, nessuna differenza si riscontra fra il campione al 3% e quello al 5% di cloisite.



**Figura 9.8.** Confronto HRR schiume con OP1200 e Cloisite 30B



**Figura 9.9.** Confronto THE schiume con OP1200 e Cloisite 30B

Relativamente al THE, in questo caso invece, non si nota nessuna influenza iniziale della nanocarica sulla pendenza della curva THE vs tempo; inoltre il THE risulta tanto maggiore quanto maggiore è il contenuto di nanocarica. Altro elemento da osservare è che in presenza

di nanocarica non si assiste alla diminuzione del secondo picco della HRR ma bensì ad un suo aumento. Come sarà chiarito meglio in seguito (cfr. §9.2.2) questo è dovuto al fatto che in presenza di nanocarica si genera uno strato di *char* eccessivamente rigido che durante il test si frammenta, non costituendo quindi un'efficace barriera.

I risultati relativi agli espansi OP1230 sono riportati nelle Figure 9.10 e 9.11 e in Tabella 9.5, dove si riportano i valori di PHRR e i corrispondenti valori di THE. In questo caso, a differenza di OP1200, si ha una leggera diminuzione del PHRR all'aumentare del contenuto di nanocarica mentre si assiste ad una maggiore velocità di rilascio del calore dopo i primi 75s di test per cui il THE a fine test risulta aumentato in presenza di nanocarica. Anche in questo caso il maggior THE rilevato in presenza di nanocarica è imputabile alla maggior fragilità del *char* che si forma, il quale, fratturandosi, non è costituisce un'efficace barriera; a riprova di questo si consideri che anche in questo caso (come nel sistema OP1200 e contrariamente al sistema IPA) il secondo picco di HRR risulta aumentato in presenza di nanocarica.

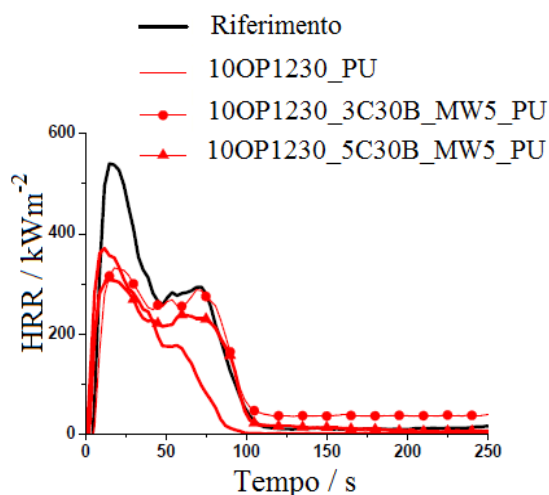


Figura 9.10. Confronto HRR schiume con OP1230 e Cloisite 30B

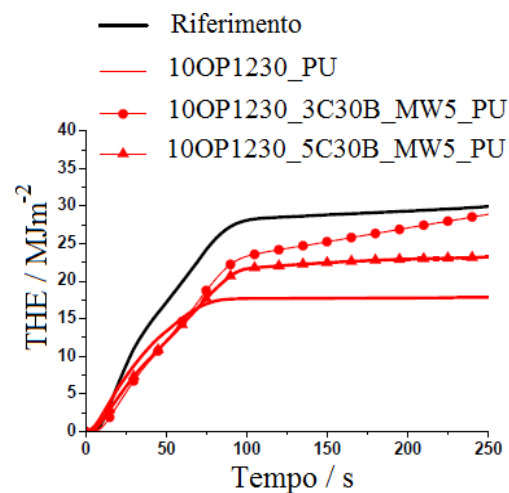


Figura 9.11. Confronto THE schiume con OP1230 e Cloisite 30B

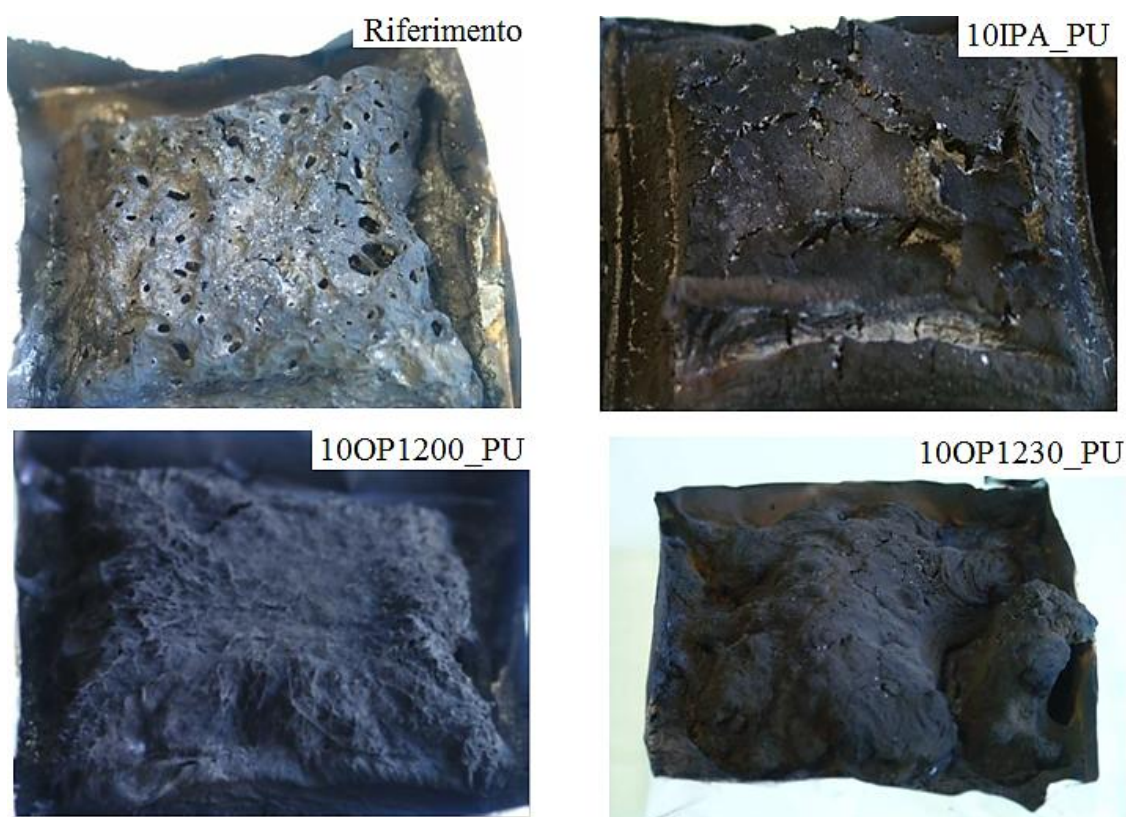
Tabella 9.5. Parametri PHRR e THE per le schiume con Exolit OP1230 e cloisite

	PHRR [kW·m <sup>-2</sup> ] ± 25	THE [MJ·m <sup>-2</sup> ] ± 3
Riferimento	538	29
10OP1230_PU	352	17.9
10OP1230_3C30B_MW5_PU	332	21.9
10OP1230_5C30B_MW5_PU	310	23.6

Complessivamente i risultati ottenuti mostrano come il campione caratterizzato dal minor picco di velocità di rilascio di calore sia il *10IPA\_PU* anche se comunque i ritardanti OP1200 e OP1230 si dimostrano efficaci. Le nanocariche possono avere effetti diversi a seconda del sistema considerato. Nel caso di IPA, le nanocariche inibiscono inizialmente l'azione di ritardo di fiamma di IPA ma sono efficaci nel rafforzare il *char* per cui il secondo picco di HRR viene completamente soppresso e il THE resta costante. Nel caso di OP 1200 e 1230 le nanocariche tendono comunque a limitare l'azione di ritardo di OP e non portano a nessun beneficio sul secondo picco di HRR. Come verrà chiarito nel paragrafo seguente questi diversi comportamenti possono essere correlati con la diversa "qualità" di *char* che le nanocariche contribuiscono a formare: più compatto nel caso di IPA, con un maggior numero di fratture per OP1200 e OP1230.

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

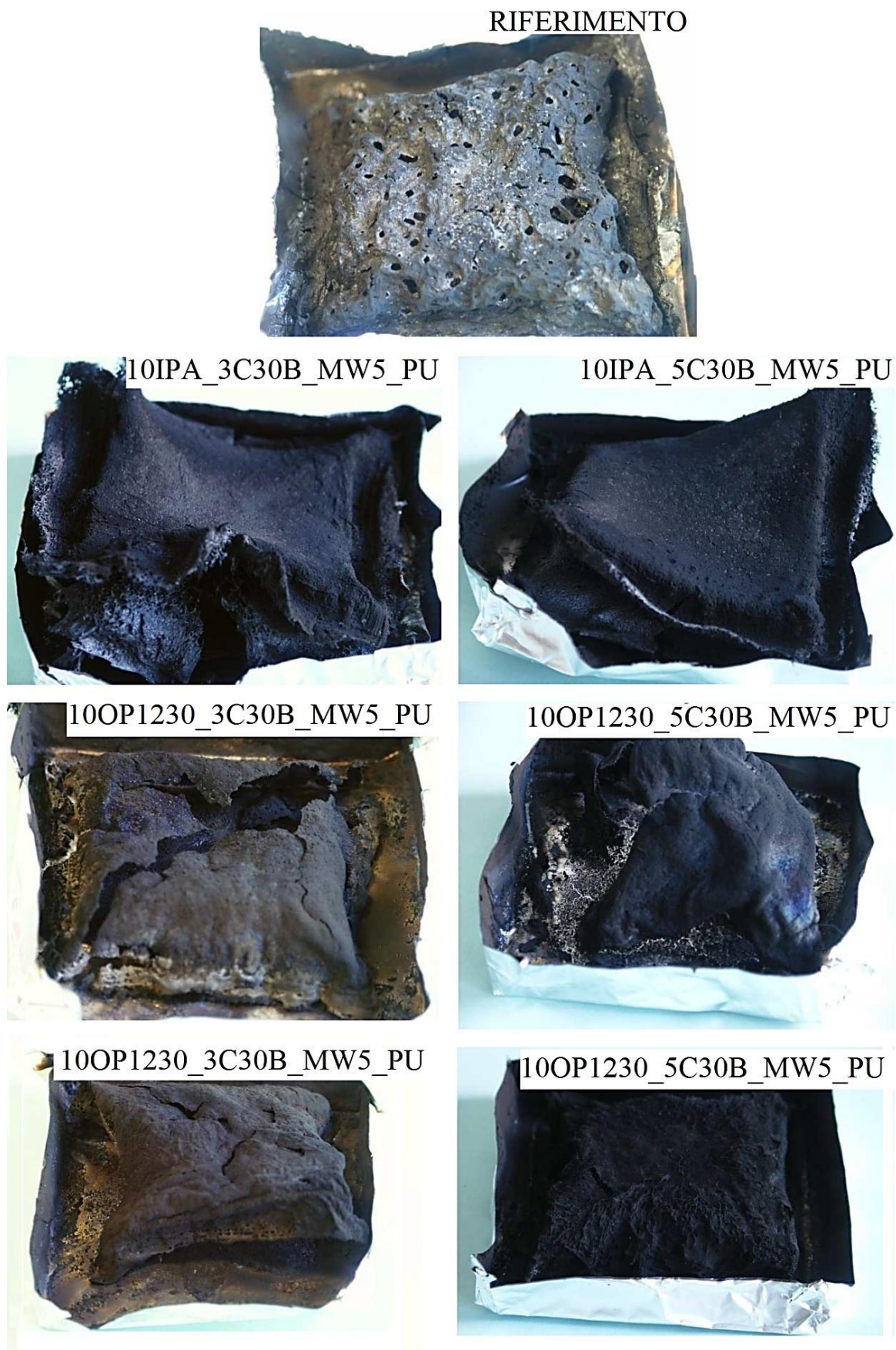
L'osservazione visiva dei residui di combustione (Figura 9.12) permette di valutare l'effetto degli additivi sulla struttura del *char* formatosi.



**Figura 9.12.** Osservazione visiva dei residui di combustione. Effetto dei ritardanti.

Rispetto al campione *Riferimento*, si osserva un netto miglioramento della struttura dei residui di combustione nel caso di addizione di IPA per il quale si forma un *char* compatto. I due Exolit OP1200 e OP 1230 invece lasciano un residuo fragile, sebbene esso si presenti compatto. Le osservazioni condotte sui residui nel caso di combinazione di ritardante Exolit OP 1200 e 1230 e nanocarica invece mostrano un peggioramento rispetto alla casistica con solo ritardante (Figura 9.13). La causa va imputata al fatto che probabilmente la presenza di nanocariche irrigidisce la struttura del *char* rendendola al contempo più fragile. Diverso è invece il caso degli espansi con IPA (Figura 9.13) per i quali si osserva la formazione di uno strato di *char* più compatto in presenza di nanocariche.





**Figura 9.13.** Osservazione visiva dei residui di combustione. Combinazione ritardanti-nanocariche

Infine in Tabella 9.6 si riportano il rapporto THE/TML e la % di peso residuo.

**Tabella 9.6.** Rapporto THE/TML e peso residuo percentuale per gli espansi poliuretanicici analizzati

	THE/TML [MJ/(m <sup>2</sup> *g)]	Residuo [%]
Riferimento	2.84	29.3
10IPA_PU	1.02	26.0
10IPA_3C30B_MW5_PU	1.36	28.7
10IPA_5C30B_MW5_PU	1.17	22.6
10OP1200_PU	1.41	21.5
10OP1200_3C30B_MW5_PU	1.40	31.4
10OP1200_5C30B_MW5_PU	1.04	34.0
10OP1230_PU	1.19	20.9
10OP1230_3C30B_MW5_PU	2.12	21.5
10OP1230_5C30B_MW5_PU	2.02	22.0

Il rapporto THE/TML è un indice del calore di combustione dei volatili e rappresenta il prodotto tra il calore effettivo di combustione dei composti volatili e l'efficienza di combustione. Nei campioni addizionati con solo ritardante si osserva circa un dimezzamento di tale parametro rispetto al riferimento che implica un'azione di inibizione di fiamma del ritardante; in particolare la riduzione maggiore si ha nel caso di impiego dell'IPA. L'aggiunta delle nanocariche all'IPA non porta a sensibili variazioni, anche se tendenzialmente si osserva un lieve peggioramento, mentre si ha un netto peggioramento del parametro THE/TML nei campioni caricati con OP 1230. Nel caso IPA quindi le nanocariche tendono parzialmente ad inibire l'azione di ritardo dell'antifiamma, anche se non ne precludono l'efficacia. Nel caso dell'OP 1230, invece, la combinazione con le nanocariche genera invece la situazione opposta ovvero il parametro THE/TML aumenta considerevolmente; la ragione si può imputare alla formazione di un *char* poco compatto e che costituisce quindi un minor ostacolo alla diffusione dei prodotti di pirolisi.

L'analisi dei residui evidenzia che per tutti i ritardanti considerati si hanno residui minori rispetto al caso del PU non caricato. Le nanocariche non risultano generalmente efficaci nell'aumentare il residuo a fine test.

### 9.2.3 Comportamento durante la combustione: fumi

Allo scopo di studiare il meccanismo della fase gas si considerano anche i parametri TSR e CO yield (produzione di CO). La Figura 9.14 mostra, rispetto al campione *Riferimento*, un incremento della quantità dei fumi prodotti nel caso di addizione dell'OP1230 ed una diminuzione nel caso di addizione dell'IPA o dell'OP1200.

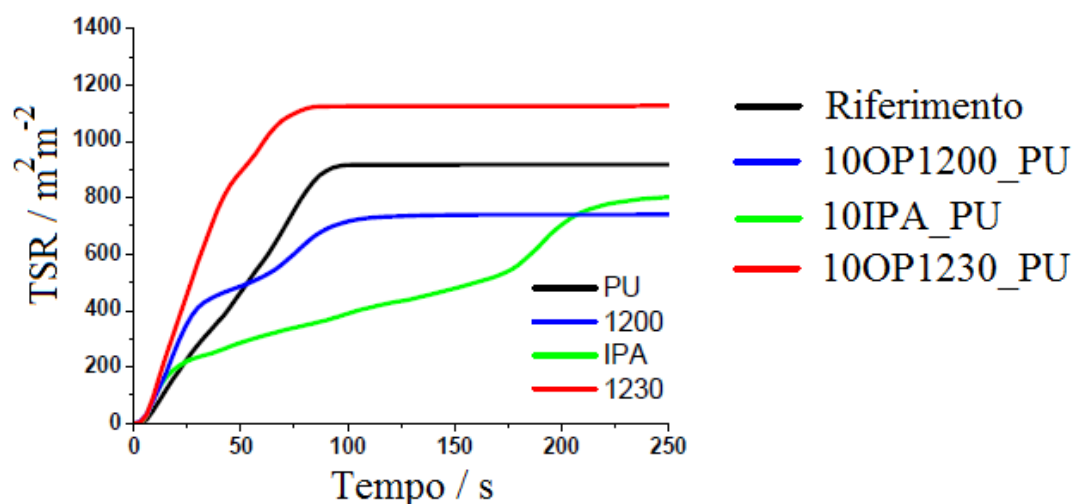


Figura 9.14. Confronto TSR schiume al 10% di ritardante

I dati riportati in Tabella 9.7 mostrano che per gli espansi IPA e OP1200, il ritardante favorisce la formazione di *char* che riduce la diffusione dei prodotti di pirolisi verso la fiamma; questo effetto agisce nel ridurre la quantità di fumi prodotta, collegata al TSR.

Nel caso invece di OP1230 la quantità di fumi sviluppata è analoga al riferimento (entro la variazione sperimentale) probabilmente a seguito della minor efficacia, come già visto, di OP1230 rispetto agli altri due ritardanti. Dai dati si evince anche come la produzione di CO sia minore rispetto al riferimento per tutti i ritardanti considerati e ciò indica che la combustione in atto risulta più completa, ad indicazione dello sviluppo di un'efficace barriera.

Tabella 9.7. Parametri TSR e CO yield per gli espansi poliuretanicici analizzati

	TSR [m <sup>2</sup> *m <sup>-2</sup> ]	CO yield [Kg/Kg]
	± 110	± 0.03
Riferimento	983	0.108
10IPA_PU	828	0.069
10OP1200_PU	754	0.043
10OP1230_PU	1072	0.079

Gli effetti sullo sviluppo di fumi legati all'aggiunta delle nanocariche sono riportati nelle figure 9.15 – 9.17 e nella Tabella 9.8. Si osserva come l'aggiunta delle nanocariche sia generalmente controproducente nelle schiume caricate al 10% di ritardante OP1200 e OP1230, infatti il parametro TSR aumenta, mentre per gli espansi con IPA il TSR resta pressoché costante (le variazioni sono contenute entro il 10%, ossia il limite di variazione sperimentale).

Come già visto sopra in relazione al THE e all'analisi dei residui, in presenza di IPA e nanocariche si sviluppa uno strato di *char* comunque compatto e non fragile rispetto alla presenza di solo ritardante per cui la quantità di volatili che va in fase gas non aumenta. Considerato poi che in presenza di IPA e nanocariche si ha un leggero aumento del CO, ovvero dell'entità di incompletezza della combustione, si può ipotizzare che in presenza di nanocariche il *char* sia più efficace nel prevenire la diffusione dell'ossigeno verso il polimero, limitando così la degradazione ma, ovviamente, anche la completezza della combustione.

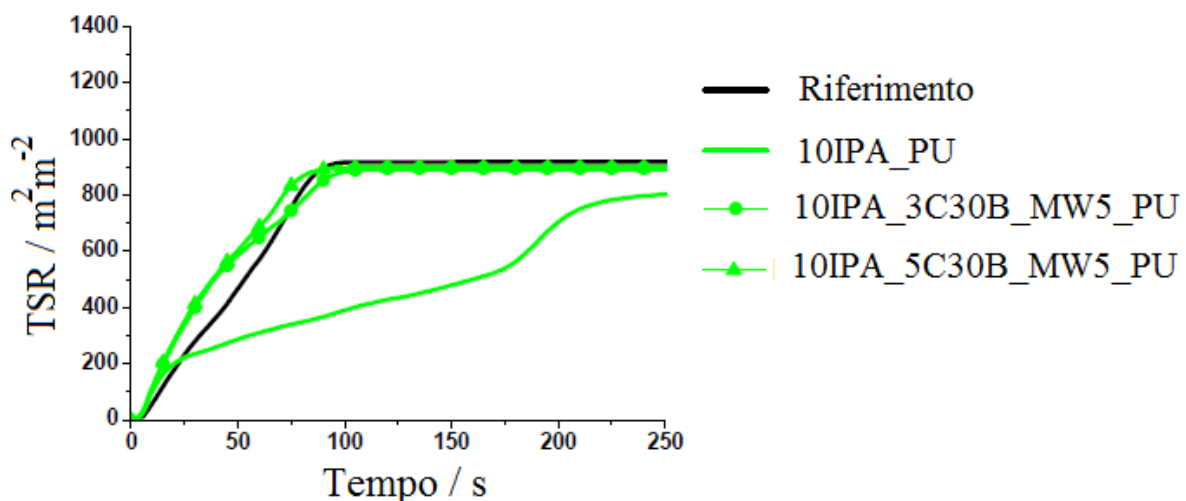


Figura 9.15. Confronto TSR schiume con IPA e Cloisite 30B

Nel caso dell'OP 1200 (Figura 9.16) l'aggiunta di nanocarica genera un aumento significativo del parametro TSR rispetto al campione *Riferimento* e al campione *10OP1200\_PU*. Si è già osservato che in questo sistema l'aggiunta di nanocariche comporta un peggioramento della qualità del *char* che si può ritenere responsabile anche del passaggio di una maggior quantità di fumi in fase gas, con conseguente aumento del TSR di questi espansi. Nei sistemi OP1200 si rileva un trascurabile incremento del CO prodotto in presenza di nanocariche, in quanto probabilmente il *char* che si crea, non essendo molto efficace, non limita la diffusione dell'ossigeno.

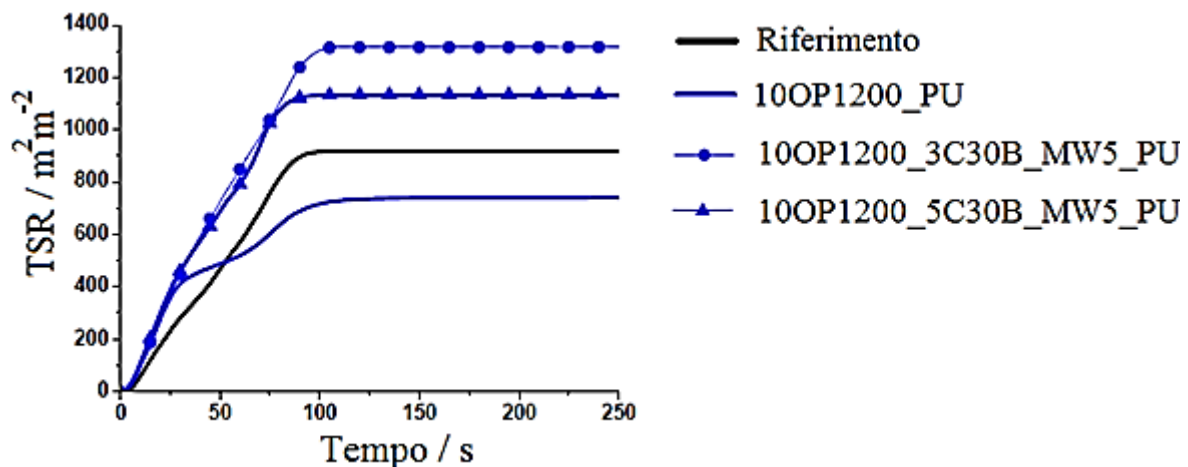


Figura 9.16. Confronto TSR schiume con OP1200 e Cloisite 30B

Nel caso dell'OP 1230 (Figura 9.17) valgono le stesse considerazioni fatte per il caso precedente (Figura 9.16) relativamente all'effetto delle nanocariche. L'unica differenza sostanziale con OP1200 è che il TSR è più elevato, è analogo a quello del riferimento.

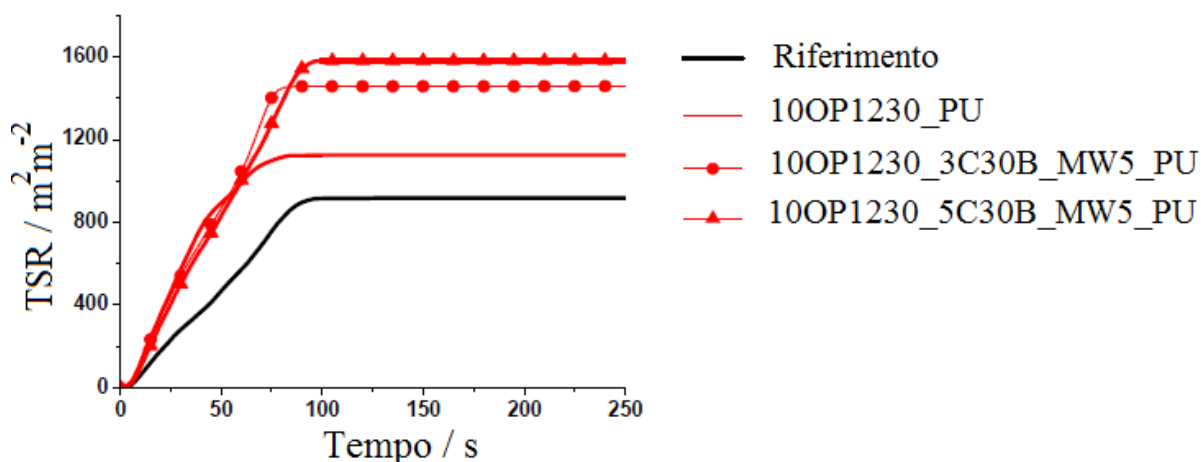


Figura 9.17. Confronto TSR schiume con OP1230 e Cloisite 30B

Considerato che il TSR con il solo OP1230 è analogo a quello del riferimento mentre il CO è minore è ragionevole ipotizzare che il maggior TSR sia imputabile allo sviluppo di una maggior quantità di fumi collegata ad una peggiore "qualità" del *char* che sviluppa OP1230 rispetto a OP1200. L'ulteriore introduzione di nanocariche, che come visto comporta un peggioramento ulteriore della qualità del *char*, ha come conseguenza probabile un ulteriore aumento della quantità di fumi sviluppata comportando quindi un ulteriore aumento del TSR. In questo sistema l'aumento di CO in presenza di nanocariche non risulta più trascurabile e

pertanto è ipotizzabile un'interazione tra nanocariche e ritardante che può portare allo sviluppo di radicali che tendono a favorire reazioni di combustione incompleta.

**Tabella 9.8.** Parametri TSR e CO yield per gli espansi poliuretanicici analizzati

	TSR [m <sup>2</sup> *m <sup>-2</sup> ]	CO yield [Kg/Kg]
	± 110	± 0.03
Riferimento	983	0.108
10IPA_PU	828	0.069
10IPA_3C30B_MW5_PU	848	0.114
10IPA_5C30B_MW5_PU	895	0.125
10OP1200_PU	754	0.043
10OP1200_3C30B_MW5_PU	1245	0.068
10OP1200_5C30B_MW5_PU	1116	0.070
10OP1230_PU	1072	0.079
10OP1230_3C30B_MW5_PU	1443	0.176
10OP1230_5C30B_MW5_PU	1497	0.121

# Capitolo 10

## Risultati della caratterizzazione meccanica, fisica e termica

In questo Capitolo 10 (<sup>7,14,19,37</sup>) si presentano le misure di resistenza a compressione, stabilità termica e conducibilità termica degli espansi realizzati.

### 10.1 Caratterizzazione meccanica. Prove a compressione

Le prove sono state effettuate secondo la norma UNI 6350 su almeno cinque provini cubici di lato pari a 5 [cm], posti tra due superfici che si muovono a velocità costante di 5 [mm/min] attraverso un dinamometro SUN 2500. Occorre ricordare come gli espansi poliuretanicici siano materiali anisotropi, ovvero le proprietà fisiche dipendono dalla direzione lungo la quale vengono considerate. Pertanto occorre condurre le misure sulle proprietà meccaniche sia in direzione parallela al verso di crescita della schiuma, sia lungo la direzione ad esso perpendicolare. Ovviamente maggiore è l'anisotropia del materiale, maggiore sarà la differenza fra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita e quella perpendicolare (<sup>7</sup>).

Dai grafici  $\sigma$  vs  $\gamma$  risultanti si ricavano i seguenti dati:

- Il valore della resistenza a compressione medio, ottenuto dividendo il carico massimo applicato per la superficie iniziale; si esprime in [kPa]. Se la curva sforzo-deformazione non presenta massimo si utilizza il valore del carico al 10% di deformazione.
- Il valore del modulo elastico medio ottenuto registrando la pendenza del tratto lineare iniziale delle curve sforzo-deformazione.

I risultati dei test per il riferimento e per gli espansi caricati con ritardante si riportano in Tabella 10.1.

**Tabella 10.1.** Risultati delle prove a compressione per le schiume caricate al 10% di ritardante

		Riferimento	10 OP 1230_PU	10 OP1200_PU	10 IPA_PU
	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	31,0	33,0	33,0	33,3
	Sollecitazione [kPa]	184	113	106	128
	Dev. standard (sollecitazione)	28	1	9	4
	Modulo elastico (kPa)	6848	3666	3233	6171
⊥	Sollecitazione [kPa]	70	36	59	42
	Dev. standard (sollecitazione)	4	1	5	3
	Modulo elastico [kPa]	1700	719	1438	959
FII		2,63	3,17	1,81	3,05

I risultati per le schiume caricate con Cloisite si riportano invece in Tabella 10.2.

**Tabella 10.2.** Risultati delle prove a compressione per le schiume caricate con Cloisite 30B

		3C30B_4530US_PU	5C30B_4530US_PU	3C30B_MW5 bis_PU	5C30B_MW5 ter_PU
	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	27,6	29,7	32,8	28,1
	Sollecitazione [kPa]	148	164	137	153
	Dev. standard (sollecitazione)	3	16	10	10
	Modulo elastico (kPa)	3119	5217	2051	4777
⊥	Sollecitazione [kPa]	45	84	93	99
	Dev. standard (sollecitazione)	2	6	5	6
	Modulo elastico [kPa]	1128	1909	1786	1931
FII		3,30	1,96	1,47	1,55

Anzitutto l'analisi delle tabelle riportate mostra, come già prima evidenziato, una notevole differenza della resistenza a compressione del materiale a seconda che questa sia misurata nella direzione parallela o perpendicolare al senso di crescita della schiuma, questo perché le celle tendono ad allungarsi lungo la direzione di crescita. Lo stesso si può evidenziare per il modulo elastico essendo linearmente dipendente da  $\sigma$ .

