



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

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

**STUDIO DEGLI EFFETTI SINERGICI DI
ANTIFIAMMA A BASE FOSFORO IN ESPANSI
POLIURETANICI OTTENUTI DA MATERIE PRIME
RINNOVABILI**

Relatore: Dott. Ing. Alessandra Lorenzetti

Correlatore: Prof. Michele Modesti

Laureando: Franco Scaglia

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Ai miei genitori

Riassunto

Il presente lavoro di tesi si propone di verificare l'esistenza di effetti sinergici nell'utilizzo di additivi antifiamma a base fosforo in espansi poliuretanicici ottenuti da polioli derivati da materie prime rinnovabili.

A tale scopo è stata utilizzata una formulazione di schiuma poliuretanicica rigida di letteratura realizzata con polioli derivati dall'olio di anacardo, ed è anche stata sviluppata una nuova formulazione realizzata con polioli derivati dall'olio di soia epossidato.

Su entrambi i formulati sono state introdotte varie tipologie e quantità di ritardanti di fiamma, allo scopo di valutare l'esistenza di effetti sinergici dovuti all'utilizzo contemporaneo di più additivi.

Tuttavia, a causa di problemi di resistenza meccanica dei campioni, uno studio approfondito è stato possibile solo sulla formulazione realizzata con polioli derivati dall'olio di anacardo.

Complessivamente si è dovuto constatare un'assenza di sensibili miglioramenti alla reazione al fuoco nei campioni realizzati utilizzando due ritardanti di fiamma rispetto a quelli ad antifiamma singolo.

E' però stato verificato che in due delle combinazioni di ritardanti di fiamma analizzate ('IPA-TEP' ed 'IPA-DMPP') l'unione dei due additivi produce una piccola sinergia per quanto riguarda la resistenza meccanica degli espansi garantendo una capacità di reazione al fuoco elevata (perfettamente paragonabile a quella dei campioni prodotti esclusivamente con TEP o DMPP) ed una capacità di isolamento termico molto buona (equivalente a quella degli espansi realizzati utilizzando l'IPA).

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - I poliuretani	3
1.1. GENERALITÀ E REAZIONI CHIMICHE.....	3
1.2. MATERIE PRIME PER LA PREPARAZIONE DEGLI ESPANSI.....	6
1.2.1. Polioli.....	6
1.2.2. Isocianati.....	7
1.2.3. Catalizzatori.....	8
1.2.4. Agenti espandenti.....	9
1.2.5. Tensioattivi.....	9
1.2.6. Ritardanti di fiamma.....	10
CAPITOLO 2 - Il cardanolo e l'olio di soia epossidato	13
2.1. GLI OLI VEGETALI.....	13
2.2. L'OLIO DI SOIA EPOSSIDATO.....	14
2.3. L'OLIO DI ANACARDO.....	15
CAPITOLO 3 – Normative e strumentazione	19
3.1. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA:	
PROVE DI RESISTENZA A COMPRESSIONE.....	19
3.2. CARATTERIZZAZIONE FISICA.....	20
3.2.1. Densità apparente.....	20
3.2.2. Conducibilità termica.....	20
3.3. ANALISI DELLA PERCENTUALE DI CELLE APERTE.....	22
3.4. INDICE DI OSSIGENO.....	23
3.5. CARATTERIZZAZIONE TERMICA: ANALISI TERMOGRAVIMETRICA(TGA).....	25

CAPITOLO 4 – Materie prime e realizzazione degli espansi	27
4.1. MATERIE PRIME.....	27
4.1.1. Polioli.....	27
4.1.2. Isocianato.....	31
4.1.3. Catalizzatori.....	31
4.1.4. Agenti espandenti.....	31
4.1.5. Tensioattivi.....	32
4.1.6. Ritardanti di fiamma.....	32
4.2. PREPARAZIONE DEGLI ESPANSI POLIURETANICI RIGIDI.....	33
CAPITOLO 5 - Formulazioni degli espansi e risultati sperimentali	39
5.1. OTTIMIZZAZIONE DELLA FORMULAZIONE CHIMICA DEGLI ESPANSI.....	40
5.2. OTTIMIZZAZIONE DEI RITARDANTI DI FIAMMA.....	49
5.2.1. Formulazione “619-100%”.....	50
5.2.2. Formulazione “138-80%_50-20%”.....	52
CAPITOLO 6 – Stabilità termica degli espansi	63
6.1. STABILITA’ TERMICA DEGLI ESPANSI A BASE SOIA.....	64
6.2. STABILITA’ TERMICA DEGLI ESPANSI A BASE CARDANOLO.....	66
CONCLUSIONI	85
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	87

Introduzione

I poliuretani espansi rigidi (PUR) sono materiali presenti in svariati ambiti come, ad esempio, l'isolamento termico per l'edilizia, l'imballaggio, i trasporti refrigerati ecc...

Negli ultimi anni si è assistito ad un notevole aumento del costo del petrolio, e quindi dei suoi derivati: al tempo stesso si è potuto constatare un impoverimento delle riserve di petrolio e si è quindi rivolta una crescente attenzione ad un maggiore utilizzo di materie prime legate a fonti rinnovabili, fra cui gli oli vegetali.

Gli oli vegetali sono costituiti principalmente da trigliceridi, che sono il prodotto di esterificazione tra una molecola di glicerina e tre molecole di un acido grasso: il 95% delle molecole di trigliceridi è costituito da acidi grassi, molecole alifatiche con una catena lineare costituita da 12 a 22 atomi di carbonio. Il loro elevato grado di insaturazione ne permette la modifica chimica, ad esempio mediante epossidazione o alcossilazione, consentendo l'introduzione di gruppi ossidrilici nella struttura.

I poliuretani sono materiali intrinsecamente combustibili e questo rende necessario l'utilizzo di sostanze che vadano ad interferire nel processo di combustione. Questi additivi antifiamma sono solitamente composti a base di cloro o bromo, a base di fosforo o suoi derivati, oppure sali quali idrossidi di magnesio e alluminio.

Studi precedenti hanno evidenziato come sia possibile produrre schiume poliuretatiche costituite interamente da polioli derivati da fonti rinnovabili con proprietà fisico-meccaniche equivalenti (o, addirittura, superiori) a quelli dei poliuretani realizzati utilizzando i tradizionali polioli di derivazione petrolchimica.

Tali studi hanno anche evidenziato come sia possibile migliorare la reazione al fuoco di questi materiali introducendo opportune quantità di additivi antifiamma a base fosforo senza pregiudicare le suddette caratteristiche fisico-meccaniche.

Principale obiettivo del presente lavoro di tesi consiste nell'approfondire lo studio del comportamento di reazione al fuoco di queste schiume poliuretatiche ricercando sinergie tra i vari ritardanti di fiamma.

A tale scopo, si è focalizzata l'attenzione su un formulato di letteratura realizzato a partire da polioli derivati dall'olio di anacardo, sul quale sono state introdotte varie tipologie e quantità di ritardanti

di fiamma, allo scopo di valutare l'esistenza di effetti sinergici dovuti all'utilizzo contemporaneo di più additivi.

Si è sviluppata una nuova formulazione poliuretanicica rigida utilizzando altri polioli, derivati dall'olio di soia, e si è effettuata anche su quest'ultima uno studio sul comportamento di reazione al fuoco con l'inserimento delle medesime tipologie di ritardanti di fiamma utilizzati sul formulato di letteratura.

L'elaborato è strutturato in sei capitoli.

Il capitolo 1 illustra la chimica alla base dei poliuretani, e ne riporta le reazioni chimiche caratteristiche e le materie prime utilizzate per la loro realizzazione.

Il capitolo 2 descrive le caratteristiche dei precursori dei polioli utilizzati.

Nel capitolo 3 sono riportate le norme e le metodologie impiegate per la caratterizzazione meccanica, fisica, termica e di reazione al fuoco degli espansi poliuretanicici, e gli strumenti utilizzati nelle analisi.

Nel capitolo 4 sono introdotte le proprietà chimico-fisiche delle materie prime, e viene descritta la procedura di laboratorio utilizzata per produrre gli espansi poliuretanicici rigidi.

Nel capitolo 5 è riportata l'ottimizzazione compiuta per giungere alla scelta delle formulazioni poliuretaniciche finali in considerazione dei risultati, riportati nello capitolo stesso, delle misure della conducibilità termica, di resistenza a compressione e dell'indice di ossigeno.

Nel capitolo 6 sono riportati e commentati i risultati relativi alla stabilità termica dei campioni realizzati in relazione all'ottimizzazione effettuata nel capitolo 5 sulla scelta delle formulazioni.

Capitolo 1

I poliuretani

I poliuretani costituiscono un'ampia classe di polimeri ottenibili per reazione tra diisocianati o poliisocianati con dioli o polioli. A seconda delle proporzioni e della struttura dei reagenti si possono ottenere prodotti termoplastici o termoindurenti: le applicazioni principali sono gli espansi rigidi e flessibili, gli elastomeri, le fibre, i rivestimenti superficiali e gli adesivi.

Oggetto del presente lavoro di tesi sono i poliuretani rigidi espansi (PUR), caratterizzati da una struttura cellulare a celle chiuse. La dicitura *rigidi* ne identifica il comportamento a compressione: essi mostrano una deformazione percentuale del 10% solo per sforzi superiori a 80 kPa. I settori d'impiego sono molteplici: l'edilizia, la refrigerazione, gli imballaggi e le applicazioni per l'industria automobilistica.

La chimica alla base di questi materiali è riportata all'interno di questo capitolo.

1.1 Generalità e reazioni chimiche

I poliuretani sono una classe di polimeri caratterizzati dal caratteristico legame uretano (Figura 1.1).

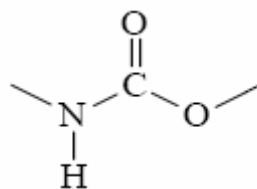


Figura 1.1. *Legame uretano.*

Esso si ottiene dalla reazione tra un isocianato (funzione caratteristica: -NCO) e un poliolo (funzione caratteristica: -OH) secondo la Figura 1.2.

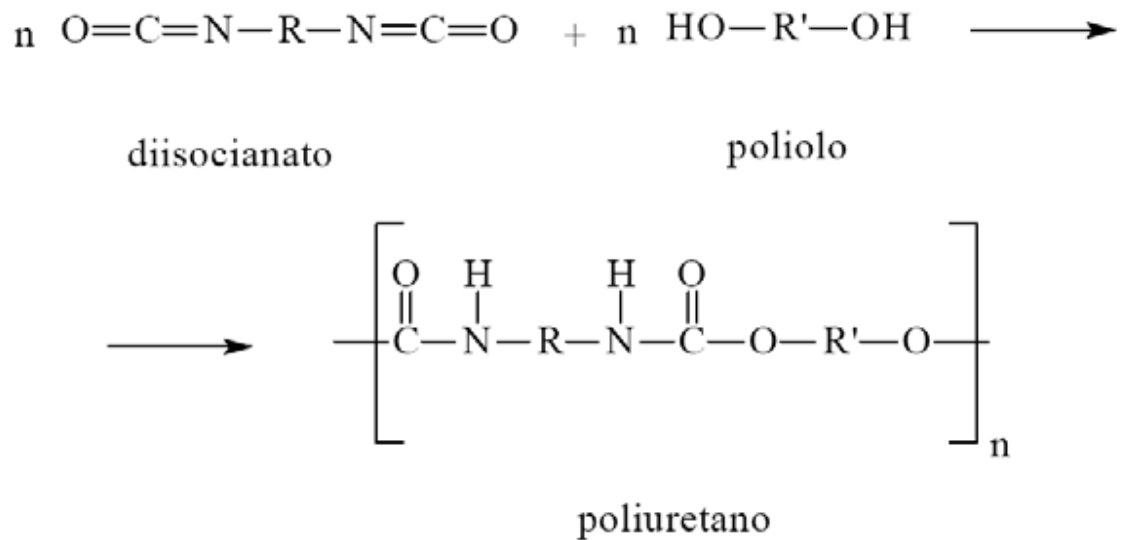


Figura 1.2. Reazione di formazione di un poliuretano.

Al fine di realizzare un polimero, i reagenti della Figura 1.2 devono possedere un numero di gruppi reattivi uguale o superiore a due: il numero di gruppi reattivi presenti viene definito funzionalità (f). Al variare della funzionalità dei reagenti, si possono realizzare strutture lineari (f=2), oppure strutture ramificate o reticolate (f>2).

La reazione riportata nella Figura 1.2 è esotermica e libera 24 kcal/mol; avviene facilmente anche a temperatura ambiente e la sua velocità è legata principalmente alla tipologia dei reagenti e dei catalizzatori.

Le altre importanti reazioni che coinvolgono il gruppo isocianato nel processo di formazione di un espanso poliuretano sono riportate nelle figure dalla 1.3. alla 1.7.

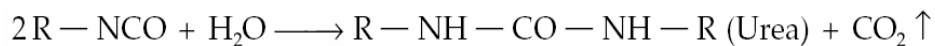


Figura 1.3. Reazione dell'isocianato con l'acqua.

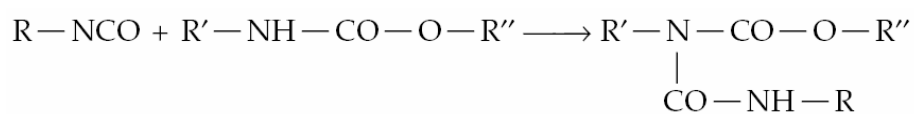


Figura 1.4. Reazione dell'isocianato con un gruppo ureico.

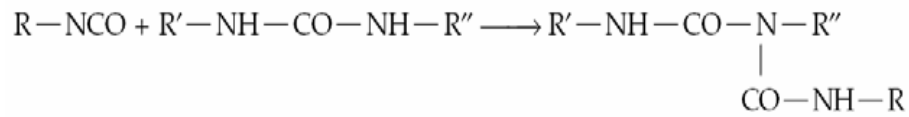


Figura 1.5. Reazione dell'isocianato con un gruppo uretano.

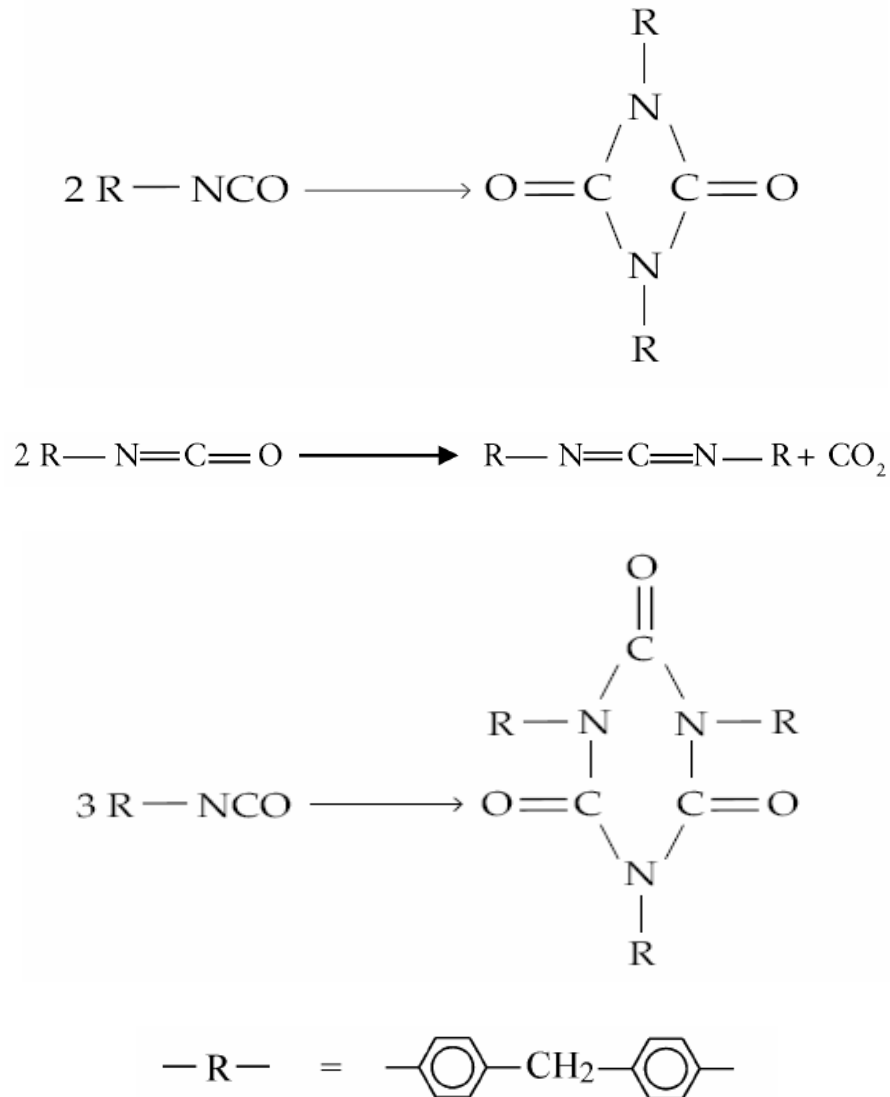


Figura 1.6. Formazione di dimeri e trimeri.

In Figura 1.3. è riportata la reazione dell'isocianato con l'acqua, che porta allo sviluppo di una molecola di urea e allo sviluppo di anidride carbonica: questa reazione viene sfruttata per l'espansione della schiuma, tanto è vero che l'acqua viene definita espandente chimico. La reazione

dell'isocianato con l'acqua sviluppa 47 kcal/mol e questo calore contribuisce all'evaporazione dell'espandente fisico, essenziale per la realizzazione della struttura cellulare.

Le figure 1.4. e 1.5. descrivono la reazione di una molecola di isocianato con un gruppo ureico o uretano, con la rispettiva formazione di allofanato e biureto.

Le altre possibili reazioni dell'isocianato, rappresentate nella Figura 1.6., portano alla formazione di composti ciclici chiamati dimeri o trimeri, secondo il numero di molecole di reagenti: in particolare i trimeri sono definiti isocianurati e si formano soltanto alla presenza di catalizzatori opportuni.

La stabilità termica dei precedenti prodotti di reazione varia a seconda della tipologia di legame: allofanato e biureto possiedono la minore resistenza alla termo-degradazione e si decompongono rispettivamente a 106 e 135°C. Il legame uretano si decompone a 200°C, mentre invece l'isocianurato comincia a degradarsi a temperature superiori ai 270°C.

Dal punto di vista della resistenza a compressione, la presenza di isocianurati aumenta la rigidità dell'espanso, nonché la sua densità: ad elevati indici di isocianato la schiuma comincia a presentare segni di fragilità legati alla presenza di un'elevata quantità di trimeri isocianurici.

1.2 Materie prime per la realizzazione degli espansi

In questo paragrafo sono riportate e descritte le materie prime impiegate nella realizzazione degli espansi rigidi poliuretanicici e poliisocianurici e la rispettiva funzione specifica.

1.2.1 Polioli

I polioli sono componenti essenziali dal momento che essi determinano le caratteristiche finali del prodotto finale.

La caratteristica costitutiva dei polioli è la presenza di gruppi ossidrilici reattivi: la reattività dei gruppi -OH è strettamente dipendente dalla natura dell'atomo di carbonio al quale sono legati, in particolare la reattività è massima per gli atomi di carbonio primari e ridotta per i secondari.

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

- Alifatici;
- Aromatici;

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

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

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

Al fine di realizzare schiume rigide, si utilizzano polioli caratterizzati da media o elevata funzionalità (3-8), e numero di ossidrilie superiore a 200 mgKOH/g: essi consentono l'ottenimento di elevata rigidità e di un elevato grado di legami intermolecolari.

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

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

1.2.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale maggiormente utilizzato nella produzione di espansi PIR-PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI). La struttura dell'MDI oligomerico è riportata nella Figura 1.7.

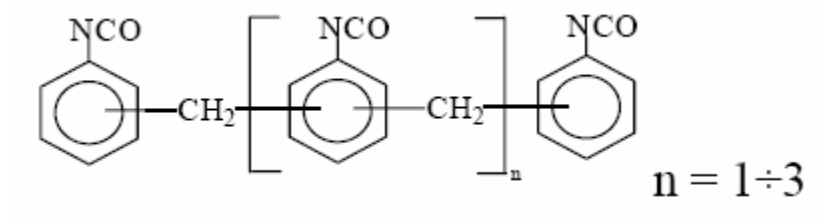


Figura 1.7. *Struttura dell'MDI oligomerico.*

L'MDI oligomerico ($n > 0$) è preferito a quello monometrico ($n = 0$) per le seguenti motivazioni:

- a temperatura ambiente si presenta in fase liquida, e ne consegue una maggiore processabilità;
- è più economico;

- ha una funzionalità maggiore, ed è quindi più adatto alla produzione di resine termoindurenti;

1.2.3 Catalizzatori

I catalizzatori impiegati nella produzione degli espansi servono a regolare la velocità di crescita delle schiume e ad ottenere il completamento delle varie reazioni che avvengono all'interno dell'espanso poliuretano: le reazioni principali nella realizzazione di un espanso poliuretano sono la reazione tra polioli ed isocianato, la quale forma il reticolo del polimero, e quella tra isocianato ed acqua, che contribuisce all'espansione della schiuma, nonché alla formazione del reticolo mediante legami ureici.