Sempre in tabella si riporta anche l'indice d'isotropia delle schiume considerate (FII, *Foam Isotropy Index*) dato dal rapporto tra la resistenza a compressione misurata parallelamente alla direzione di crescita e quella misurata in direzione perpendicolare. Si può vedere come esso



vari in un intervallo abbastanza ampio (1÷3.5). Questo indice risulta abbastanza alto nel caso delle schiume additivate con i ritardanti mentre risulta molto basso nei poliuretani nanocaricati, eccezion fatta per l'espanso *3C30B\_4530\_US*.

L'analisi dei dati riportati in tabella mostra che le proprietà meccaniche delle schiume ritardate e delle schiume nanocaricate se confrontate col riferimento (pur presentando una deviazione standard molto più elevata rispetto agli altri) presentano valori abbastanza inferiori sia per quanto riguarda le resistenze a compressione nelle due direzioni, sia per quanto riguarda il modulo elastico.

La ragione si deve al fatto che quando vengono addizionate delle cariche, esse alterano la struttura cellulare. Particelle dell'ordine del micron o decine di micron, come quelle dei ritardanti o delle nanocariche, facilmente si dispongono nelle pareti delle celle. Questo comporta sia un peggioramento delle proprietà meccaniche che, come sarà mostrato, del potere isolante del materiale, in quanto portano all'ottenimento di una struttura cellulare più disomogenea e con diametro medio cellulare più elevato.

In particolare tanto meno efficace risulta la dispersione delle nanocariche, tanto più facilmente queste particelle rimarranno aggregate sotto forma di tattoidi nella matrice polimerica e tanto maggiore sarà l'azione di disturbo provocata. Per valutare la presenza di tattoidi si può ricorrere all'analisi TEM (*Transmission Electron Microscopy*); tale indagine tuttavia non si conduce in questo studio.

Con particolare riferimento alle nanocariche, causa l'alta superficie specifica, altro effetto notevole si deve al fatto che queste particelle interagiscono con le macromolecole polimeriche dando origine ad interazioni chimiche secondarie. In particolare nel caso di studio la Cloisite dà luogo principalmente ad interazioni elettrostatiche deboli (forze di *Van der Waals*) con la matrice e che danno un rinforzo. Tuttavia, venendo a disporsi fra le catene polimeriche, la Cloisite ostacola la formazione di ponti ad idrogeno fra i legami uretanici e ciò riduce le proprietà meccaniche. A seconda del poliolo usato<sup>10</sup>, la combinazione globale di questi due effetti sarà favorevole (aumento delle proprietà meccaniche rispetto al riferimento) o sfavorevole (peggioramento delle proprietà meccaniche rispetto al riferimento) (<sup>14,19</sup>).

Nel caso di studio si può supporre che la carica provochi la riduzione dell'entità dei legami ponti a idrogeno (conseguentemente alla parziale intercalazione) e quindi il peggioramento

---

<sup>10</sup> In particolare, l'uso di un poliolo a basso peso molecolare (ovvero nOH elevato) aumenta la reticolazione della schiuma e in tal caso l'effetto dominante della carica addizionata risulta quello di ridurre le proprietà meccaniche. Il caso opposto si ha impiegando un poliolo ad alto peso molecolare.

delle proprietà meccaniche. Da notare inoltre come all'aumentare del contenuto di nanocarica, tenendo conto della deviazione standard, vi sia una tendenza di miglioramento anche per le proprietà meccaniche. Questo lo si può spiegare ammettendo che vi sia un contenuto massimo di Cloisite oltre il quale si raggiunge un limite per il numero dei ponti ad idrogeno che possono venir "disturbati" dalla presenza della nanocarica. L'ulteriore carica aggiunta andrebbe quindi ad interagire esclusivamente tramite la creazione di interazioni secondarie, di rinforzo per la schiuma, con un miglioramento delle proprietà meccaniche. In generale va sottolineato che i valori di resistenza a compressione ottenuti sono comunque tali da consentire l'impiego pratico del materiale anche considerato che la densità delle schiume nanocaricate testate è inferiore rispetto al riferimento

Infine occorre osservare, anche alla luce delle elevate deviazioni standard registrate, come non vi siano differenze fra le proprietà meccaniche delle schiume nelle quali la carica viene dispersa tramite US o MW. Fa eccezione il dato della sollecitazione in direzione perpendicolare del campione *3C30B\_4530\_US* che risulta circa metà degli altri; occorre però considerare anche che questo campione presenta densità minore rispetto a tutti gli altri campioni di Tabella 10.2 e, alla luce di ciò, il risultato ottenuto appare pertanto sensato.

Le schiume caricate al 3% o al 5% di sola nanocarica presentano resistenze a compressione superiori delle schiume caricate al 10% di solo ritardante; la ragione va imputata alla minore percentuale di additivo nel primo caso.

Si riportano inoltre i dati per le schiume con il 10% di ritardante e 3% di Cloisite (Tabella 10.3) e per le schiume con il 10% di ritardante e 5% di Cloisite (Tabella 10.4).

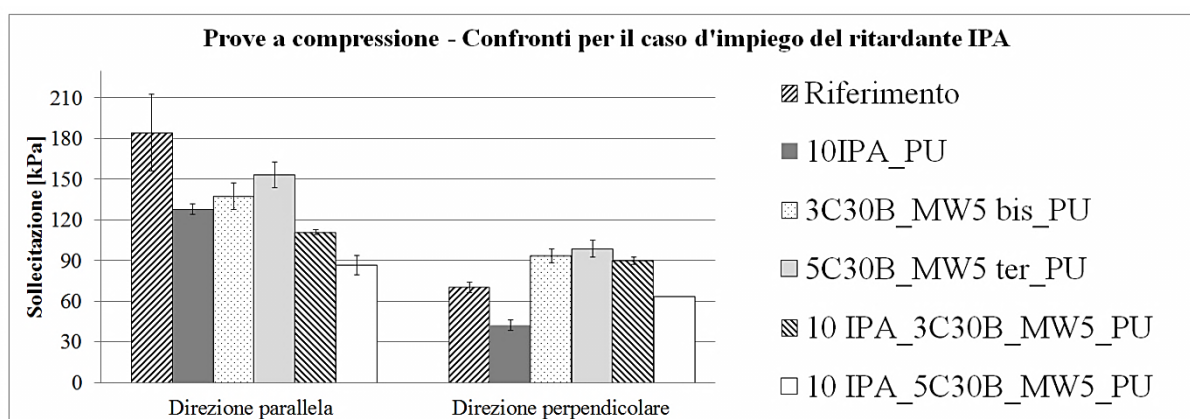
**Tabella 10.3.** Risultati delle prove per le schiume caricate con il 10% di ritardante ed il 3% di Cloisite

		10 IPA_3C30B_MW5_PU	10 OP 1200_3C30B_MW5_PU	10 OP 1230_3C30B_MW5_PU
	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	32,9	34,3	32,3
	Sollecitazione [kPa]	111	110	112
	Dev.standard (sollecitazione)	2	10	3
	Modulo elastico [kPa]	6382	5872	6256
⊥	Sollecitazione [kPa]	90	46	58
	Dev.standard (sollecitazione)	3	11	7
	Modulo elastico [kPa]	2232	1235	1589
	FII	1,2	2,4	1,9

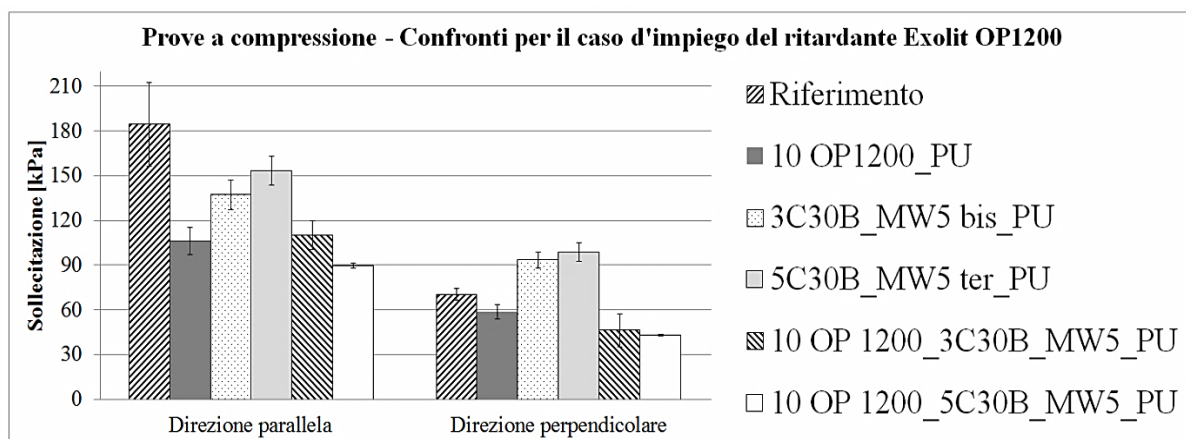
**Tabella 10.4.** Risultati delle prove per le schiume caricate con il 10% di ritardante ed il 5% di Cloisite

		10 IPA_3C30B_MW5_PU	10 OP_1200_3C30B_MW5_PU	10 OP_1230_3C30B_MW5_PU
	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	32,9	34,3	32,3
	Sollecitazione [kPa]	111	110	112
	Dev.standard (sollecitazione)	2	10	3
	Modulo elastico [kPa]	6382	5872	6256
⊥	Sollecitazione [kPa]	90	46	58
	Dev.standard (sollecitazione)	3	11	7
	Modulo elastico [kPa]	2232	1235	1589
	FII	1,2	2,4	1,9

Allo scopo di confrontare i risultati presentati nelle Tabelle 10.3-10.4 con quelli precedenti conviene riassumerli graficamente attraverso gli istogrammi seguenti (Figure 10.1 – 10.3).

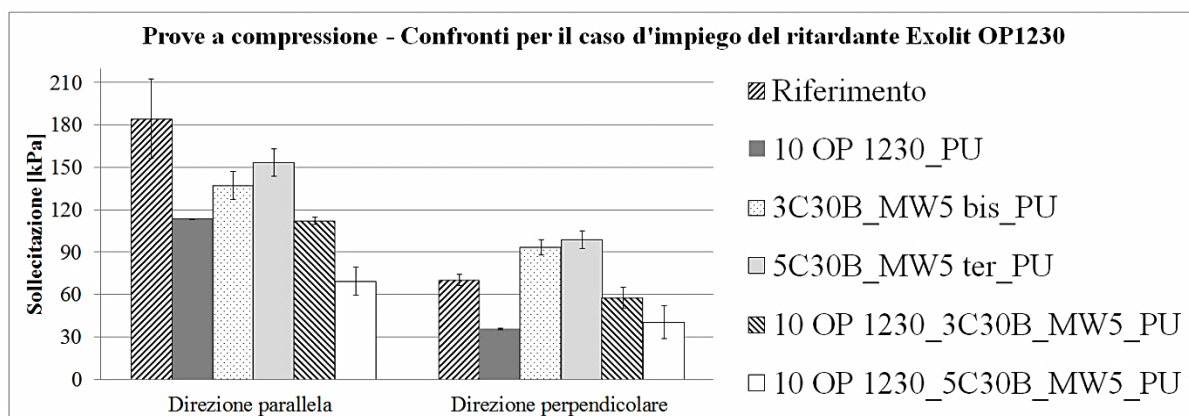
**Figura 10.1.** Confronti misure prove a compressione nel caso d'impiego del ritardante IPA

In Figura 10.1 si osserva come l'aggiunta di nanocarica in formulazioni già contenenti il 10% di IPA provochi un peggioramento delle resistenze a compressione misurate in direzione parallela. L'entità di questo peggioramento aumenta in proporzione al contenuto di Cloisite. In direzione perpendicolare a quella di espansione, invece, la combinazione di Cloisite e del 10% di IPA comporta un netto miglioramento della resistenza a compressione misurata rispetto al caso di aggiunta di solo ritardante IPA. In particolare, l'optimum si raggiunge per dosaggi del 3%. Nel caso d'impiego del ritardante OP1200, gli stessi confronti effettuati nel grafico di Figura 10.2 non mostrano invece lungo la direzione parallela di espansione effetti significativi sulle proprietà meccaniche con dosaggi del 3% di Cloisite. Si verifica un lieve peggioramento con dosaggi del 5%. Sempre tenendo conto delle deviazioni standard, si può constatare la stessa situazione analizzando i risultati delle prove in direzione perpendicolare.



**Figura 10.2.** Confronti misure prove a compressione nel caso d'impiego del ritardante Exolit OP1200

Infine, nel caso del ritardante OP1230 (Figura 10.3) si ha in direzione parallela un netto peggioramento con dosaggi del 5% di Cloisite e situazione invariata con dosi del 3%. In direzione perpendicolare si ha un miglioramento con dosaggi al 3% ed una situazione abbastanza invariata con dosaggi al 5%.



**Figura 10.3.** Confronti misure prove a compressione nel caso d'impiego del ritardante Exolit OP1230

Volendo riassumere, dai dati sperimentali si può verificare lungo la direzione parallela a quella di espansione della schiuma, ovvero quella più importante ai fini pratici, come l'aggiunta di Cloisite 30B a schiume caricate al 10% di ritardante comporti:

- un peggioramento delle resistenze a compressione nel caso del ritardante IPA proporzionalmente al dosaggio di carica;
- nel caso dei ritardanti Exolit situazione invariata al 3% di Cloisite e peggioramento al 5% di nanocarica.

Pertanto, in generale quando si combinano ritardanti e nanocariche le proprietà meccaniche delle schiume peggiorano rispetto al caso di aggiunta di soli ritardanti.

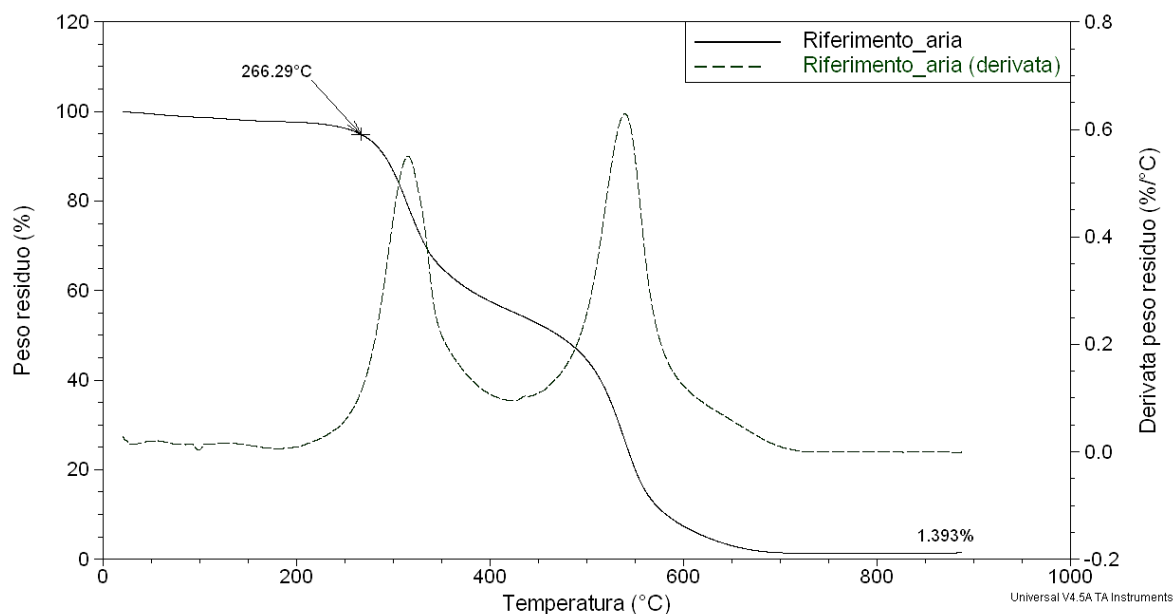
## 10.2 Caratterizzazione termica. Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termogravimetriche si effettuano impiegando uno strumento *TA Instrument Q600*. I campioni costituiscono sono costituiti di pochi milligrammi di poliuretano posti entro un'apposita capsula di allumina. Tali campioni sono stati analizzati sia in atmosfera ossidante (aria) che inerte (azoto), e vengono riscaldati con una velocità di 20°C/min, da temperatura ambiente a 900°C.

Si considera che la temperatura corrispondente ad una perdita in peso del 5% sia la temperatura di inizio degradazione del polimero (<sup>37</sup>). Inoltre si fa presente che l'errore sulla misura del peso residuo da parte dello strumento si attesta all'1%.

### 10.2.1 Riferimento

Come primo campione si analizza il riferimento, sia in aria che in azoto. Si riportano il termogramma ed il termogramma derivativo in aria in Figura 10.4.

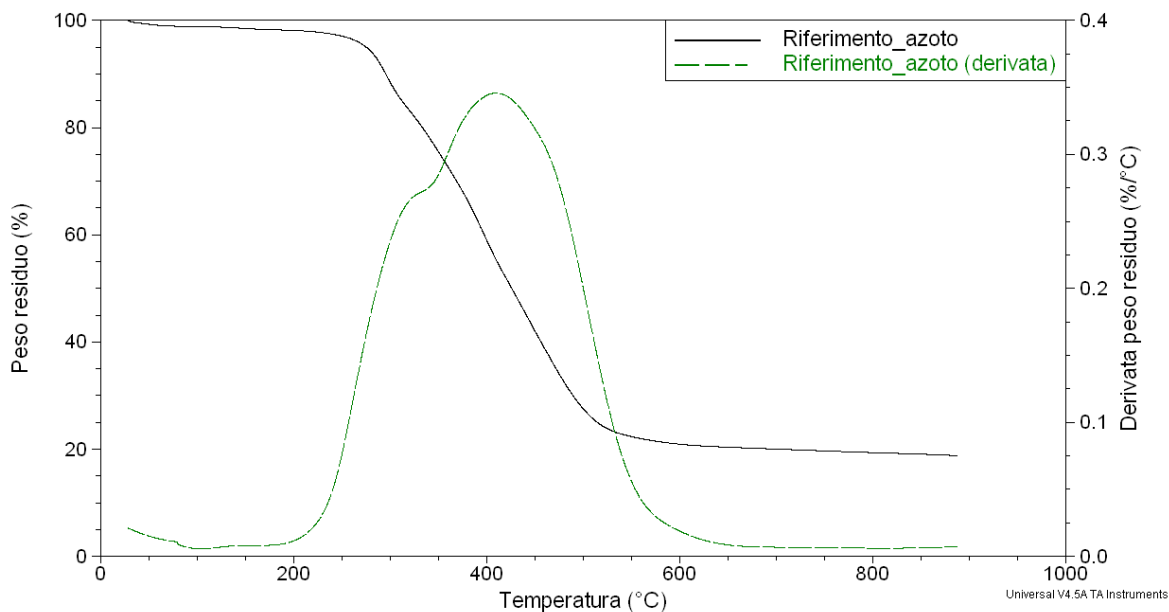


**Figura 10.4.** TGA in aria del campione Riferimento

Dall'analisi delle curve TGA si evince come la degradazione del campione inizi a circa 266°C. I due flessi indicano che la decomposizione avviene in due distinti stadi; il primo incomincia sopra i 200°C, l'altro a temperature vicine ai 500°C (<sup>37</sup>). Il primo di questi due stadi corrisponde principalmente alla depolimerizzazione della catena polimerica, ovvero alla rottura dei legami uretanici e delle catene dei polioli a formare aldeidi, chetoni, anidride carbonica ed acqua. Il secondo stadio invece corrisponde alla decomposizione ossidativa dei prodotti termicamente più stabili, quali gli anelli aromatici provenienti prevalentemente

dall'MDI oligomerico e dai polioli. A 900°C il residuo di combustione risulta praticamente trascurabile; il campione essendo del tutto organico risulta infatti completamente ossidato. La posizione dei picchi delle curve TGA derivate permette invece di individuare la temperatura alla quale la velocità di degradazione è massima. Relativamente al primo stadio tale temperatura si attesta attorno ai 315°C; per il secondo stadio attorno ai 539°C.

In Figura 10.5 si riportano le curve in azoto.



**Figura 10.5.** TGA in azoto del campione *Riferimento*

La degradazione inizia a circa 260°C e si completa in due stadi. Venendo a mancare l'ossidazione dovuta alla presenza di aria ossigeno (derivante dall'aria), il residuo di combustione risulta pari a circa il 18.3%. Dal termogramma derivativo si riconoscono due stadi di degradazione con un massimo della velocità di degradazione fra i 220°C e i 320°C per il primo stadio e fra i 350 e i 450°C per il secondo stadio.

In Figura 10.6 si confrontano le TGA del campione *Riferimento* sia in aria che in azoto. Si osserva come nell'intervallo 400÷550°C il campione risulta paradossalmente più stabile in atmosfera ossidante. La ragione va imputata alla comparsa di una reazione competitiva alla combustione, ovvero la parziale ossidazione delle specie poliaromatiche condensate che si formano nel secondo stadio e che costituiscono il *char* carbonioso. A temperature più elevate viene favorita la combustione e pertanto il *char* carbonioso viene completamente ossidato.

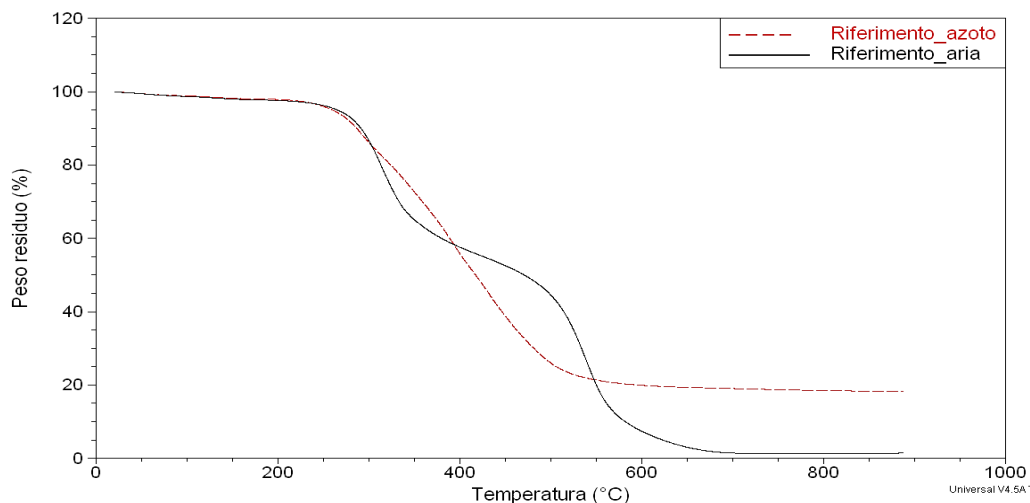


Figura 10.6. Confronto fra TGA in aria ed in azoto del campione Riferimento

### 10.2.2 Schiume caricate con ritardanti di fiamma

In questo paragrafo si desidera valutare l'intervallo d'azione dei ritardanti, attraverso la valutazione degli stadi di degradazione dei medesimi. Affinché un ritardante sia efficace risulta infatti necessario che non sia completamente degradato prima che il polimero inizi a decomporsi ma che piuttosto intervenga nell'intervallo di temperature a cui decompone il polimero stesso. Questa verifica si effettua sia in atmosfera ossidante che inerte.

Dopo aver accertato ciò, si passa ad esaminare la stabilità termica delle schiume caricate con tali ritardanti. Anzitutto si presentano i risultati relativi all'IPA (Figura 10.7).

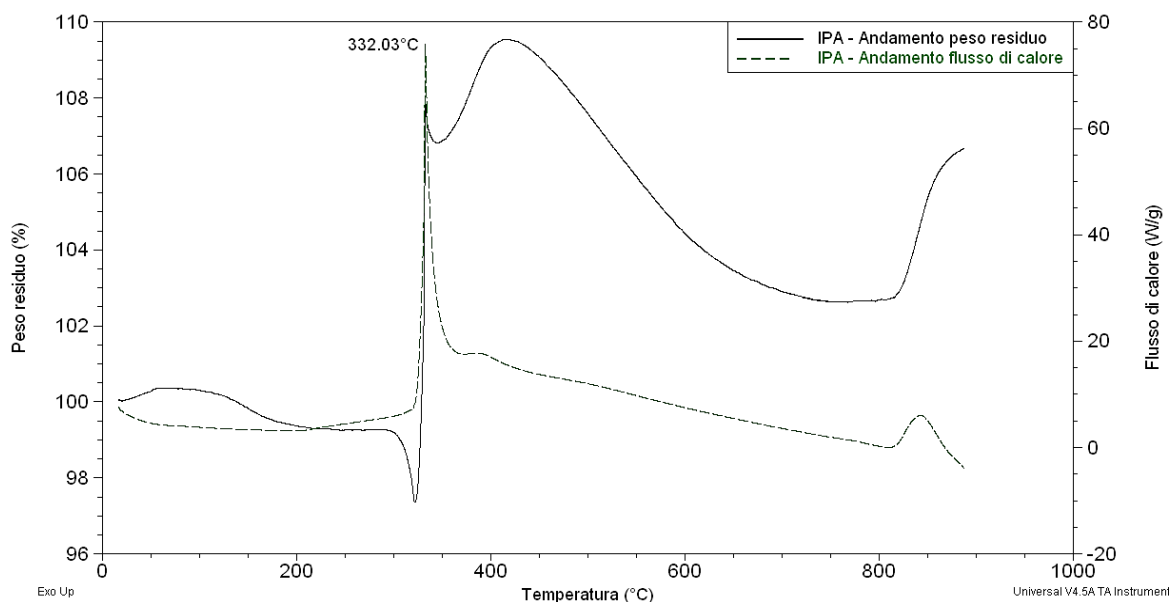
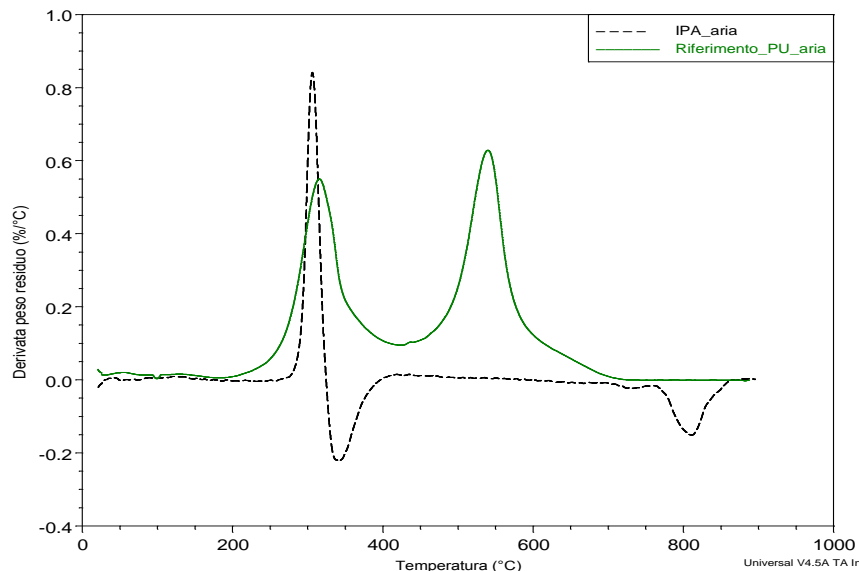


Figura 10.7. TGA in aria del ritardante IPA

In Figura 10.7 si può osservare come l'IPA in aria presenti un aumento del peso a causa dell'ossidazione in particolare dopo i 300°C. La curva del flusso di calore evidenzia

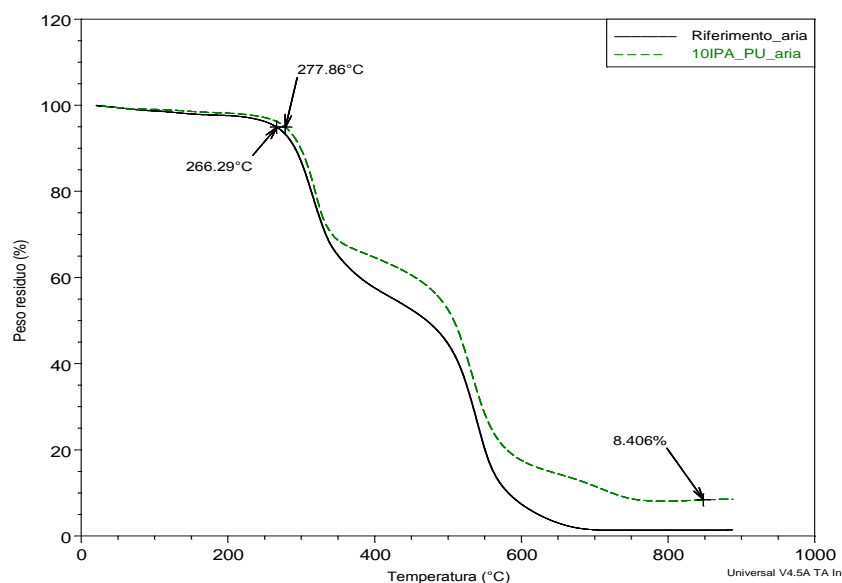
chiaramente la forte esotermicità dell'ossidazione in corso a tale temperatura.

In Figura 10.8 si confrontano le derivate delle curve TGA (DTG) del campione *Riferimento* e dell'IPA.



**Figura 10.8.** Confronto TGA derivate in aria dell'IPA e del campione *Riferimento*

La degradazione dell'IPA è massima nell'intervallo 320÷350°C ed avrebbe effetti nella fase conclusiva del primo stadio della degradazione del poliuretano vergine, dal momento che quest'ultimo varia fra i 260 e i 350°C. L'altro stadio di degradazione dell'IPA, a circa 750°C, evidentemente non può risultare utile ai fini del miglioramento della stabilità termica degli espansi. In Figura 10.9 si riportano le TGA del poliuretano vergine e del campione *10IPA\_PU*, caricato al 10% di IPA.

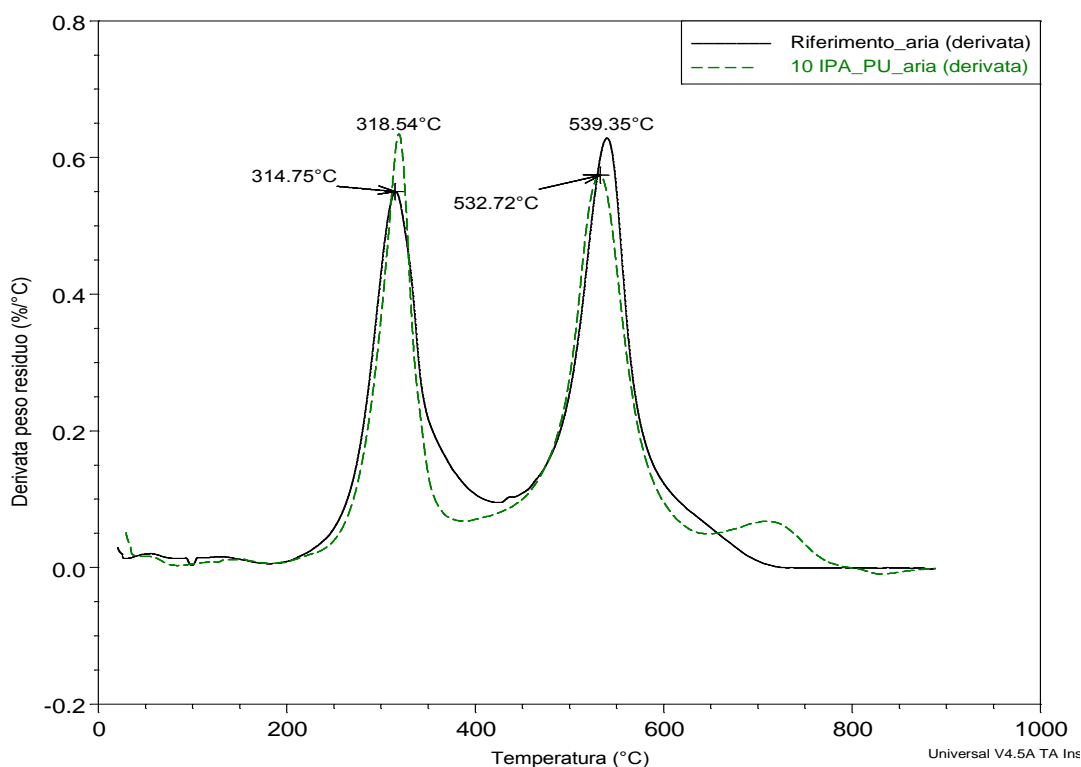


**Figura 10.9.** Confronto TGA in aria del campione *Riferimento* e del campione *10IPA\_PU*



La temperatura di inizio decomposizione del riferimento aumenta di circa 11°C in presenza dell'IPA. Pur tuttavia come già accennato, dal grafico si evince come l'azione del ritardante sia prominente solo a conclusione del primo stadio di degradazione del poliuretano, a circa 320°C. Il residuo di combustione si attesta all'8.4%; poiché il campione *10IPA\_PU* risulta caricato al 10% di IPA, e dal momento che la natura dell'IPA risulta essere completamente inorganica, è possibile che parte dell'IPA passi in fase gas<sup>(37)</sup>, espletando infatti un'azione antifiamma sia in fase condensata che in fase gas.

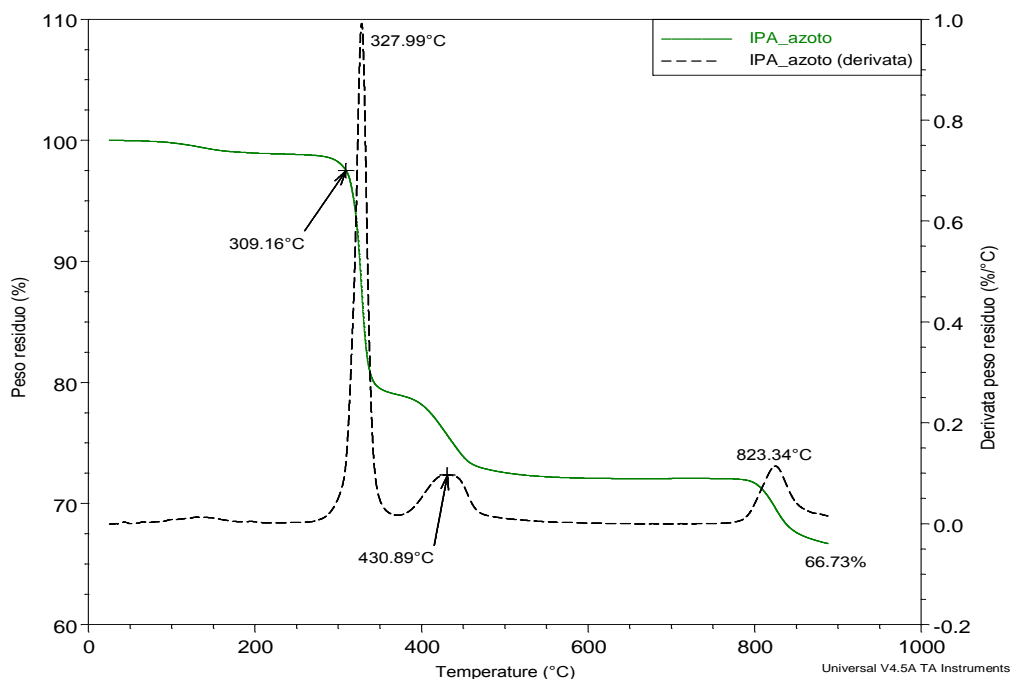
In Figura 10.10 si riportano le TGA derivate del poliuretano vergine e del campione *10IPA\_PU*, caricato al 10% di IPA.



**Figura 10.10.** Confronto TGA derivate in aria del campione Riferimento e del campione *10IPA\_PU*

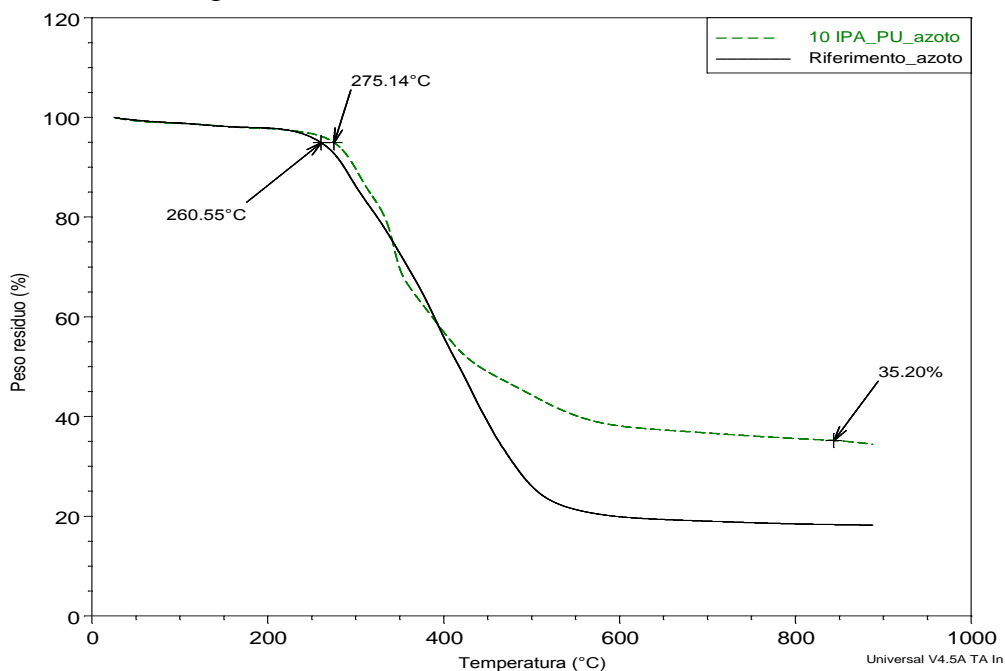
Da osservare nel campione *10IPA\_PU* una debole accelerazione del primo stadio di degradazione rispetto al riferimento, ciò a causa della degradazione del ritardante. Il secondo stadio invece risulta debolmente decelerato in quanto l'IPA svolge la sua azione ritardante.

I risultati in atmosfera inerte riportati in Figura 10.11 mostrano come l'IPA intervenga in tre stadi di degradazione che incominciano rispettivamente a circa 310°C, 400°C e 800°C.



**Figura 10.11.** TGA in azoto del ritardante IPA

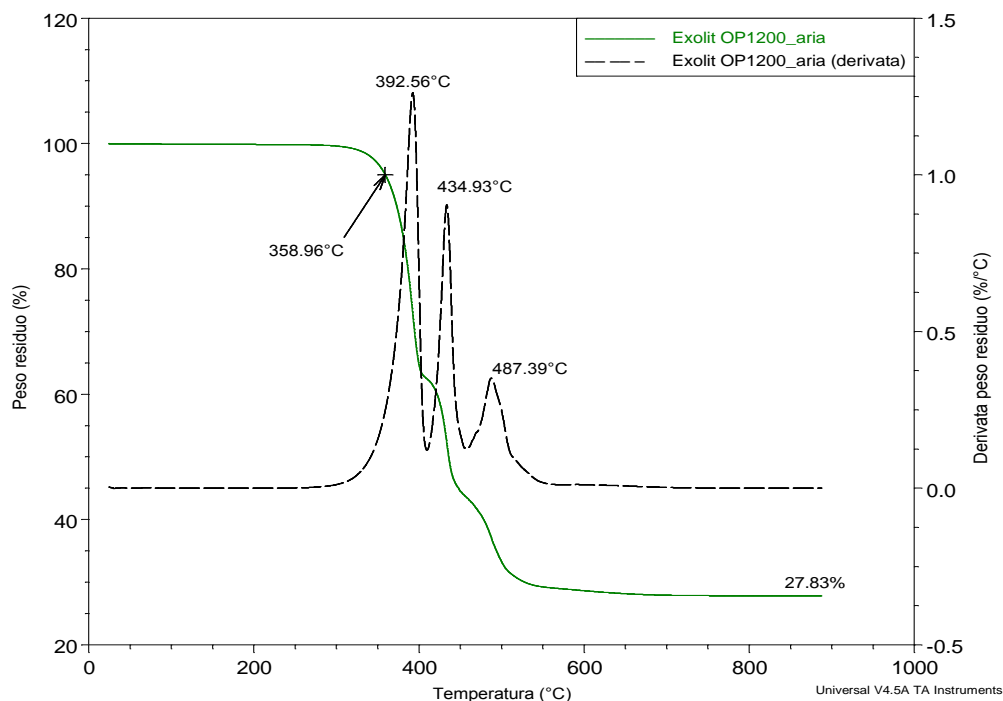
Ciò comporta, come nel caso di atmosfera ossidante, che l'inizio della degradazione dell'IPA avviene solo a conclusione del primo stadio di degradazione del poliuretano vergine (Figura 10.12). L'azione ritardante vera e propria si esplica dopo i 400°C ovvero in corrispondenza del secondo stadio di degradazione dell'IPA in atmosfera inerte.



**Figura 10.12.** Confronto TGA in azoto del campione Riferimento e del campione 10IPA\_PU

La temperatura di inizio degradazione, rispetto al riferimento, aumenta di circa 15°C. Il residuo finale del campione *IOIPA\_PU* si attesta al 35.2% circa contro il 18.3% del riferimento (Figura 10.5). Il motivo è da ricercarsi nell'effetto sinergico tra la schiuma poliuretanicica e l'ipofosfito che porta evidentemente alla formazione di un *char* protettivo molto compatto. L'IPA risulta dunque un efficace ritardante di fiamma sia in atmosfera ossidante che inerte. In particolare in atmosfera ossidante l'IPA incrementa la stabilità termica dell'espanso caricato al 10% a partire dai 320°C. Nel caso di atmosfera inerte un miglioramento avviene solo a partire dai 400°C.

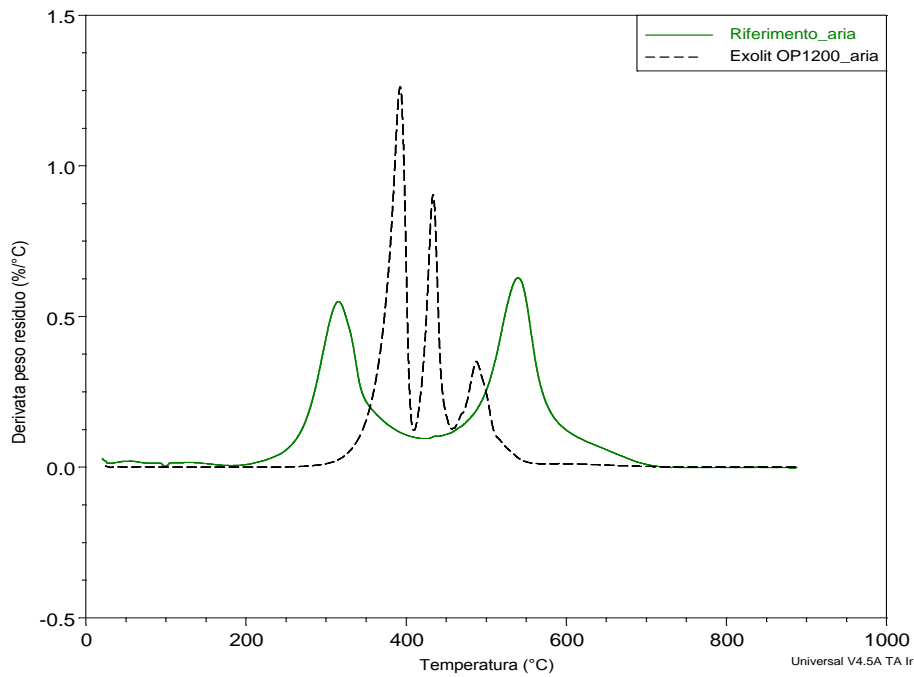
Nel caso dell'Exolit OP 1200 si riportano i termogrammi in aria in Figura 10.13.



**Figura 10.13.** TGA in aria del ritardante Exolit OP 1200

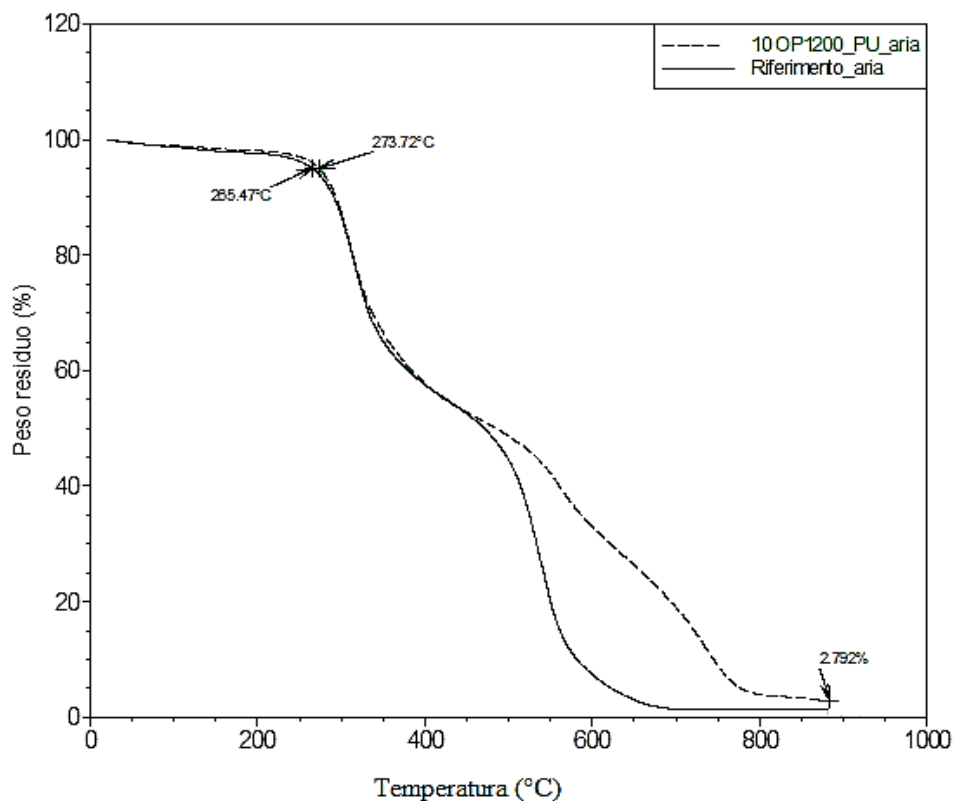
La degradazione dell'OP 1200 inizia a circa 359°C e avviene in tre stadi. L'analisi delle curve derivate mostra che le velocità di tali stadi sono massime rispettivamente a 392.6°C, 434.9°C e 487.4°C circa. Il residuo finale si attesta al 27.83% del peso iniziale.

Dal confronto fra le TGA derivate del ritardante e del campione *Riferimento* (Figura 10.14) si evince che l'OP1200 interverrebbe decomponendosi fra la fine del primo stadio e l'inizio del secondo stadio di degradazione del poliuretano. Pertanto può risultare efficace come ritardante.



**Figura 10.14.** Confronto TGA derivative in aria dell'Exolit OP1200 e del campione Riferimento

L'azione ritardante dell'OP1200 all'interno di un espanso si analizza in Figura 10.15.

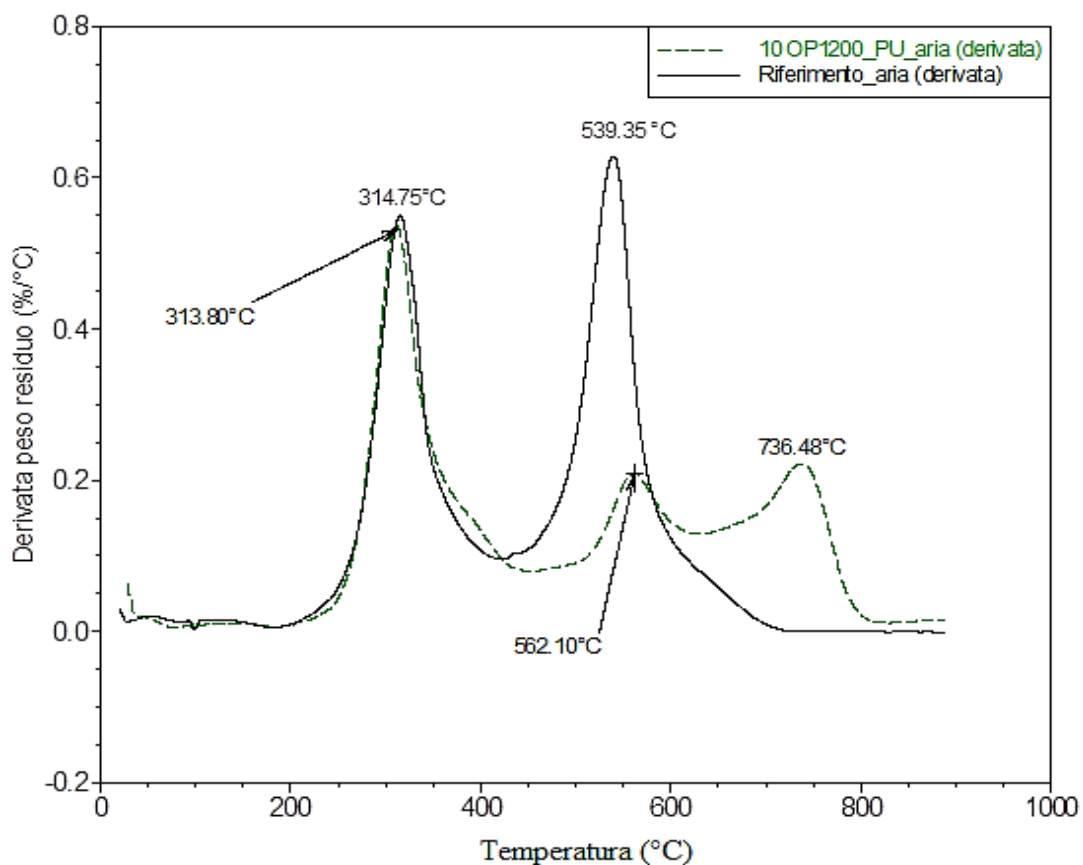


**Figura 10.15.** Confronto TGA in aria del campione Riferimento e del campione 10OP1200\_PU

Si osserva come, rispetto al riferimento, la temperatura d'inizio degradazione dell'espanso caricato aumenti lievemente di circa 8°C. Il primo stadio di degradazione del poliuretano non

viene alterato dalla presenza del ritardante; solo nel secondo stadio, in particolare a partire dai 450°C, si può osservare un incremento sostanziale della stabilità termica. Il residuo finale si attesta intorno al 2.8%.

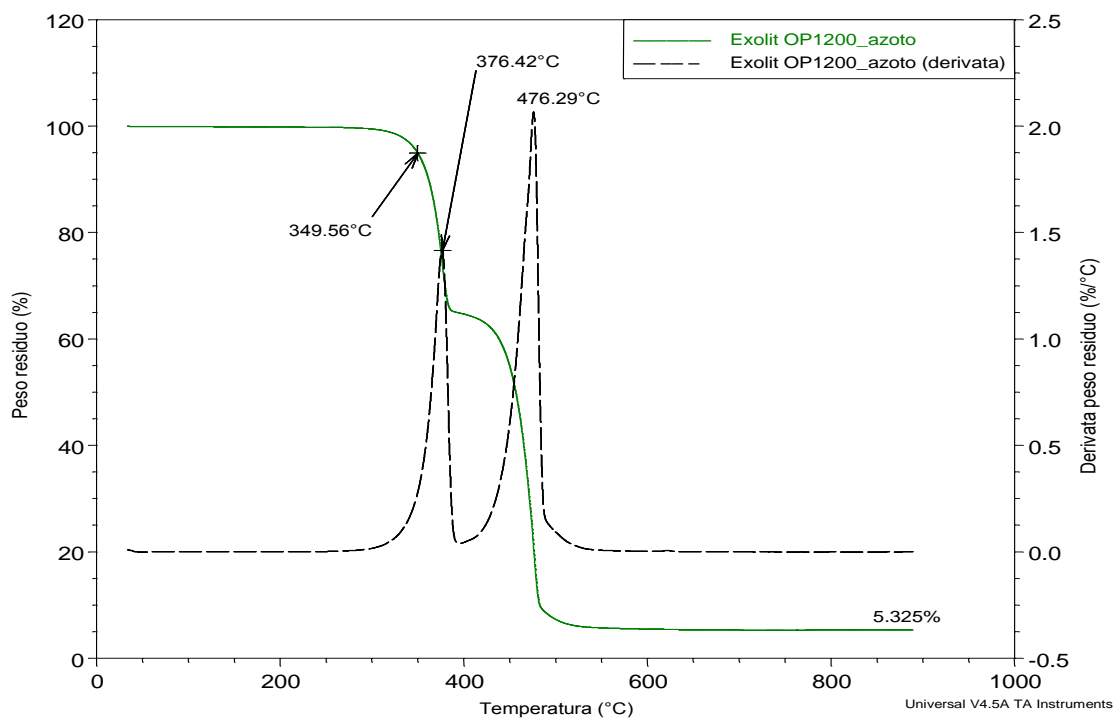
L'analisi dei termogrammi derivativi del campione *Riferimento* e del poliuretano caricato al 10% di OP1200, ovvero il campione *10OP1200\_PU* (Figura 10.16), mostra, come già accertato nelle figure precedenti, che l'azione dell'OP 1200 si esplica solo nel secondo stadio di degradazione del poliuretano vergine. In particolare, con riferimento a questo secondo stadio si assiste ad una diminuzione della velocità di degradazione accompagnata da uno spostamento del picco da 539.3°C a 562.1°C. Da notare infine la comparsa di un terzo stadio degradativo dopo i 650°C.



**Figura 10.16.** Confronto TGA derivate in aria del campione *Riferimento* e del campione *10OP1200\_PU*

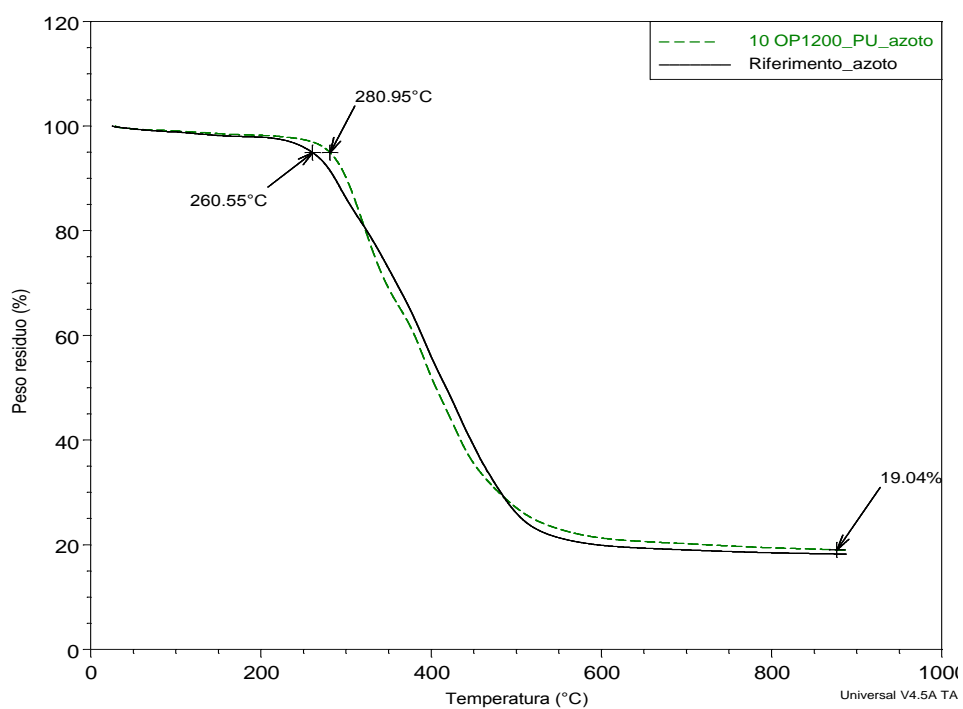
Analizzando ora i risultati in atmosfera inerte, si evince da Figura 10.17 che in azoto l'OP1200 si decompone a circa 349.6°C e presenta due stadi di degradazione, con picco delle velocità rispettivamente a 376.4°C e 476.3°C. Pertanto l'intervento dell'OP1200 in atmosfera inerte appare lento dal momento che i due stadi di degradazione del riferimento sono

compresi rispettivamente fra i 220°C e i 320°C per il primo stadio e fra i 350 e i 450°C per il secondo stadio.



**Figura 10.17.** TGA in azoto del ritardante Exolit OP1200

Infatti si proceda all'analisi delle TGA per il campione 10OP1200\_PU (Figura 10.18).

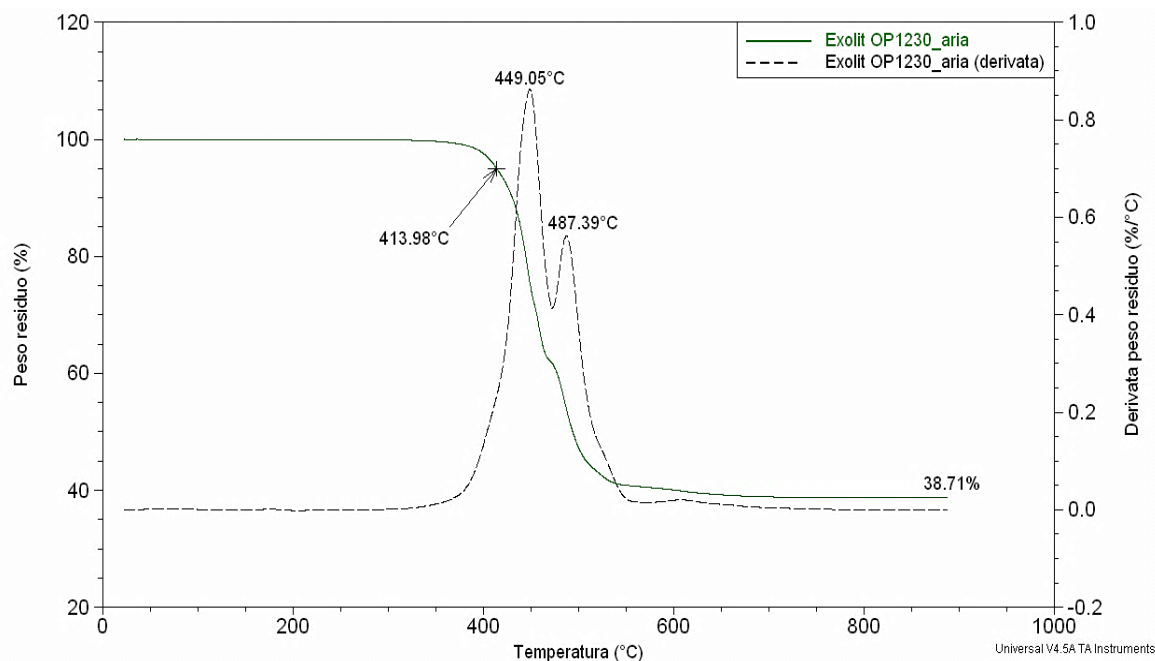


**Figura 10.18.** Confronto TGA in azoto del campione Riferimento e del campione 10OP1200\_PU

Dall'analisi delle TGA della schiuma caricata con il 10% di OP1200 si osserva come la stabilità termica venga leggermente migliorata fino a 300°C oltre i quali, a causa della degradazione del ritardante, la stabilità peggiora sempre leggermente. Solo oltre i 480°C la stabilità termica dell'espanso caricato risulta lievemente superiore a quella del riferimento.