Nella produzione di un espanso poliuretano vengono utilizzate più tipologie di catalizzatori, al fine di ottimizzare i tempi caratteristici dell'espanso (tempo di crema, di filo e di fuori impronta), e per accelerare in certe applicazioni la formazione di isocianurati.

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

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

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

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

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

1.2.4 Agenti espandenti

La generazione di una fase gassosa è una parte essenziale della formazione di un espanso poliuretano. Nella preparazione di espansi poliuretano e poliisocianurici si usano due metodi per la generazione della fase gassosa: la generazione per via chimica e quella per via fisica. Spesso nella realtà produttiva si usano entrambe le metodologie contemporaneamente.

Gli agenti espandenti di tipo chimico sono composti chimici che reagiscono con i gruppi isocianato sviluppando anidride carbonica: l'espandente chimico più diffuso è l'acqua. Altri espandenti sono gli acidi carbossilici, quali l'acido formico e l'acido borico.

Gli espandenti fisici sono sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefabili a bassa temperatura e/o pressione, i quali passano allo stato gassoso grazie al calore liberato dalla reazione di polimerizzazione. A questa categoria appartengono i clorofluorocarburi (CFC), vietati dal protocollo di Montreal del 1987, gli idroclorofluorocarburi (HCFC), attualmente non più utilizzabili, gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC).

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

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

Gli idrocarburi (HC), quali il pentano e l'n-pentano, presentano minimi valori degli indici ODP e GWP, ma presentano intrinseca infiammabilità; richiedono inoltre tensioattivi specifici.

I parametri fondamentali nella scelta dell'espandente sono la sua conducibilità termica, la sua facilità di utilizzo, una solubilità buona nei precursori della schiuma e scarsa nel polimero, e una bassa velocità di diffusione attraverso il polimero (per una ritenzione a lungo termine della fase gassosa nelle celle); altre importanti caratteristiche sono la ridotta infiammabilità e l'inerzia chimica.

1.2.5 Tensioattivi

I tensioattivi, riducendo la tensione superficiale del poliolo, svolgono varie funzioni nella produzione delle schiume: controllano l'iniziale dispersione aria-liquido, agendo sul numero di celle, contribuiscono a regolare l'emulsione e la compatibilità tra reagenti altrimenti incompatibili, ed inoltre regolano la crescita dell'espanso.

I surfattanti sono dei siliconi costituiti da copolimeri di polimetilsilossano e polialchenilossido.

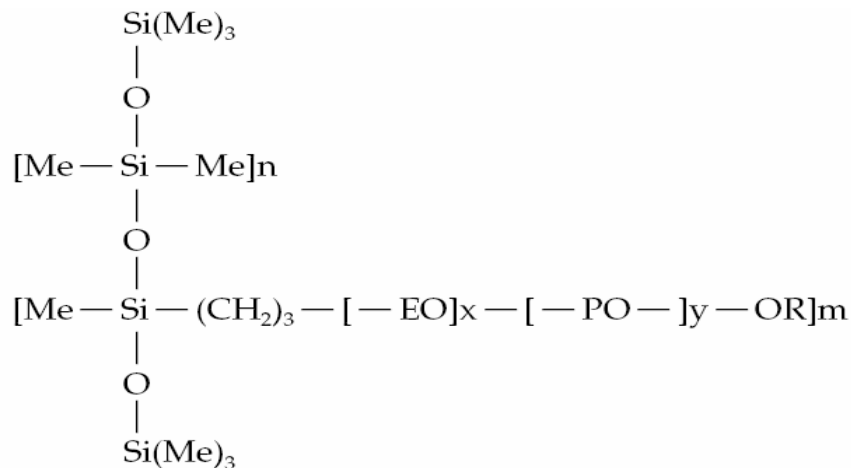


Figura 1.8. *Struttura di un tensioattivo.*

Essi sono introdotti in quantità variabili tra lo 0.5% e l'1% sulla massa totale dei reagenti: la mancanza di un'adeguata quantità di surfattante provoca una struttura cellulare irregolare, caratterizzata da celle di grandi dimensioni. È stato dimostrato che una quantità eccedente non comporta alterazioni della struttura cellulare.

I tensioattivi sono importanti nel prevenire il collasso dell'espanso durante la crescita, e stabilizzano la struttura fino a che la schiuma si auto-sostiene. La scelta del tensioattivo concorre nel determinare la percentuale di celle chiuse dell'espanso ed aumenta la resistenza meccanica della schiuma.

1.2.6 Ritardanti di fiamma

Le schiume poliuretaniche e poliisocianuriche sono intrinsecamente combustibili e necessitano pertanto l'utilizzo di sostanze che vadano ad interferire nel processo di combustione.

La combustione è un processo radicalico che coinvolge soltanto materiali in fase vapore, entro i limiti di infiammabilità della miscela di gas interessata.

Le principali fasi coinvolte nella combustione sono:

- ignizione;
- crescita;
- combustione;
- decadimento;

I radicali coinvolti (radicali $H\cdot$ e radicali $OH\cdot$) alimentano la propagazione dell'incendio in atto a seguito della liberazione di calore, il quale promuove l'ulteriore degradazione del polimero ed la vaporizzazione di sostanze che vanno ad alimentare l'incendio in atto.

I ritardanti di fiamma possono agire in fase gas e/o solida mediante i seguenti meccanismi:

- diluizione della fase gas con gas inerti, portando la miscela fuori dai limiti di infiammabilità;
- sviluppo di prodotti reattivi di tipo radicalico in fase gas, che inibiscono le reazioni di propagazione;
- raffreddamento della fase solida mediante sostanze che si decompongono endotermicamente, determinando una diminuzione della velocità di decomposizione;
- formazione di *char*, barriera superficiale creata sul polimero non combusto, che funge da duplice barriera: termica, impedendo il trasferimento di calore al polimero sottostante, e chimica, ostacolando la diffusione dei prodotti gassosi di decomposizione verso la superficie;
- materiali intumescenti che sviluppano una barriera termica tra la fiamma ed il polimero riducendo il processo di degradazione;

Gli additivi antifiamma sono solitamente composti a base di cloro o bromo, a base di fosforo o suoi derivati, oppure sali quali idrossidi di magnesio e alluminio. I composti alogenati agiscono sulla fase di propagazione interferendo con i radicali $H\cdot$ e $OH\cdot$. I composti a base fosforo modificano le reazioni di decomposizione, formando uno strato protettivo di tipo carbonioso che protegge dal trasferimento di calore e dalla diffusione dell'ossigeno e possono avere azione anche in fase gas; i composti a base di idrossidi metallici si decompongono ad alta temperatura mediante reazioni endotermiche, rilasciando vapore acqueo che diluisce la fase gassosa.

Capitolo 2

Il cardanolo e l'olio di soia epossidato

Nel Capitolo 2 vengono descritti i precursori dei polioli utilizzati nel presente lavoro di tesi, il cardanolo e l'olio di soia epossidato, trattandone la chimica alla base e l'impatto ambientale. Nel paragrafo 2.1 vengono introdotte le principali proprietà degli oli vegetali mentre nei paragrafi 2.2 e 2.3 vengono descritte brevemente le caratteristiche chimiche dei precursori dei polioli.

2.1 Gli oli vegetali

Il mercato è da tempo orientato verso l'uso di materiali eco-sostenibili dal basso impatto ambientale, che consentano di ridurre la dipendenza dal petrolio: il trend attuale consiste nella sostituzione di polimeri di origine petrolchimica mediante derivati di origine rinnovabile.

Da molto tempo gli oli vegetali e i loro derivati sono stati usati nella chimica dei polimeri grazie alla loro natura rinnovabile di anno in anno, alla relativamente facile reperibilità in svariati ambienti geografici, al loro relativo basso costo e al basso impatto ambientale. Uno svantaggio intrinseco di questi oli è la loro variabilità intrinseca legata alla tipologia di pianta da cui sono ricavati, nonché alla stagione, alla provenienza geografica, alle condizioni di crescita e allo specifico raccolto.

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

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

La chimica dei poliuretani è particolarmente interessata agli acidi grassi insaturi, caratterizzati dalla presenza di doppi legami carbonio-carbonio in catena, che consentono la realizzazione di polimeri termoidurenti sfruttando i gruppi funzionali già presenti nelle molecole, oppure introducendo gruppi funzionali in catena mediante modifica chimica, ad esempio per idrolisi o alcolisi, con vantaggi dal punto di vista industriale nonché di sostenibilità ambientale. Il parametro che influisce maggiormente sulle proprietà dell'acido grasso e del trigliceride è il grado di insaturazione.

Nella Tabella 2.1. si riportano le percentuali degli acidi grassi presenti nei principali oli vegetali utilizzati.

Tabella 2.1. *Composizione percentuale di acidi grassi in vari oli vegetali.*

ACIDO GRASSO	Olio di ricino	Olio di soia	Olio di lino	Olio di girasole
<i>Acido oleico [%]</i>	5	24	22	42
<i>Acido linoleico [%]</i>	4	53	17	47
<i>Acido ricinoleico [%]</i>	87,5	-	-	-
<i>Acido linolenico [%]</i>	0,5	7	52	1
<i>Acido palmitico [%]</i>	1,5	12	5	6
<i>Acido stearico [%]</i>	0,5	4	4	4

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

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

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati dei polioli ricavati dall'olio di soia epossidato (sviluppati dalla Inversas SA e dalla Polysystems S.p.A) e da cardanolo (sviluppati dalla CimtecLab). Nei seguenti paragrafi verranno espone brevemente le caratteristiche chimiche dei loro precursori.

2.2 L'olio di soia epossidato

Un olio vegetale parzialmente o totalmente epossidato può essere preparato mediante reazione con un acido perossidico, in presenza di acidi di Lewis e di un solvente idrofobico, quali lo xylene, il benzene o il pentano; dopo la neutralizzazione degli acidi residui, si passa all'apertura dell'anello epossidico mediante alcoli o acqua, in presenza di acidi di Lewis o Bronsted che catalizzano la reazione. Durante l'apertura dell'anello epossidico, alcuni gruppi ossidrilici del poliolo formatosi reagiscono con gruppi epossidici presenti su altre molecole della miscela, risultando così in un'oligomerizzazione del poliolo, con formazione di dimeri, trimeri e tetrametri. Il grado di oligomerizzazione può essere controllato mediante la concentrazione dei catalizzatori e agendo sulla stechiometria di reazione.

L'olio di soia epossidato è il precursore dei polioli 'SP 619L', 'Inverpol SB 56' ed 'SP 634' ed è rappresentato schematicamente nella figura 2.1.

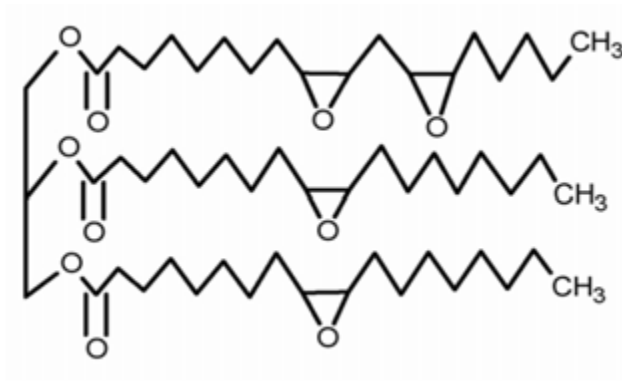


Figura 2.1. *Struttura molecolare dell'olio di soia epossidato.*

2.3 L'olio di anacardo

Il cardanolo è il liquido derivato dalla distillazione del liquido estratto dal guscio della noce dell'anacardo: “*Cashew nut shell liquid*” (CNSL) è il nome internazionale dell'olio alchilfenolico contenuto nell'anacardo, che da solo rappresenta quasi il 25% del peso totale della noce, di circa 6 grammi, ed è ottenuto da processi di lavorazione meccanici per l'uso alimentare del gheriglio di anacardo.

Il CNSL rappresenta una fonte di inquinamento, perchè viene disperso in grandi quantità nell'ambiente e non utilizzato in maniera adeguata: i residui della noce di anacardo sono attualmente bruciati o dispersi nell'ambiente. La CimtecLab ha recuperato questi scarti, realizzando un risparmio energetico a basso costo e svincolandosi dalla sintesi del petrolio.

I componenti principali dell'estratto oleoso denominato CNSL sono riportati nella Figura 2.2.

I composti dell'estratto oleoso della noce dell'anacardo sono aromatici, e caratterizzati dalla presenza di una catena contenente 15 atomi di carbonio ad elevato grado di insaturazione: in particolare le catene laterali sono composte al 41% molare di trinsaturazioni, 34% molare monoinsature, 22% biinsature, e al 2% molare cardanolo saturo.

Il cardanolo è il composto prevalente nel CNSL, con una percentuale del 50%; seguono l'acido anacardico al 28-30%, il cardolo al 9-10% e il rimanente è composto da altri fenoli quali il metil-cardolo.

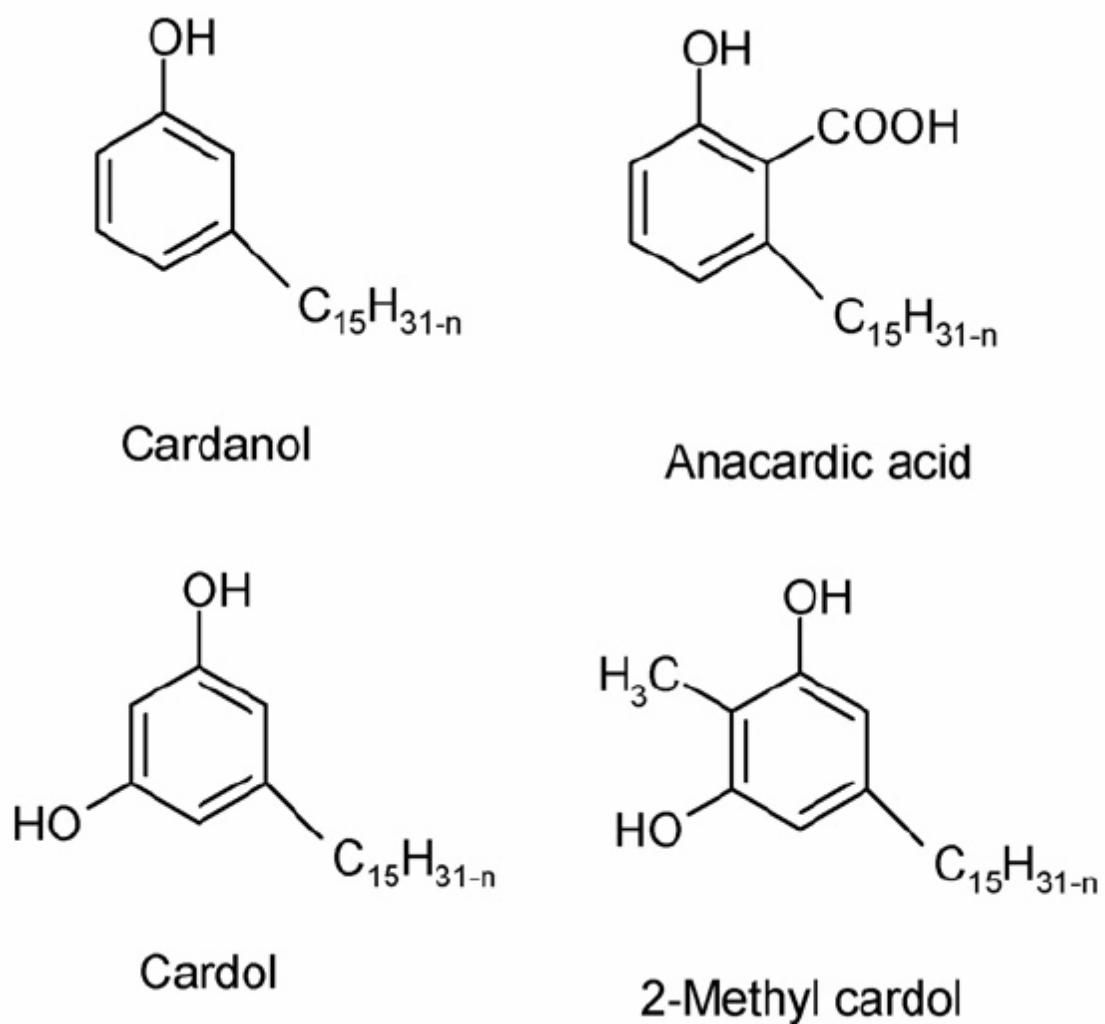


Figura 2.2. *Composti principali presenti nel CNSL.*

A seguito della distillazione, l'acido anacardico viene decarbossilato e forma cardanolo con elevate rese: il distillato tecnico di CNSL è costituito essenzialmente da cardanolo, presente all'80% circa, dall'8% di cardolo e altri fenoli di minore importanza. In letteratura sono riportati alcuni processi per la realizzazione di polioli a partire dal cardanolo (vedi figura 2.3).

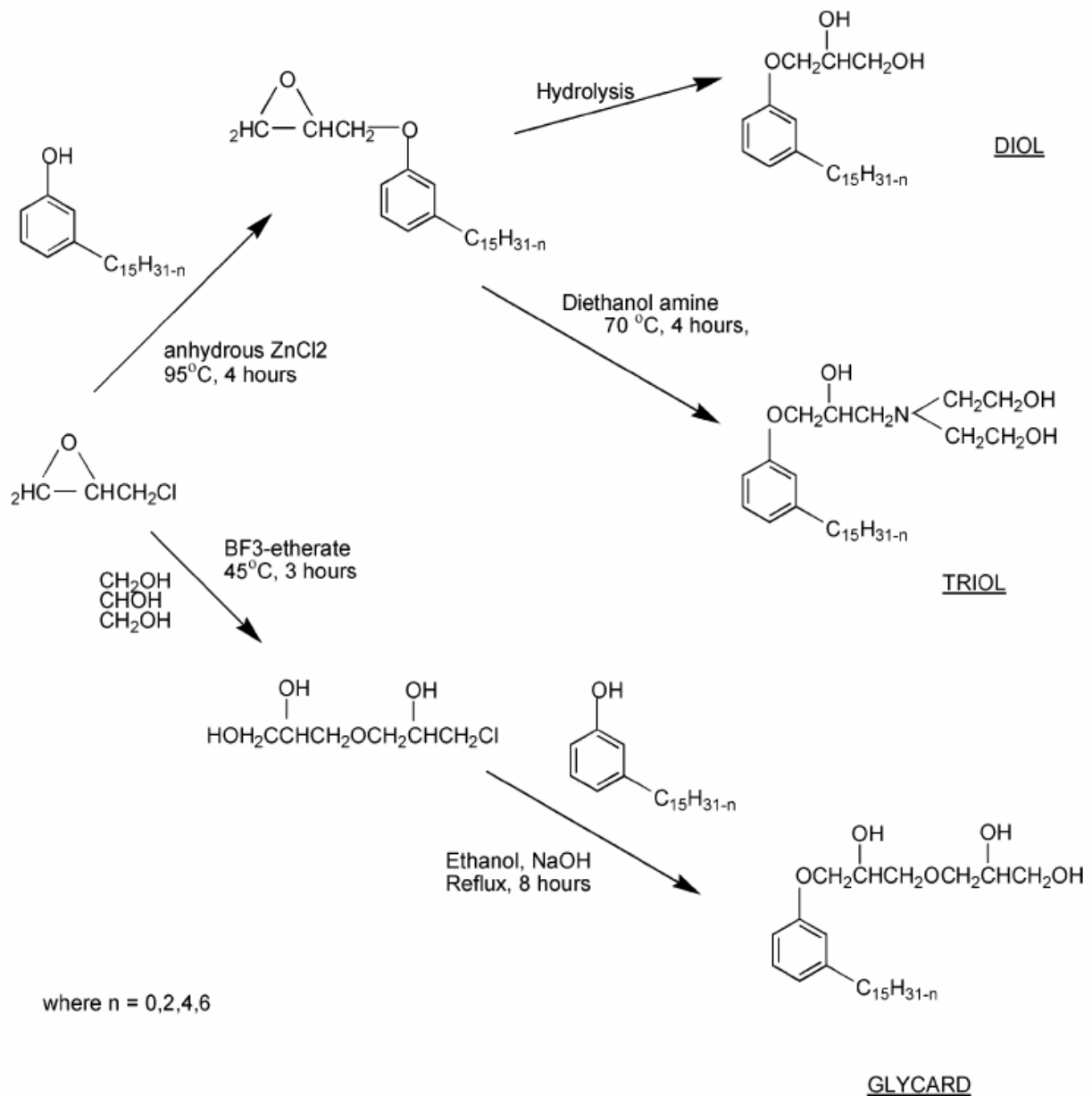


Figura 2.3. Schema di alcune delle reazioni utilizzabili per la sintesi di polioli dal cardanolo.