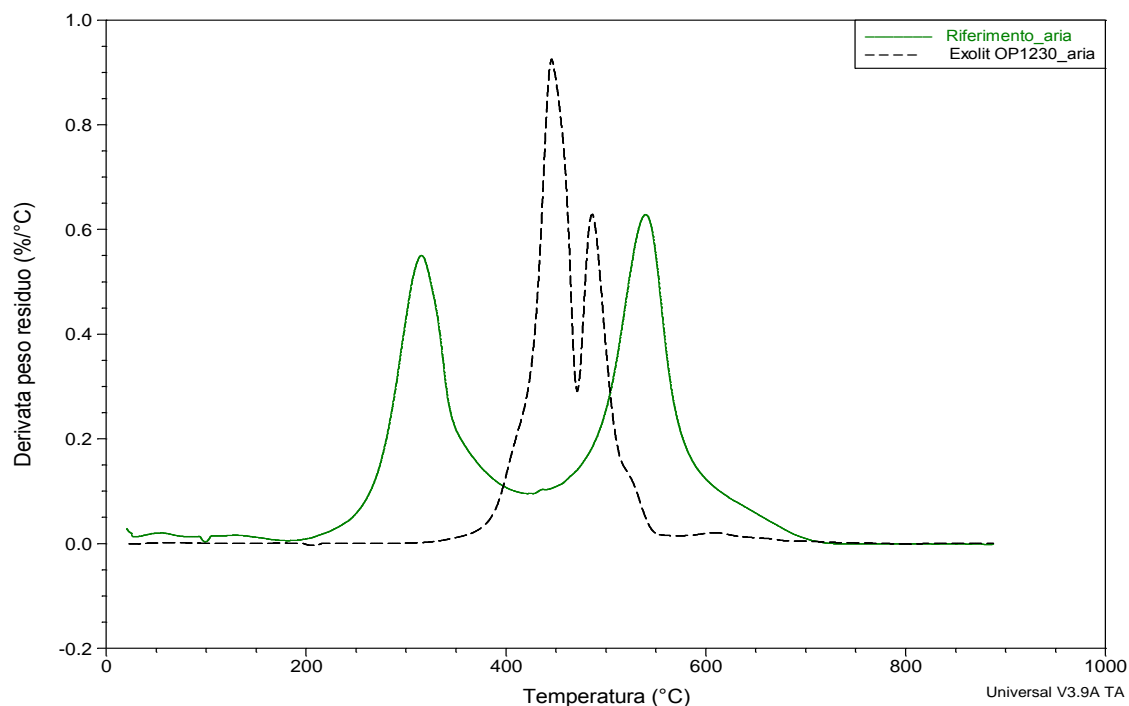
Complessivamente una carica del 10% di ritardante Exolit OP 1200 risulta dunque efficace nell'aumentare la stabilità termica solo in atmosfera ossidante e a partire dai 450°C.

Si riportano infine i risultati relativi all'impiego del ritardante Exolit OP 1230. L'analisi delle curve termogravimetriche (Figura 10.19) in atmosfera ossidante mostra che tale ritardante inizia a degradarsi a 414°C circa con un picco della velocità del primo stadio a circa 449°C; il secondo ed ultimo stadio della degradazione, invece, inizia a circa 475°C e raggiunge un picco della velocità a circa 487.4°C.



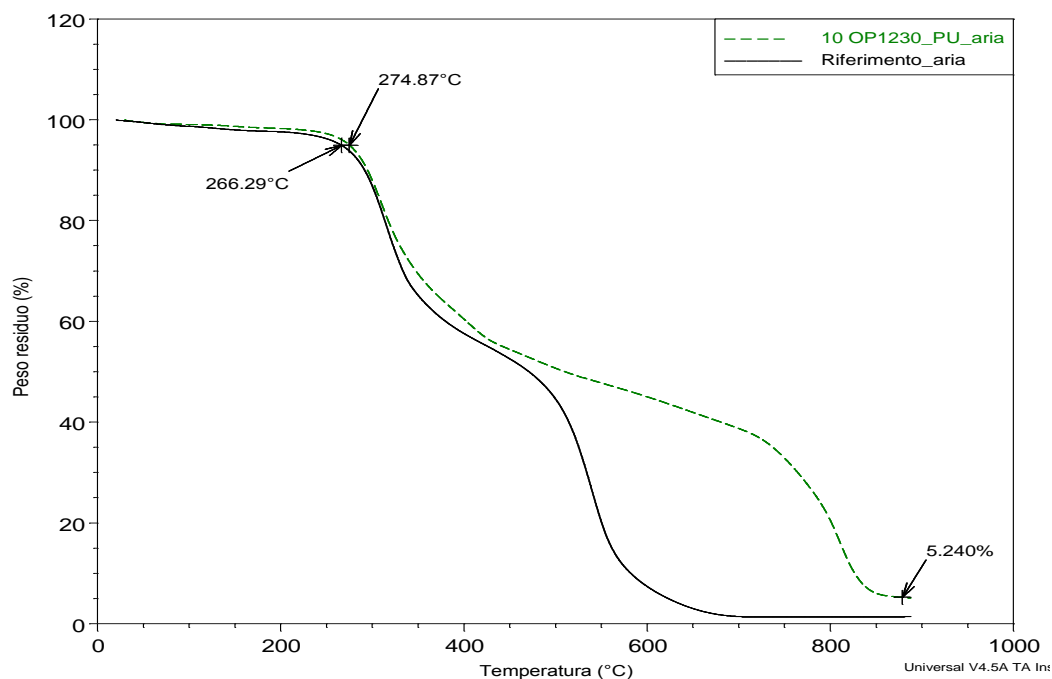
**Figura 10.19.** TGA in aria del ritardante Exolit OP1230

Queste informazioni portano a concludere che l'OP 1230 non interviene nel primo stadio della degradazione del poliuretano ma che interviene poco prima del secondo stadio della degradazione del poliuretano che si ricorda iniziare oltre i 500°C. Queste evidenze sperimentali risultano meglio visibili dall'analisi di Figura 10.20.



**Figura 10.20.** Confronto TGA derivative in aria dell'Exolit OP1230 e del campione Riferimento

Se si analizzano le TGA in aria relative alla schiuma caricata al 10% (Figura 10.21) si può osservare un'azione trascurabile da parte del ritardante nel primo stadio della degradazione. L'OP1230 infatti interviene incrementando la stabilità termica solo dopo i 450°C. Il residuo finale si attesta a circa il 5.24%.



**Figura 10.21.** Confronto TGA in aria del campione Riferimento e del campione 10OP1230\_PU



Passando all'analisi delle TGA in atmosfera inerte, si osserva da Figura 10.22 come la degradazione dell'OP1230 avvenga a partire da 435.4°C, in un unico stadio con picco della velocità di degradazione a circa 482.3°C.

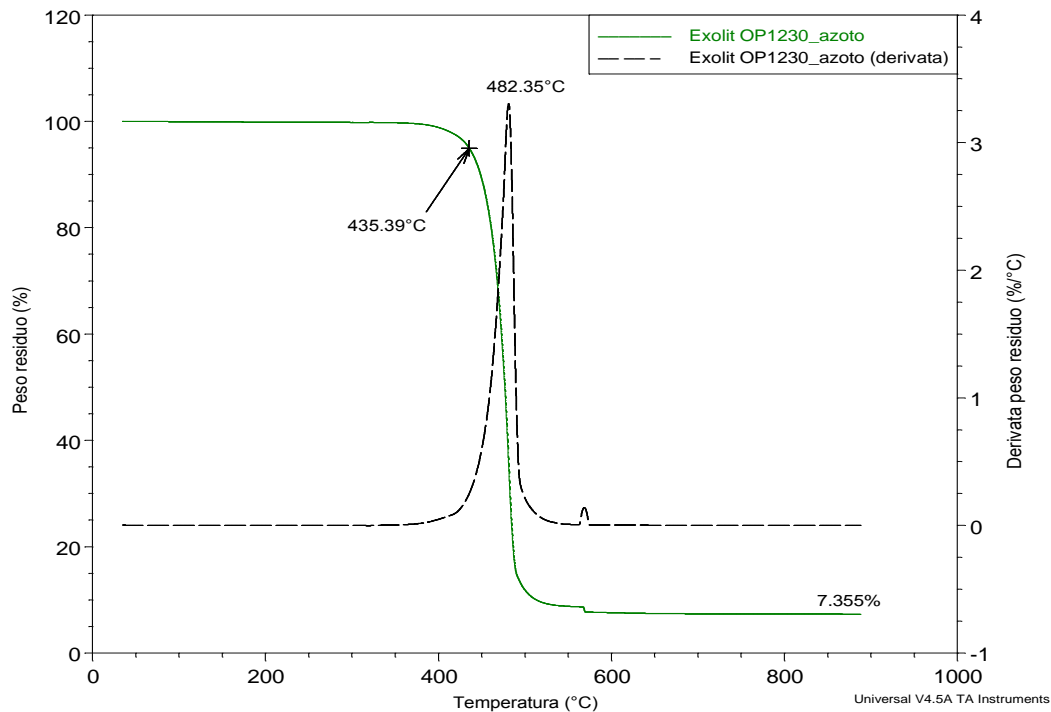


Figura 10.22. TGA in azoto del ritardante Exolit OP1230

L'Exolit OP1230 interviene quindi solo a conclusione del secondo stadio di degradazione dell'espanso poliuretano. Infatti si analizzi la Figura 10.23.

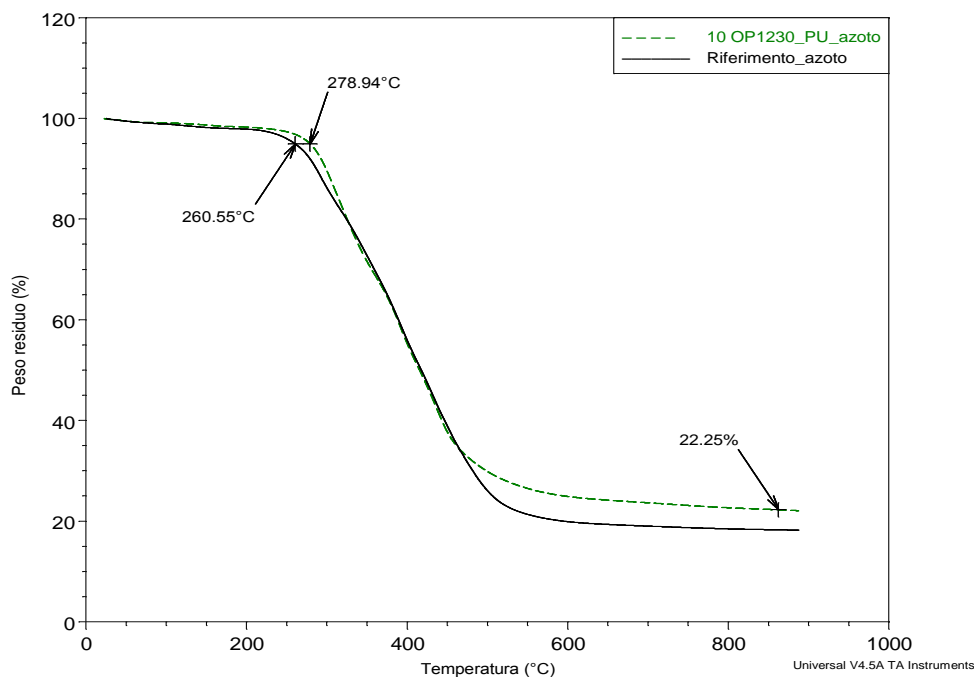
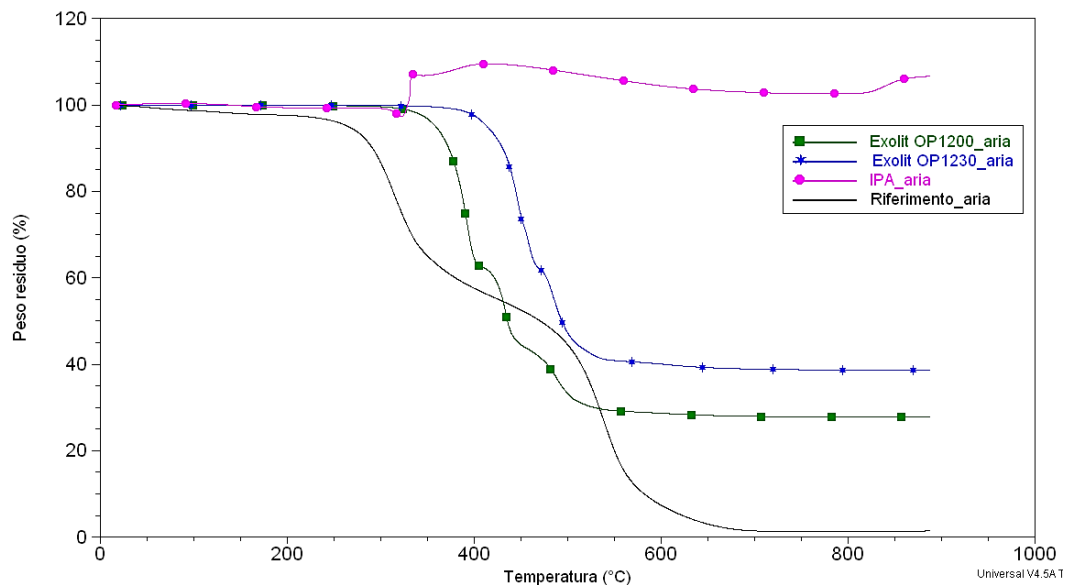


Figura 10.23. Confronto TGA in azoto del campione Riferimento e del campione 10OP1230\_PU

Si osserva che l'OP1230 interviene a migliorare la stabilità termica praticamente oltre i 450°C. Il residuo finale del campione *10OP1230\_PU* si attesta attorno al 22.25%.

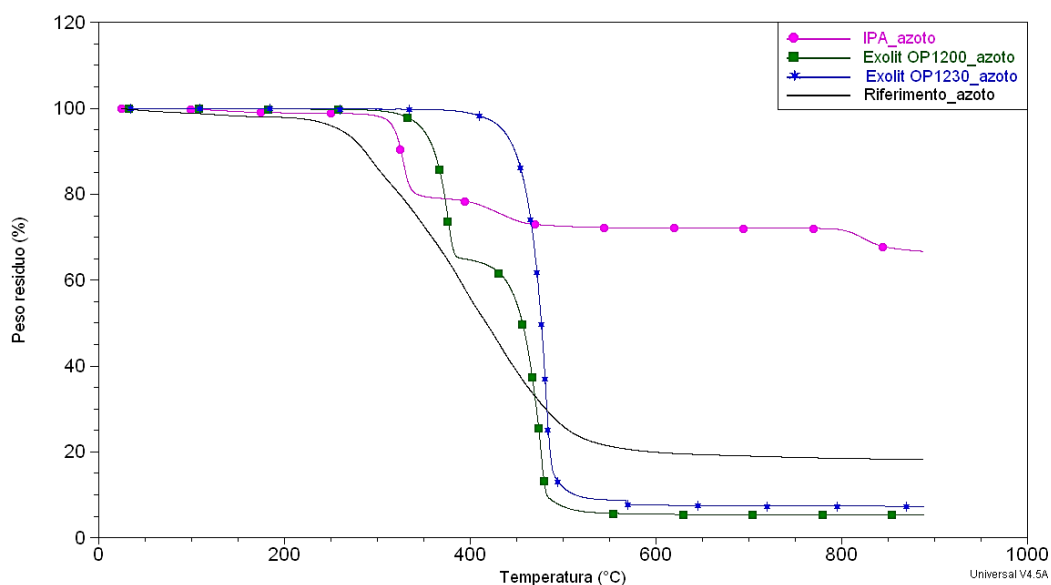
Riassumendo, in atmosfera sia ossidante che inerte (dove l'azione risulta più blanda) l'Exolit OP1230 migliora la stabilità termica di espansi poliuretanicici solo a partire da 450°C.

La stabilità termica in aria dei ritardanti IPA, Exolit OP1200 ed Exolit OP1230 si riassume nel confronto dei termogrammi riportati in Figura 10.24.



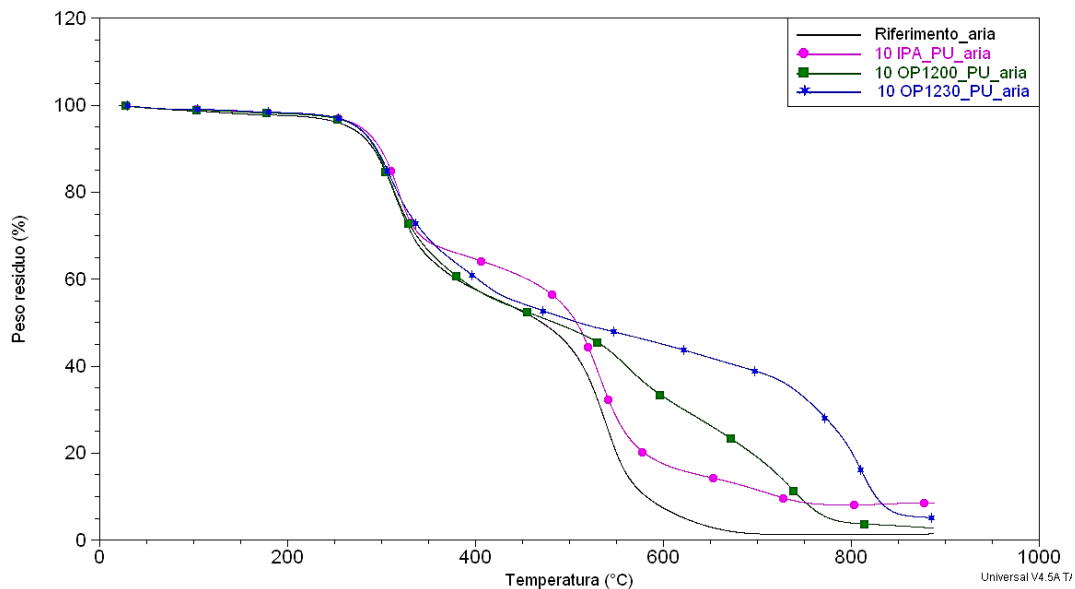
**Figura 10.24.** Confronto TGA in aria dei ritardanti e del campione Riferimento

In aria, l'IPA si degrada a temperature più basse, del durante il primo stadio di degradazione del riferimento. Seguono l'OP1200 e l'OP1230. Risultati analoghi in azoto (Figura 10.25).



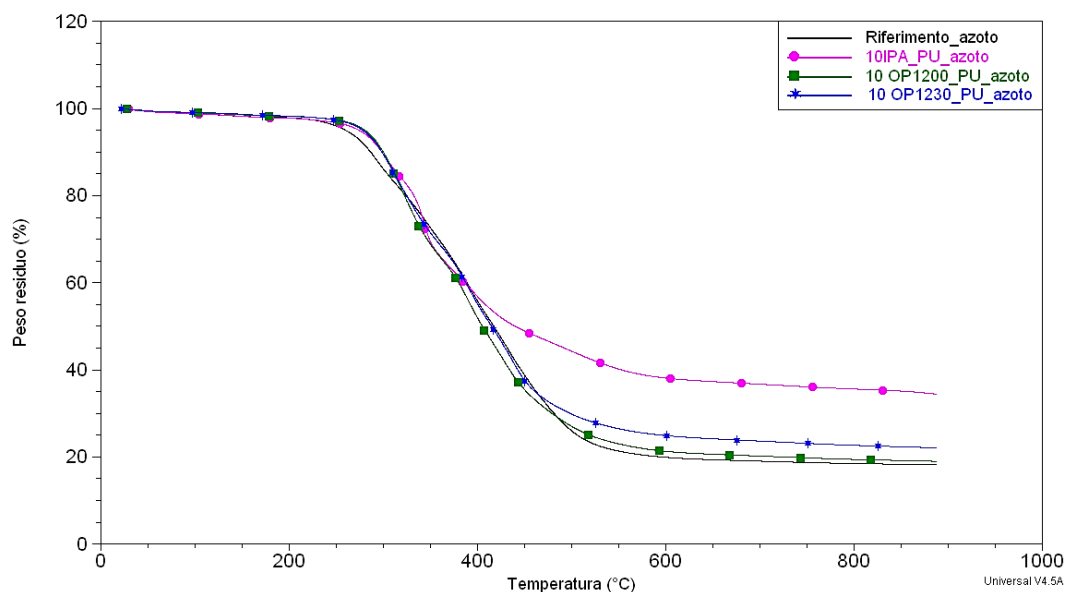
**Figura 10.25.** Confronto TGA in azoto dei ritardanti e del campione Riferimento

In Figura 10.26 si confrontano le TGA in aria delle schiume caricate al 10% di ritardante con il riferimento. Si evince come il ritardante più efficace sia l'IPA nell'intervallo 320÷520°C e l'OP1230 oltre i 520°C. L'IPA interviene già a 320°C mentre gli Exolit oltre i 450°C. La schiuma con il residuo finale maggiore risulta quella caricata con IPA; quelle caricate con gli Exolit presentano residui minori a causa della natura parzialmente organica di tali ritardanti.



**Figura 10.26.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate al 10% di ritardante e del campione Riferimento

In Figura 10.27 si confrontano le TGA in azoto delle schiume caricate al 10% di ritardante con il riferimento.

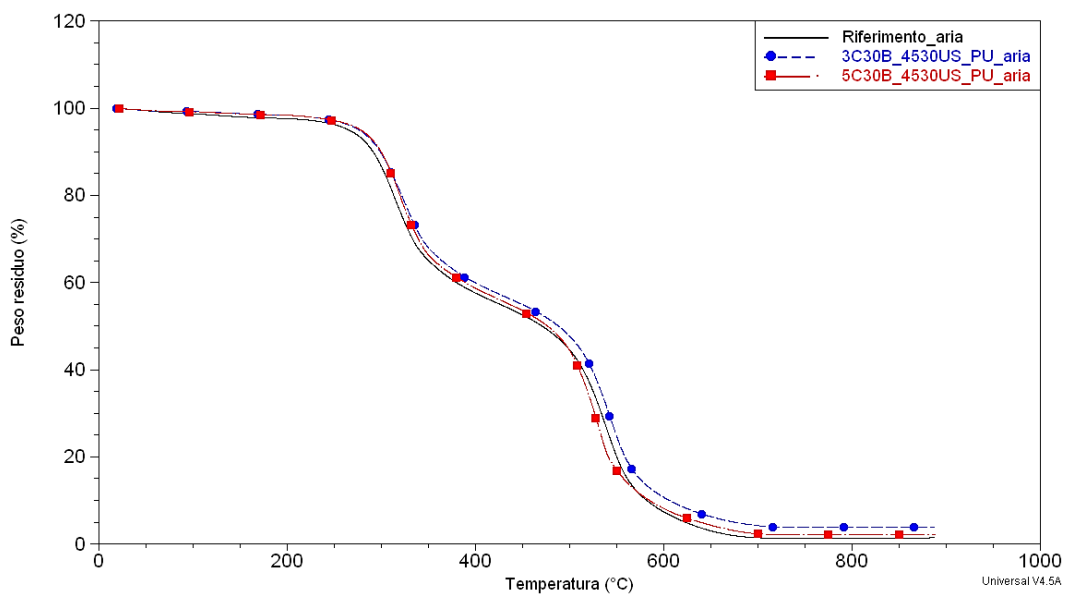


**Figura 10.27.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate al 10% di ritardante e del campione Riferimento

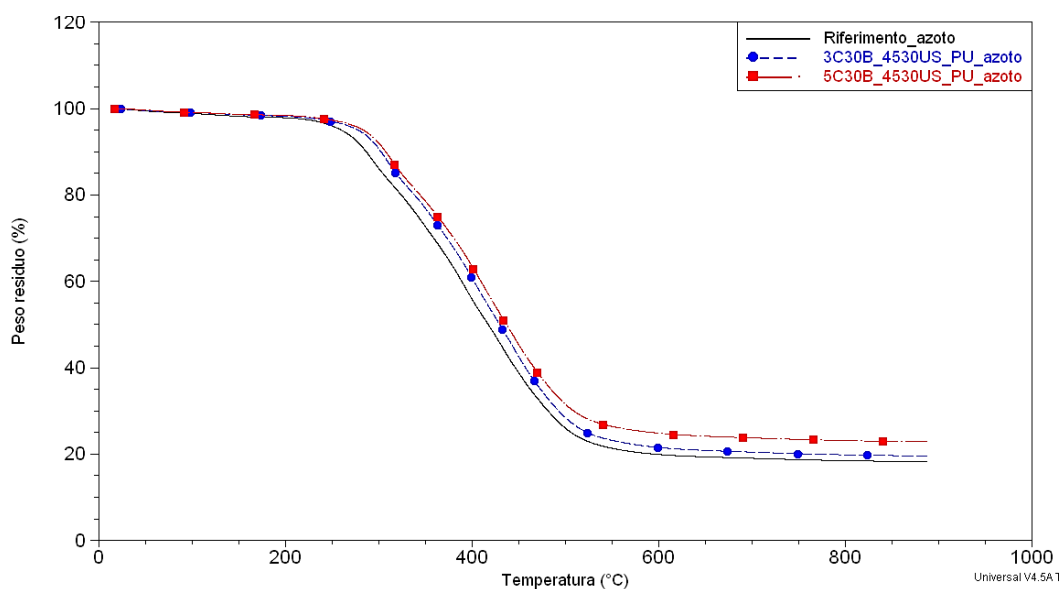
Dal confronto risulta che tutti e tre i ritardanti intervengono a temperature superiori ai 400°C e quindi in corrispondenza del secondo stadio della degradazione dell'espanso poliuretano. Il più efficace nell'incrementare la stabilità termica risulta l'IPA che interviene per primo già a circa 400°C portando ad un residuo finale del 35.2% ed espletando come già detto un'azione sinergica. Oltre i 450°C interviene l'OP1230 mentre l'OP1200 risulta inefficace come ritardante.

### 10.2.3 Schiume caricate con Cloisite C30B trattata agli ultrasuoni (US)

In questo paragrafo si riportano le TGA delle schiume caricate al 3% ed al 5% con Cloisite C30B, dispersa attraverso tecnica agli ultrasuoni. I risultati in aria, riportati in Figura 10.28, ed in azoto, riportati in Figura 10.29, non mostrano differenze significative fra il campione caricato al 3% e quello caricato al 5%.



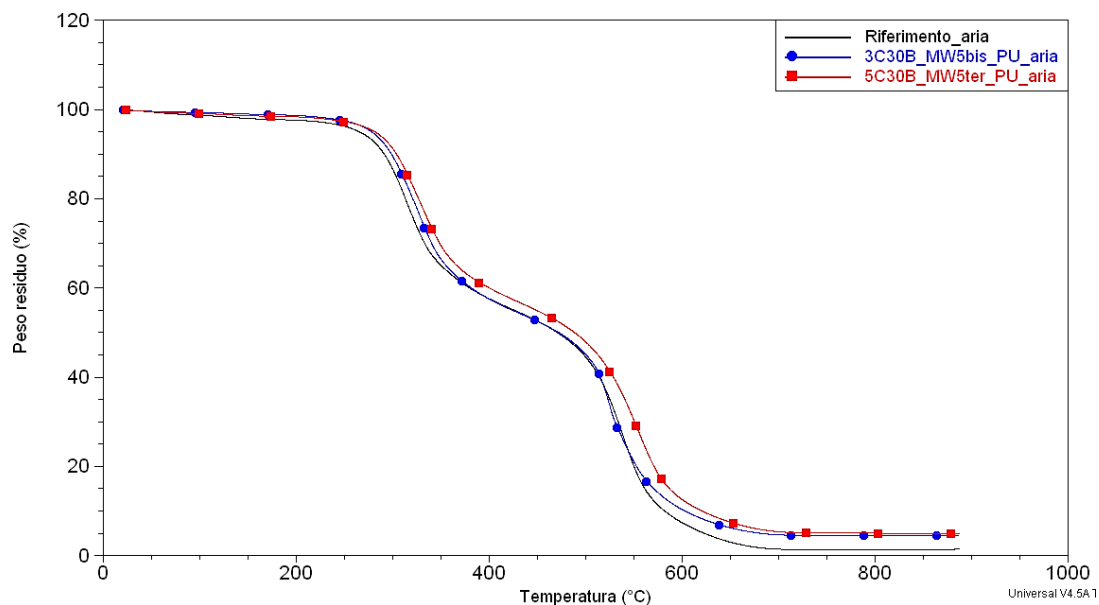
**Figura 10.28.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate al 3% ed al 5% di cloisite dispersa tramite US e del campione Riferimento



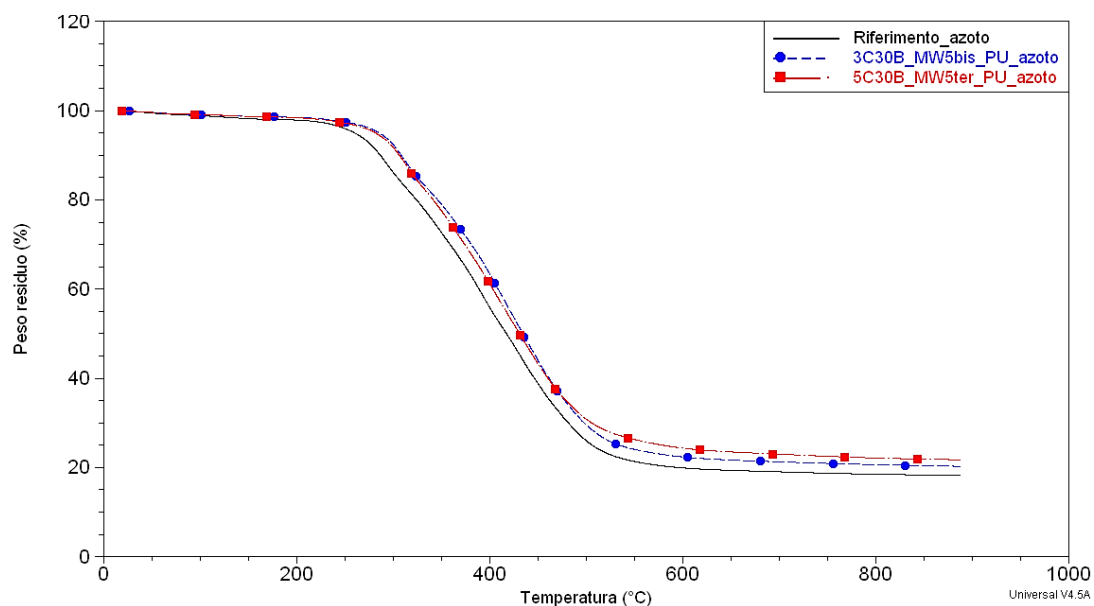
**Figura 10.29.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate al 3% ed al 5% di cloisite dispersa tramite US e del campione Riferimento

### 10.2.4 Schiume caricate con Cloisite C30B trattata alle microonde (MW)

In questo paragrafo si riportano le TGA delle schiume caricate al 3% ed al 5% con Cloisite C30B, dispersa attraverso tecnica alle microonde. I risultati in aria, riportati in Figura 10.30, ed in azoto, riportati in Figura 10.31, non mostrano differenze significative fra il campione caricato al 3% e quello caricato al 5%. In atmosfera inerte, il campione al 5% appare leggermente più stabile di quello caricato al 3%.



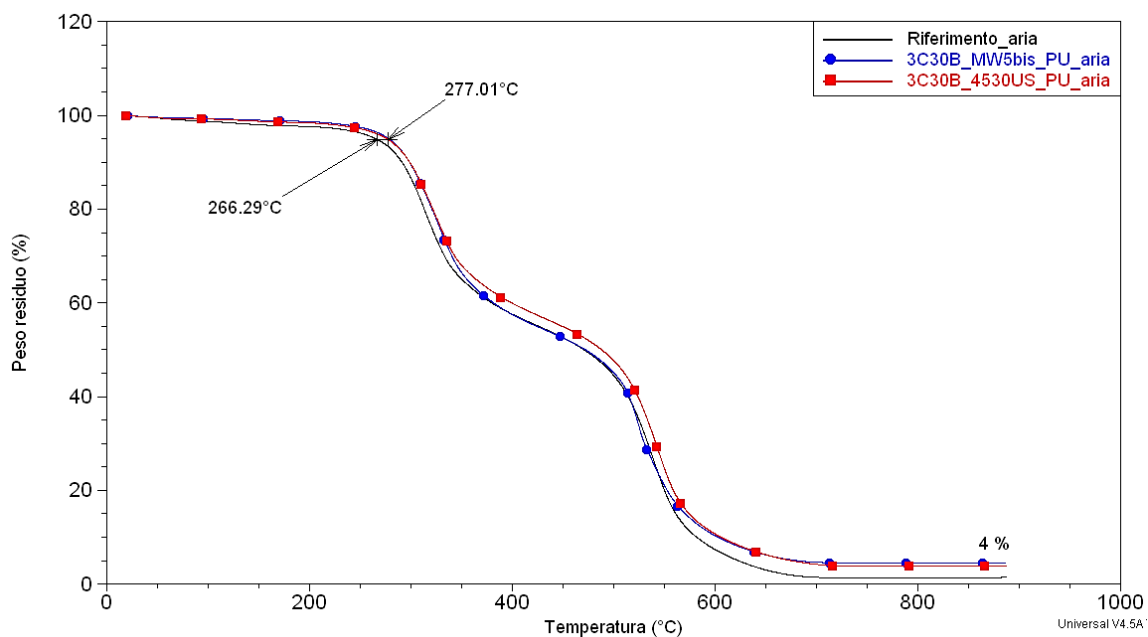
**Figura 10.30.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate al 3% ed al 5% di cloisite dispersa tramite MW e del campione Riferimento



**Figura 10.31.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate al 3% ed al 5% di cloisite dispersa tramite MW e del campione Riferimento

### 10.2.5 Schiume caricate con Cloisite C30B. Confronto US vs MW

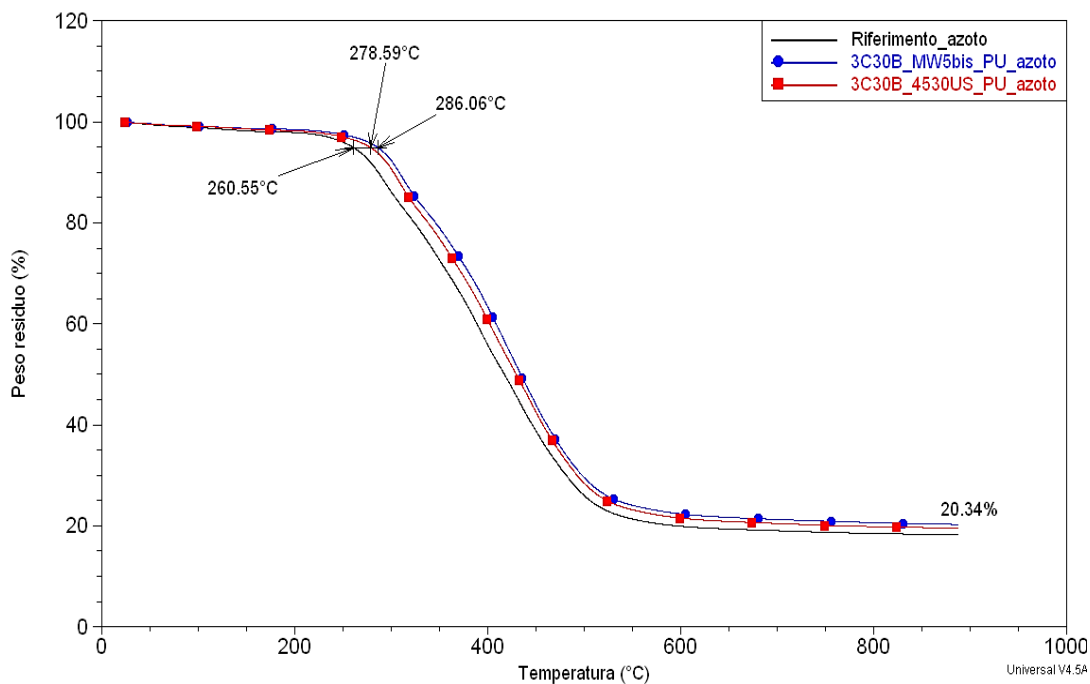
Di seguito si riportano le TGA delle schiume caricate al 3% ed al 5% con Cloisite C30B, confrontando gli effetti sulla stabilità termica da parte della tecnica di dispersione (ovvero US o MW). I risultati in aria, riportati in Figura 10.32, ed in azoto, riportati in Figura 10.33, non mostrano differenze significative nel campione caricato al 3% fra le due tecniche di dispersione.



**Figura 10.32.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate al 3% di cloisite dispersa tramite US e tramite MW e del campione Riferimento

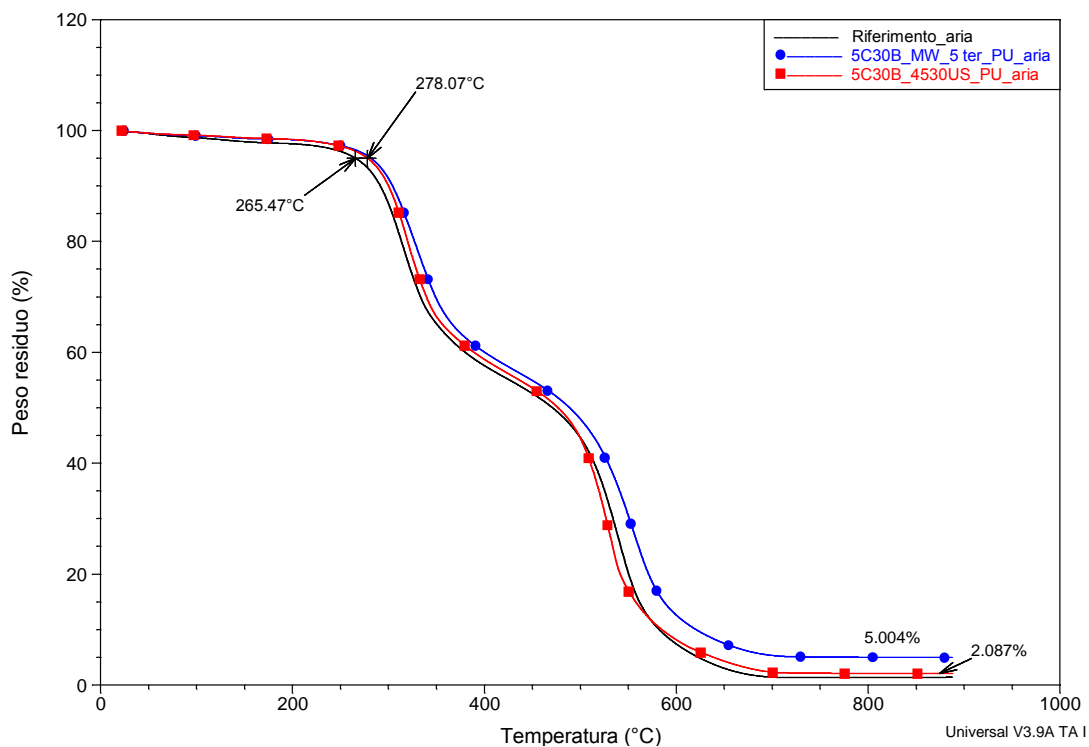
La nanocarica contribuisce ad aumentare di circa 10°C la temperatura di inizio degradazione. A parte questo lieve miglioramento, trascurabili sono le modifiche apportate alla stabilità termica del riferimento dall'aggiunta del 3% di nanocarica. Il residuo in aria si attesta circa al 4%.

Nel caso di atmosfera inerte la temperatura di inizio degradazione aumenta di circa 20°C rispetto al riferimento; anche in questo caso trascurabili sono le modifiche apportate alla stabilità termica del riferimento dall'aggiunta del 3% di nanocarica. Il residuo in azoto si attesta circa al 20.34%.



**Figura 10.33.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate al 3% di cloisite dispersa tramite US e tramite MW e del campione Riferimento

Relativamente ai campioni caricati al 5%, i risultati in aria (Figura 10.34) mostrano che la nanocarica permette di incrementare lievemente la temperatura di inizio degradazione dell'espanso poliuretano di circa 13°C.



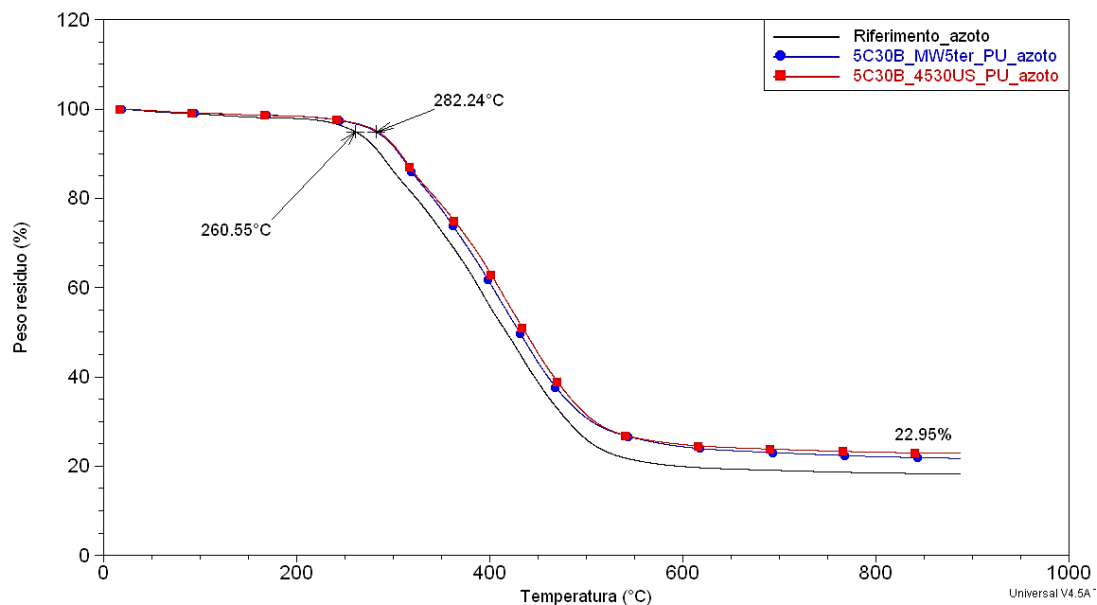
**Figura 10.34.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate al 5% di cloisite dispersa tramite US e tramite MW e del campione Riferimento

Quindi gli effetti sulla stabilità termica sono complessivamente trascurabili; inoltre non vi



sono differenze significative fra i campioni ottenuti tramite tecniche di dispersione agli US o alle MW. Eccezione risulta legata all'analisi dei residui che risultano superiori nel caso di trattamento MW (5%) che non nel caso di trattamento US (2.1%). Questa differenza non è tuttavia particolarmente significativa.

I risultati in azoto (Figura 10.35) mostrano che la temperatura di inizio degradazione delle schiume caricate aumenta di circa 22°C; le TGA relative alle due schiume nanocaricate mostrano un leggero incremento della stabilità termica rispetto al riferimento.



**Figura 10.35.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate al 5% di cloisite dispersa tramite US e tramite MW e del campione Riferimento

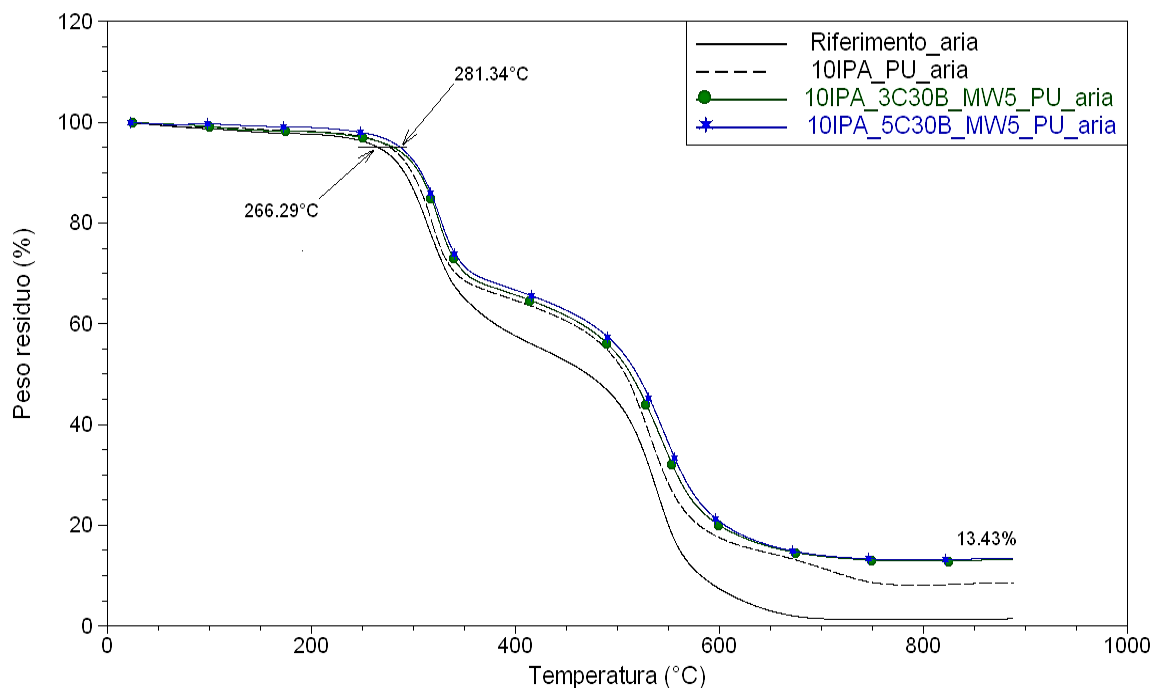
Invece, nessuna differenza significativa si riscontra fra la schiuma ottenuta con dispersione della nanocarica con US o MW.

Volendo riassumere, la presenza delle nanocariche in percentuali del 3% o del 5% permette di ottenere incrementi dell'ordine di 10°C in aria e di 20°C in azoto alla temperatura di inizio degradazione rispetto al poliuretano vergine. Lievi effetti migliorativi sulla stabilità termica si hanno all'aumentare della percentuale della nanocarica grazie al rinforzo del *char* dato dalla stessa. Pertanto allo scopo di ottenere un miglioramento sensibile della stabilità termica si deve necessariamente impiegare ritardanti di fiamma. Infine, occorre notare che nessuna differenza significativa in relazione alla stabilità termica è legata alla tecnica dispersiva della nanocarica.

### 10.2.6 Schiume caricate con ritardanti e Cloisite C30B.

A conclusione del capitolo sulla stabilità termica si riportano i risultati relativi alle schiume caricate sia al 3 che al 5% di cloisite C30B e con il 10% di ritardante.

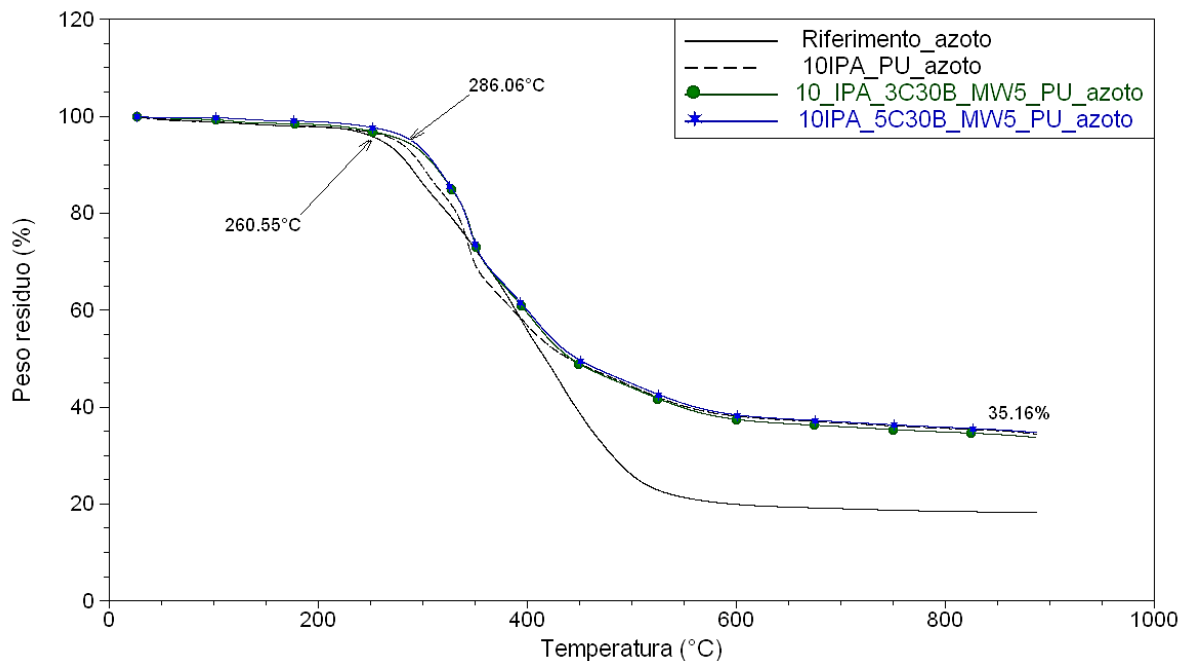
Il primo caso riportato valuta in aria i campioni caricati con IPA, ovvero *10IPA\_3C30B\_MW5\_PU* e *10IPA\_5C30B\_MW5\_PU* (Figura 10.36).



**Figura 10.36.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate con cloisite dispersa tramite MW e con il 10% di IPA e del campione Riferimento

La stabilità termica in aria degli espansi caricati migliora sensibilmente rispetto al riferimento, sia per quanto riguarda il primo stadio che il secondo della degradazione. Sia nel campione al 3% che al 5% di cloisite, la temperatura di inizio degradazione aumenta di circa 15°C rispetto a quella del riferimento e quindi leggermente di più che nel caso di addizione di sola cloisite (dove aumenta di 10°C) o di sola addizione di ritardante (dove aumenta di 11°C), ma complessivamente meno della loro somma. Sono pertanto da escludere effetti sinergici ed anzi è possibile che si abbia un effetto antitetico. Fra i due campioni *10IPA\_3C30B\_MW5\_PU* e *10IPA\_5C30B\_MW5\_PU* non vi sono differenze significative, anche se il più stabile appare quello al 5% di cloisite; inoltre il residuo finale dei due campioni si attesta al 13.4%, valore leggermente superiore rispetto all'espanso *10IPA\_PU*

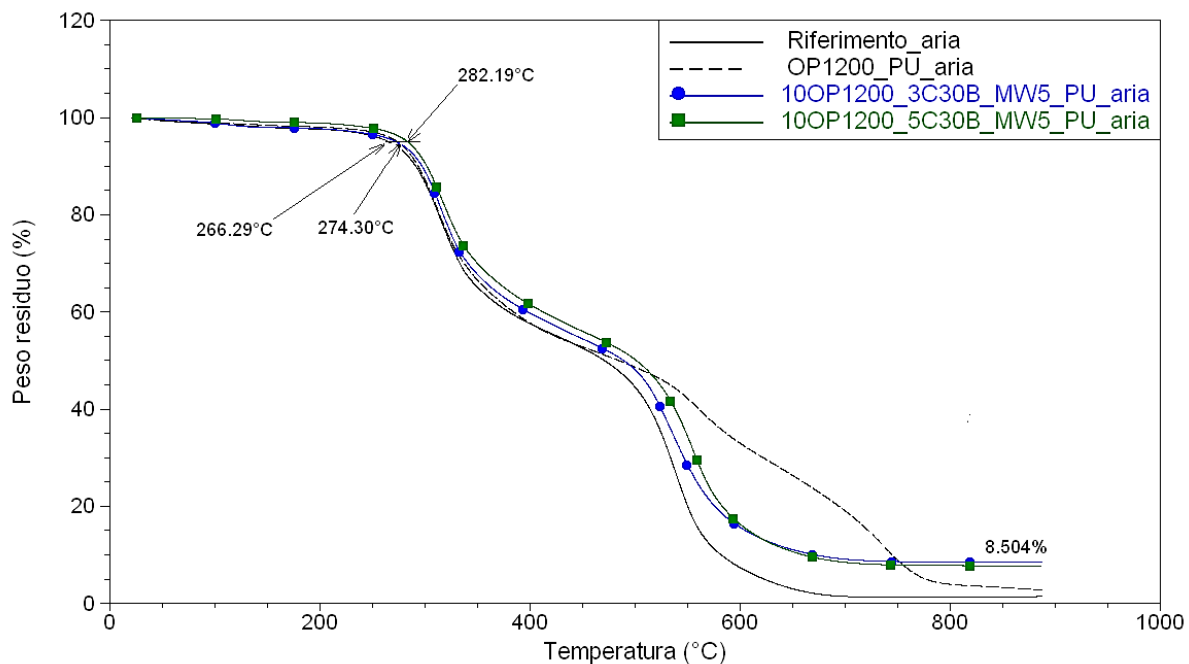
I termogrammi in azoto riportati in Figura 10.37 mostrano risultati analoghi.



**Figura 10.37.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate con cloisite dispersa tramite MW e con il 10% di IPA e del campione Riferimento

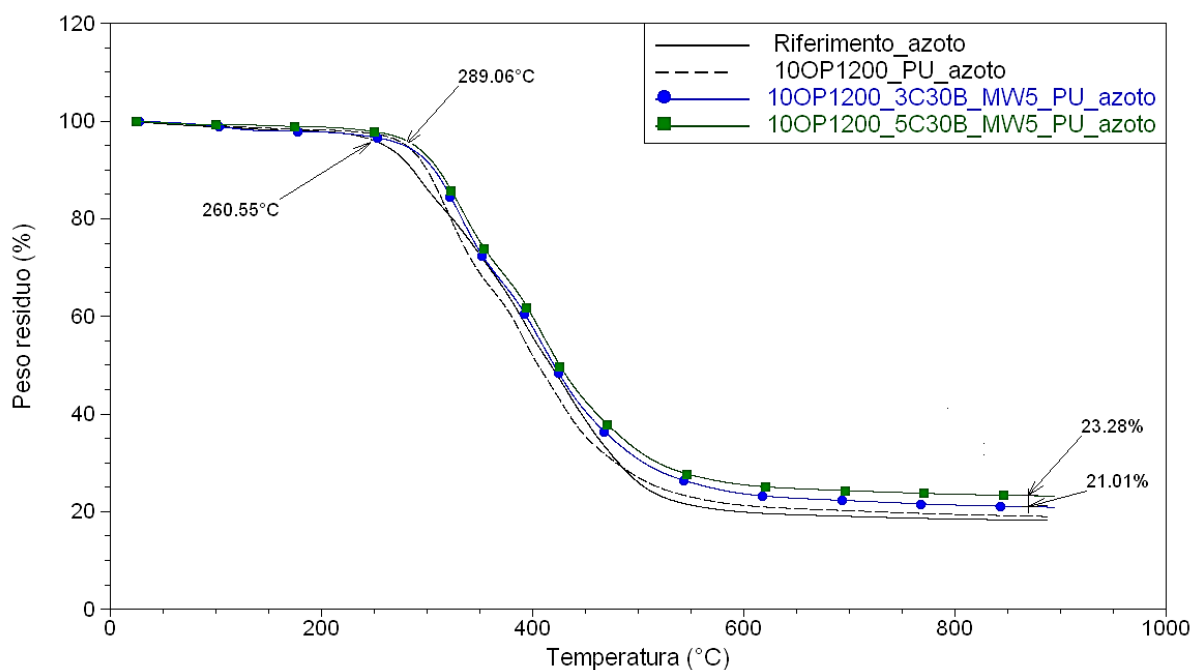
La temperatura di inizio degradazione nei due campioni caricati aumenta di 26°C rispetto a quella del riferimento e quindi più che nel caso di addizione di sola cloisite (dove aumenta di 10°C) o di sola addizione di ritardante (dove aumenta di 20°C). Anche in questo caso sono da escludere effetti sinergici. Il residuo finale si attesta al 35.2%, valore analogo al campione con solo ritardante (10IPA\_PU).

Altro caso riportato si riferisce ai campioni 10OP1200\_3C30B\_MW5\_PU e 10OP1200\_5C30B\_MW5\_PU (Figura 10.38). La stabilità termica in aria degli espansi caricati migliora rispetto al riferimento, sia per quanto riguarda il primo stadio che soprattutto per il secondo della degradazione. La temperatura di inizio degradazione aumenta di circa 8°C per il campione al 3% di cloisite e di 16°C per il campione al 5%, rispetto a quella del riferimento e quindi nel caso al 5% più che nel caso di addizione di sola cloisite (dove aumenta di 10°C) o di sola addizione di ritardante (dove aumenta di 8°C); questo risultato in linea con i precedenti esclude effetti sinergici. Fra i due campioni 10OP1200\_3C30B\_MW5\_PU e 10OP1200\_5C30B\_MW5\_PU non vi sono differenze significative, anche se il più stabile appare quello al 5% di cloisite; inoltre il residuo finale dei due campioni si attesta al 8.5%.



**Figura 10.38.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate con cloisite dispersa tramite MW e con il 10% di Exolit OP1200 e del campione Riferimento

I termogrammi in azoto riportati in Figura 10.39 mostrano risultati analoghi.

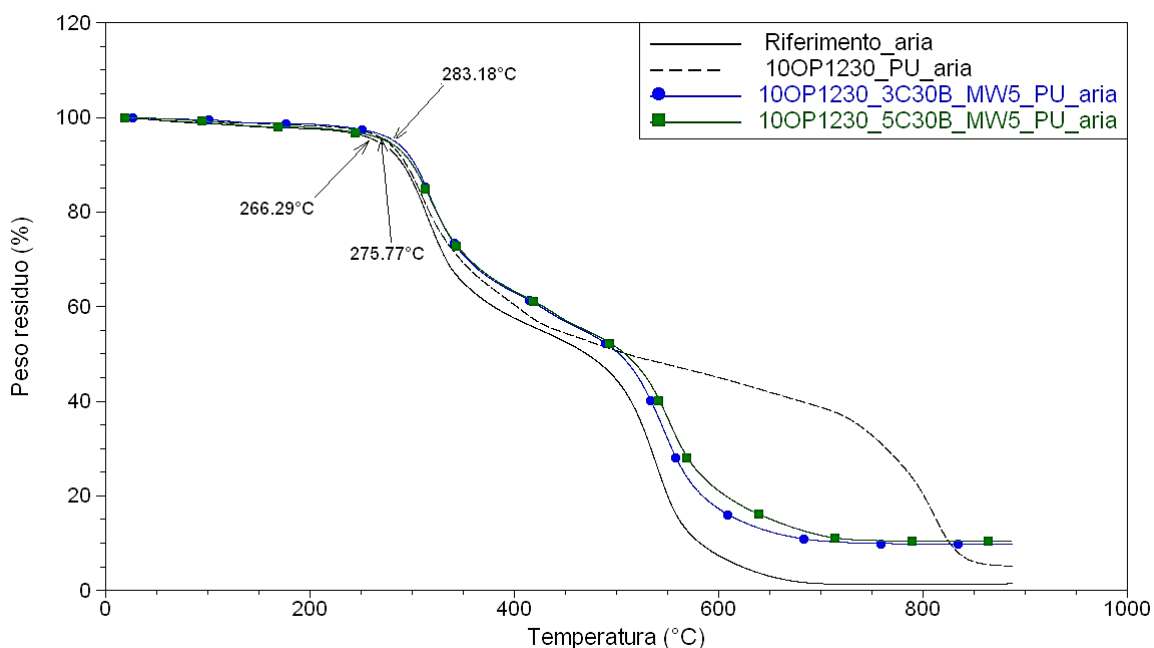


**Figura 10.39.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate con cloisite dispersa tramite MW e con il 10% di Exolit OP1200 e del campione Riferimento

La temperatura di inizio degradazione nei due campioni caricati aumenta di 29°C rispetto a quella del riferimento e quindi più che nel caso di addizione di sola cloisite (dove aumenta di

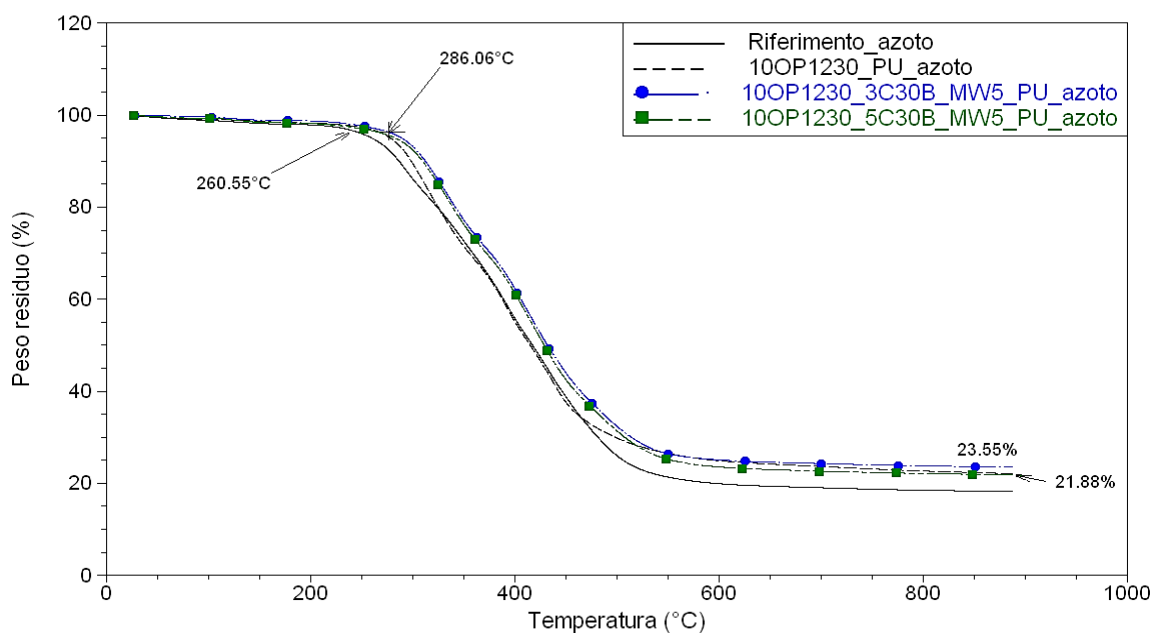
10°C) o di sola addizione di ritardante (dove aumenta di 20°C). Il residuo finale si attesta al 21% e 23.3% nei campioni contenenti il 3 ed il 5% di nanocarica rispettivamente.