Secondo il brevetto della CimtecLab, la produzione dei polioli derivati dal cardanolo avviene secondo i seguenti passaggi:

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

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

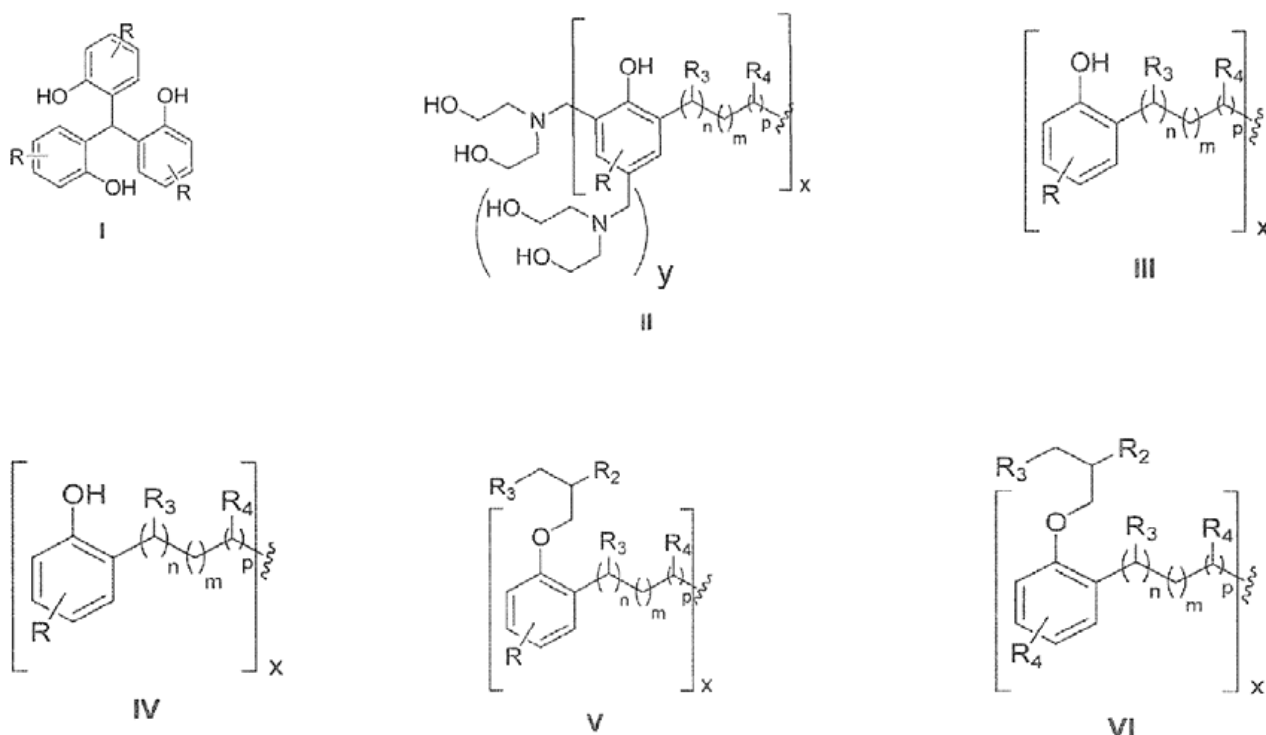


Figura 2.4. *Struttura dei polioli derivati dal cardanolo, dove i sostituenti R_i sono costituiti da catene alchiliche, fenoliche, o da composti dell’azoto quali azidi.*

Capitolo 3

Normative e strumentazione

Il Capitolo 3 descrive le normative e i relativi strumenti utilizzati per caratterizzare gli espansi poliuretanicici dal punto di vista meccanico, fisico, di reazione al fuoco e termico .

Nel paragrafo 3.1 sono riportate le prove di resistenza a compressione e la relativa norma ASTM D1621-10.

Il 3.2 tratta le proprietà fisiche delle schiume poliuretanicche: nel sottoparagrafo 3.2.1 è descritta la norma ASTM D1622-08 per la determinazione della densità apparente degli espansi, mentre nel 3.2.2 viene esposta la norma ASTM C518-10 per la valutazione della conducibilità termica di un materiale attraversato da flusso termico stazionario monodimensionale.

Il 3.3 descrive la norma ASTM D6226-10 utilizzata ai fini della valutazione della percentuale di porosità aperta dei materiali plastici rigidi con struttura cellulare.

Il 3.4 riporta la descrizione della norma ASTM D2863-10, che valuta la minima percentuale di ossigeno necessaria a sostenere la combustione di un provino *candle-like* in ambiente controllato.

Il paragrafo 3.5 illustra la caratterizzazione termica degli espansi mediante analisi termogravimetriche (TGA) in azoto e in aria.

3.1 Caratterizzazione meccanica: prove di resistenza a compressione

Le proprietà meccaniche di un materiale sono state valutate mediante lo standard ASTM D1621-10, eseguendo almeno cinque prove su provini cubici aventi lato 5 cm, posti tra due superfici che si muovono a velocità costante di 5 mm/min.

La resistenza a compressione viene ricavata dividendo la forza massima applicata per la superficie iniziale e si esprime in [kPa]: se la curva sforzo-deformazione non presenta un massimo, si utilizza il valore del carico corrispondente al 10% di deformazione.

I PUR sono materiali anisotropi e ne consegue che è necessario effettuare le prove sia lungo la direzione di crescita della schiuma sia lungo la direzione trasversale: l'aumento di anisotropia del materiale viene valutato mediante l'indice di isotropia dell'espanso (FII), pari al rapporto tra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita rispetto a quella perpendicolare.

Lo strumento impiegato per le prove di compressione è il dinamometro Galdabini, mod. Sun 2500.

3.2 Caratterizzazione fisica

3.2.1 Densità apparente

La densità apparente è il rapporto tra la massa ed il volume del materiale: si esprime in $[\text{kg}/\text{m}^3]$.

La densità è uno dei parametri fondamentali che concorre a determinare le caratteristiche degli espansi: infatti la resistenza a compressione è legata alla densità, e cresce secondo una legge di potenza ricavata empiricamente:

$$\sigma = K\rho^n \quad (3.1)$$

dove σ è la resistenza a compressione, ρ è la densità ed n è un fattore empirico minore di 2.

La densità richiesta dalle applicazioni pratiche non deve, generalmente, superare i $40 \text{ kg}/\text{m}^3$.

La misura della densità apparente si ottiene dal rapporto tra la massa di un campione e il suo volume, ripetendo la prova almeno cinque volte al fine di valutare eventuali deviazioni, come descritto dalla norma ASTM D1622-08.

3.2.2 Conducibilità termica

La conducibilità termica viene misurata, secondo la norma ASTM C518-10, avvalendosi di un termoconduttimetro Holometrix. L'apparato descritto dalla norma è riportato in Figura 3.1.

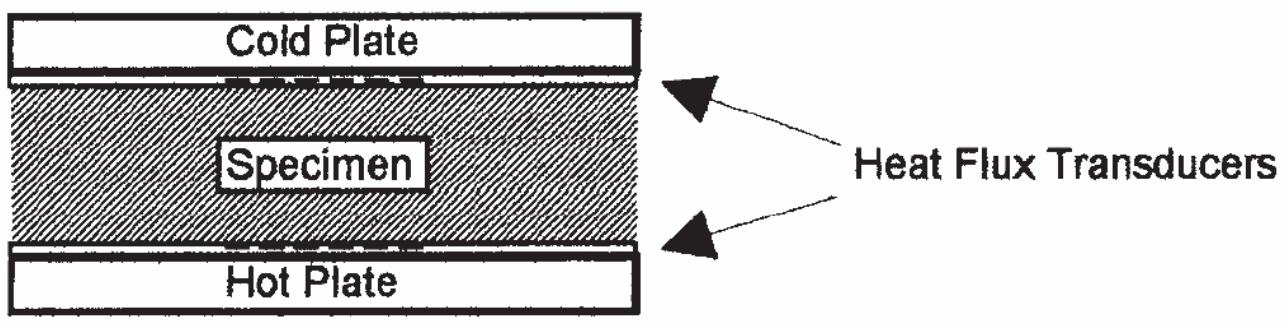


Figura 3.1. Schema di un termoconduttimetro come descritto

dalla norma ASTM C518-10.

Lo strumento consiste in due piastre mantenute ad una temperatura costante ma differente tra loro, tra le quali viene posizionato il provino: l'apparato genera un flusso di calore monodimensionale attraverso il materiale, valutato mediante un trasduttore che copre un'area pari a 100 cm^2 , molto inferiore alle dimensioni della sezione del campione (400 cm^2) al fine di evitare possibili flussi di calore laterali che falsino la misura (effetto bordi).

La legge di Fourier consente di calcolarne la conducibilità termica λ secondo l'equazione 3.2:

$$\lambda = \frac{Qs}{A\Delta T} \quad (3.2)$$

dove:

Q è il flusso di calore instaurato tra le piastre in equilibrio: [mW];

A è l'area del campione in contatto con le piastre sulla quale viene effettuata la misura: [m²];

s è lo spessore del provino: [m];

ΔT è il gradiente di temperatura imposto: [K];

λ è la conducibilità termica: [mW/m·K].

La conducibilità termica λ è il flusso di calore che attraversa l'area di 1 m² in un pannello avente spessore di 1 m quando la differenza di temperatura è pari a 1 K: dunque il flusso di calore diminuisce proporzionalmente al diminuire della conducibilità termica. Inversamente il potere isolante cresce al diminuire di λ .

Grazie alla loro bassa densità e alla loro ridotta conducibilità termica gli espansi poliuretanicici rigidi sono i materiali maggiormente impiegati nel settore dell'isolamento termico: la loro struttura cellulare a celle chiuse, dove la frazione solida raggiunge soltanto il 3% in volume ed il gas contenuto all'interno delle celle possiede una conducibilità termica molto bassa, consente l'ottenimento di poteri isolanti elevati.

Il flusso di calore è legato a tre contributi, correlati tra loro secondo l'equazione 3.3:

$$q_t = -\lambda_t \frac{\Delta T}{s} = q_s + q_g + q_r = -\lambda_s \frac{\Delta T}{s} - K_g \frac{\Delta T}{s} - \frac{4}{3\varepsilon_m} \frac{\Delta(\sigma T)^4}{s} \quad (3.3)$$

dove:

λ_t è la conducibilità termica totale dell'espanso;

λ_s è il contributo legato alla fase solida dell'espanso;

λ_g è il contributo dovuto dalla fase gassosa dell'espanso;

σ è la costante di Stefan-Boltzmann;

ε_m è il coefficiente medio di estinzione.

Dalla 3.3 si può dunque ricavare la conducibilità totale dell'espanso in funzione dei rispettivi contributi:

$$\lambda_t = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r = \lambda_s + \lambda_g + \frac{16\sigma T^3}{3\varepsilon_m} \quad (3.4)$$

La conducibilità termica degli espansi poliuretanicici risulta principalmente associata alla conduzione in fase gas, dal momento che λ_g è più della metà di λ_t per tutti gli agenti espandenti: ne consegue che la conducibilità delle schiume poliuretaniciche è molto simile a quella del gas intrappolato nelle celle. Il contributo legato alla fase solida e quello radiativo restano costanti nel tempo, mentre invece il contributo legato alla fase gas varia a causa della diffusione del gas intrappolato nelle celle verso l'ambiente esterno, seguito dalla contro-diffusione dell'atmosfera esterna verso l'interno dell'espanso: ne risulta un aumento della conducibilità termica totale con il tempo, definito con il termine invecchiamento.

3.3 Analisi della percentuale di celle aperte

Il metodo di misura della percentuale di celle aperte per materiali plastici con struttura cellulare si basa sulla norma ASTM D6226-10: la percentuale di celle aperte è strettamente collegata alla conducibilità termica per gli espansi poliuretanicici rigidi, dato che un'elevata percentuale di celle chiuse è indispensabile per prevenire la fuga dell'espandente avente bassa λ dalle celle, promuovendo così la capacità isolante.

I PUR sono costituiti da sottili membrane di polimero che separano piccole cavità o celle, le quali possono essere interconnesse se aperte oppure non interconnesse: lo scopo del metodo è la valutazione del volume occupato dalle celle aperte, il quale comprende anche le pareti cellulari.

Dal punto di vista operativo, la preparazione del campione richiede un'operazione di taglio sul campione, e pertanto determina l'apertura di una frazione delle celle chiuse.

La norma consente di operare secondo tre metodologie, a seconda della modalità di correzione della percentuale di celle aperte, della tipologia di materiale analizzato e dell'accuratezza richiesta: la procedura A si basa sulla dimensione media di cella, la procedura C non prevede metodi correttivi e fornisce dati accurati solo per campioni ad elevata percentuale di celle aperte.

La procedura B è stata utilizzata per le analisi effettuate in questo lavoro di tesi, dato che essa prevede un ulteriore sezionamento del campione analizzato, esponendo un'area superficiale equivalente doppia rispetto a quella originaria; in questo modo i risultati forniti offrono una maggiore precisione.

La normativa si basa sulla legge dei gas perfetti, la quale afferma che in condizioni di temperatura costante sussiste una relazione di proporzionalità inversa tra volume e pressione di un gas ideale:

$$PV = nRT \quad (3.5)$$

dove

P è la pressione assoluta: [Pa]

V è il volume: [m³]

n è il numero di moli di gas: [mol]

R è una costante dei gas: [1.38·10⁻²³ J· K⁻¹]

T è la temperatura assoluta: [K]

Lo strumento utilizzato è un *Micrometics Accupyc 1330*, avente accuratezza del 5%.

Esso è formato da due cilindri di uguale volume, uno dei quali contiene la camera portacampioni. I pistoni di entrambi i cilindri consentono variazioni di volume: il medesimo incremento di pressione si ottiene riducendo i volumi quando un materiale a struttura cellulare viene inserito nella camera. La variazione di volume per il cilindro contenente la camera portacampioni è inferiore rispetto alla camera vuota: la differenza di volume è una misura del contenuto di celle chiuse e di polimero solido presente.

La valutazione della percentuale di celle aperte prevede la misura del volume geometrico V_g . Lo strumento dunque calcola il volume di gas spostato dall'inserimento del campione nella camera V_{p1} , il quale risulta inferiore a quello geometrico, mediante l'equazione 3.6:

$$V_{p1} = V_g - V_{oc} - V_{cc} \quad (3.6)$$

dove:

V_{p1} è il volume di gas spostato a seguito dell'inserimento del provino nel porta-campioni;

V_g è il volume geometrico del campione;

V_{oc} è il volume occupato dalle celle aperte;

V_{cc} è il volume delle celle tagliate nella preparazione del provino.

Dopo il sezionamento del provino ed il conseguente raddoppio dell'area superficiale, si calcola il volume di gas spostato dal campione sezionato V_{p2} :

$$V_{p2} = V_g - V_{oc} - 2V_{cc} \quad (3.7)$$

dove il volume delle celle aperte dal taglio è ora raddoppiato.

Moltiplicando l'equazione 3.6 per un fattore 2, sottraendo poi a questa l'equazione 3.7 si ricava:

$$2V_{p1} - V_{p2} = V_g - V_{oc} \quad (3.8)$$

Infine si può ricavare il volume di celle aperte V_{oc} e la percentuale di celle aperte C_o :

$$V_{oc} = V_g - 2V_{p1} + V_{p2} \quad (3.9)$$

$$C_o = \frac{V_{oc}}{V_g} * 100 \quad (3.10)$$

3.4 Indice di ossigeno

L'indice di ossigeno è definito, secondo la norma ASTM D2863-10, come la minima concentrazione di ossigeno, espressa in volume percentuale di una miscela di ossigeno e azoto, che è in grado di sostenere la combustione dopo la rimozione dell'innesco.

I provini aventi struttura cellulare devono possedere una forma *candle-like* e avere dimensioni di 12.5 x 12.5 x 120÷150 mm.

L'indice di ossigeno n viene calcolato mediante l'equazione (3.11):

$$n\% = \frac{100 * O_2}{O_2 + N_2} \quad (3,11)$$

dove:

O_2 è il flusso volumetrico di ossigeno in [cm^3/s];

N_2 è il flusso volumetrico di azoto in [cm^3/s];

Il campione viene acceso mediante una torcia a propano: la norma indica che la fiamma deve possedere una lunghezza compresa tra i 6 e i 25 mm.

Dal punto di vista operativo, il criterio per la determinazione dell'indice di ossigeno è alternativamente la durata della fiamma per almeno 3 minuti o la combustione di 75 mm del provino.

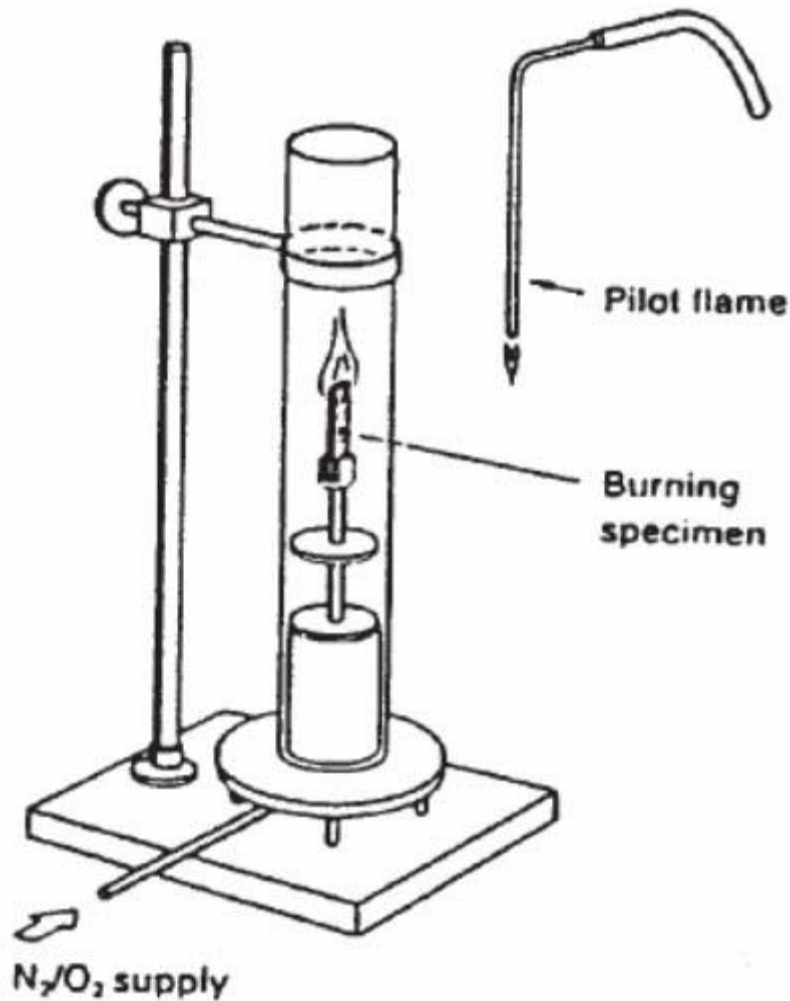


Figura 3.2. Schema dell'apparato utilizzato per la misura dell'indice di ossigeno.

La percentuale dell'ossigeno atmosferico è del 21%; a seconda dell'indice di ossigeno, i materiali possono essere classificati nelle tre seguenti categorie:

- Materiali non estinguibili, se $LOI < 21\%$;
- Materiali a bassa velocità di combustione, per LOI compreso tra 21 e 26%;
- Materiali ritardati alla fiamma, se $LOI > 26\%$.

Ne consegue che per i materiali aventi LOI superiori al 21%, cioè al quantitativo d'ossigeno presente nell'aria, la combustione non si auto-sostiene in aria.

3.5 Caratterizzazione termica: analisi termo gravimetrica

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

L'atmosfera utilizzata si definisce ossidante in presenza di ossigeno (aria), e consente di valutare la degradazione termo-ossidativa; un'atmosfera inerte, ad esempio a base di azoto o elio, permette lo studio della degradazione esclusivamente termica.

L'analisi consente di determinare le temperature a cui avvengono i fenomeni di decomposizione, verificare la presenza di un eventuale residuo inorganico ed ottenere una conoscenza complessiva della stabilità termica del polimero; è possibile inoltre effettuare una valutazione della velocità di perdita in peso al crescere della temperatura.

Nella Figura 3.3. sono riportati i componenti principali dello strumento utilizzato nel presente lavoro di tesi, la TA SDT Q600.

Lo strumento utilizzato nel presente lavoro di tesi consiste in una fornace ad atmosfera controllata e in un dispositivo di controllo della temperatura: le variazioni di parametri elettrici dello strumento vengono rilevati ed interpretati in termini di perdita in peso dal software interfacciato allo strumento. Esso è caratterizzato da una sensibilità di 0.1 μg : la coppia di termocoppie è del tipo platino/platino-rodio, che consente di effettuare prove fino a 1500°C.

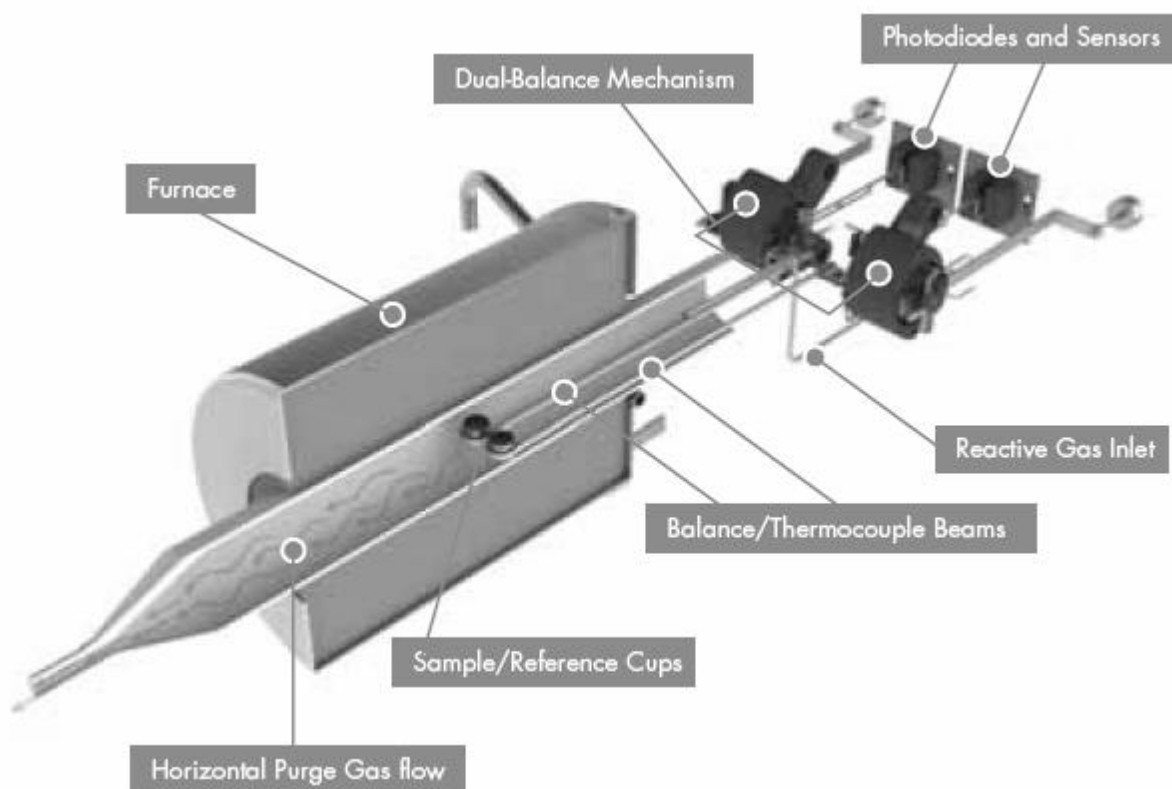


Figura 3.3. Schema fornito da TA Instruments dei componenti principali del TA SDT Q600.

Capitolo 4

Materie prime e realizzazione degli espansi

In questo capitolo viene trattata la preparazione delle schiume poliuretatiche rigide, a partire dalle materie prime utilizzate (paragrafo 4.1), per giungere alla descrizione dei passaggi teorici necessari a sviluppare le formulazioni in laboratorio (paragrafo 4.2), e terminare con la descrizione della tecnica impiegata in laboratorio (paragrafo 4.3).

4.1 Materie prime

4.1.1 Polioli

In questo studio sono stati utilizzati cinque tipi di polioli:

- Polycard XFN-50 (CimtecLab)
- Polycard XFN-138 (CimtecLab)
- SP 619L (Inveras SA)
- Inverpol SB 56 (Inveras SA)
- SP 634 (Polysystems S.p.A.)

I polioli sono stati utilizzati senza apportarvi modifiche rispetto alla formulazione dei singoli produttori.

I primi due polioli sono derivati dal cardanolo, sottoprodotto di scarto dell'industria alimentare dell'anacardo, la cui coltivazione è diffusa nelle zone tropicali di Brasile, India, Africa, Indonesia e sud est asiatico: pertanto lo sfruttamento di questo scarto tossico della filiera consente il riutilizzo di un rifiuto senza effetti sulla catena alimentare, consentendo un abbattimento dell'inquinamento ad esso correlato.

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

Secondo la norma ASTM D6866, questi polioli possiedono un alto contenuto di carbonio rinnovabile, compreso tra il 73 e il 95%, e hanno un basso impatto ambientale.

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

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliolo 'XFN-50' sono riportate nella Tabella 4.1.

Tabella 4.1. *Principali proprietà chimico-fisiche del poliolo 'XFN-50'.*

<i>Numero di ossidrile [mgKOH/g]</i>	190
<i>Funzionalità</i>	4,7
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	960
<i>Contenuto d'acqua [%]</i>	0,2
<i>Peso specifico a 20°C [g/ml]</i>	0,95
<i>Contenuto di carbonio rinnovabile [%]</i>	96±3

Il poliolo Polycard XFN-50 è un poliolo fenolico dalla media funzionalità e con basso numero di ossidrile, ad elevatissimo contenuto di carbonio rinnovabile.

La sua elevata funzionalità media si presta allo sviluppo di schiume poliuretaniche rigide.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliolo 'XFN-138' sono riportate nella Tabella 4.2.

Tabella 4.2. *Principali proprietà chimico-fisiche del poliolo 'XFN-138'.*

<i>Numero di ossidrile [mgKOH/g]</i>	451
<i>Funzionalità</i>	3
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	7800
<i>Contenuto d'acqua [%]</i>	0,1
<i>Peso specifico a 20°C [g/ml]</i>	1,0

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

I polioli 'SP 619L', 'Inverpol SB 56' ed 'SP 634' sono sviluppati a partire dall'olio di soia e il target di produzione risulta concentrato solamente sugli espansi flessibili.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliolo 'SP 619L' sono riportate nella Tabella 4.3.

Tabella 4.3. *Principali proprietà chimico-fisiche del poliolo 'SP 619L'.*

<i>Numero di ossidrile [mgKOH/g]</i>	230
<i>Funzionalità</i>	4,5
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	8500
<i>Contenuto d'acqua [%]</i>	0,1

E' un poliolo caratterizzato da gruppi ossidrilici primari, una media funzionalità e un basso numero di ossidrile.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliolo 'Inverpol SB 56' sono riportate nella Tabella 4.4.

Tabella 4.4. *Principali proprietà chimico-fisiche del poliolo 'Inverpol SB 56'.*

<i>Numero di ossidrile [mgKOH/g]</i>	56
<i>Funzionalità</i>	2,0
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	4500
<i>Contenuto d'acqua [%]</i>	0,1

L' 'Inverpol SB 56' è un poliolo caratterizzato da gruppi ossidrilici primari e secondari, da una bassa funzionalità e da un numero di ossidrile molto basso.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliolo 'SP 634' sono riportate nella Tabella 4.5.

Tabella 4.5. *Principali proprietà chimico-fisiche del poliolo 'SP 634'.*

<i>Numero di ossidrile [mgKOH/g]</i>	56
<i>Funzionalità</i>	2,0
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	4500
<i>Contenuto d'acqua [%]</i>	0,1

L' 'SP 634' è un poliolo caratterizzato da gruppi ossidrilici primari e secondari, da una bassa funzionalità e da un numero di ossidrile molto basso.

In questo lavoro di tesi tutti i valori sperimentali ottenuti dai campioni realizzati con i cinque polioli appena descritti sono stati confrontati con quelli di un formulato di riferimento costituito da tre polioli di origine petrolchimica:

- Isoexter 4530
- Isoexter 4537
- Isoter 842G

I primi due appartengono alla famiglia ‘Isoexter’. Si tratta di polioli poliesteri adatti alla produzione di schiume poliuretatiche rigide.

Le principali caratteristiche dei polioli Isoexter sono:

- Funzionalità da medie ad alte (da 2 a 4);
- Viscosità facili da trattare;
- Natura igroscopica;
- 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 poliolo ‘Isoexter 4530’ sono riportate nella Tabella 4.6.

Tabella 4.6. *Principali proprietà chimico-fisiche del poliolo ‘Isoexter 4530’.*

<i>Numero di ossidrile [mgKOH/g]</i>	510
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	11000
<i>Contenuto d’acqua [%]</i>	0,1

L’ ‘Isoexter 4530’ è un poliesteri caratterizzato da media funzionalità, elevato numero di ossidrile e alta natura aromatica.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliesteri ‘Isoexter 4537’ sono riportate nella Tabella 4.7.

Si tratta di un poliesteri dalla media funzionalità, medio numero di ossidrile e di natura alifatica.

Tabella 4.7. *Principali proprietà chimico-fisiche del poliolo ‘Isoexter 4537’.*

<i>Numero di ossidrile [mgKOH/g]</i>	350
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	5000
<i>Contenuto d’acqua [%]</i>	0,1

Il poliolo ‘Isoter 842G’, della famiglia ‘Isoter’, è, invece un poliolo ossipropilenico, con bassa funzionalità e basso numero di ossidrile e adatto alla produzione di schiume poliuretatiche rigide.

Le sue caratteristiche chimico-fisiche sono riportate nella Tabella 4.8.

Tabella 4.8. *Principali proprietà chimico-fisiche del poliolo ‘Isoter 842G’.*

<i>Numero di ossidrile [mgKOH/g]</i>	160
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	250
<i>Contenuto d’acqua [%]</i>	0,1

4.1.2 Isocianato

In questo lavoro di tesi si è utilizzato un MDI polimerico (miscela composta da di-fenil-metano diisocianato, isomeri e da diisocianato di 4,4'-metilendifenile), il 'Voramate M600' fornito dalla Dow Chemicals: le caratteristiche del prodotto sono riportate nella Tabella 4.9.

Tabella 4.9. *Principali proprietà chimico-fisiche dell'isocianato 'Voramate M600'.*

<i>%_{NCO} (Indice NCO)</i>	30,5
<i>Funzionalità media</i>	2,85
<i>Viscosità a 25°C [mPa*s]</i>	600

4.1.3 Catalizzatori

La cinetica di polimerizzazione è stata ottimizzata mediante l'utilizzo di due tipologie di catalizzatori:

- Catalizzatori di *blow*: accelerano la reazione tra acqua ed isocianato, generando anidride carbonica e ammine primarie, le quali possono poi formare legami ureici. Nelle formulazioni di questo lavoro è stato utilizzato il catalizzatore 'Dabco BL-11': l'agente accelerante è un'ammina terziaria. È composto dal 70% del bis(N,N-dimetilamminoetil)etere diluito con il 30% di glicole dipropilenico.
- Catalizzatori di *gel*: accelerano la reazione di polimerizzazione tra isocianato e polioli, promuovendo la formazione dei legami uretanici. Nelle formulazioni sono stati utilizzati:
 - N,N-dimetilcicloesilammina ('DMCEA' o 'DMHCA'), ammina terziaria (formula chimica C₉H₁₇N) prodotta della Eigenmann & Veronelli. Si tratta di un catalizzatore molto efficace nel ridurre il tempo di filo e indirettamente il tempo di fuori impronta.
 - 'Dabco 33-LV', ammina terziaria, in solvente di glicole dipropilenico, (formula chimica C₆H₁₂N₂) prodotta da Air Products. Il suo nome IUPAC è 1,4-diazibiciclo[2.2.2]ottano. Possiede dall'efficacia inferiore alla dimetilcicloesammina; il prodotto commerciale è costituito da una miscela del 33% dell'ammina e del 67% di glicole dipropilenico.

4.1.4 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti utilizzabili nel presente lavoro di tesi appartengono a due categorie:

- Espandenti chimici: a questa categoria appartiene l'acqua.
- Espandenti fisici: in questa definizione rientrano le sostanze idrocarburiche a basso punto di ebollizione, quali l'n-pentano, e gli idrofluorocarburi. Nel presente lavoro di tesi si è utilizzato il prodotto commerciale 'Solkane 365/227' della Solvay Solexis: il prodotto è

composto dal 93% di 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($C_4H_5F_5$) e dal 7% di 1,1,1,2,3,3,3-epentafluoropropano (C_3HF_7). Il prodotto possiede punto di ebollizione pari a 4.3°C.

4.1.5 *Tensioattivi*

La presenza di un tensioattivo nelle formulazioni poliuretatiche ha lo scopo di migliorare la compatibilità tra reagenti idrofobici e idrofilici, di diminuire la tensione superficiale del liquido, e di favorire e stabilizzare la struttura cellulare dell'espanso.

Nelle prove sperimentali sono stati impiegati vari prodotti commerciali:

- 'Niax Silicones L6900': fornito da Momentive Performance Materials.
- 'Niax Silicones L6915-LV': fornito da Momentive Performance Materials.
- 'Niax Silicones L5340': fornito da Momentive Performance Materials.
- 'Niax Silicones L5348: fornito da Momentive Performance Materials.
- 'Tegostab B8404': fornito da Momentive Goldschmidt GmbH.
- 'Tegostab B846'1: fornito da Momentive Goldschmidt GmbH.
- 'Dabco DC5598': fornito da Air Products.
- 'Dabco LK221': fornito da Air Products.

Questi prodotti sono copolimeri di silossano-polialchileneossido, che si differenziano per compatibilità con l'espandente fisico e i polioli utilizzati.

4.1.6 *Ritardanti di fiamma*

Come già specificato nel capitolo 1, nelle schiume poliuretatiche rigide, solitamente, vengono utilizzati ritardanti di fiamma a base di alogeni a base fosforo e base di idrossidi di metalli. Studi precedenti hanno evidenziato una scarsa efficacia da parte dei ritardanti a base di idrossidi di metalli mentre i ritardanti a base fosforo hanno dimostrato avere un'efficacia perfettamente equivalente a quella dei ritardanti contenenti alogeni.

Considerando la tossicità dei fumi prodotti da composti alogenati, si è deciso, anche nell'ottica di sviluppare prodotti più ecosostenibili, di utilizzare, come antifiamma, composti a base fosforo completamente privi di alogeni e diversi per composizione e meccanismo d'azione. Essi sono di seguito elencati:

- Tri-etil-fosfato (TEP): fornito da Lanxess, è un ritardante liquido a temperatura ambiente e adatto a formulazioni PIR/PUR rigide. Possiede un contenuto di fosforo del 17% in peso ed agisce in fase gassosa;

- Dimetil-propil-fosfonato (DMPP): fornito da Lanxess, è un ritardante liquido a temperatura ambiente e adatto a formulazioni PIR/PUR rigide. Possiede un contenuto di fosforo del 20.3% in peso ed agisce in fase gassosa;
- Phoslite IP-A: alluminio ipofosfito $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ fornito da Italmatch Chemicals; è un ipofosfito completamente inorganico, avente un contenuto di fosforo del 29.23% in peso e che agisce sia in fase solida che gassosa;
- FR CROS S 10 (APP): fornito da Budeheim, è un ammonio polifosfato poco solubile in acqua, insolubile in solventi organici con un contenuto di fosforo del 31,4% in peso e che agisce in fase solida;

4.2 Preparazione degli espansi poliuretanic rigidi

I reagenti vanno mescolati rispettando la stechiometria della reazione tra isocianato e polioli: i gruppi isocianici $-\text{NCO}$ reagiscono seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici $-\text{OH}$. Le concentrazioni dei gruppi funzionali dei polioli e dell'isocianato sono riportati nelle schede tecniche dei fornitori.

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

$$n_{OH} = \frac{56100f}{PM} \quad (4.1)$$

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

Il peso equivalente si definisce secondo l'equazione (4.2):

$$P_{eq} = \frac{PM}{f} \quad (4.2)$$

Si può quindi sostituire l'equazione (4.2) nella (4.1) ottenendo il peso equivalente dei gruppi ossidrilici (4.3) e dei gruppi isocianato (4.4):

$$P_{eq,OH} = \frac{56100}{n_{OH}} \quad (4.3)$$

$$P_{eq,NCO} = \frac{42}{\%NCO} \quad (4.4)$$

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

$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}} \quad (4.5)$$

dove g è il peso in grammi.

La chimica relativa agli equivalenti, secondo la quale un equivalente di un reagente A reagisce con l'equivalente di un reagente B, consente di calcolare i grammi di isocianato MDI (metano-difenil-diisocianato) necessari alla reazione stechiometrica con n_{eq} equivalenti di polioli:

$$g_{MDI} = n_{eq} P_{eq,NCO} \quad (4.6)$$

Quindi nel caso di un espanso poliuretano un equivalente di ossidrilie reagisce con un equivalente di isocianato; utilizzando come riferimento una quantità di 100 grammi, si può dunque trasformare la (4.4):

$$g_{MDI} = \frac{100 g_{OH}}{P_{eq,OH}} \frac{42}{\%NCO} \quad (4.7)$$

Esprimendo la percentuale NCO in termini frazionari:

$$\%NCO = \frac{NCO}{100} \quad (4.8)$$

dove NCO, per il 'Voramate M600' è 30.5, si ottiene la (4.9):

$$g_{MDI} = \frac{7,5}{30,5} \left(\frac{\sum_i (g_{poliolo(i)} n_{OH,poliolo(i)})}{100} + \frac{g_{glicerina} n_{OH,glicerina}}{100} + \frac{g_{acqua} n_{OH,acqua}}{100} \right) I \quad (4.9)$$

dove il numero di ossidrilie dell'acqua è 6220 e quello della glicerina è 1829.

I rappresenta l'indice di isocianato imposto, ovvero il rapporto tra l'isocianato utilizzato e quello richiesto dalla stechiometria della reazione (4.10):

$$I = \frac{\text{grammi_MDI_reali}}{\text{grammi_MDI_stechiometrici}} * 100 \quad (4.10)$$

In pratica esso rappresenta la quantità di isocianato in eccesso che viene utilizzato allo scopo di assicurare la completa reazione di tutti i gruppi OH presenti. Nel presente lavoro è stato impiegato un indice di 120.

Nelle formulazioni realizzate sono stati utilizzati un singolo poliolo oppure una coppia al fine di ottimizzare le proprietà dell'espanso.

La massa di espandente fisico da aggiungere è stata valutata come segue.

La densità apparente dell'espanso è data dal rapporto tra la massa totale della schiuma (m_{TOT}), data dalla somma della massa poliuretanicica (m_{PU}) e dalla massa dell'espandente ($m_{espandente}$), ed il volume V dell'espanso.

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V} \quad (4.11)$$

Il volume è approssimabile con quello del gas espandente (H_2O e HFC), considerando che il grado di vuoto dell'espanso è pari al 97%.

Dall'equazione dei gas perfetti, è possibile esprimere il volume nel seguente modo (4.12):

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (4.12)$$

dove n è il numero di moli, R la costante universale dei gas, T la temperatura in gradi Kelvin e P la pressione agente sul sistema.

Il volume molare V_0 di una mole di gas in condizioni standard, cioè ad una temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 atm, è perciò:

$$V = RT_0 = 22,414 \left[\frac{L}{mol} \right] \quad (4.13)$$

Dal rapporto tra la (4.12) e la (4.13) si ottiene:

$$V = V_0 \frac{nT}{T_0} \quad (4.14)$$

dove n rappresenta la somma delle moli di espandente fisico, l'HFC, e delle moli di espandente chimico, l'acqua.

Operando la sostituzione della (4.14) nella (4.11) si ottiene:

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V_0 \left(\frac{m_{espandente}}{PM_{espandente}} + \frac{m_{acqua}}{PM_{acqua}} \right) \frac{T}{T_0}} \quad (4.15)$$

dove il rapporto T/T_0 è compreso nell'intervallo $1.2 \div 1.5$, il peso molecolare dell'acqua è di 18 [kg/kmol], quello dell'HFC è di 150[kg/kmol]. Dall'equazione (4.15) si ricava la massa di espandente da introdurre al fine di ottenere la densità obiettivo.

$$m_{espandente} = \frac{m - \left(V \frac{T}{T_0} \frac{m_{acqua}}{PM_{acqua}} \rho \right)}{\left(\frac{V_0}{PM_{espandente}} \frac{T}{T_0} \rho - 1 \right)} \quad (4.16)$$

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

La tecnica impiegata in laboratorio è stata del tipo *one-shot*, ed è stata utilizzata la seguente procedura:

- sono stati pesati in una caraffa i polioli, i catalizzatori, il tensioattivo, l'espandente chimico e si è omogeneizzata la soluzione mediante un agitatore meccanico ad elevato numero di giri;
- si è aggiunto l'eventuale ritardante di fiamma e si è omogeneizzata nuovamente la miscela;
- dopo aver addizionato l'espandente fisico, si è mescolata nuovamente la miscela: si è fatto attenzione a reintrodurre eventuali quantità mancanti di HFC, in quanto presenta elevata volatilità;
- si è aggiunto l'isocianato, mescolando subito dopo per 12/15 secondi;
- la miscela è stata colata in uno stampo aperto avente dimensioni di 30x30x30 cm;

- La cinetica della reazione è stata valutata in base a tre tempi caratteristici:
 - tempo di crema: corrisponde all'inizio della reazione tra acqua ed isocianato, con l'avvio dell'espansione. Sperimentalmente si assiste ad uno schiarimento del colore della schiuma;
 - tempo di filo: corrisponde al momento in cui comincia a crearsi il network del polimero mediante la formazione di legami uretanici e ureici. Si può determinare toccando l'espanso con un oggetto: ci sarà tendenza all'adesione e formazione di un filamento di polimero quando si ritrae l'oggetto;
 - tempo di fuori impronta: corrisponde ad un grado di reazione del 70-80%. Al contatto, la schiuma non presenta più l'impronta;

Successivamente ogni campione è stato posto in una stufa mantenuta ad una temperatura di 70°C per 24 ore, per ottenere il completamento delle reazioni all'interno dell'espanso.