Altro caso riportato si riferisce ai campioni *10OP1230\_3C30B\_MW5\_PU* e *10OP1230\_5C30B\_MW5\_PU* (Figura 10.40). La stabilità termica in aria degli espansi caricati migliora sensibilmente rispetto al riferimento, sia per quanto riguarda il primo stadio che il secondo della degradazione. La temperatura di inizio degradazione aumenta di circa 9°C per il campione al 3% di cloisite e di 17°C per il campione al 5%, rispetto a quella del riferimento e quindi nel caso al 5% più che nel caso di addizione di sola cloisite (dove aumenta di 10°C) o di sola addizione di ritardante (dove aumenta di 8°C); questo risultato trascurabile mostra, come già per i precedenti, un effetto additivo e non sinergico. Questi risultati sono analoghi al caso precedentemente riportato, ovvero nell'impiego di Exolit OP1200. Fra i due campioni *10OP1230\_3C30B\_MW5\_PU* e *10OP1230\_5C30B\_MW5\_PU* non vi sono differenze significative, anche se il più stabile appare quello al 5% di cloisite; inoltre il residuo finale dei due campioni si attesta al 10%.



**Figura 10.40.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate con cloisite dispersa tramite MW e con il 10% di Exolit OP1230 e del campione Riferimento

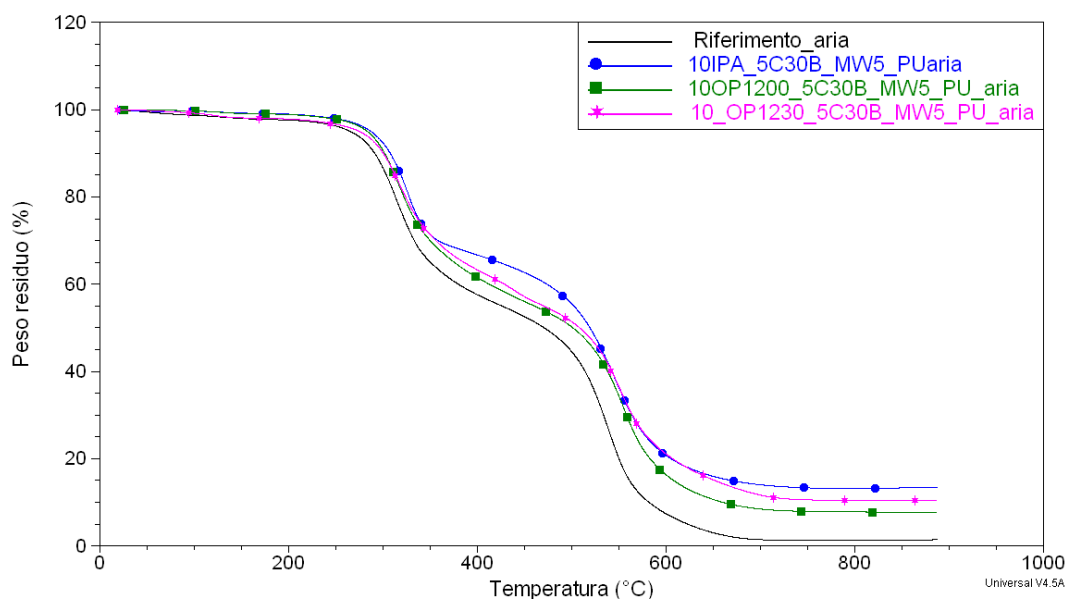
I termogrammi in azoto riportati in Figura 10.41 mostrano risultati analoghi.



**Figura 10.41.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate con cloisite dispersa tramite MW e con il 10% di Exolit OP1230 e del campione Riferimento

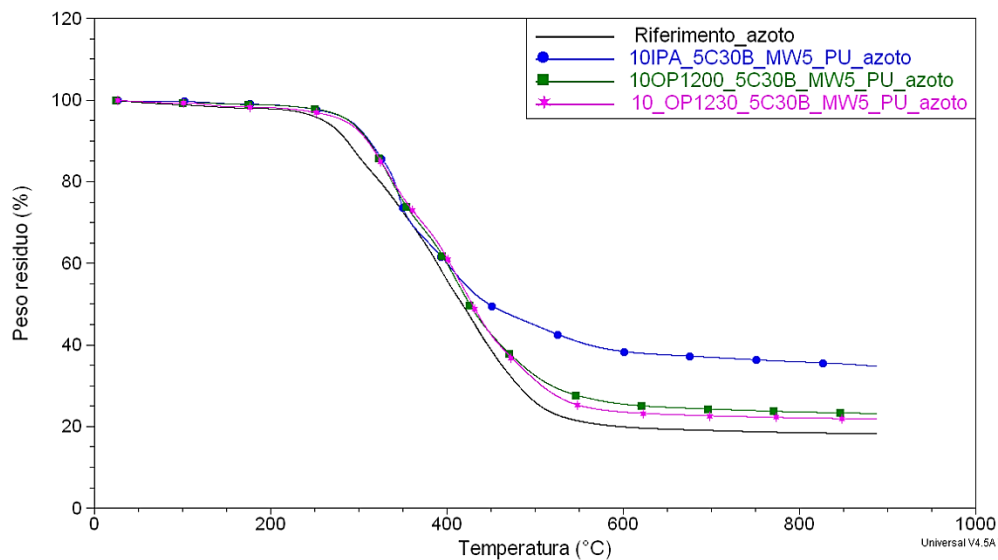
La temperatura di inizio degradazione nei due campioni caricate aumenta di 26°C rispetto a quella del riferimento e quindi più che nel caso di addizione di sola cloisite (dove aumenta di 10°C) o di sola addizione di ritardante (dove aumenta di 18.9°C). Il residuo finale si attesta al 21.9% e 23.5% nei campioni contenenti il 3 ed il 5% di nanocarica rispettivamente.

Per valutare quale fra i campioni presentati in questo paragrafo presenti la maggiore stabilità termica occorre valutare i confronti in aria riportati in Figura 10.42.



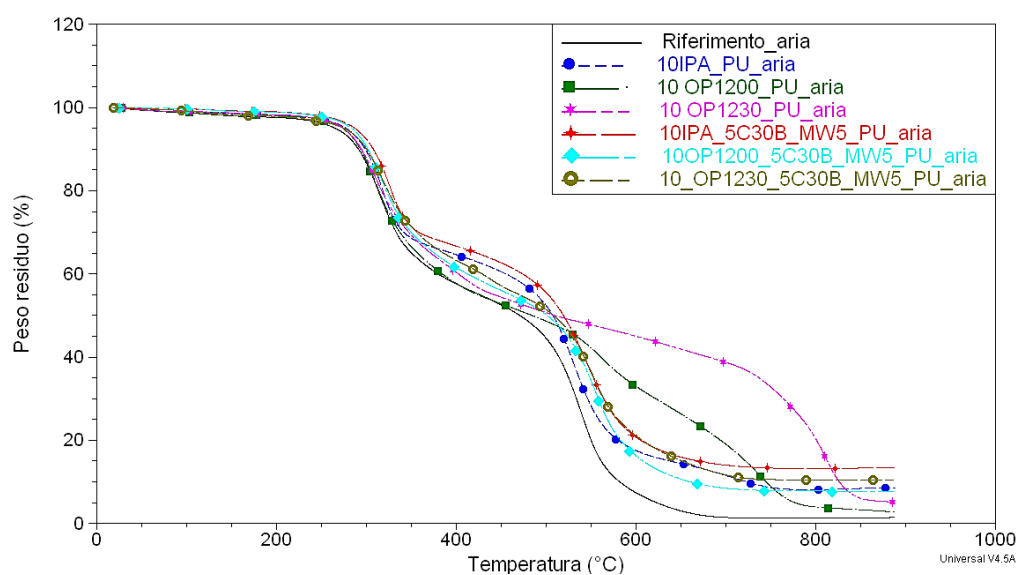
**Figura 10.42.** Confronto TGA in aria delle schiume caricate al 5% di cloisite dispersa tramite MW e con il 10% di ritardante e del campione Riferimento

Per chiarezza espositiva si valutano solo le schiume addizionate al 10% di ritardante e caricate con il 5% di nanocarica. Il campione più stabile in entrambi gli stadi di degradazione che caratterizzano l'espanso risulta quello caricato con IPA; seguono rispettivamente il campione caricato con OP1230 e OP1200. In azoto (Figura 10.43) il campione caricato con IPA risulta essere ancora il più stabile termicamente, mentre i due campioni caricati con Exolit presentano comportamento analogo.



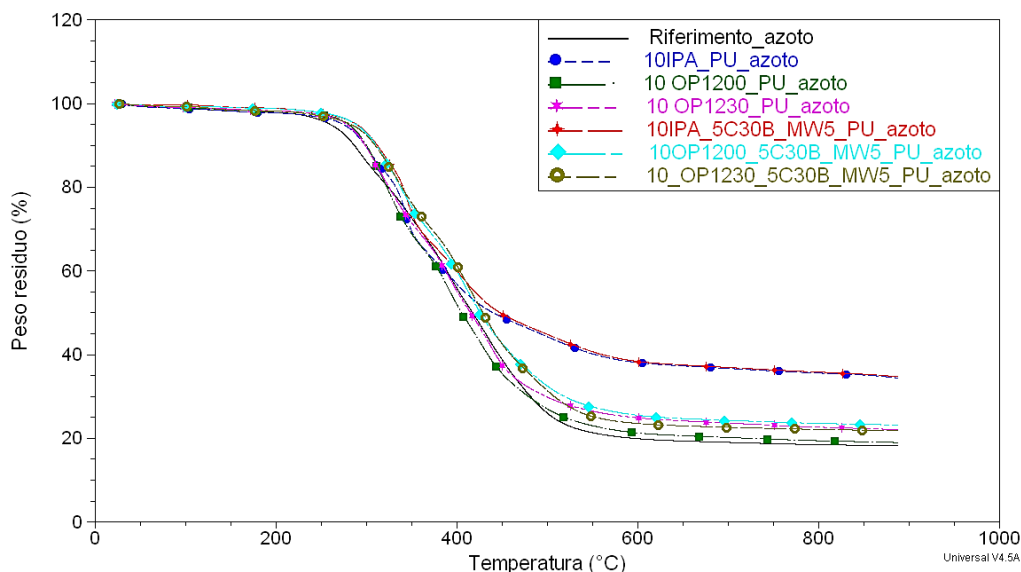
**Figura 10.43.** Confronto TGA in azoto delle schiume caricate al 5% di cloisite dispersa tramite MW e con il 10% di ritardante e del campione Riferimento

Si desiderano confrontare anche gli espansi caricati al 10% di ritardante con quelli caricati al 10% di ritardante ed al 5% di nanocarica. I risultati in aria si riportano in Figura 10.44.



**Figura 10.44.** Confronto TGA in aria delle schiume con solo ritardante, con ritardante e nanocarica e del campione Riferimento

Gli stessi confronti in azoto si riportano in Figura 10.45.



**Figura 10.45.** Confronto TGA in azoto delle schiume con solo ritardante, con ritardante e nanocarica e del campione Riferimento

I termogrammi mostrano che in aria fino a 530°C circa è più stabile termicamente il campione *10IPA\_5C30B\_MW5\_PU* mentre a temperature maggiori risulta più stabile il campione *10OP1230\_PU*. Il campione che presenta la maggiore quantità di residuo a 900°C è il *10IPA\_5C30B\_MW5\_PU* con circa il 13.4%. Gli stessi confronti in azoto mostrano invece che i risultati migliori, sempre per quanto concerne la stabilità termica, si ottengono nei campioni *10IPA\_PU* e *10IPA\_5C30B\_MW5\_PU*, con il 35.2% di residuo finale.

### 10.3 Caratterizzazione fisica. Conducibilità termica

Le misure di conducibilità termica permettono di valutare gli effetti degli additivi, ritardanti o nanocariche, sul potere isolante del materiale. Come già discusso al §6.2.2 risulta necessario misurare la conducibilità termica sia al primo giorno di vita della schiuma sia nelle settimane seguenti.

#### 10.3.1 Conducibilità termica iniziale

I valori di conducibilità raccolti nel primo giorno di vita, a parità di espandente impiegato, sono strettamente connessi al diametro medio cellulare se l'espanso è per lo più a celle chiuse (nel caso in cui l'espanso sia essenzialmente a celle aperte il valore iniziale è già molto elevato e si mantiene circa costante nel tempo). All'aumentare del diametro cellulare aumenta



infatti il contributo radiativo ( $k_r$ ) e quindi la conducibilità termica secondo la relazione (6.6). L'aumento del diametro cellulare risulta legato alle dimensioni ed alla dispersione delle particelle di ritardante/nanocariche additivate (cfr. §8.2). Pertanto al fine di interpretare le misure della conducibilità termica al primo giorno occorre accoppiarle con i valori del diametro medio cellulare misurati secondo la norma ASTM D3576, facendo ricorso ad immagini acquisite con l'ESEM.

In Tabella 10.5 si riporta il valore della conducibilità termica iniziale a 10°C, il diametro medio cellulare misurato degli espansi realizzati.

**Tabella 10.5.** Conducibilità termiche iniziali ( $k$ ) e diametro medio cellulare ( $d_c$ ) degli espansi

Espanso	$k_{\text{iniziale}}$ [(mW/(m*K))]	$d_c$ [mm]
Riferimento	23,1	0,24
3C30B_4530US_PU	29,2	0,29
5C30B_4530US_PU	30,6	0,29
3C30B_MW_5 bis_PU	32,5	0,29
5C30B_MW_5 ter_PU	28,2	0,26
10 IPA_PU	24,9	0,28
10 OP1200_PU	26,3	0,31
10 OP 1230_PU	27,0	0,35
10 IPA_3C30B_MW5_PU	25	0,29
10 OP 1200_3C30B_MW5_PU	23,0	0,24
10 OP 1230_3C30B_MW5_PU	23,6	0,29
10 IPA_5C30B_MW5_PU	25,8	0,34
10 OP 1200_5C30B_MW5_PU	26,6	0,32
10 OP 1230_5C30B_MW5_PU	22,4	0,24

Il campione non caricato, ovvero il riferimento, presenta un valore molto basso di conducibilità termica iniziale grazie al ridotto diametro medio cellulare. L'introduzione di nanocariche comporta, come visibile in tabella, un incremento del diametro e di conseguenza un aumento della conducibilità. L'introduzione dei ritardanti, in particolare nel caso degli Exolit, provoca un incremento maggiore del diametro cellulare rispetto alle nanocariche, sia per la maggiore quantità introdotta (10% rispetto al 3% o al 5%) sia per il posizionamento preferenziale dei ritardanti sulle pareti cellulari anziché sui nodi a causa delle maggiori dimensioni. Pur tuttavia, le conducibilità termiche degli espansi caricati con i soli ritardanti risultano complessivamente minori rispetto agli espansi caricati con sola Cloisite 30B. Il motivo risulta presumibilmente il minore contenuto di celle chiuse nel secondo caso; il compatibilizzante organico della Cloisite probabilmente, come discusso al Capitolo 7, danneggia il processo di formazione della struttura cellulare agendo da antischiama. Un

possibile rimedio sarebbe pertanto l'impiego di una carica lavata (§7.4).

Tenendo conto che l'errore di misura sulla  $k$  è pari a  $\pm 0.5$  [ $mW/(m \cdot K)$ ], rispetto alle schiume con solo ritardante, per le schiume con Cloisite 30B (3 o 5%) e ritardante (10%) vale che:

- In schiume ritardate con IPA, dosaggi del 3 e 5% di Cloisite hanno effetti trascurabili;
- Diminuisce il diametro cellulare e migliorano le proprietà di isolamento termico della schiuma ritardata con Exolit OP1230; la nanocarica sembra avere un'azione nucleante.
- Dosaggi del 3% di Cloisite comportano riduzione del diametro cellulare e migliorano il potere isolante nelle schiume ritardate con Exolit OP1200; dosaggi del 5% invece annullano i benefici raggiunti nel caso precedente.

Volendo riassumere, i campioni *Riferimento*, *10OP1200\_3C30B\_MW5\_PU*, *10OP1230\_3C30B\_MW5\_PU* e *10 OP 1230\_5C30B\_MW5\_PU* presentano i valori minori di conducibilità termica iniziale fra quelli analizzati. La ragione si può imputare al minor diametro medio cellulare.

### 10.3.2 Invecchiamento termico

I valori di conducibilità misurati nelle settimane seguenti permettono di valutare l'invecchiamento termico. Questo fenomeno risulta legato alla diffusività dei gas attraverso il materiale e al numero di celle chiuse; entrambi questi fattori sono influenzati dall'additivo introdotto nella formulazione. In Figura 10.46 si raccolgono le misure effettuate per il campione *Riferimento* e per le schiume caricate con solo ritardante.

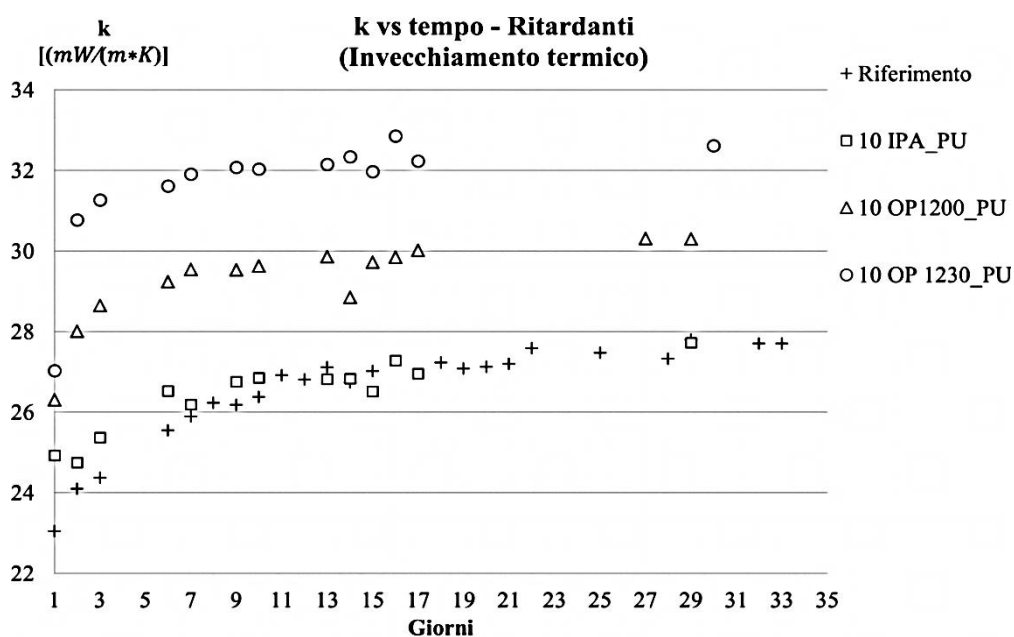


Figura 10.46. Invecchiamento termico degli espansi caricati al 10% di ritardante

La conducibilità termica del campione *Riferimento* raggiunge un valore equilibrio circa costante in circa 3 settimane; l'invecchiamento nel caso delle schiume additivate di ritardante risulta invece un po' più rapido (circa 2 settimane). I campioni che presentano minore conducibilità oltre le 3 settimane risultano il *Riferimento* e il *10IPA\_PU*. Quest'ultimo risulta fra le tre schiume additivate con ritardante il campione con le migliori proprietà di isolamento, avendo sia la *k* iniziale che la velocità di invecchiamento minori.

In Figura 10.47 si riportano i dati relativi alle schiume nanocaricate con Cloisite 30B.

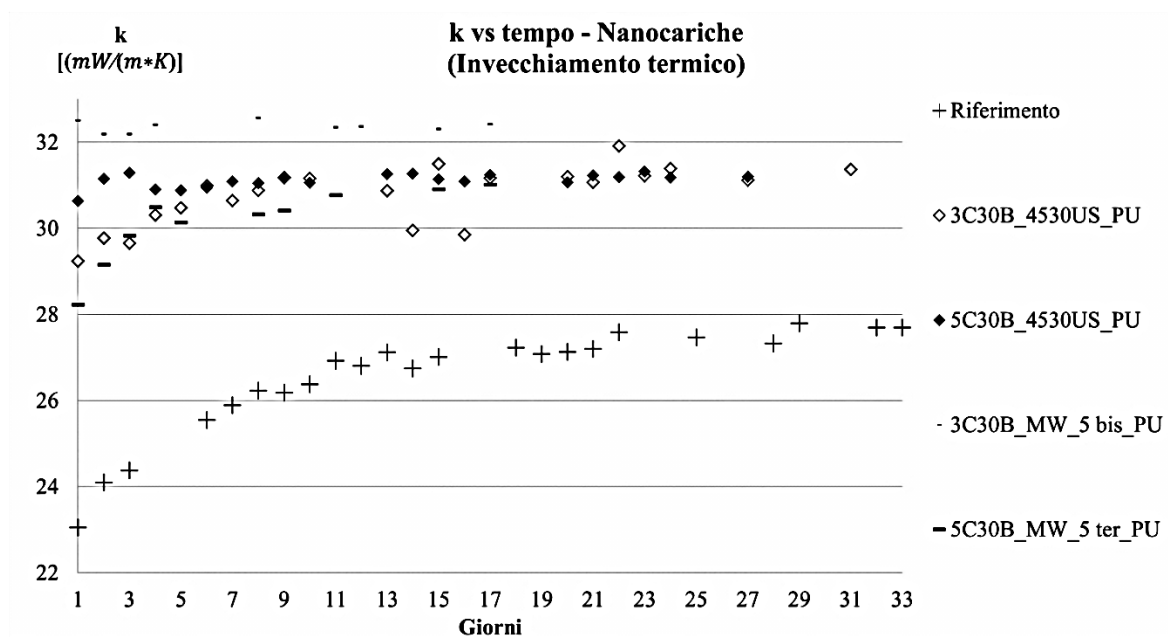
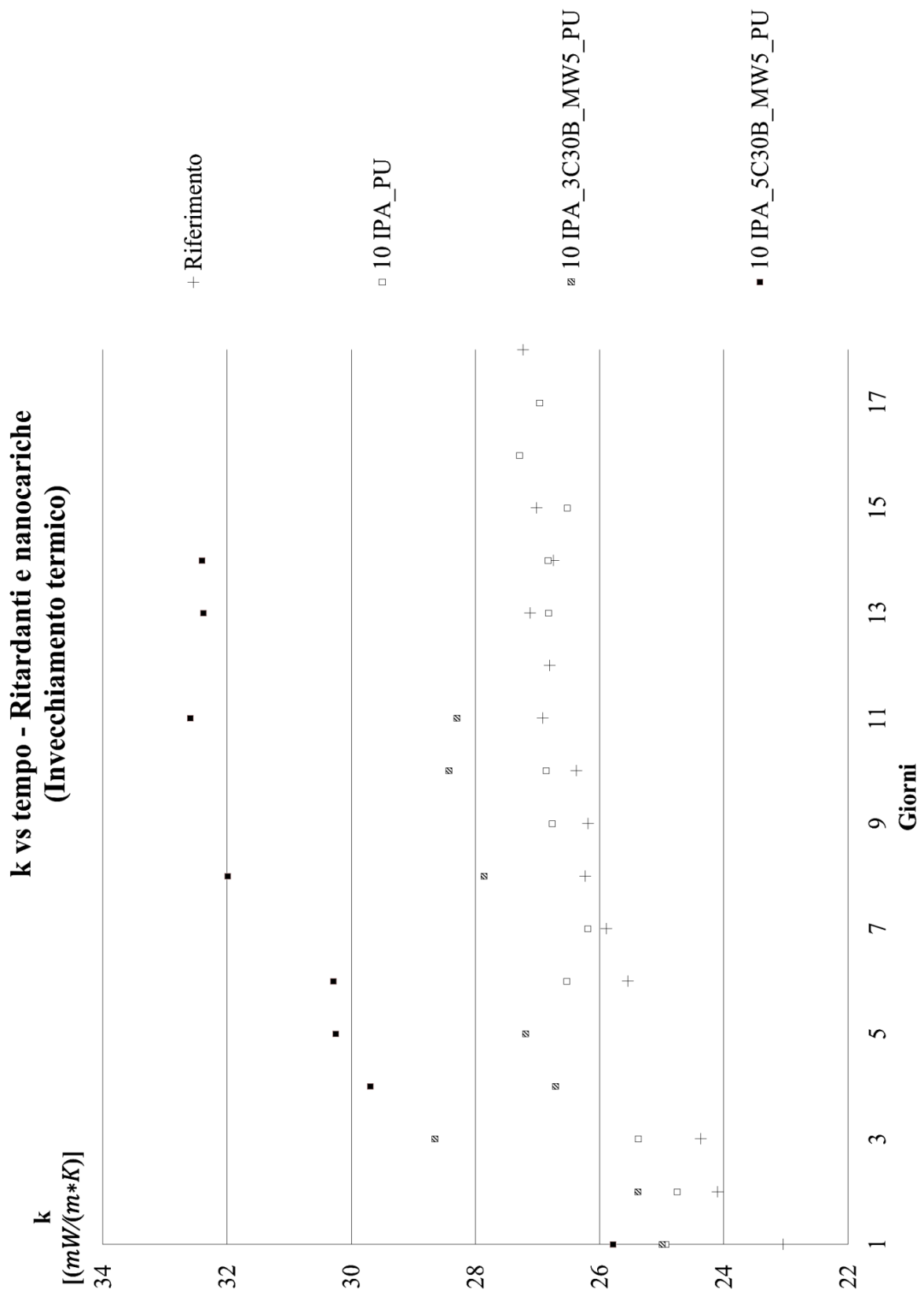


Figura 10.47. Invecchiamento termico degli espansi caricati con Cloisite 30B

Da osservare anzitutto l'andamento dei campioni *3C30B\_MW5bis\_PU* e *5C30B\_4530US\_PU* per i quali la conducibilità raggiunge praticamente da subito un valore di equilibrio. I campioni *5C30B\_MW5ter\_PU* e *3C30B\_4530US\_PU* presentano invece invecchiamento molto rapido e tendono ai valori di equilibrio già nella prima settimana mentre il riferimento necessita di circa 3 settimane. La ragione risulta plausibilmente l'elevato contenuto di celle aperte negli espansi nanocaricati e che si deve all'eccesso di compatibilizzante nella carica che agisce da antischiama. Ciò comporta un'accelerazione notevole dell'invecchiamento termico. Nelle figure seguenti (10.48÷10.50) si riportano i dati sulle schiume caricate sia con ritardanti che con nanocariche.