Capitolo 5

Formulazioni degli espansi e risultati sperimentali

Nel capitolo 5 sono riportate le formulazioni degli espansi poliuretanicici rigidi sviluppati a partire da polioli derivati da fonti rinnovabili e i risultati sperimentali ad esse relativi. Nel paragrafo 5.1 viene discussa l'ottimizzazione della formulazione chimica degli espansi mentre nel 5.2 si riportano le fasi di ottimizzazione dei ritardanti di fiamma.

Per quanto riguarda i dati sperimentali, vanno fatte alcune precisazioni.

Le misure di conducibilità termica sono state effettuate al primo giorno di vita dei campioni. Gli espansi sono infatti soggetti ad invecchiamento, dovuto alla fuoriuscita progressiva dell'espandente fisico e dell'anidride carbonica dalle celle, e alla conseguente controdiffusione di aria dall'esterno, con un netto aumento della conducibilità termica della schiuma.

Le misure di conducibilità termica hanno consentito la valutazione delle capacità isolanti delle schiume al variare della tipologia e delle proporzioni tra i polioli, della tipologia di catalizzatore, di tensioattivo e di antifiamma.

Le misure di resistenza a compressione sono state effettuate secondo la norma ASTM D1621-10 mediante il dinamometro Galdabini Sun 2500: sono state effettuate almeno cinque prove su provini cubici di lato pari a 5 cm, posti tra due superfici in moto a velocità costante di 5 mm/min.

Data l'anisotropia degli espansi poliuretanicici, le proprietà meccaniche sono state misurate in direzione parallela al verso di crescita delle schiume sia lungo la direzione ad esso trasversale.

Dai grafici σ vs. ϵ si possono fare le seguenti considerazioni:

- Il valore della resistenza a compressione si ottiene dal rapporto della forza agente sul provino rispetto all'area della sezione: il valore viene espresso in [kPa].
- Il valore del modulo elastico si ricava dalla pendenza del tratto lineare a piccole deformazioni;
- La resistenza a compressione media dei campioni è valutata secondo il valore massimo misurato nella curva di carico, il quale corrisponde ad un picco oppure al valore ottenuto per deformazioni percentuali del 10%:

- Le proprietà meccaniche sono direttamente proporzionali alla densità degli espansi, ed aumentano al ridursi della dimensione media delle celle delle schiume.
- Si è valutato l'indice di isotropia degli espansi, dato dal rapporto tra la resistenza a compressione misurata lungo la direzione di crescita e quella misurata nella direzione trasversale.

Per tutte le prove sperimentali si è deciso di utilizzare un indice di NCO pari a 120 e tutte le proprietà dei campioni realizzati sono state valutate confrontandole con quelle di un formulato (vedi tabella 5.2), di letteratura, per il quale sono stati utilizzati esclusivamente polioli di origine petrolchimica.

Va infine specificato che nella fase di ottimizzazione delle formulazioni è stato ritenuto opportuno, per velocizzare il processo sperimentale, effettuare le misure di conducibilità alla sola temperatura di 23°C e la caratterizzazione meccanica nella sola direzione di crescita dell'espanso, riservando la valutazione completa di tutte le proprietà fisiche e meccaniche solo per i formulati ottimizzati.

5.1 Ottimizzazione della formulazione chimica degli espansi

L'ottimizzazione della formulazione chimica degli espansi si è svolta in due fasi: nella prima si sono valutate le proprietà delle schiume costituite dal solo poliolo 'SP 619L', al fine di valutarne la reattività, la compatibilità con determinati tensioattivi, e la sua influenza sulle proprietà fisiche, meccaniche e termiche dell'espanso, mentre nella seconda si sono valutate formulazioni basate su varie proporzioni di due polioli, per cercare di combinare le proprietà dei singoli reagenti.

Le prime schiume realizzate con il solo poliolo 'SP 619L' si sono dimostrate poco stabili strutturalmente. I campioni sono infatti collassati su se stessi ancora prima di poter essere tagliati. Si è deciso di inserire la glicerina, un agente di cross-linking ad elevato numero di ossidrile e basso peso molecolare, al fine di rinforzare la struttura reticolata della schiuma.

L'inserimento della glicerina, ha, come previsto, rinforzato le schiume: le formulazioni ottenute sono riportate in Tabella 5.1.

In questi primi formulati si è focalizzata l'attenzione sull'ottimizzazione del sistema catalitico. In particolare sono state sperimentate tre diverse miscele di catalizzatori che, per comodità di notazione, vengono di seguito indicate con i nomi di: "cat(1)", "cat(2)" e "cat(3)".

Gli espansi "619-100%_cat(2)" e "619-100%_cat(3)" presentavano una conducibilità termica sensibilmente inferiore a quella del primo campione, probabilmente perché i tempi di reazione con il sistema catalitico "cat(1)" non erano sufficientemente rapidi per intrappolare nella struttura cellulare l'espandente fisico.

Essendo il tempo di cream del terzo formulato al limite della processabilità (in alcuni casi la reazione iniziava già nella fase di miscelazione) si è deciso di scegliere quest'ultima per le prove successive e di focalizzare l'attenzione sulla ricerca del tensioattivo più adatto.

Tabella 5.1. *Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato "619-100%" in funzione della tipologia di sistema catalitico.*

	619-100%_cat(1)	619-100%_cat(2)	619-100%_cat(3)
FORMULATO			
<i>Poliolo SP 619L [g]</i>	100	100	100
<i>Catalizzatore BL-11 [g]</i>	0,12	0,16	0,3
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,3	0,3	0,4
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,54	0,54	0,5
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	5	5
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	10,6	10,6	10,6
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	133,7	133,7	133,7
TEMPI DI REAZIONE			
<i>T. di 'cream' [s]</i>	28	24	<20
<i>T. di 'filo' [s]</i>	50	39	35
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	83	62	64
PROPRIETA'			
<i>Densità [Kg/m³]</i>	43,9	40,2	43,7
<i>λ_{23}[mW/m*K]±0,5</i>	33,9	24,7	24,5

Dopo una serie di prove preliminari su 9 tensioattivi, sono stati individuati i tre formulati ottimizzati della Tabella 5.3.

Il primo e il terzo formulato presentavano proprietà circa equivalenti dal punto di vista della conducibilità termica e della resistenza meccanica, mentre per il secondo erano leggermente inferiori.

Va comunque evidenziato che per tutti i formulati le proprietà meccaniche erano notevolmente inferiori rispetto a quelle del riferimento petrolchimico (riportato in Tabella 5.2.).

A questo punto si è passati alla seconda fase dell'ottimizzazione, iniziando a studiare formulazioni con percentuali variabili di due polioli.

A causa della bassa funzionalità e del basso numero di ossidrilie degli altri polioli disponibili ('SB 56' e 'SP 634') si è deciso di utilizzarli in proporzioni non superiori al 20% del contenuto totale di poliolo.

In particolare, sono state studiate i seguenti formulati:

- 619-80%_56-20% (contenente l'80% di poliolo 'SP 619L' e il 20% di poliolo 'SB 56');
- 619-80%_634-20% (contenente l'80% di poliolo 'SP 619L' e il 20% di poliolo 'SP 634');
- 619-90%_56-10% (contenente il 90% di poliolo 'SP 619L' e il 10% di poliolo 'SB 56');
- 619-90%_634-10% (contenente il 90% di poliolo 'SP 619L' e il 10% di poliolo 'SP 634');

Le prove effettuate con il sistema catalitico "cat(1)" hanno prodotto schiume con densità molto maggiore rispetto a quella impostata (55-70 Kg/m³ contro 40 Kg/m³): ciò è stato, probabilmente, dovuto ad un cedimento della struttura cellulare interna delle schiume.

Si è dunque deciso di passare immediatamente al sistema "cat(3)", utilizzando i tre tensioattivi individuati precedentemente; i formulati ottenuti sono riportati nelle tabelle 5.4., 5.5., 5.6. e 5.7.

Le schiume prodotte a partire da un mix di due polioli hanno evidenziato che le proprietà meccaniche tendono ad aumentare (rimanendo comunque inferiori a quelle del riferimento petrolchimico) con la riduzione della quantità di poliolo 'SP 619L', mentre la conducibilità termica tende ad aumentare raggiungendo valori non competitivi.

Tabella 5.2. Caratteristiche fisico-meccaniche del riferimento petrolchimico.

	Riferimento petrolchimico
FORMULATO	
<i>Poliolo Isoxter 4530 [g]</i>	40
<i>Poliolo Isoxter 4537 [g]</i>	40
<i>Poliolo Isoter 842G [g]</i>	20
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,8
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	1,1
<i>Tens. Niox L6915-LV [g]</i>	3
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	15,3
<i>Glicerina [g]</i>	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	166,0
TEMPI DI REAZIONE	
<i>T. di 'cream' [s]</i>	26
<i>T. di 'filo' [s]</i>	52
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	70
PROPRIETA'	
<i>Densità [Kg/m³]</i>	35,5
<i>σ_{\parallel} [Kpa]</i>	201
<i>Deviaz. Std. σ_{\parallel} [Kpa]</i>	21
<i>σ_{\perp} [Kpa]</i>	140
<i>Deviaz. Std. σ_{\perp} [Kpa]</i>	5
<i>E_{\parallel} [Kpa]</i>	4075
<i>Deviaz. Std. E_{\parallel} [Kpa]</i>	1380
<i>E_{\perp} [Kpa]</i>	1030
<i>Deviaz. Std. E_{\perp} [Kpa]</i>	26
<i>FII</i>	1,44
<i>$\lambda_{23}[mW/m*K]\pm 0,5$</i>	23,9
<i>$\lambda_{10}[mW/m*K]\pm 0,5$</i>	22,2

Tabella 5.3. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “619-100%” in funzione della tipologia di tensioattivo.

	619-100% cat(3)_L6915	619-100% cat(3)_L5340	619-100% cat(3)_TE-8461
FORMULATO			
<i>Poliolo SP 619L [g]</i>	100	100	100
<i>Catalizzatore BL-11 [g]</i>	0,3	0,3	0,3
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,4	0,4	0,4
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,5	0,5	0,5
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	0	0
<i>Tens. L5340 [g]</i>	0	5	0
<i>Tens. TE-8461 [g]</i>	0	0	5
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	10,6	10,6	10,6
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	133,7	133,7	133,7
TEMPI DI REAZIONE			
<i>T di 'cream' [s]</i>	<20	<20	20
<i>T. di 'filo' [s]</i>	35	34	37
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	64	60	64
PROPRIETA'			
<i>Densità [Kg/m³]</i>	43,7	40,2	39,3
<i>$\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	119	99	113
<i>Deviaz. Std. $\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	12	4	13
<i>$E_{ }$ [Kpa]</i>	3579	2827	3574
<i>Deviaz. Std. $E_{ }$ [Kpa]</i>	162	450	603
<i>λ_{23}[mW/m*K]±0,5</i>	24,5	25,9	25,3

Tabella 5.4. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “619-80%_56-20%” in funzione della tipologia di tensioattivo.

	619-80%_56-20% cat(3)_L6915	619-80%_56-20% cat(3)_L5340	619-80%_56-20% cat(3)_TE-8461
FORMULATO			
<i>Poliolo SP 619L [g]</i>	80	80	80
<i>Poliolo SB 56 [g]</i>	20	20	20
<i>Catalizzatore BL-11 [g]</i>	0,3	0,3	0,3
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,4	0,4	0,4
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,5	0,5	0,5
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	0	0
<i>Tens. L5340 [g]</i>	0	5	0
<i>Tens. TE-8461 [g]</i>	0	0	5
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	9	9	9
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	128,6	128,6	128,6
TEMPI DI REAZIONE			
<i>T. di ‘cream’ [s]</i>	<20	<20	<20
<i>T. di ‘filo’ [s]</i>	39	37	37
<i>T. di ‘fuori impronta’ [s]</i>	67	62	64
PROPRIETA’			
<i>Densità [Kg/m³]</i>	45,4	45	45,4
<i>$\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	151	141	175
<i>Deviaz. Std. $\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	3	6	1
<i>$E_{ }$ [Kpa]</i>	3320	3137	4725
<i>Deviaz. Std. $E_{ }$ [Kpa]</i>	226	328	170
<i>λ_{23}[mW/m*K]±0,5</i>	33,6	32,9	30,8

Tabella 5.5. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “619-80%_634-20%” in funzione della tipologia di tensioattivo.

	619-80%_634-20% cat(3)_L6915	619-80%_634-20% cat(3)_L5340	619-80%_634-20% cat(3)_TE-8461
FORMULATO			
<i>Poliolo SP 619L [g]</i>	80	80	80
<i>Poliolo SP 634 [g]</i>	20	20	20
<i>Catalizzatore BL-11 [g]</i>	0,3	0,3	0,3
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,4	0,4	0,4
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,5	0,5	0,5
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	0	0
<i>Tens. L5340 [g]</i>	0	5	0
<i>Tens. TE-8461 [g]</i>	0	0	5
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	9	9	9
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	128,6	128,6	128,6
TEMPI DI REAZIONE			
<i>T. di ‘cream’ [s]</i>	<20	<20	<20
<i>T. di ‘filo’ [s]</i>	38	39	40
<i>T. di ‘fuori impronta’ [s]</i>	63	67	68
PROPRIETA’			
<i>Densità [Kg/m³]</i>	45,8	46,4	45
<i>$\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	216	202	174
<i>Deviaz. Std. $\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	3	6	6
<i>$E_{ }$ [Kpa]</i>	6050	4752	4481
<i>Deviaz. Std. $E_{ }$ [Kpa]</i>	954	209	213
<i>λ_{23}[mW/m*K]±0,5</i>	33,4	33,9	33,8

Ciò è dovuto all’elevata percentuale di celle aperte (sempre superiori al 50%), così come confermato dalle misure mediante il picnometro. In questo caso, infatti, già all’inizio della “vita” dell’espanso, le celle del materiale non contengono HFC e CO₂ ma già da subito aria che ha una conducibilità termica più elevata; questo comporta l’ottenimento di espansi di elevata conducibilità termica ovvero scarse proprietà isolanti.

Nel complesso questi effetti risultano particolarmente marcati nei formulati che prevedono l'utilizzo del poliolo 'SP 634'.

Tabella 5.6. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato "619-90%_56-10%" in funzione della tipologia di tensioattivo.

	619-90%_56-10% cat(3)_L6915	619-90%_56-10% cat(3)_L5340	619-90%_56-10% cat(3)_TE-8461
FORMULATO			
<i>Poliolo SP 619L [g]</i>	90	90	90
<i>Poliolo SB 56 [g]</i>	10	10	10
<i>Catalizzatore BL-11 [g]</i>	0,3	0,3	0,3
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,4	0,4	0,4
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,5	0,5	0,5
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	0	0
<i>Tens. L5340 [g]</i>	0	5	0
<i>Tens. TE-8461 [g]</i>	0	0	5
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	9,8	9,8	9,8
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	128,6	128,6	128,6
TEMPI DI REAZIONE			
<i>T. di 'cream' [s]</i>	<20	<20	<20
<i>T. di 'filo' [s]</i>	39	37	37
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	67	62	64
PROPRIETA'			
<i>Densità [Kg/m³]</i>	45,4	45	45,4
<i>$\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	138	151	135
<i>Deviaz. Std. $\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	4	4	9
<i>E [Kpa]</i>	4034	3911	4148
<i>Deviaz. Std. E [Kpa]</i>	426	355	396
<i>λ_{23} [mW/m*K]±0,5</i>	30,4	29,3	29,2

Tabella 5.7. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato "619-90%_634-10%" in funzione della tipologia di tensioattivo.

	619-90%_634-10% cat(3)_L6915	619-90%_634-10% cat(3)_L5340	619-90%_634-10% cat(3)_TE-8461
FORMULATO			
<i>Poliolo SP 619L [g]</i>	90	90	90
<i>Poliolo SP 634 [g]</i>	10	10	10
<i>Catalizzatore BL-11 [g]</i>	0,3	0,3	0,3
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,4	0,4	0,4
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,5	0,5	0,5
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	0	0
<i>Tens. L5340 [g]</i>	0	5	0
<i>Tens. TE-8461 [g]</i>	0	0	5
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	9,8	9,8	9,8
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	128,6	128,6	128,6
TEMPI DI REAZIONE			
<i>T. di 'cream' [s]</i>	<20	<20	<20
<i>T. di 'filo' [s]</i>	34	35	33
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	58	57	56
PROPRIETA'			
<i>Densità [Kg/m³]</i>	45,8	47,5	47,2
<i>$\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	182	170	193
<i>Deviaz. Std. $\sigma_{ }$ [Kpa]</i>	6	5	8
<i>$E_{ }$ [Kpa]</i>	3943	3663	4716
<i>Deviaz. Std. $E_{ }$ [Kpa]</i>	453	7	413
<i>λ_{23} [mW/m*K]$\pm 0,5$</i>	33,0	32,9	29,0

L'espanso migliore si è rivelato essere, dunque, il "619-100%_cat(3)_L6915-LV".

Con questo formulato, si è passati alla preparazione di schiume con uno o due ritardanti di fiamma determinando tipi e quantità di antifiamma più opportune per ottenere il miglior compromesso tra il peggioramento delle proprietà fisico-meccaniche e il miglioramento della reazione al fuoco.

5.2 Ottimizzazione dei ritardanti di fiamma

Nel presente lavoro di tesi si è focalizzata l'attenzione sull'utilizzo di composti a base fosforo, privi di alogeni, come ipofosfiti, fosfati e fosfonati.

L'inserimento dei ritardanti di fiamma porta solitamente ad un peggioramento della struttura cellulare a causa dell'interferenza nel processo di formazione delle celle: l'effetto è tanto più marcato se l'agente antifiamma è in fase solida e se costituito da particelle di dimensioni dell'ordine del centinaio di micron.

L'inserimento di antifiamma in fase liquida consente una riduzione della viscosità media della miscela contenente i reagenti eccetto l'espandente fisico e l'isocianato, e pertanto facilita l'omogeneizzazione della stessa; d'altra parte comporta una plastificazione del polimero che comporta limitazioni sulle quantità massime utilizzabili.

I composti a base fosforo utilizzati sono stati i seguenti (le percentuali dei contenuti di fosforo sono espresse in peso):

- Tri-etil-fosfato (TEP) con un contenuto di fosforo del 17% ed agente in fase gassosa;
- Dimetil-propil-fosfonato (DMPP) con un contenuto di fosforo del 20.3% ed agente in fase gassosa;
- Phoslite I-PA (IPA): alluminio ipofosfito $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ con un contenuto di fosforo del 29.23% ed agente sia in fase solida che gassosa;
- FR CROS S 10 (APP): ammonio polifosfato con un contenuto in fosforo del 31,4% ed agente in fase solida;

Nella fase iniziale della ricerca, si sono realizzate delle schiume con un unico antifiamma e, successivamente si passati a valutare la presenza di eventuali effetti sinergici dovuti all'utilizzo di due ritardanti. Le coppie di antifiamma sono state scelte in modo da unire un'azione in fase solida ad una in fase gassosa.

Per tutte le schiume è stata utilizzata una quantità di fosforo totale di 2.56 grammi (grandezza derivata da studi di letteratura), corrispondente a differenti quantità dei singoli ritardanti sopra descritti. Nelle schiume con due ritardanti, la quantità di fosforo totale è stata ripartita in parti equivalenti fra i due antifiamma.

Sono state pertanto realizzate alcune schiume del formulato "619-100%" per valutare i vari ritardanti. Successivamente è stato anche realizzato uno studio inserendo antifiamma su un formulato di letteratura (138-80%_50-20%), costituito dai polioli, a base cardanolo, 'Xfn 138' e 'Xfn 50'. Per entrambe le formulazioni, la valutazione dell'efficacia dei ritardanti di fiamma è stata effettuata secondo la norma ASTM D2863-10 (già riportata nel paragrafo 3.4)..

5.2.1 Formulazione “619-100%”

Tutti i campioni contenenti APP si sono rivelati essere molto deboli strutturalmente; le schiume sono infatti collassate su se stesse ancora prima di poter essere tagliate. Comportamento simile ha presentato la schiuma realizzata utilizzando unicamente il DMPP: tale campione, infatti, si deformato poco dopo il taglio.

Gli altri formulati, si sono rivelati più robusti e i risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 5.8. Assieme ad essi, si riportano anche i dati relativi al riferimento “619-100%” (già in Tabella 5.3) con l’aggiunta dei valori della conducibilità termica a 10°C, delle proprietà meccaniche nella direzione perpendicolare a quella della crescita della schiuma e dell’indice di isotropia.

Dall’analisi dei risultati ottenuti si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- Tutti campioni presentano valori di conducibilità termica perfettamente paragonabili (di poco superiori per la schiuma con realizzata con la coppia di antifiamma ‘IPA-TEP’) a quelli del riferimento “619-100%”;
- Le proprietà meccaniche, già non molto buone nel formulato base, peggiorano con l’aggiunta dei ritardanti di fiamma;
- L’inserimento di uno o due antifiamma comporta un aumento dei valori del LOI di circa il 2,5% rispetto al riferimento a base soia, indipendentemente dai composti utilizzati;
- Il campione “619-100%_IPA-TEP” (l’unico per il quale sia stato possibile un confronto con entrambi i singoli antifiamma) presenta un valore di LOI quasi identico a quello del campione “619-100%_15g_TEP”; non si notano dunque particolari effetti sinergici;
- In tutti i campioni i LOI ottenuti non sono mai superiori al 23%;

In considerazione delle bassa tenuta meccanica dei campioni e del fatto che tali risultati, poco incoraggianti, sono stati ottenuti introducendo nelle schiume una quantità di fosforo totale relativamente bassa, si è deciso di non procedere oltre con le sperimentazioni su questa formulazione.

Tabella 5.8. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “619-100%” in funzione delle tipologie di ritardanti di fiamma (2,56 grammi di fosforo totale).

	riferimento	15g_TEP	8,7g_IPA	IPA-TEP	IPA-DMPP
FORMULATO					
<i>Poliolo SP 619L [g]</i>	100	100	100	100	100
<i>Catalizzatore BL-11 [g]</i>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	5	5	5	5
<i>Antifiamma TEP [g]</i>	0	15	0	7,5	0
<i>Antifiamma DMPP [g]</i>	0	0	0	0	6,3
<i>Antifiamma IPA [g]</i>	0	0	8,7	4,4	4,4
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	10,6	15,1	12,0	14,6	14,4
<i>Glicerina [g]</i>	2	4	2	4	4
<i>Isocianato MDI [g]</i>	133,7	144,5	133,7	144,5	144,5
TEMPI DI REAZIONE					
<i>T. di ‘cream’ [s]</i>	<20	<20	<20	20	20
<i>T. di ‘filo’ [s]</i>	35	40	38	47	43
<i>T. di ‘fuori impronta’ [s]</i>	64	71	72	75	72
PROPRIETA’					
<i>Densità [Kg/m³]</i>	43,7	44,3	40,6	39,6	37,8
<i>LOI [%]</i>	19,8	22,9	22,2	23,0	22,6
<i>σ_{\parallel} [Kpa]</i>	119	102	95	90	93
<i>Deviaz. Std. σ_{\parallel} [Kpa]</i>	12	9	9	5	6
<i>σ_{\perp} [Kpa]</i>	96	78	72	71	68
<i>Deviaz. Std. σ_{\perp} [Kpa]</i>	4	6	5	8	7
<i>E_{\parallel} [Kpa]</i>	3579	3185	3035	3042	3104
<i>Deviaz. Std. E_{\parallel} [Kpa]</i>	162	172	176	204	143
<i>E_{\perp} [Kpa]</i>	2370	2203	2078	1883	1840
<i>Deviaz. Std. E_{\perp} [Kpa]</i>	107	112	124	130	101
<i>FII</i>	1,24	1,31	1,32	1,27	1,37
<i>λ_{23}[mW/m*K]±0,5</i>	24,5	25,0	24,4	25,4	24,5
<i>λ_{10}[mW/m*K]±0,5</i>	23,1	23,6	23,1	24,1	23,5

5.2.2 Formulazione “138-80%_50-20%”

Le schiume realizzate a partire da questo formulato base, si sono rivelate migliori di quelle sopra citate (5.2.1).

Ciò appare evidente dai formulati e dai risultati riportati nelle tabelle 5.9. e 5.10.

Dall'analisi dei risultati ottenuti si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- Le proprietà meccaniche, molto alte per il formulato base, calano con l'inserimento dei ritardanti, pur rimanendo comunque molto elevate (paragonabili o addirittura superiori a quelle del riferimento petrolchimico);
- Tutti i campioni presentano un'anisotropia molto più alta rispetto a quella del riferimento petrolchimico e delle schiume realizzate a partire dalla formulazione “619-100%”. Questa considerazione risulta valida anche per i formulati delle tabelle 5.11., 5.12., 5.13. e 5.14.
- La capacità di isolamento dei campioni non sembra risentire della presenza degli antifiamma. I valori delle conducibilità si mantengono tutti su valori equivalenti a quelli dei riferimenti;
- Rispetto ai campioni della serie “619-100”, i valori dei LOI sono maggiori (mediamente dello 0,5%) sia per le schiume ad antifiamma singolo sia per quelle con due ritardanti;
- In termini di valori di LOI, l'APP fornisce le prestazioni peggiori mentre il TEP quelle migliori;
- Le combinazioni ‘APP-TEP’, ‘IPA-TEP’ e ‘IPA-DMPP’ hanno valori di LOI praticamente identici e superiori di circa lo 0,5% rispetto alle altre due combinazioni;

In considerazione delle ottime proprietà fisiche e meccaniche riscontrate sui campioni, si è deciso di approfondire lo studio su questa formulazione, realizzando schiume con quantità di fosforo totale raddoppiata rispetto ai precedenti formulati (5,12 grammi).

I formulati e risultati sono riportati nelle tabelle 5.11. e 5.12.

Tabella 5.9. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “138-80%_50-20%” in funzione delle tipologie di ritardanti di fiamma (2,56 grammi di fosforo totale): antifiamma singolo.

	riferimento	8,1g_APP	15g_TEP	12,6g_DMPP	8,7g_IPA
FORMULATO					
<i>Poliolo Xfn 138 [g]</i>	80	80	80	80	80
<i>Poliolo Xfn 50 [g]</i>	20	20	20	20	20
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	5	5	5	5
<i>Antifiamma APP [g]</i>	0	8,1	0	0	0
<i>Antifiamma TEP [g]</i>	0	0	15	0	0
<i>Antifiamma DMPP [g]</i>	0	0	0	12,6	0
<i>Antifiamma IPA [g]</i>	0	0	0	0	8,7
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3	3	3
<i>Espandente HF [g]</i>	18,2	19,5	20,6	20,2	19,6
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2
TEMPI DI REAZIONE					
<i>T. di 'cream' [s]</i>	27	32	24	29	31
<i>T. di 'filo' [s]</i>	52	62	53	53	54
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	70	93	75	82	80
PROPRIETA'					
<i>Densità [Kg/m³]</i>	35,9	34,0	34,2	32,0	33,6
<i>LOI [%]</i>	20,5	22,3	24,1	23,8	22,9
<i>σ_{\parallel} [Kpa]</i>	264	211	227	173	232
<i>Deviaz. Std. σ_{\parallel} [Kpa]</i>	14	23	18	13	35
<i>σ_{\perp} [Kpa]</i>	104	57	69	56	74
<i>Deviaz. Std. σ_{\perp} [Kpa]</i>	14	6	8	10	8
<i>E_{\parallel} [Kpa]</i>	8652	8817	7510	6741	7350
<i>Deviaz. Std. E_{\parallel} [Kpa]</i>	408	743	426	620	1042
<i>E_{\perp} [Kpa]</i>	2595	1183	1615	1521	1952
<i>Deviaz. Std. E_{\perp} [Kpa]</i>	472	524	163	328	251
<i>FII</i>	2,54	3,70	3,29	3,09	3,14
<i>$\lambda_{23}[mW/m*K] \pm 0,5$</i>	24,3	23,7	24,2	24,6	23,3
<i>$\lambda_{10}[mW/m*K] \pm 0,5$</i>	22,7	22,3	22,7	23,1	22,1

Tabella 5.10. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “138-80%_50-20%” in funzione delle tipologie di ritardanti di fiamma (2,56 grammi di fosforo totale): coppia di antifiamma.

	APP-TEP_1	APP-DMPP_1	APP-IPA_1	IPA-TEP_1	IPA-DMPP_1
FORMULATO					
<i>Poliolo Xfn 138 [g]</i>	80	80	80	80	80
<i>Poliolo Xfn 50 [g]</i>	20	20	20	20	20
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	5	5	5	5
<i>Antifiamma APP [g]</i>	4,1	4,1	4,1	0	0
<i>Antifiamma TEP [g]</i>	7,5	0	0	7,5	0
<i>Antifiamma DMPP [g]</i>	0	6,3	0	0	6,3
<i>Antifiamma IPA [g]</i>	0	0	4,4	4,4	4,4
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	20,1	19,9	19,6	20,1	19,9
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2
<i>Indice NCO</i>	120	120	120	120	120
TEMPI DI REAZIONE					
<i>T. di 'cream' [s]</i>	33	29	34	27	26
<i>T. di 'filo' [s]</i>	67	58	60	54	54
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	98	87	87	78	80
PROPRIETA'					
<i>Densità [Kg/m³]</i>	33,5	32,6	33,6	33,9	32,9
<i>LOI [%]</i>	23,0	23,7	22,7	23,5	23,6
<i>σ_{\parallel} [Kpa]</i>	215	213	187	228	214
<i>Deviaz. Std. σ_{\parallel} [Kpa]</i>	28	11	26	9	26
<i>σ_{\perp} [Kpa]</i>	64	61	68	84	69
<i>Deviaz. Std. σ_{\perp} [Kpa]</i>	7	3	12	11	6
<i>E_∥ [Kpa]</i>	7345	7076	6493	7315	7833
<i>Deviaz. Std. E_∥ [Kpa]</i>	374	187	1450	446	863
<i>E_⊥ [Kpa]</i>	1595	1549	1777	2080	1668
<i>Deviaz. Std. E_⊥ [Kpa]</i>	223	54	341	342	269
<i>FII</i>	3,36	3,49	2,75	2,71	3,10
<i>$\lambda_{23}[mW/m^*K] \pm 0,5$</i>	23,8	23,9	23,4	23,6	23,8
<i>$\lambda_{10}[mW/m^*K] \pm 0,5$</i>	22,5	22,4	22,2	22,4	22,4

Tabella 5.11. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “138-80%_50-20%” in funzione delle tipologie di ritardanti di fiamma (5,12 grammi di fosforo totale): antifiamma singolo.

	riferimento	16,2g_APP	30g_TEP	25,1g_DMPP	17,4g_IPA
FORMULATO					
<i>Poliolo Xfn 138 [g]</i>	80	80	80	80	80
<i>Poliolo Xfn 50 [g]</i>	20	20	20	20	20
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	5	5	5	5
<i>Antifiamma APP [g]</i>	0	16,2	0	0	0
<i>Antifiamma TEP [g]</i>	0	0	30	0	0
<i>Antifiamma DMPP [g]</i>	0	0	0	25,1	0
<i>Antifiamma IPA [g]</i>	0	0	0	0	17,4
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	18,2	20,8	20,4	22,3	18,5
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2
<i>Indice NCO</i>	120	120	120	120	120
TEMPI DI REAZIONE					
<i>T. di ‘cream’ [s]</i>	27	26	32	23	26
<i>T. di ‘filo’ [s]</i>	52	55	59	51	52
<i>T. di ‘fuori impronta’ [s]</i>	70	82	88	78	78
PROPRIETA’					
<i>Densità [Kg/m³]</i>	35,9	35,4	32,8	32,1	33,2
<i>LOI [%]</i>	20,5	22,6	24,5	25,0	23,7
σ_{\parallel} [Kpa]	264	231	164	181	191
<i>Deviaz. Std. σ_{\parallel} [Kpa]</i>	14	20	11	4	8
σ_{\perp} [Kpa]	104	87	39	46	48
<i>Deviaz. Std. σ_{\perp} [Kpa]</i>	14	9	3	6	1
E_{\parallel} [Kpa]	8652	7581	6465	6587	7909
<i>Deviaz. Std. E_{\parallel} [Kpa]</i>	408	528	547	652	305
E_{\perp} [Kpa]	2595	2305	1115	1152	1410
<i>Deviaz. Std. E_{\perp} [Kpa]</i>	472	355	95	197	56
<i>FII</i>	2,54	2,66	4,21	3,93	3,98
$\lambda_{23}[mW/m^*K]\pm 0,5$	24,3	22,5	25,6	24,8	23,7
$\lambda_{10}[mW/m^*K]\pm 0,5$	22,7	21,4	23,7	23,3	22,3

Tabella 5.12. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “138-80%_50-20%” in funzione delle tipologie di ritardanti di fiamma (5,12 grammi di fosforo totale): coppia di antifiamma.

	APP-TEP_2	APP-DMPP_2	APP-IPA_2	IPA-TEP_2	IPA-DMPP_2
FORMULATO					
<i>Poliolo Xfn 138 [g]</i>	80	80	80	80	80
<i>Poliolo Xfn 50 [g]</i>	20	20	20	20	20
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	5	5	5	5
<i>Antifiamma APP [g]</i>	8,12	8,12	8,12	0	0
<i>Antifiamma TEP [g]</i>	15	0	0	15	0
<i>Antifiamma DMPP [g]</i>	0	12,56	0	0	12,56
<i>Antifiamma IPA [g]</i>	0	0	8,72	8,72	8,72
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3,45	3	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	19,0	21,5	20,9	22,0	21,6
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	189,5	181,2	181,2	181,2	181,2
TEMPI DI REAZIONE					
<i>T. di 'cream' [s]</i>	30	26	24	30	30
<i>T. di 'filo' [s]</i>	54	56	55	55	57
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	80	85	83	88	81
PROPRIETA'					
<i>Densità [Kg/m³]</i>	35,8	35,2	35,3	35,5	33,7
<i>LOI [%]</i>	24,1	24,4	23,6	24,8	24,9
<i>σ_{\parallel} [Kpa]</i>	211	227	239	227	205
<i>Deviaz. Std. σ_{\parallel} [Kpa]</i>	17	16	25	18	16
<i>σ_{\perp} [Kpa]</i>	67	73	95	73	80
<i>Deviaz. Std. σ_{\perp} [Kpa]</i>	4	4	5	5	9
<i>E_{\parallel} [Kpa]</i>	7358	6635	7319	6809	7387
<i>Deviaz. Std. E_{\parallel} [Kpa]</i>	337	964	677	814	252
<i>E_{\perp} [Kpa]</i>	1721	1983	2490	1908	2023
<i>Deviaz. Std. E_{\perp} [Kpa]</i>	104	77	176	124	298
<i>FII</i>	2,54	3,11	2,52	3,11	2,56
<i>λ_{23}[mW/m*K]±0,5</i>	23,9	23,1	22,9	23,4	23,6
<i>λ_{10}[mW/m*K]±0,5</i>	22,6	22,0	21,9	22,2	22,4

Dall'analisi dei risultati ottenuti si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- Il raddoppio delle quantità di antifiamma non comporta alcun peggioramento della conducibilità termica. I valori si mantengono, infatti equivalenti a quelli delle schiume realizzate con 2,56 grammi di fosforo totale;
- La considerazione precedente può essere estesa anche alle proprietà meccaniche, con l'eccezione del campione realizzato utilizzando unicamente TEP, nel quale si nota un calo delle prestazioni;
- Il raddoppio delle quantità di antifiamma porta ad un innalzamento dei valori dei LOI che spesso, specialmente per i campioni con due ritardanti, arriva anche ad un 1,0%. Questo effetto risulta invece meno marcato nei campioni contenenti antifiamma singoli (es. TEP e APP);

Essendo i risultati ottenuti molto incoraggianti, si è deciso di procedere ulteriormente nella sperimentazione, realizzando schiume con una quantità di fosforo totale tripla rispetto a quella iniziale (7,68 grammi).

Le schiume contenenti solamente TEP e DMPP non hanno retto a questo ulteriore aumento di antifiamma. I campioni si sono, infatti incurvati poco dopo il taglio, probabilmente a causa dell'eccessiva plastificazione della struttura cellulare.

Le altre schiume si sono rivelate invece molto più solide ed i loro formulati vengono riportati nelle tabelle 5.13. e 5.14.

Dall'analisi dei risultati ottenuti si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- L'ulteriore aumento della quantità di antifiamma non comporta alcun peggioramento della conducibilità termica. I valori si mantengono, infatti, equivalenti a quelli delle schiume precedenti;
- Si assiste ad un calo delle proprietà meccaniche rispetto ai campioni precedenti che risulta più evidente nelle schiume realizzate con due antifiamma. I valori delle proprietà risultano comunque accettabili;
- L'aumento delle quantità di antifiamma porta ad un ulteriore innalzamento dei valori dei LOI di circa uno 0,5%, in particolare nei campioni privi di APP. Invece il LOI del formulato contenente esclusivamente IPA subisce un aumento di circa l'1%;

Tabella 5.13. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “138-80%_50-20%” in funzione delle tipologie di ritardanti di fiamma (7,68 grammi di fosforo totale): antifiamma singolo.

	riferimento	24,4g_APP	26,2g_IPA
FORMULATO			
<i>Poliolo Xfn 138 [g]</i>	80	80	80
<i>Poliolo Xfn 50 [g]</i>	20	20	20
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,2	0,2	0,2
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,2	0,2	0,2
<i>Tens. Niox L6915-LV [g]</i>	5	5	5
<i>Antifiamma APP [g]</i>	0	24,4	0
<i>Antifiamma IPA [g]</i>	0	0	26,2
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	18,2	22,1	22,4
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	181,2	181,2	181,2
TEMPI DI RAEZIONE			
<i>T. di 'cream' [s]</i>	27	25	26
<i>T. di 'filo' [s]</i>	52	53	52
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	70	80	81
PROPRIETA'			
<i>Densità [Kg/m³]</i>	35,9	36,1	33,5
<i>LOI [%]</i>	20,5	23,0	24,9
<i>σ_{\parallel} [Kpa]</i>	264	216	196
<i>Deviaz. Std. σ_{\parallel} [Kpa]</i>	14	19	29
<i>σ_{\perp} [Kpa]</i>	104	77	60
<i>Deviaz. Std. σ_{\perp} [Kpa]</i>	14	6	5
<i>E_{\parallel} [Kpa]</i>	8652	7786	6794
<i>Deviaz. Std. E_{\parallel} [Kpa]</i>	408	95	566
<i>E_{\perp} [Kpa]</i>	2595	1984	1587
<i>Deviaz. Std. E_{\perp} [Kpa]</i>	472	362	135
<i>FII</i>	2,54	2,81	3,27
<i>$\lambda_{23}[mW/m*K]\pm 0,5$</i>	24,3	23,2	23,4
<i>$\lambda_{10}[mW/m*K]\pm 0,5$</i>	22,7	22,0	22,1

Tabella 5.14. Caratteristiche fisico-meccaniche del formulato “138-80%_50-20%” in funzione delle tipologie di ritardanti di fiamma (7,68 grammi di fosforo totale): coppia di antifiamma.