**Figura 10.48.** Invecchiamento termico degli espansi caricati con IPA e Cloisite 30B

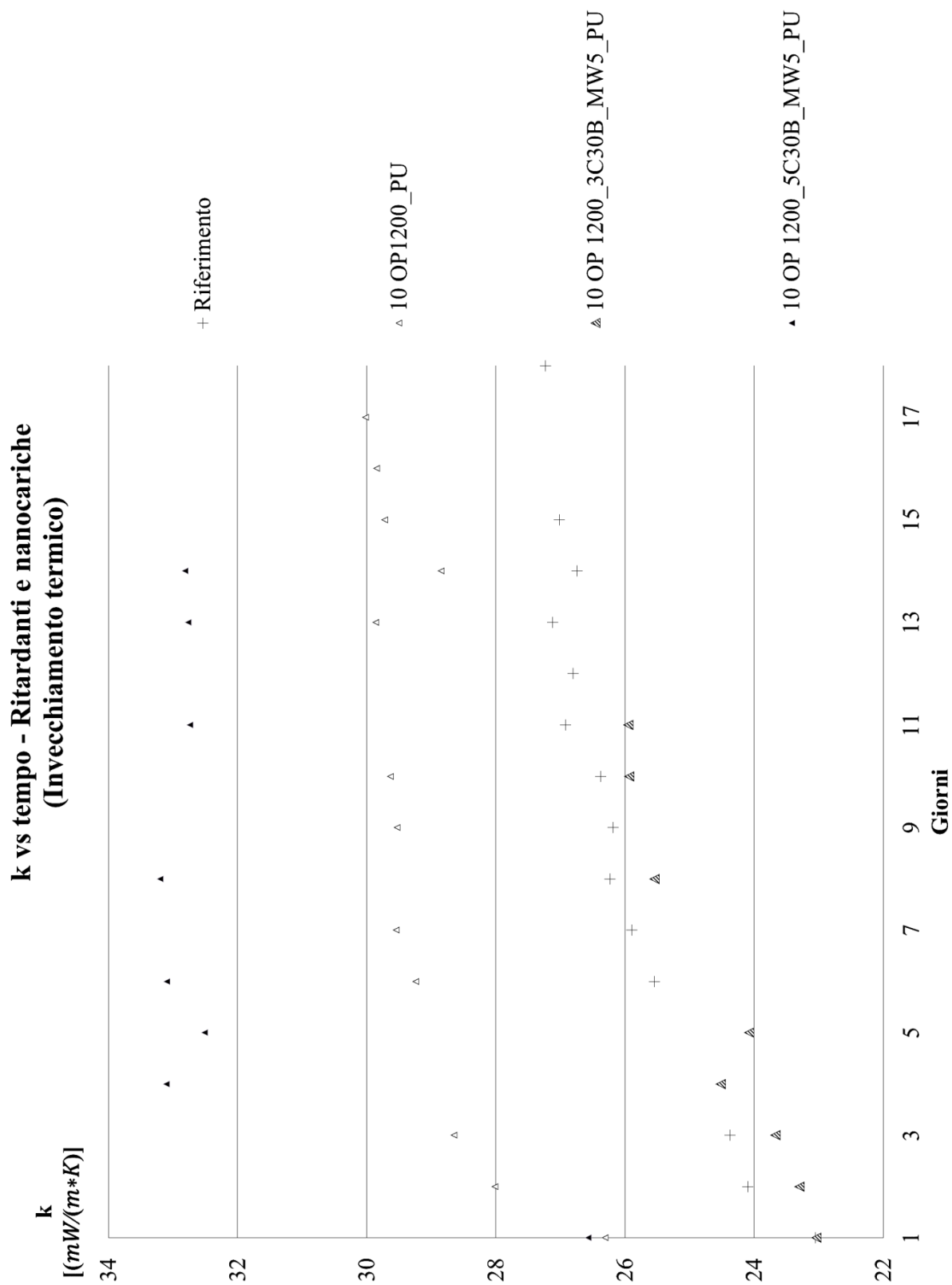
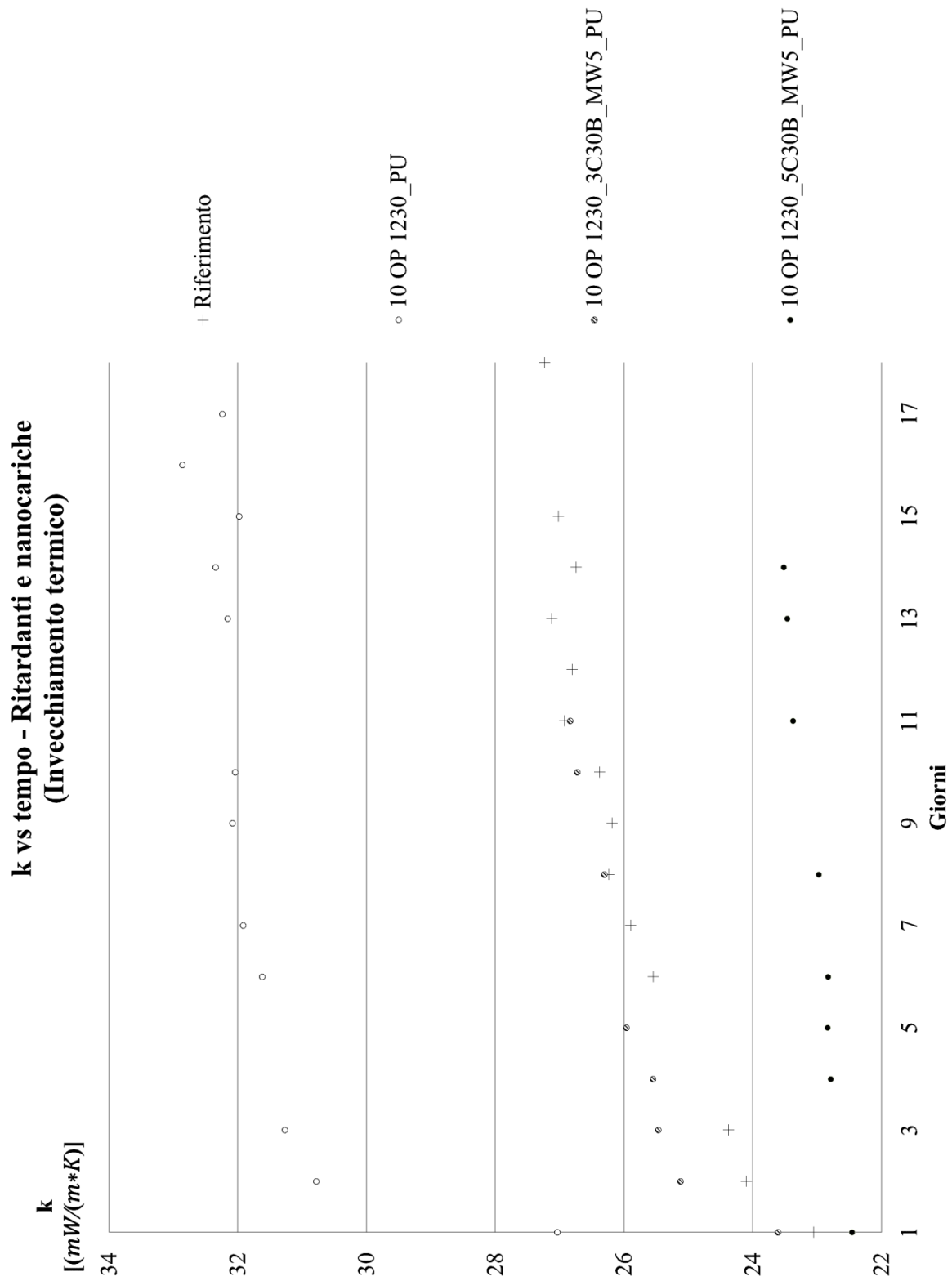


Figura 10.49. Invecchiamento termico degli espansi caricati con OP1200 e Cloisite 30B



**Figura 10.50.** Invecchiamento termico degli espansi caricati con OP1230 e Cloisite 30B

L'effetto della nanocarica, al 3% o al 5%, in espansi caricati al 10% di ritardante rispetto al caso con solo ritardante comporta:

- Un rallentamento dell'invecchiamento nel caso dell'Exolit OP1230;
- Rallentamento dell'invecchiamento al 3% di Cloisite nel caso dell'Exolit OP1200; al 5% di Cloisite si passa rapidamente da un valore di conducibilità basso a quello di equilibrio dopo soli 4 giorni. La ragione va imputata ad un aumento del contenuto di celle aperte rispetto al caso della schiuma con solo ritardante nel quale tale numero era già elevato.
- Accelerazione della perdita di potere isolante nel caso dell'IPA proporzionalmente all'aumentare della percentuale di Cloisite.

Volendo riassumere, nel caso di schiume caricate con solo ritardante si assiste ad un peggioramento del potere isolante rispetto al campione Riferimento. La schiuma additivata di ritardante che più si avvicina alle caratteristiche isolanti del riferimento e che può essere impiegata a fini pratici risulta il *10IPA\_PU*. Gli espansi additivati di Exolit analizzati in questo studio non sono impiegabili per applicazioni isolanti.

Considerando invece l'addizione combinata di Cloisite (3 o 5%) e ritardante (10%) all'interno della formulazione, si ha nel caso dell'Exolit OP1230 un netto miglioramento sia della conducibilità termica iniziale che dell'invecchiamento rispetto al caso con solo ritardante; i dati mostrano come l'addizione di nanocarica alla formulazione dell'espanso *10OP\_1230\_PU* permette di renderlo adatto ad applicazioni nell'isolamento termico. In particolare il campione *10OP1230\_5C30B\_MW5\_PU* fra tutti quelli analizzati (compreso il *Riferimento*) risulta essere il campione con le caratteristiche isolanti migliori.

Nel caso di addizione combinata di Cloisite e IPA si assiste invece ad un peggioramento rispetto al caso con solo IPA.

Nel caso di addizione combinata di Cloisite e OP1200, con il 3% di nanocarica si ottiene un netto miglioramento rispetto al caso con solo ritardante ed un netto peggioramento con dosaggi del 5% di nanocarica.





# Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è cercato di studiare come variano le proprietà termiche ed il comportamento al fuoco di poliuretani rigidi espansi modificati con l'ausilio di innovativi ritardanti di fiamma *halogen-free*, a base fosforo sia inorganici (IPA) che organici (Exolit OP1200 ed OP1230). Inoltre, dato il notevole interesse assunto recentemente dalle nanotecnologie, si sono valutati anche gli effetti della presenza di additivi nanometrici (Cloisite C30B). L'approccio adottato nella preparazione degli espansi è di tipo *two-step* ovvero dispersione delle nanocariche nella miscela di polioli e successiva preparazione della schiuma secondo una procedura *one-shot*. Si è analizzata la dispersione delle nanocariche attraverso metodi innovativi, microonde (MW), e metodi più consolidati, ultrasonificazione (US) ed omogeneizzazione meccanica (OM). L'entità della dispersione di nanocariche raggiunta è stata valutata mediante diffrazione ai raggi X e si è dimostrata parità di efficacia dei metodi di dispersione testati; ciò ha permesso di scartare il metodo OM in quanto notevolmente svantaggioso poiché richiede l'utilizzo di additivi per ridurre le viscosità della miscela da trattare. La necessaria e successiva rimozione di tali additivi allunga notevolmente il tempo di trattamento e di preparazione degli espansi. Poiché, a differenza del trattamento con ultrasuoni, il trattamento con microonde è molto più innovativo, si è reso necessario uno studio preliminare per ottimizzare diversi parametri di questo processo di dispersione di nanocariche.

Sulla base di questi risultati, si sono quindi realizzati espansi poliuretanic nanocompositi, contenenti 3 e 5% di nanocarica, eventualmente in presenza di 10% di ritardanti di fiamma. Sugli espansi così realizzati sono state condotte le caratterizzazioni che hanno portato ai seguenti risultati.

Relativamente al comportamento al fuoco, si è verificato che l'aggiunta di ritardanti porta ad un incremento del LOI per tutti i ritardanti considerati, in particolare per l'ipofosfito inorganico IPA, probabilmente anche a causa della maggiore percentuale di fosforo contenuto nell'IPA rispetto agli Exolit; la combinazione dei ritardanti con le nanocariche può risultare sfavorevole (OP1200) o non significativa (IPA e OP1230). L'azione di tutti i ritardanti

impiegati risulta inoltre efficace nel miglioramento del comportamento al fuoco valutato con il calorimetro a cono. Si ha infatti una riduzione del picco della funzione HRR e del THE grazie al fatto che i ritardanti favoriscono lo sviluppo di *char* compatto, in particolare con IPA. Quando si combinano le nanocariche si assiste ad effetti diversi a seconda che il *char* venga rinforzato dalla presenza di nanocarica (IPA) o venga infragilito (OP1200 e OP1230). Nel primo caso, infatti, si ha la scomparsa del secondo picco di HRR e un valore di THE costante rispetto all'espanso contenente solo IPA. Nel secondo caso, invece, l'infragilimento del *char* comporta un peggioramento del comportamento al fuoco dell'espanso nanocaricato. Anche le osservazioni relative allo sviluppo di fumi (TSR, CO) conducono a conclusioni analoghe.

Nelle prove a compressione si constata come l'aggiunta di ritardanti o nanocariche provochi una diminuzione delle resistenze a compressione e del modulo elastico a causa dell'alterazione della struttura cellulare. Inoltre, quando si combinano ritardanti e nanocariche le proprietà meccaniche delle schiume peggiorano ulteriormente rispetto al materiale con i soli ritardanti a seguito dello sviluppo di una struttura cellulare non ottimale.

Dalle analisi TGA in aria delle schiume caricate al 10% di ritardante si evince come il ritardante più efficace sia l'IPA nell'intervallo 320÷520°C e l'OP1230 oltre i 520°C. In azoto risulta l'IPA che interviene per primo già a circa 400°C. La presenza delle sole nanocariche genera miglioramenti che si possono considerare trascurabili. Allo scopo di ottenere un miglioramento sensibile della stabilità termica si devono necessariamente impiegare ritardanti di fiamma; in ogni caso l'introduzione della nanocarica in formulazioni contenenti ritardante porta a miglioramenti di tipo additivo e non sinergico.

Relativamente alla conducibilità termica, nel caso di schiume caricate con solo ritardante si assiste ad un peggioramento del potere isolante rispetto al campione *Riferimento*; la schiuma che più si avvicina alle caratteristiche isolanti del riferimento risulta quella contenente IPA. Le schiume con sole nanocariche, sia per dispersione US che MW, presentano elevati valori di conducibilità termica, imputabili alla struttura cellulare non ottimale. Nel caso di aggiunta combinata di nanocariche e ritardanti si assiste in generale ad un peggioramento rispetto al caso con solo ritardante; d'altra parte nel caso IPA-nanocarica il materiale ha proprietà adeguate per l'applicazione. Questi risultati, come evidenziato dalle analisi morfologiche, sono collegati sia all'aumento del diametro medio cellulare sia all'elevato numero di celle

aperte che si riscontrano in presenza di nanocarica. Per superare tale problema, tra le soluzioni provate e dimostratisi efficace c'è la purificazione della carica dall'eccesso di compatibilizzante che contiene, che agisce viceversa da antischiuma, danneggiando la struttura cellulare.

In conclusione questo lavoro ha permesso di determinare che:

- il ritardante IPA (ipofosfito inorganico) ha un'efficace maggiore di ipofosfiti organici (OP1200 e OP1230)
- è possibile ottenere nanocariche nello stato intercalato in polimeri termoindurenti mediante l'applicazione delle microne. Tale metodo, rispetto ai convenzionali ultrasuoni, permette di ottenere risultati paragonabili in tempi estremamente più rapidi (riduzione del 95%)
- relativamente al comportamento al fuoco, le nanocariche non portano ad effetti sinergici ma, in alcuni casi, solo additivi con i ritardanti. D'altra parte si ritiene che questo risultato sia parzialmente connesso al disturbo della struttura cellulare dovuto alla presenza del compatibilizzante organico.

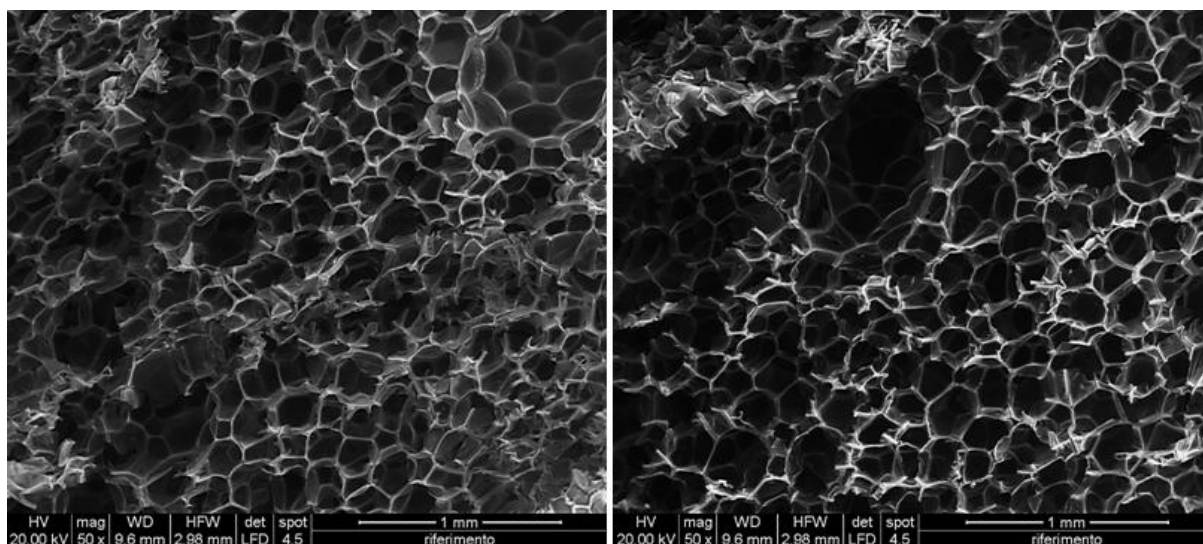
Gli sviluppi futuri di questo lavoro prevedono l'ottimizzazione della struttura cellulare degli espansi utilizzando il pre-trattamento della carica, ottimizzando la formulazione e riducendo i contenuti di nanocarica per valutare se è possibile ottenere l'instaurarsi di sinergie tra ritardanti e nanocariche. Sarà inoltre ulteriormente studiato e ottimizzato il metodo di dispersione con microne



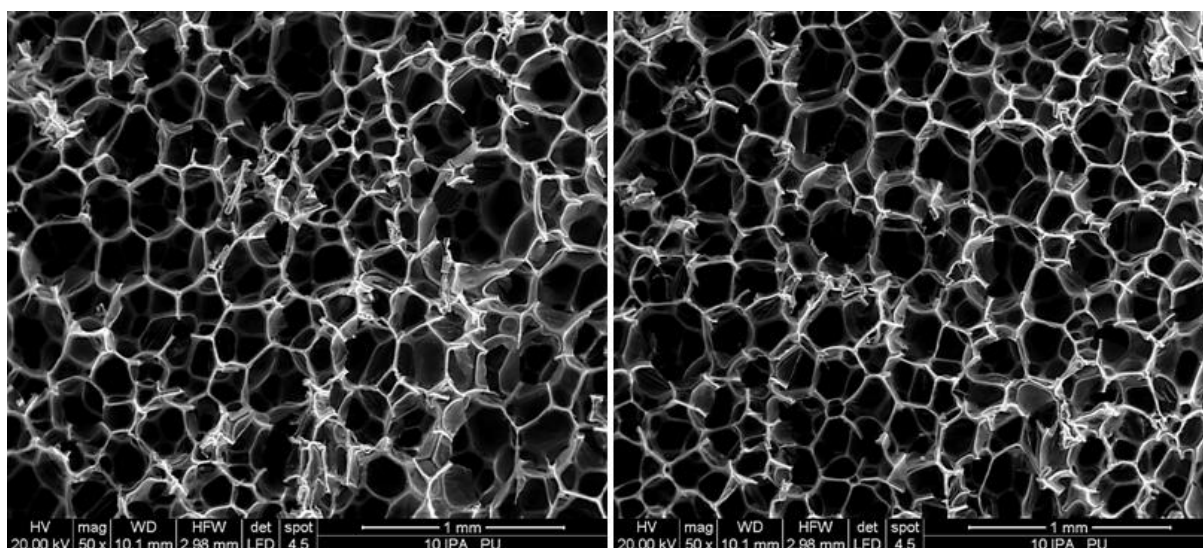
# Appendice A

## Risultati analisi ESEM

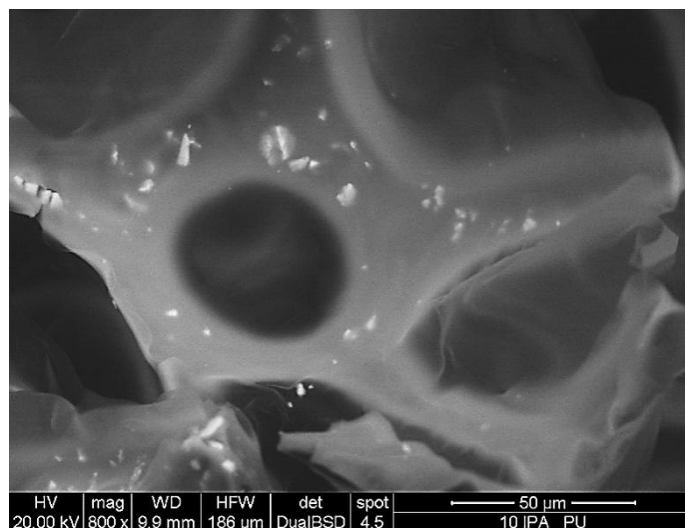
Si riportano le immagini catturate al ESEM per i diversi espansi, impiegando un voltaggio accelerante pari a 20 [kV]. Laddove non indicato, gli ingrandimenti realizzati sono 50x.



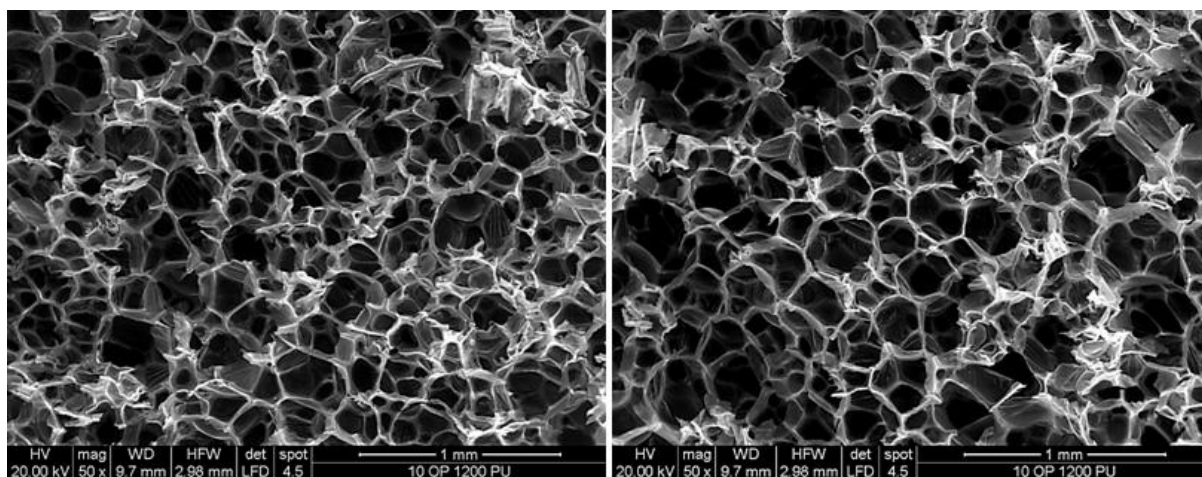
**Figura A.1.** Immagini ESEM del campione Riferimento



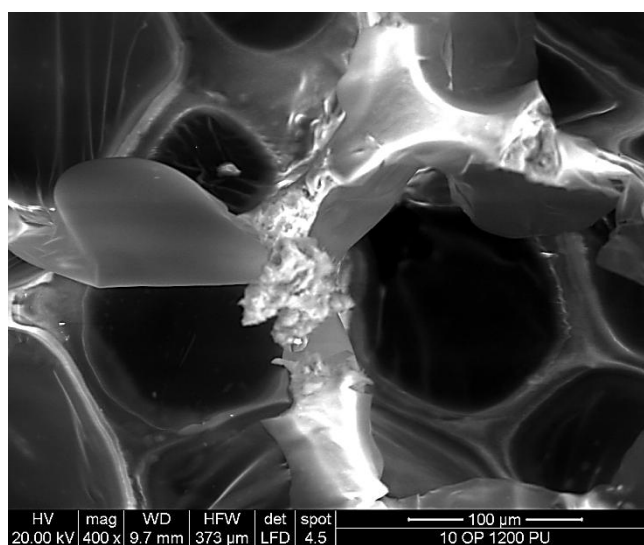
**Figura A.2.** Immagini ESEM del campione 10\_IPA\_PU



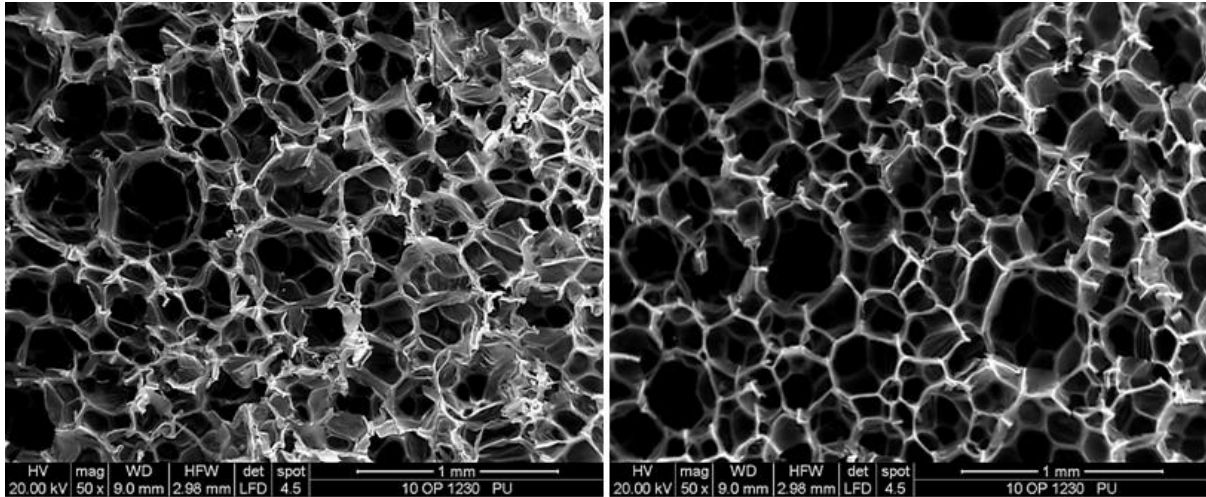
**Figura A.3.** Immagine ESEM del campione 10\_IPA\_PU. Ingrandimento 800x.



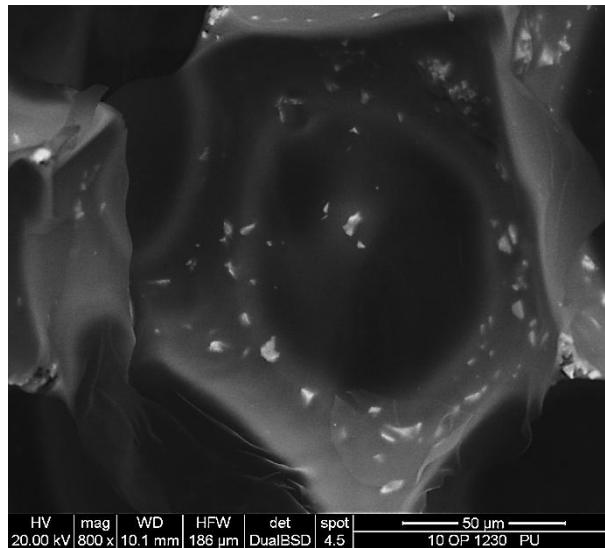
**Figura A.4.** Immagini ESEM del campione 10\_OP1200\_PU



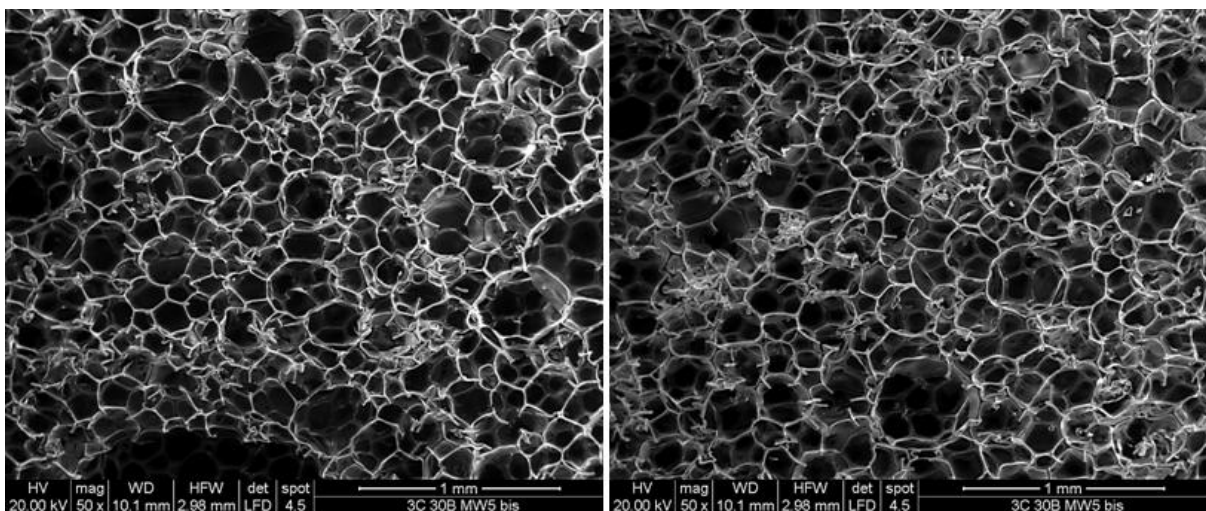
**Figura A.5.** Immagine ESEM del campione 10\_OP1200\_PU. Ingrandimento 800x.



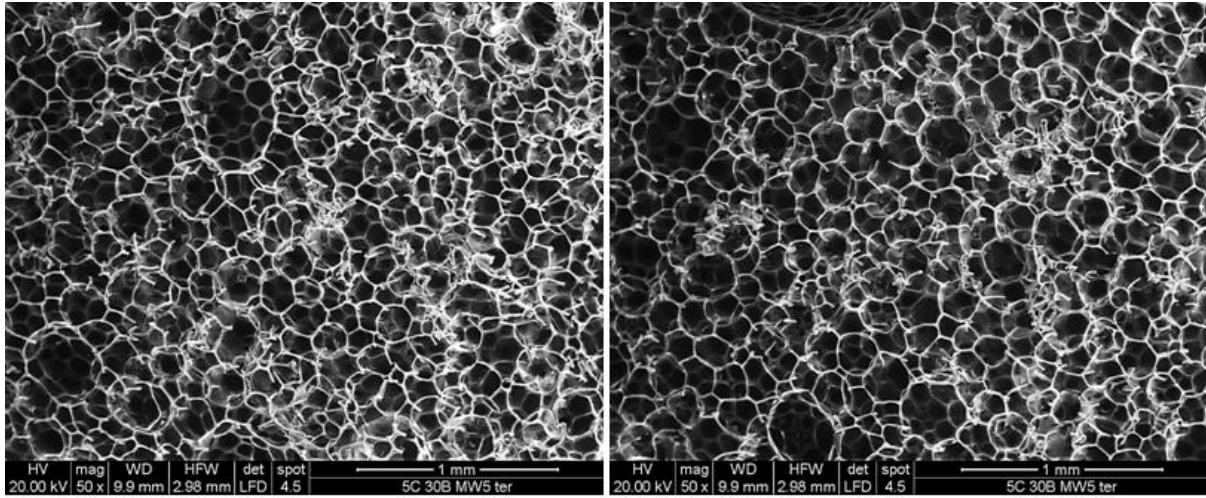
**Figura A.6.** Immagine ESEM del campione 10\_OP1230\_PU



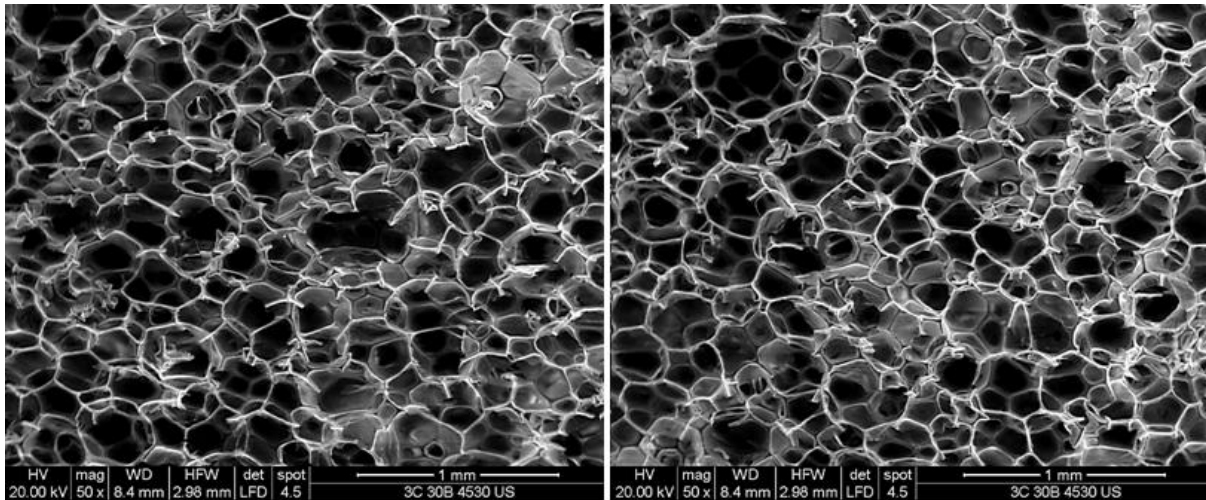
**Figura A.7.** Immagine ESEM del campione 10\_OP1230\_PU. Ingrandimento 800x.



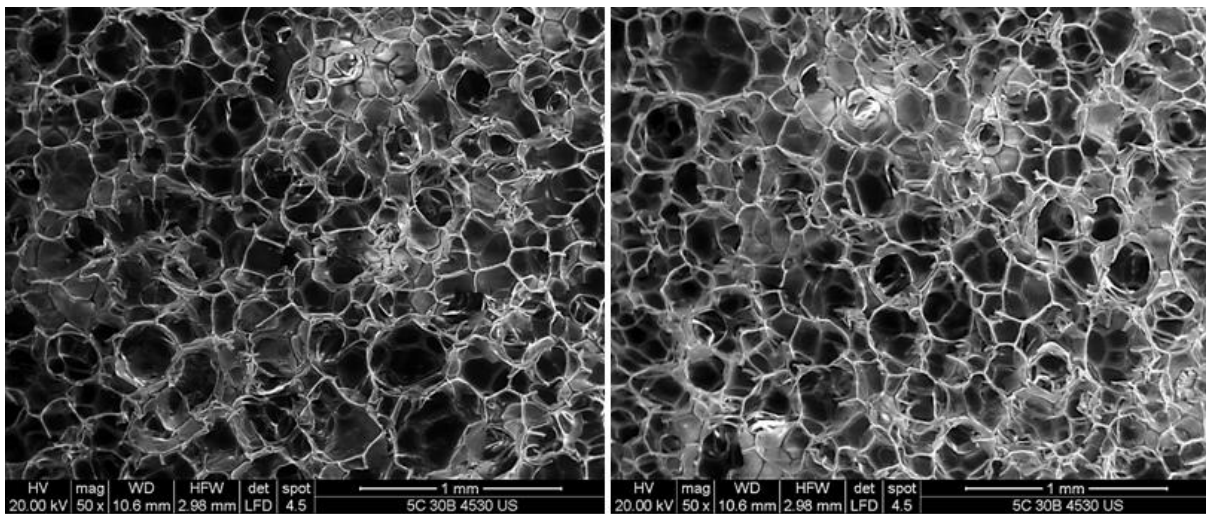
**Figura A.8.** Immagine ESEM del campione 3C30B\_MW5bis\_PU



**Figura A.9.** Immagine ESEM del campione 5C30B\_MW5ter\_PU

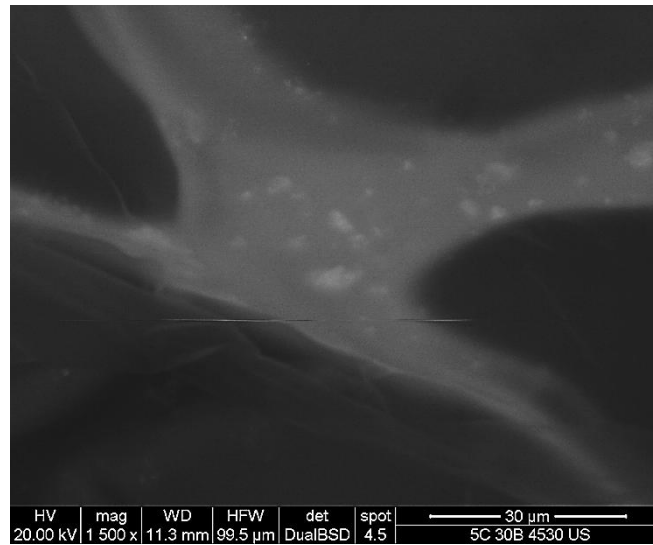


**Figura A.10.** Immagine ESEM del campione 3C30B\_4530US\_PU

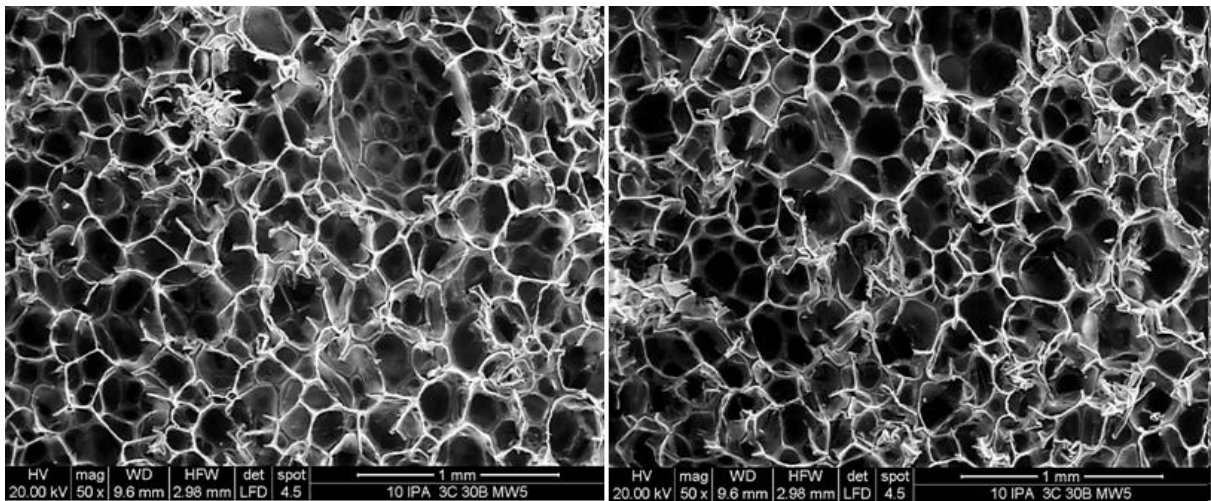


**Figura A.11.** Immagine ESEM del campione 5C30B\_4530US\_PU

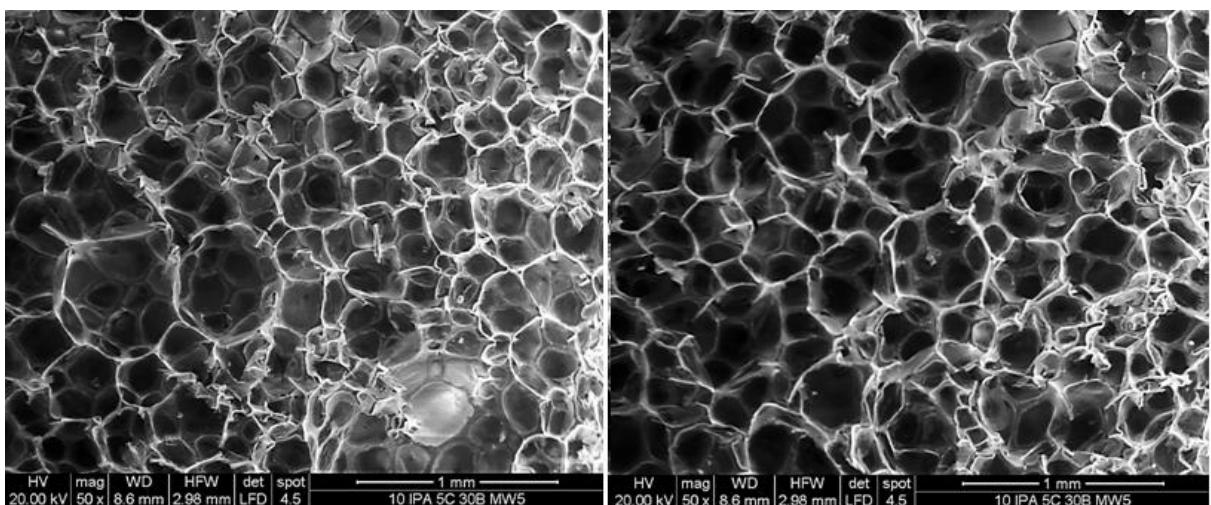




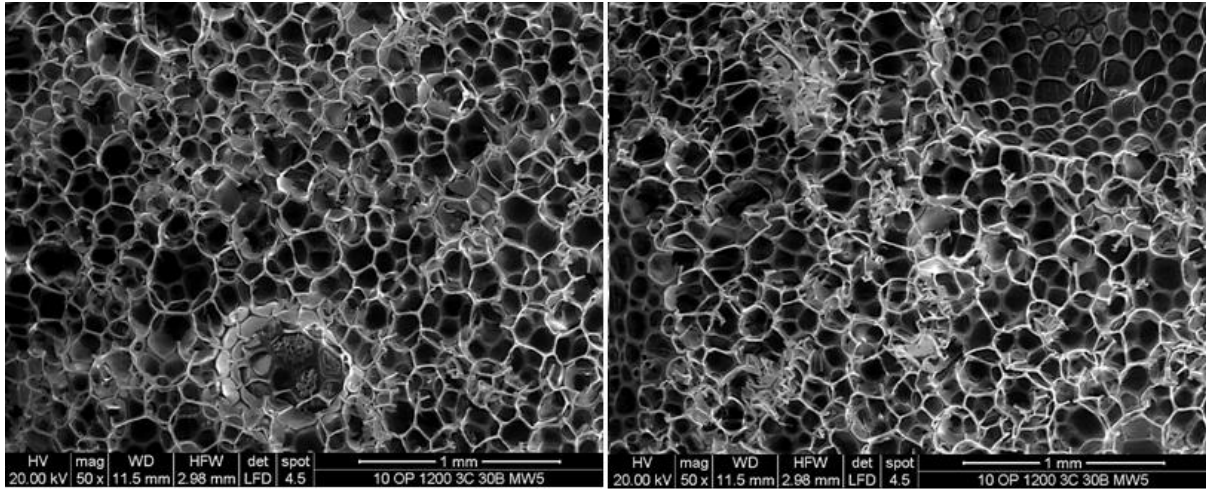
**Figura A.12.** Immagine ESEM del campione 5C30B\_4530US\_PU. Ingrandimento 1500x



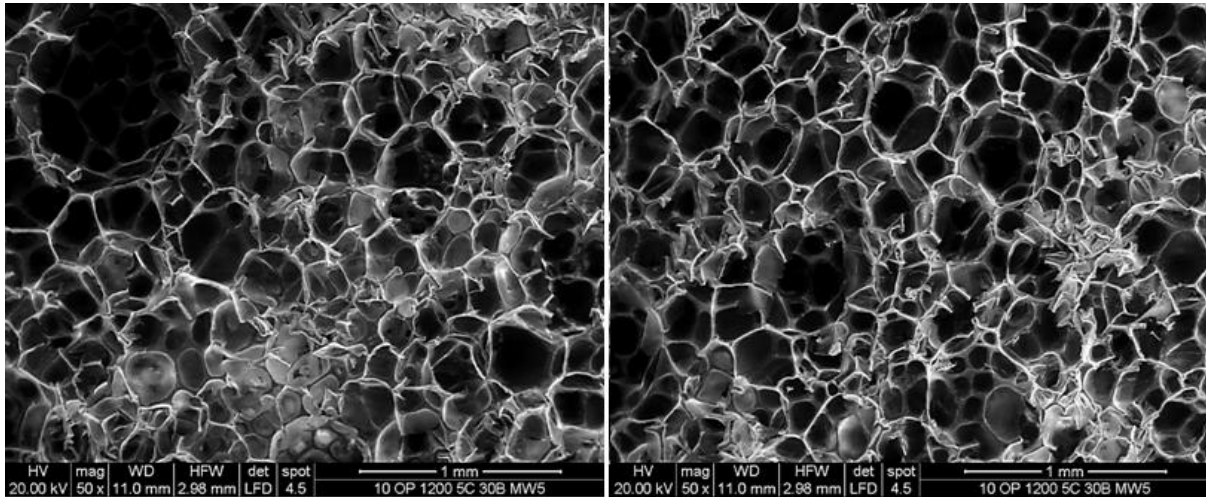
**Figura A.13.** Immagine ESEM del campione 10IPA\_3C30B\_MW5\_PU.



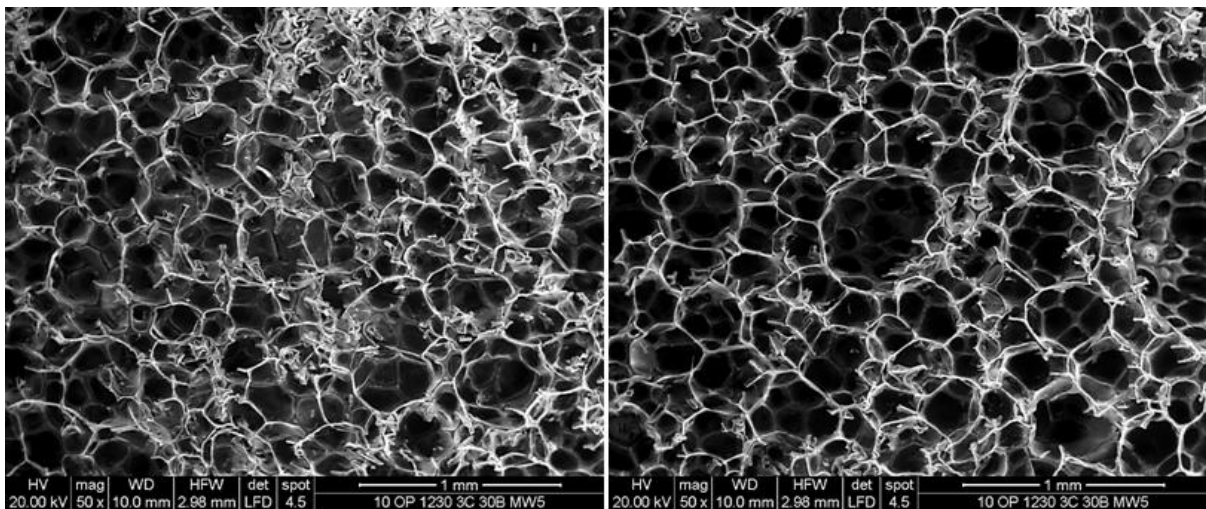
**Figura A.14.** Immagine ESEM del campione 10IPA\_5C30B\_MW5\_PU.



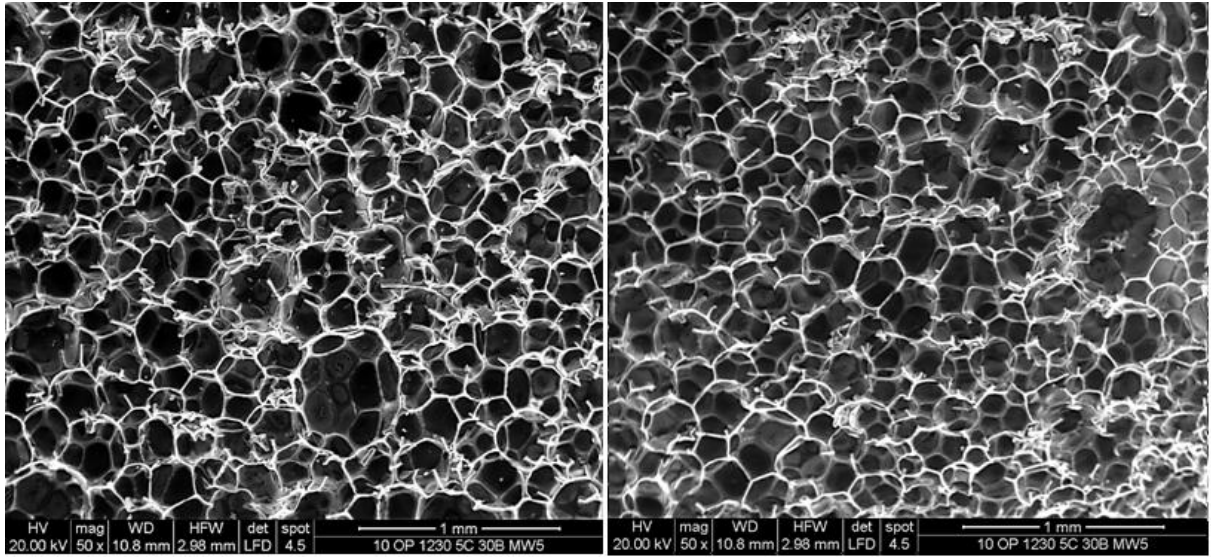
**Figura A.15.** Immagine ESEM del campione 10OP1200\_3C30B\_MW5\_PU.



**Figura A.16.** Immagine ESEM del campione 10OP1200\_5C30B\_MW5\_PU.



**Figura A.17.** Immagine ESEM del campione 10OP1230\_3C30B\_MW5\_PU.



**Figura A.18.** Immagine ESEM del campione 10OP1230\_5C30B\_MW5\_PU.



# Nomenclatura

%NCO	=	indice isocianato (%)
A	=	superficie del provino (m <sup>2</sup> )
c	=	velocità della luce (m/s)
D	=	diametro (m)
d	=	distanza interlamellare (Å)
d'	=	diametro celle tagliate (mm)
d <sub>C</sub>	=	diametro reale di cella (mm)
E	=	energia (J)
f	=	funzionalità (-)
FII	=	<i>Foam Isotropy Index</i> (-)
g	=	massa (g)
h	=	costante di Planck (J*s)
HRR	=	<i>heat release rate</i> (kW/m <sup>2</sup> )
k, k <sub>t</sub>	=	conducibilità termica dell'espanso (mW*m <sup>-1</sup> *K <sup>-1</sup> )
k <sub>g</sub>	=	contributo alla conducibilità termica per conduzione in fase gas (mW*m <sup>-1</sup> *K <sup>-1</sup> )
k <sub>r</sub>	=	contributo radiativo alla conducibilità termica (mW*m <sup>-1</sup> *K <sup>-1</sup> )
k <sub>s</sub>	=	contributo alla conducibilità termica per conduzione in fase solida (mW*m <sup>-1</sup> *K <sup>-1</sup> )
LOI	=	<i>Limiting Oxygen Index</i> (% v/v)
m	=	massa (Kg)
mol	=	numero di moli (mol)
n	=	ordine di riflessione (-)
n <sub>eq</sub>	=	numero di equivalenti (mol)
nOH	=	numero di ossidrile (mgKOH/g)
P	=	pressione (atm)
P <sub>eq</sub>	=	peso equivalente (g/mol)
pHRR	=	peak of release rate (kW/m <sup>2</sup> )
PM	=	peso molecolare (g/mol)
Q	=	calore (mW)

q	=	flusso di calore (mW/m <sup>2</sup> )
q <sub>g</sub>	=	flusso di calore per conduzione nel gas (mW/m <sup>2</sup> )
q <sub>r</sub>	=	flusso di calore per radiazione (mW/m <sup>2</sup> )
q <sub>s</sub>	=	flusso di calore per conduzione nel solido (mW/m <sup>2</sup> )
R	=	costante universale dei gas (m <sup>3</sup> *atm*K <sup>-1</sup> *mol <sup>-1</sup> )
r	=	raggio celle tagliate (mm)
s	=	spessore del provino (m)
T	=	temperatura (K)
THE	=	<i>total heat evolved</i> (MJ/m <sup>2</sup> )
TML	=	<i>total mass loss</i> (g)
TSR	=	<i>total smoke release</i> (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
TTI	=	<i>time to ignition</i> (s)
V	=	volume dell'espanso (m <sup>3</sup> )
V <sub>0</sub>	=	volume molare (m <sup>3</sup> /mol)
x,y	=	coordinate cartesiane (-)
CO	=	produzione di CO (kg/kg)
z	=	lunghezza della corda (mm)
ΔT	=	gradiente temperatura (K)

#### Lettere greche

μ	=	viscosità (Pa*s)
γ	=	<i>shear rate</i> (1/s)
ε̄	=	coefficiente medio di estinzione (L*mol <sup>-1</sup> *cm <sup>-1</sup> )
ε	=	permittività dielettrica (F/m)
θ	=	angolo della luce difratta (rad)
λ	=	lunghezza d'onda (m)
ν	=	frequenza (1/s)
σ̄	=	costante di Stefan-Boltzmann (W*m <sup>-2</sup> *K <sup>-4</sup> )
σ	=	resistenza a compressione (kPa)
τ	=	<i>shear stress</i> (Pa)

#### Acronimi

APP	=	ammonio polifosfato
-----	---	---------------------

ATH	=	allumina tri-idrata
C30B	=	cloisite 30B
DMPP	=	dimetil-fosfonato
HFC	=	idrofluorocarburi
HPS	=	dellite HPS
MDI	=	metildifenil-diisocianato
MMT	=	montmorillonite
MW	=	microonde
OM	=	omogeneizzazione meccanica
PE	=	polietilene
PEO	=	polietilenossido
PET	=	polietilentereftalato
PIR	=	poliisocianurati
PUR	=	poliuretani espansi rigidi
PVA	=	polivinilalcol
ESEM	=	<i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i>
TEM	=	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TEP	=	trietilfosfato
TGA	=	<i>Thermogravymetric Analysis</i>
UL94	=	<i>Underwriters Laboratories 94</i>
US	=	ultrasuoni
XRD	=	<i>X-ray diffraction</i>
$\Delta H$	=	calore di reazione





# Riferimenti bibliografici

- (1) Hrelja, D. (2006). Studio ed ottimizzazione di sistemi polimerici nanocompositi con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali*, 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) Kiliaris, P. e C. D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, **35**, 902–958.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) 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”.
- (9) Modesti, M. (2010). *Dispense del corso di “Ingegneria dei Polimeri”*, Facoltà di

Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, Università di Padova.

(10) Gilman, J. W. (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposite. *Applied Clay Science*, **15**, 31-49.

(11) Dimitry, O. I. H., Z. I. Abdeen, E. A. Ismail e A. L. G. Saad (2010). Preparation and properties of elastomeric polyurethane/organically modified montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Research*, **17**, 801–813.

(12) Kawasumi M. (2004). The Discovery of Polymer-Clay Hybrids. *Journal of Polymer Science*, **42**, 819-824.

(13) Ray, S. e M. Okamoto (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, **28**, 1539-1641.

(14) Cao, X., L. J. Lee, T. Widya e C. Macosko (2005). Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer*, **46**, 775–783.

(15) Zhou, S., A. Wood, K. Boyapati, M. Hawley, A. Lee, e L. Kempel (2004). Epoxy/Organoclay Nanocomposites Synthesized with Thermal and Microwave Methods. Presentato a *Global Plastics Environmental Conference 2004 - Plastics: Helping Grow a Greener Environment*, Detroit (U.S.A.), 18-19 Febbraio.

(16) Loupy A. (2006). *Microwaves in Organic Synthesis* (2<sup>nd</sup> ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & CoKGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany).

(17) Frohlich H. (1958). *Theory of dielectrics* (2<sup>nd</sup> ed.). Oxford University Press, London (U.K.).

(18) Kobusheshe, J. (2010). Microwave enhanced processing of ores. *Ph.D. Thesis*, University of Nottingham (U.K.).

(19) Lorenzetti, A., D. Hrelja, S. Besco, M. Roso e M. Modesti (2010). Improvement of

nanoclays dispersion through microwave processing in polyurethane rigid nanocomposite foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 3667–3674.

(20) Obut, A., I. Girgin e A. Yörükolu (2003). Microwave exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 452-456.

(21) Yapar, S. (2009). Physicochemical study of microwave-synthesized organoclays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 345, 75-81.

(22) Zhang, X. e X. Zheng (2007). The effect of microwave on preparation of kaolinite/dimethylsulfoxide composite during intercalation process. *Materials Letters*, **61**, 1478-1482.

(23) Weiss, Z., M. Valášková, J. Seidlerová, M. Šupová-Křístková, O. Šustai, V. Matějka e P. Čapková (2006). Preparation of Vermiculite nanoparticles using thermal hydrogen peroxide treatment. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 726-730.

(24) Pi, Z., Z. Liu, C. Yang, X. Tian, J. Fei e J. Zheng (2007). Exfoliation of kaolinite by urea-intercalation precursor and microwave irradiation assistance process. *Frontiers of Earth Science in China*, **1**, 26-29.

(25) *Manuale dello strumento IKA Ultra-Turrax® T 25 digital.*

(26) Cao, T., P. D. Fasulo e W. R. Rodgers (2010). Investigation of the shear stress effect on montmorillonite platelet aspect ratio by atomic force microscopy. *Applied Clay Science*, **49**, 21-28.

(27) Xia, H. e M. Song (2006). Intercalation and exfoliation behavior of clay layers in branched polyol and polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer International*, **55**, 229–235.

(28) Dell'Agli, G. (2007). *Dispense del corso di “Chimica e Scienza e Tecnologia dei Materiali Elettrici”*, Facoltà di Ingegneria, Università di Cassino.

(29) 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.

(30) Bari L. (2005). Reazione al fuoco. Le pareti Poroton<sup>®</sup> e la nuova normativa italiana. *Pubblicazione online*.

(31) 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*.

(32) Stefani, A. (2005). I nuovi poliuretani. Presentato al *Convegno sull'Efficienza energetica in edilizia*, Venezia (Italia), 7-9 Aprile.

(33) American Society for testing and materials (1984). *Annual Book of ASTM Standards – Volume 08.02 Plastics (II): D1601-D3099*. American Society for testing and materials, Philadelphia (U.S.A.), 642-648.

(34) Modesti, M., A. Lorenzetti e S. Besco (2007). Influence of nanofillers on thermal insulating properties of polyurethane nanocomposite foams. *Polymer Engineering & Science*, **47**, 1351-1358.

(35) Singh, H., T. P. Sharma e A. K. Jain (2007). Reactivity of the raw materials and their effects on the structure and properties of rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 1014–1023.

(36) Cui, L., M. D. Khramov, C. W. Bielawski, D.L. Hunter, P.J. Yoonc, D.R. Paul (2008). Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. *Polymer*, **49**, 3751–3761.

(37) Modesti, M., A. Lorenzetti, S. Besco, D. Hrelja, S. Semenzato, R. Bertani, R.A. Michelin (2008). Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behavior of polyurethane nanocomposite foams. *Polymer Degradation and Stability*,

**93**, 2166-2171.

Siti web

<http://pcfite.ing.uniroma1.it/coursePage.jsp?id=7>

(ultimo accesso 31/03/2011)

<http://webuser.unicas.it/dweb/gestione/download.php?id=1523>

(ultimo accesso 31/03/2011)

[http://www.poroton.it/user/articoli/N25/Reazione\\_Fuoco\\_Poroton/Reazione\\_Fuoco\\_Poroton.aspx](http://www.poroton.it/user/articoli/N25/Reazione_Fuoco_Poroton/Reazione_Fuoco_Poroton.aspx)

(ultimo accesso 26/02/2011)

[http://www.epsass.it/pdf/fuoco/02\\_Comp\\_FUOCO\\_de89.pdf](http://www.epsass.it/pdf/fuoco/02_Comp_FUOCO_de89.pdf)

(ultimo accesso 26/02/2011)

[http://www.poliuretano.it/file\\_pdf/I%20nuovi%20poliuretani.pdf](http://www.poliuretano.it/file_pdf/I%20nuovi%20poliuretani.pdf)

(ultimo accesso 26/02/2011)



# Ringraziamenti

Vorrei cogliere questa occasione per ringraziare anzitutto Colui che riempie la mia vita. Vorrei ringraziare Nostro Signore per la Sua Presenza e il sostegno con cui Lui mi accompagna da sempre. Altrimenti questa tesi non sarebbe stata possibile: grazie di cuore.

Desidero poi ringraziare la mia famiglia per gli sforzi notevoli e la pazienza con cui hanno supportato il mio percorso di studi fino alla laurea. Mamma, papà: i veri eroi siete voi.

Un ringraziamento speciale va naturalmente anche ai miei nonni ed in particolare alla nonna Pasquina per il suo affetto e a mio fratello Denis.

Grazie ad una persona davvero speciale che credeva (crede) in me e che mi ha davvero voluto bene. Zia Meris, non ti dimenticherò.

Grazie ai miei parenti per l'incoraggiamento che mi hanno sempre dato, in particolare ad Enrico che mi ha aiutato in diverse occasioni (...perché esiste il corso di elettrotecnica?).

Grazie agli amici ed in particolare ad Alessandro per la sua vicinanza ed il suo appoggio morale, a Sara per la stima (immeritata) che ha sempre avuto per me, a Marco per i bei momenti di sport e a quelli del Gui-Lin per la loro buonissima zuppa agro-piccante.

Grazie ai miei colleghi (amici) di corso e qui per non dimenticare proprio nessuno non faccio nomi, ma ringrazio con affetto davvero tutti quanti.

Grazie a tutto il "Gruppo Polimeri" del Dipartimento di Processi Chimici di Ingegneria, anzitutto la mia relatrice, la prof.ssa Lorenzetti per la sua guida illuminante e la pazienza con cui ha risposto alle mie innumerevoli domande (...basterebbero quelle per riempire una tesi) nonché vorrei rivolgere un grazie al prof. Modesti per la sua disponibilità. E poi vorrei ringraziare particolarmente anche Romeo, Denis e Fabio (per tutte le volte che ho creato seccature dando loro un sacco di noie) e tutte le altre persone così cordiali che ho incontrato durante la mia tesi. Un grazie sincero anche al dott. Zorzi del Dipartimento di Geoscienze ed alla dott.ssa Gallo del BAM di Berlino per le analisi che hanno condotto sui miei campioni, aiutandomi con tanta disponibilità. Grazie anche a Valeria per le belle chiacchierate e per la piacevole compagnia in quei laboratori (altrimenti) tristi del dipartimento.

Infine un grazie sincero a tutti quelli che ora festeggiano con me.