	APP-TEP_3	APP-DMPP_3	APP-IPA_3	IPA-TEP_3	IPA-DMPP_3
FORMULATO					
<i>Poliolo Xfn 138 [g]</i>	80	80	80	80	80
<i>Poliolo Xfn 50 [g]</i>	20	20	20	20	20
<i>Catalizzatore DMCEA [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Catalizzatore 33-LV [g]</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Tens. Niax L6915-LV [g]</i>	5	5	5	5	5
<i>Antifiamma APP [g]</i>	12,2	12,2	12,2	0	0
<i>Antifiamma TEP [g]</i>	22,5	0	0	22,5	0
<i>Antifiamma DMPP [g]</i>	0	18,8	0	0	18,8
<i>Antifiamma IPA [g]</i>	0	0	13,1	13,1	13,1
<i>Espandente H₂O [g]</i>	3	3	3	3	3
<i>Espandente HFC [g]</i>	23,8	23,2	22,3	24,0	23,4
<i>Glicerina [g]</i>	2	2	2	2	2
<i>Isocianato MDI [g]</i>	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2
TEMPI DI REAZIONE					
<i>T. di 'cream' [s]</i>	25	<20	20	27	25
<i>T. di 'filo' [s]</i>	56	49	47	54	48
<i>T. di 'fuori impronta' [s]</i>	82	74	70	79	76
PROPRIETA'					
<i>Densità [Kg/m³]</i>	36,3	35,2	34,9	35,0	33,5
<i>LOI [%]</i>	24,3	24,9	24,1	25,4	25,6
<i>σ_{\parallel} [Kpa]</i>	179	182	170	174	200
<i>Deviaz. Std. σ_{\parallel} [Kpa]</i>	11	7	26	23	7
<i>σ_{\perp} [Kpa]</i>	56	68	83	50	55
<i>Deviaz. Std. σ_{\perp} [Kpa]</i>	4	3	10	3	2
<i>E_{\parallel} [Kpa]</i>	6793	6610	6210	6353	6681
<i>Deviaz. Std. E_{\parallel} [Kpa]</i>	423	182	683	717	63
<i>E_{\perp} [Kpa]</i>	1563	1927	2228	1380	1396
<i>Deviaz. Std. E_{\perp} [Kpa]</i>	46	173	264	101	83
<i>FII</i>	3,20	2,68	2,05	3,48	3,64
<i>λ_{23}[mW/m*K]±0,5</i>	23,7	23,3	23,0	23,7	24,1
<i>λ_{10}[mW/m*K]±0,5</i>	22,3	22,1	21,9	22,5	22,8

In considerazione dei cedimenti strutturali precedentemente accennati e dei buoni risultati in termini di LOI (alcuni superiori al 25%) si è deciso di non procedere ad ulteriori aumenti delle quantità di antifiamma.

Nella Figura 6.1. si riporta un riepilogo dei valori degli indici di ossigeno per i campioni realizzati utilizzando 5,12 grammi di fosforo totale, i più interessanti tra quelli per i quali sia stato possibile confrontare tutte le cinque combinazioni di ritardanti con i singoli antifiamma.

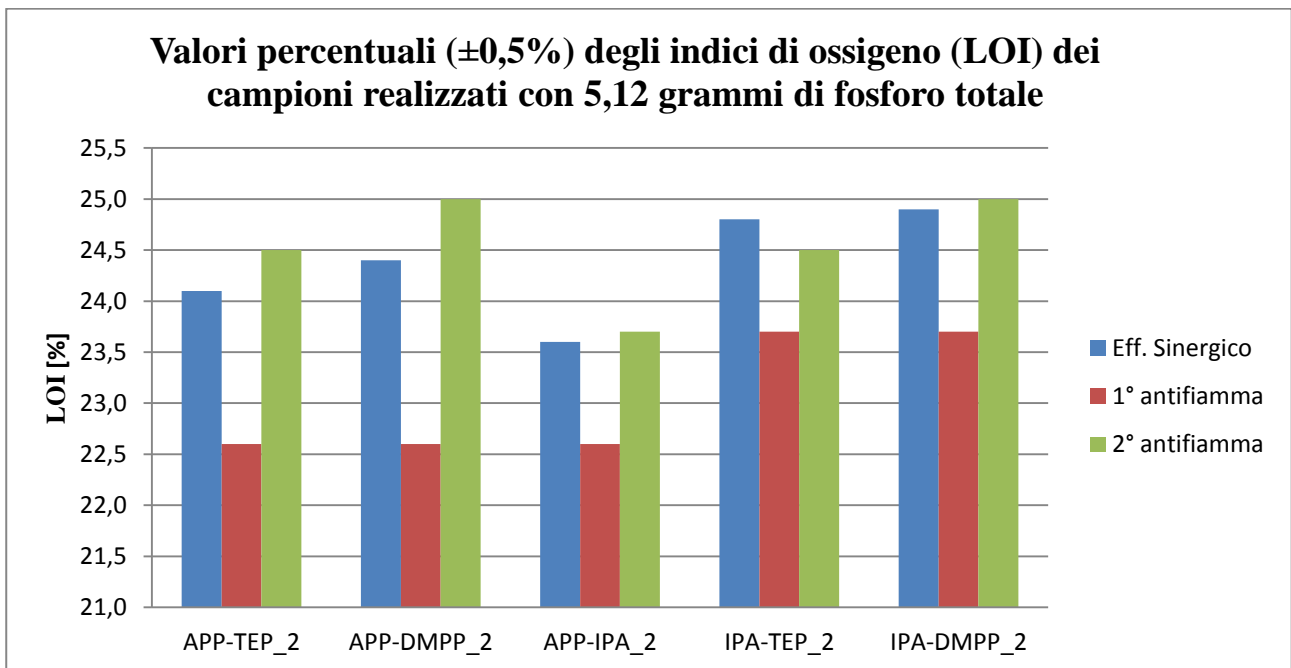


Figura 6.1. Riepilogo dei valori degli indici di ossigeno (LOI) dei campioni a base cardanolo realizzati con 5,12 grammi di fosforo totale.

Da una rapida analisi dei grafici della Figura 6.1. risulta chiaro che i risultati peggiori si manifestano nei campioni contenenti l'APP, mentre nelle altre due combinazioni ("IPA-TEP" e "IPA-DMPP") si raggiungono LOI più alti, praticamente equivalenti a quelli delle schiume realizzate utilizzando esclusivamente gli antifiamma liquidi.

Nel complesso, in nessuno dei campioni realizzati con due antifiamma si sono manifestati sensibili miglioramenti dei valori del LOI dovuti a particolari sinergie.

Tuttavia se si osservano i risultati relativi alla resistenza a compressione e alla conducibilità termica si nota qualcosa di diverso.

Nella Figura 6.2. si vede chiaramente che nei campioni contenenti l'IPA si manifesta una sinergia nel valore della resistenza a compressione parallela (σ_{\parallel}). L'incremento rispetto ai valori delle schiume realizzate con antifiamma singoli risulta più marcato per l'espanso "IPA-TEP_2".

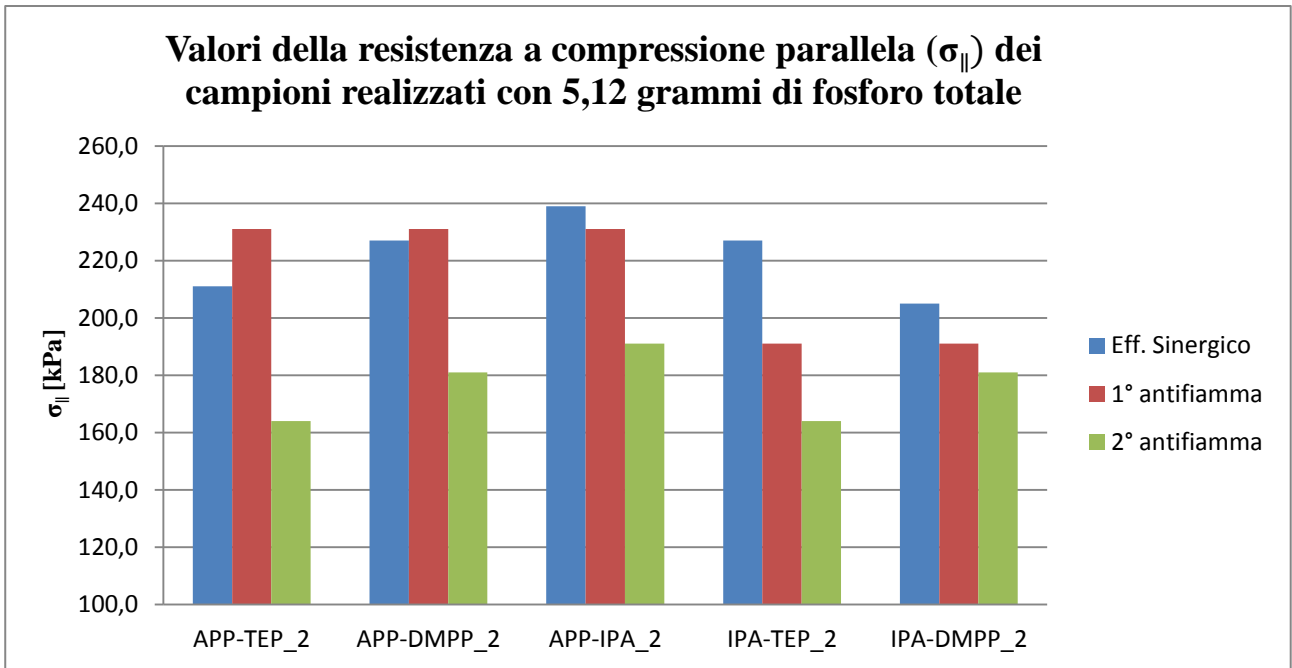


Figura 6.2. Riepilogo dei valori della resistenza a compressione in direzione parallela (σ_{\parallel}) dei campioni a base cardanolo realizzati con 5,12 grammi di fosforo totale.

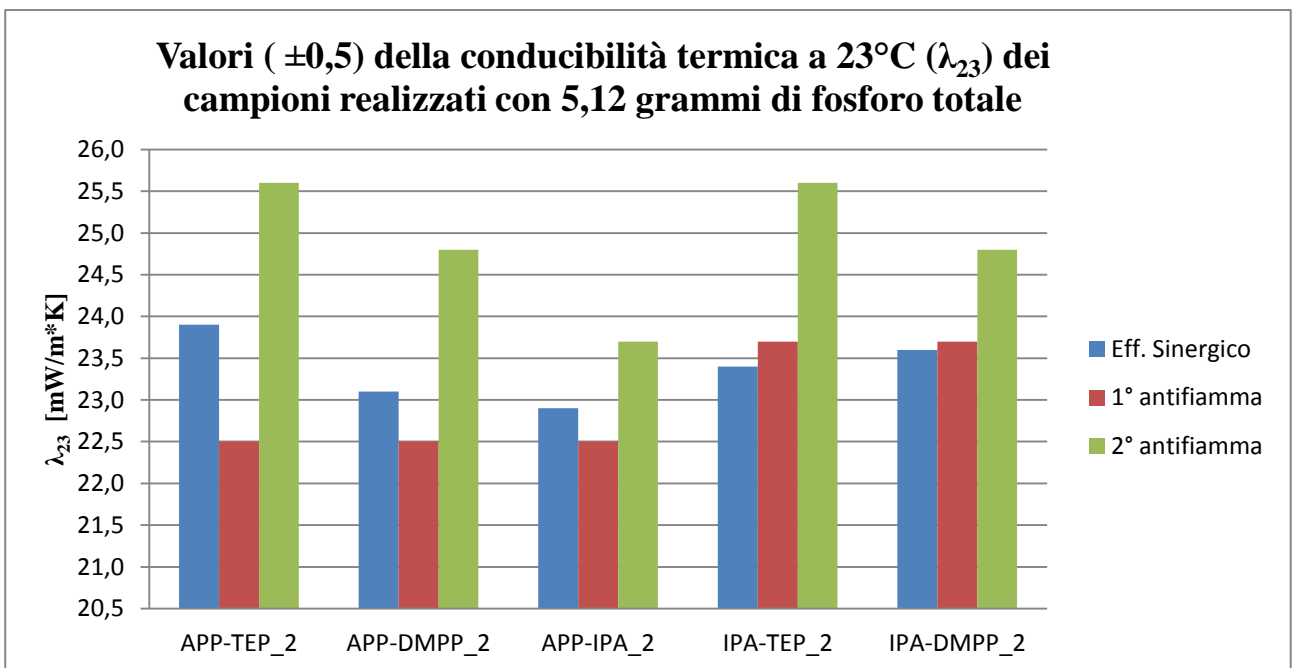


Figura 6.3. Riepilogo dei valori della conducibilità termica a 23°C (λ_{23}) dei campioni a base cardanolo realizzati con 5,12 grammi di fosforo totale.

Nella Figura 6.3. è invece riportato un riepilogo dei valori della conducibilità termica a 23°C (λ_{23}).

I campioni contenenti l'APP presentano valori di conducibilità intermedi rispetto a quelli delle schiume realizzate con un singolo antifiamma, mentre gli espansi "IPA-TEP_2" ed "IPA-DMPP_2" manifestano una conducibilità termica praticamente equivalente a quella del campione realizzato utilizzando unicamente l'IPA.

Le combinazioni "IPA-TEP" ed "IPA-DMPP" uniscono dunque indici di ossigeno elevati come quelli dati dagli antifiamma liquidi ad una conducibilità termica bassa come quella data dall'IPA, oltre a manifestare una leggera sinergia dal punto di vista della resistenza meccanica.

Capitolo 6

Stabilità termica degli espansi

Nel capitolo 6 sono riportati i risultati relativi alla stabilità termica degli espansi descritti nel capitolo 5. In particolare, nel paragrafo 5.1 vengono discussi i risultati relativi alla formulazione, a base soia, “619-100%” mentre nel 5.2 quelli relativi alla formulazione, a base cardanolo, “138-80%_50-20%”.

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state effettuate mediante lo strumento *TA Instrument Q600*: lo strumento è costituito da una bilancia di precisione posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata. L'atmosfera può essere ossidante (aria) o inerte (azoto); si pongono alcuni milligrammi di schiuma poliuretanicca all'interno di un'apposita capsula di allumina. Lo strumento consente la misura della perdita in peso della capsula contenente il campione analizzato rispetto ad una capsula vuota presa come riferimento; l'analisi può essere effettuata a temperatura costante oppure a velocità di riscaldamento programmata (nel presente lavoro di tesi è stata scelta una velocità di riscaldamento di 20 °C/min).

Lo strumento possiede un errore dell'1% sulla misura effettuata.

È importante utilizzare velocità di riscaldamento non troppo elevate, in quanto la decomposizione del campione tenderebbe ad avvenire a temperature maggiori, con conseguenti risultati falsati; inoltre il flusso del trasporto deve garantire il rapido asporto delle sostanze volatili formati, senza comunque interferire sul processo di degradazione.

Mediante un'analisi TGA si possono ricavare le seguenti informazioni:

- La temperatura di avvio della degradazione (*onset degradation temperature*), che è convenzionalmente fissata al 5% di perdita in peso;
- Il contenuto di sostanze inorganiche, effettuabile dall'analisi della percentuale di residuo: infatti queste sostanze sono caratterizzate da temperature di fusione molto superiori a alle temperature di degradazione dei poliuretani;

6.1 Stabilità termica degli espansi a base soia

Prima di tutto si riportano le curve termogravimetriche del formulato a base soia ottimizzato in aria e in azoto a confronto con quelle del riferimento petrolchimico (figure 6.1. e 6.2).

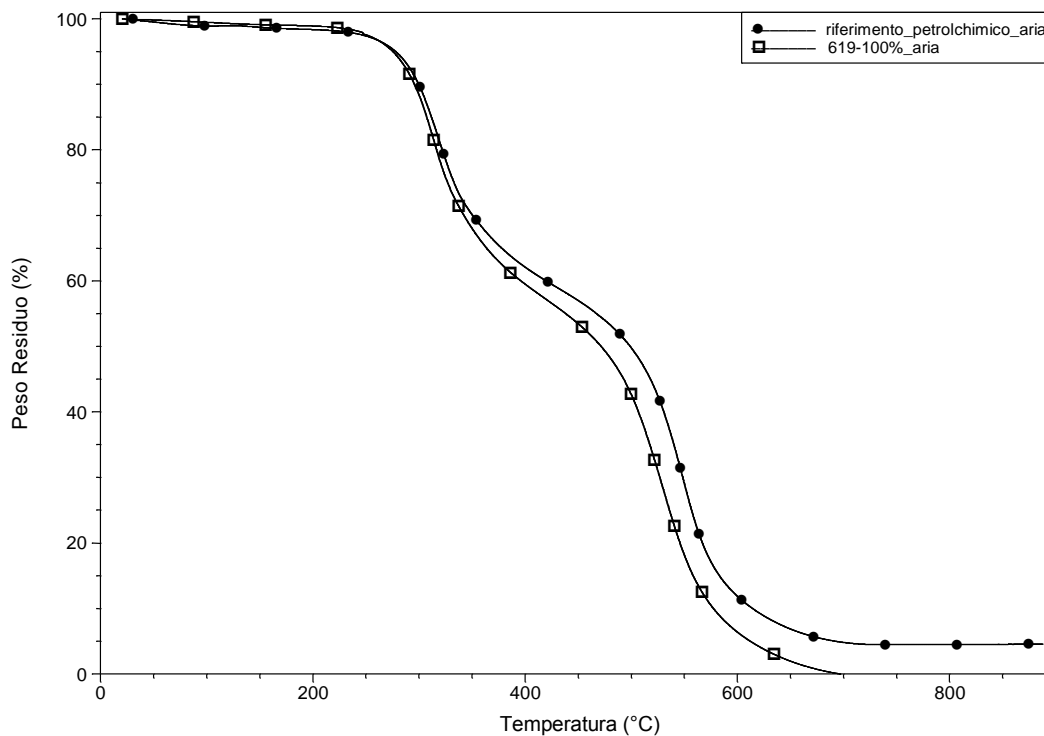


Figura 6.1. TGA, in aria, del formulato a base soia “619-100%” e del riferimento petrolchimico.

Si nota che entrambi i campioni hanno la medesima temperatura di inizio degradazione. Tuttavia il formulato “619-100%” presenta un contenuto di sostanze inorganiche molto inferiore ed una stabilità termica in aria leggermente più bassa rispetto al riferimento petrolchimico. Quest’ultima osservazione risulta evidente dal fatto che la curva del formulato a base soia, in figura 6.1, risulta spostata verso sinistra.

Nelle figure 6.3. e 6.4. sono riportate le curve relative alle schiume a base soia con ritardanti di fiamma.

In aria l’inserimento dei ritardanti non porta a significativi cambiamenti rispetto alla formulazione base. In azoto, invece, si nota un significativo aumento del residuo finale per il campione realizzato utilizzando sia l’IPA che il TEP.

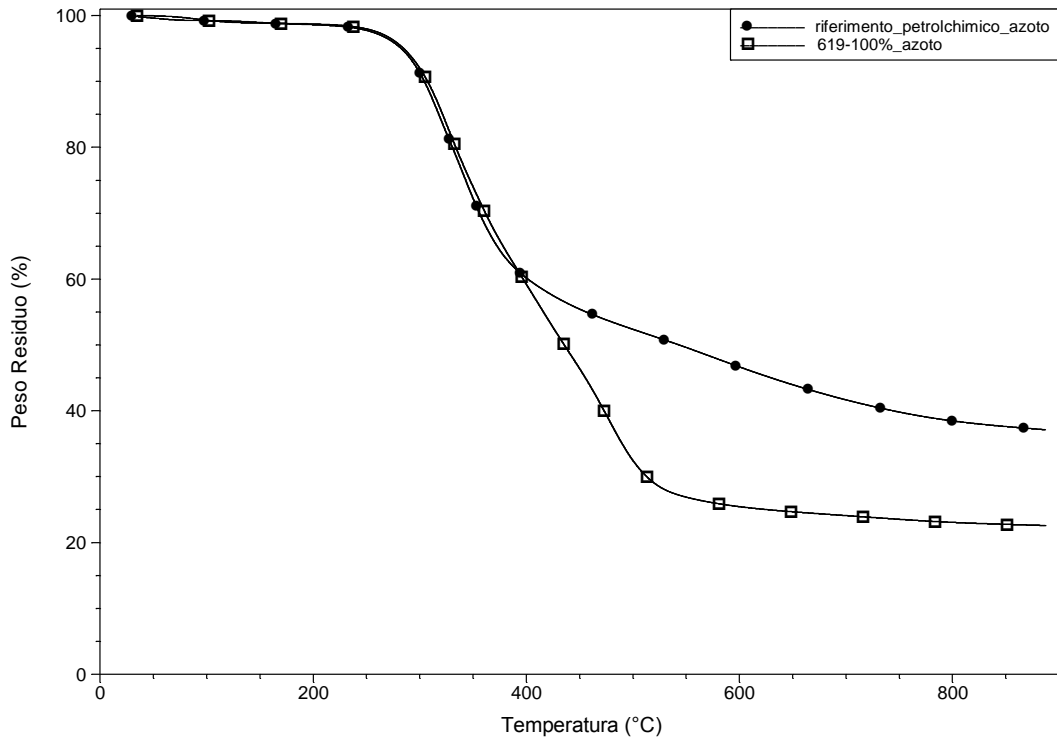


Figura 6.2. TGA, in azoto, del formulato a base soia “619-100%” e del riferimento petrolchimico.

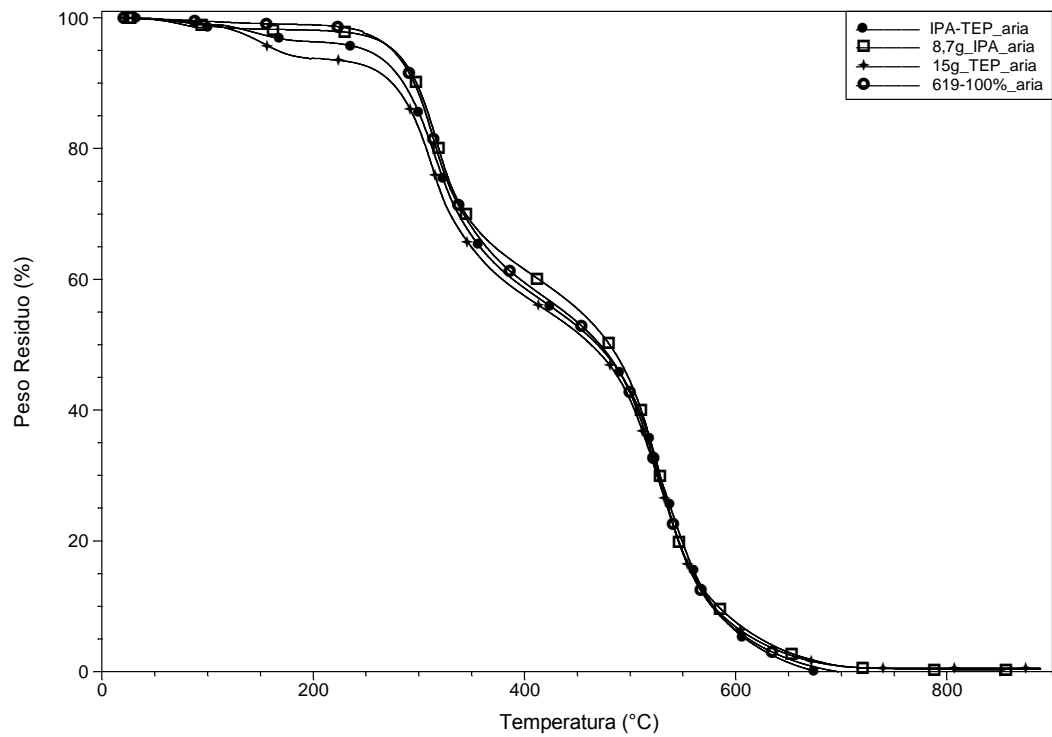


Figura 6.3. TGA, in aria, del formulato a base soia dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma.

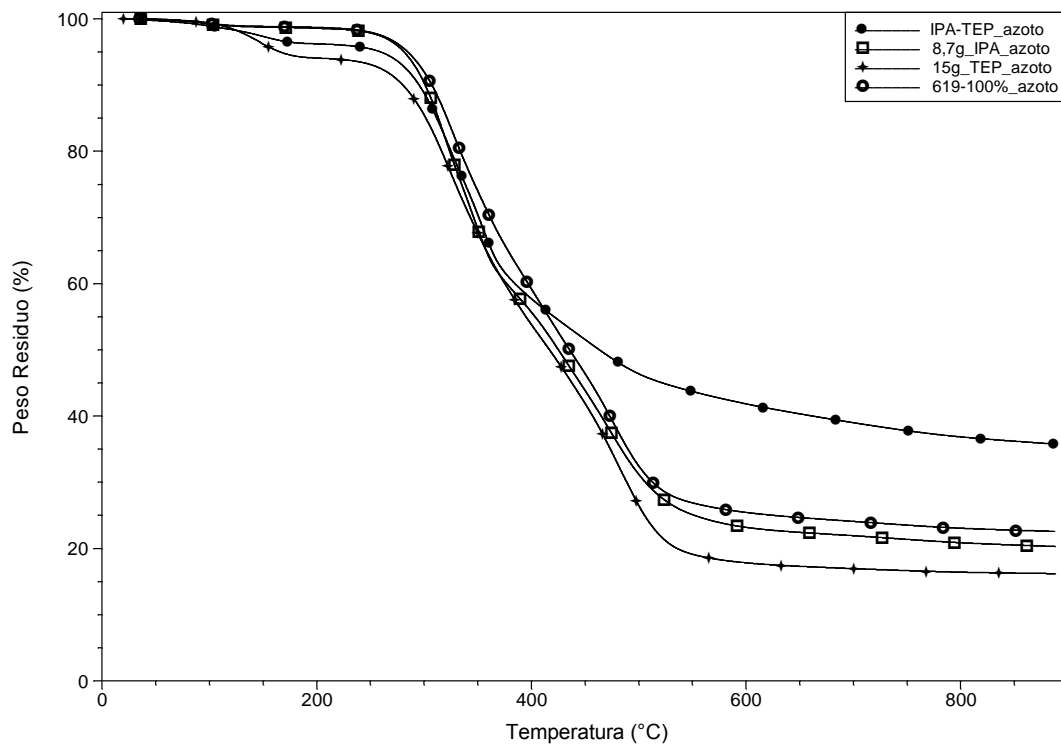


Figura 6.4. TGA, in azoto, del formulato a base soia dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma.

6.2 Stabilità termica degli espansi a base cardanolo

Così come per la formulazione precedente, anche per quella a base cardanolo, si riportano (figure 6.5. e 6.6.) le curve termogravimetriche, in aria e in azoto, del formulato base per un confronto con quelle del riferimento petrolchimico.

Si nota come, a differenza della formulazione a base soia, quella a base cardanolo abbia una temperatura di inizio degradazione leggermente inferiore a quella del riferimento. Per quanto riguarda, invece, le considerazioni sulla stabilità e sul residuo finale, valgo le stesse considerazioni fatte per le figure 6.1. e 6.2.

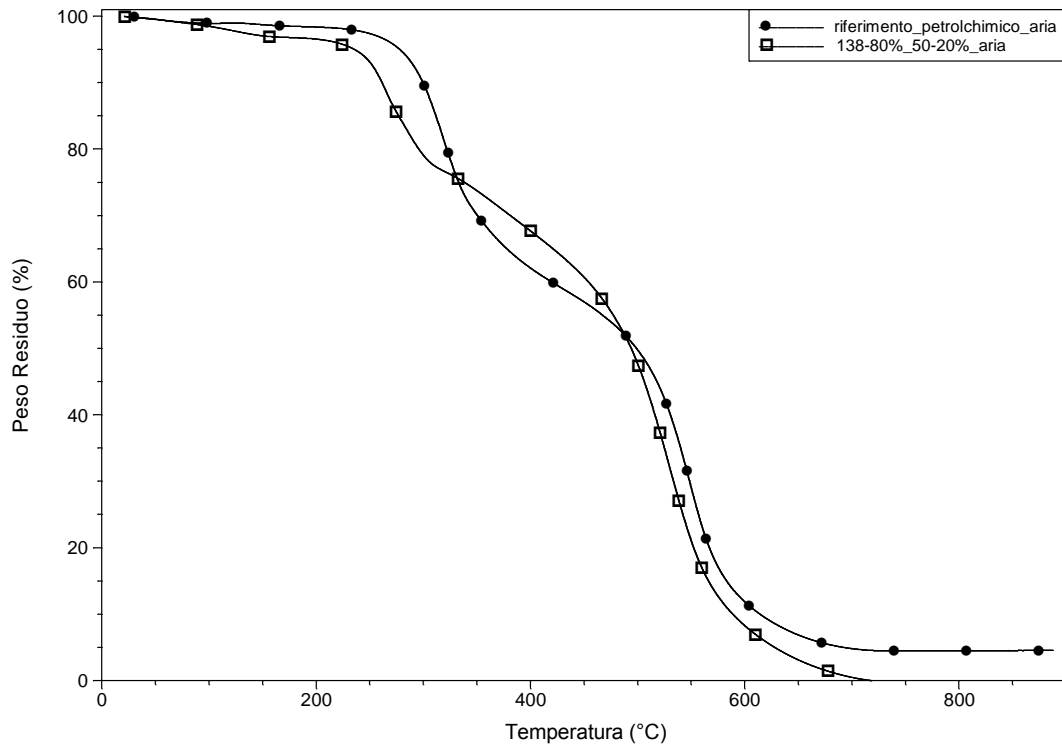


Figura 6.5. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo “138-80%_50-20%” e del riferimento petrolchimico.

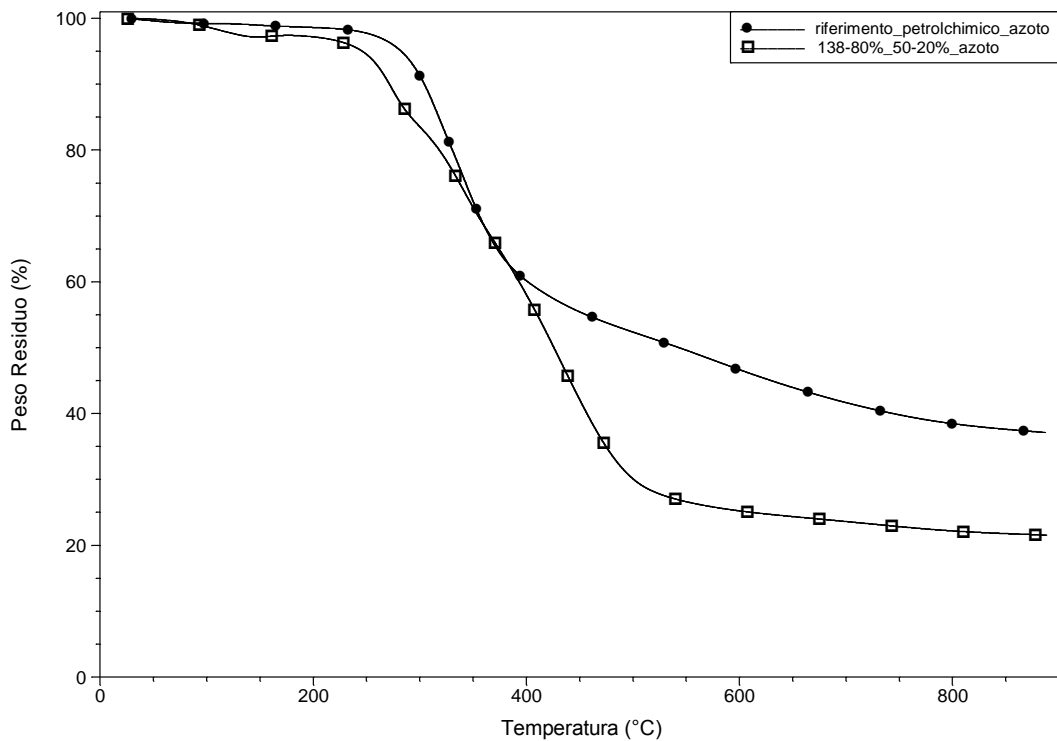


Figura 6.6. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo “138-80%_50-20%” e del riferimento petrolchimico.

Si riportano di seguito le curve termo gravimetriche relative ai campioni, a base cardanolo, realizzati con l’aggiunta delle quantità e delle tipologie di antifiamma riportate nel capitolo 5.

Nelle figure 6.7., 6.8., 6.9., 6.10., 6.11. e 6.12 si riportano le TGA, in aria e in azoto, relative alle schiume realizzate con differenti quantità dei ritardanti di fiamma APP e TEP.

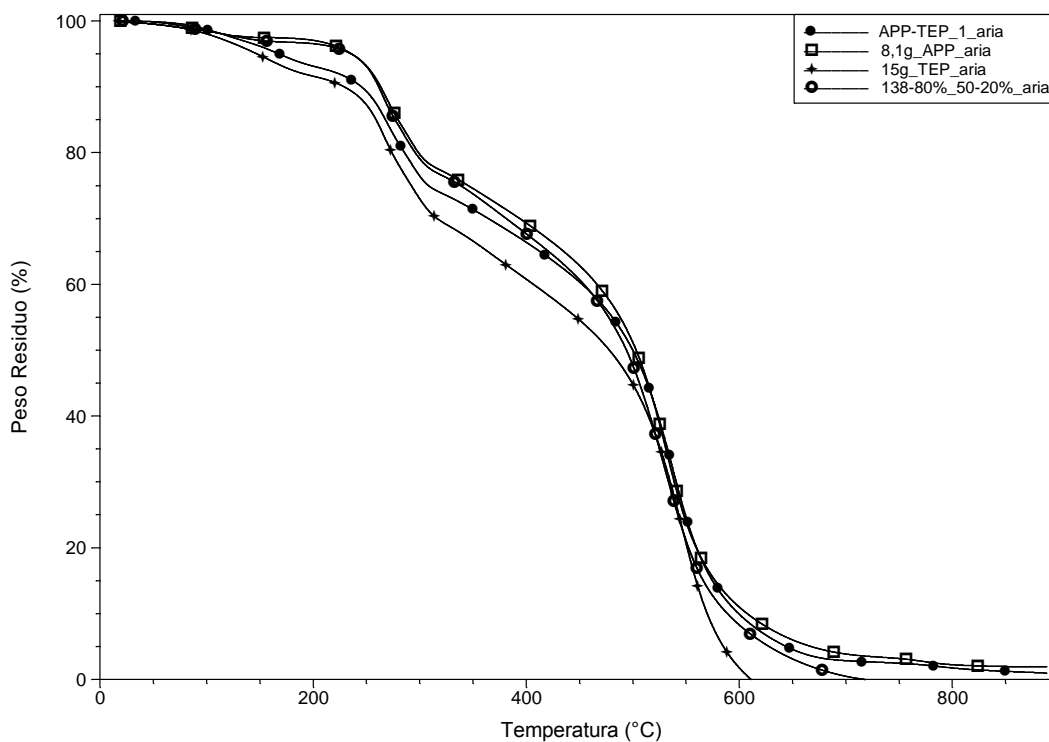


Figura 6.7. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e TEP (2,56 grammi di fosforo totale).

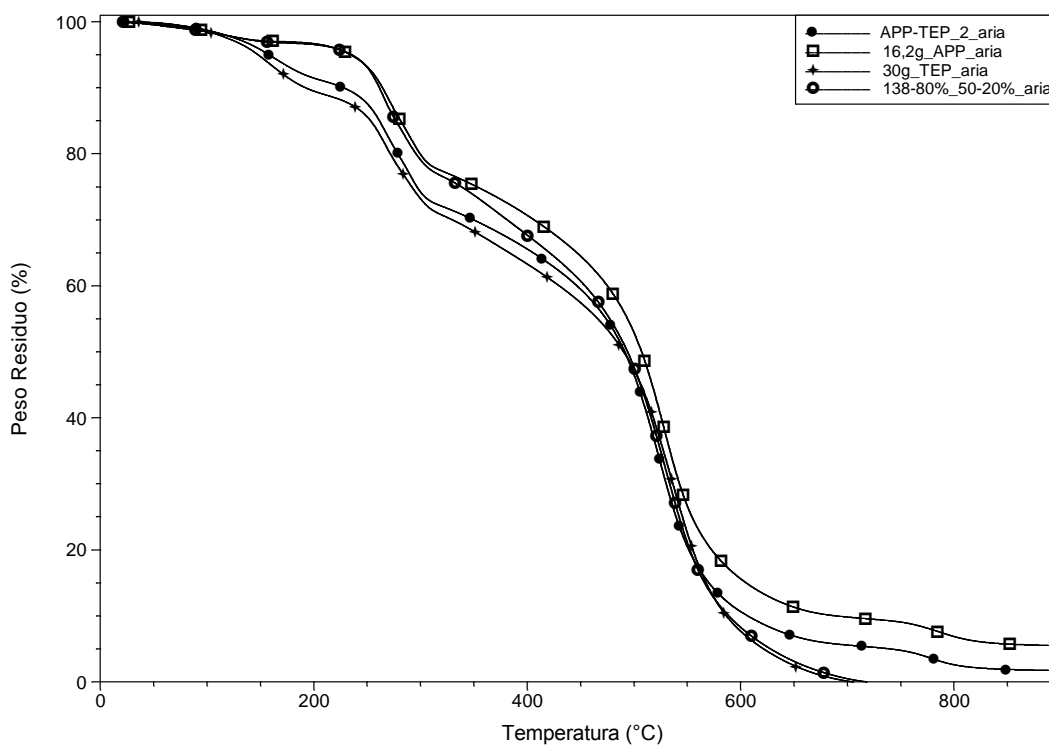


Figura 6.8. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e TEP (5,12 grammi di fosforo totale).

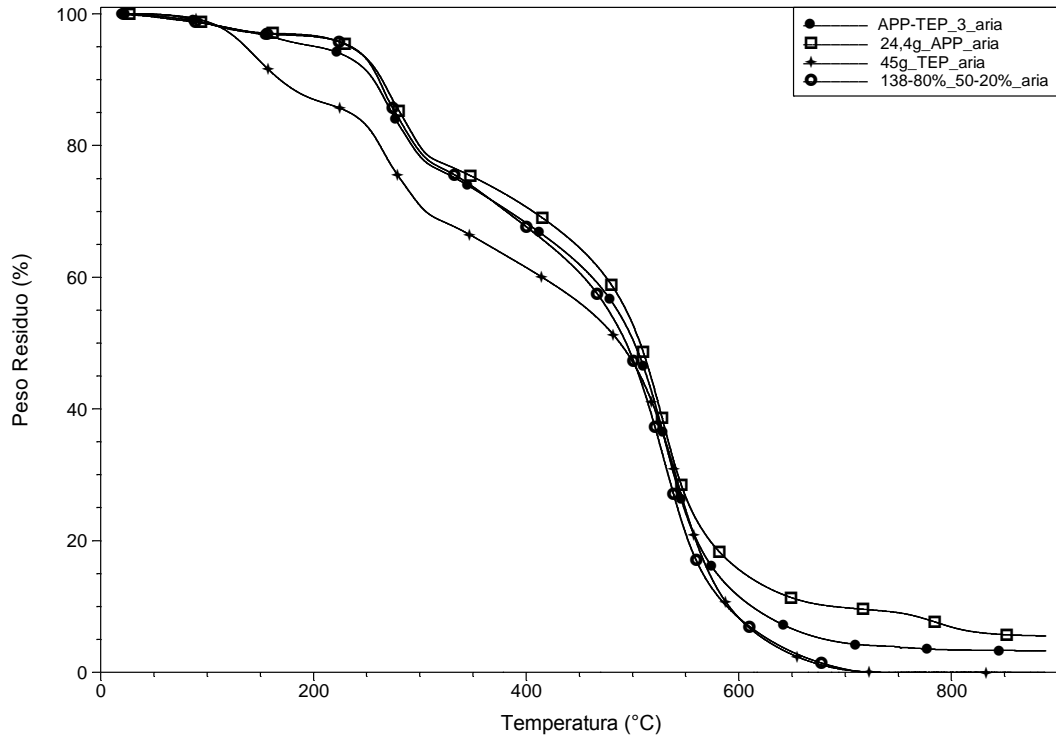


Figura 6.9. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e TEP (7,68 grammi di fosforo totale).

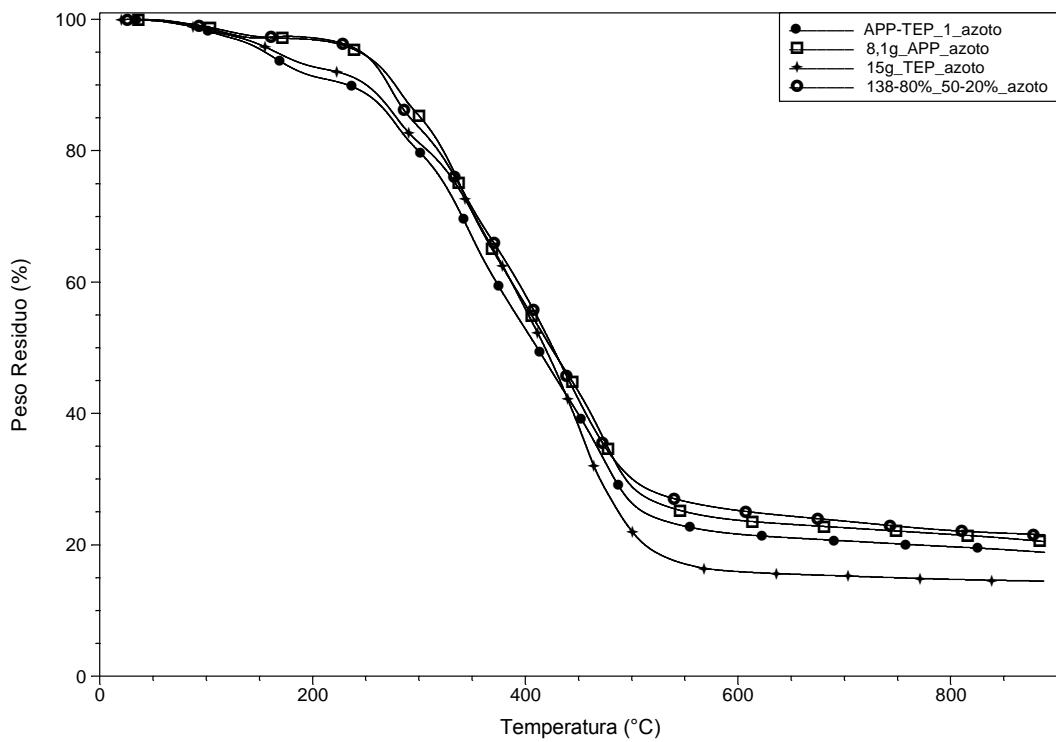


Figura 6.10. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e TEP (2,56 grammi di fosforo totale).

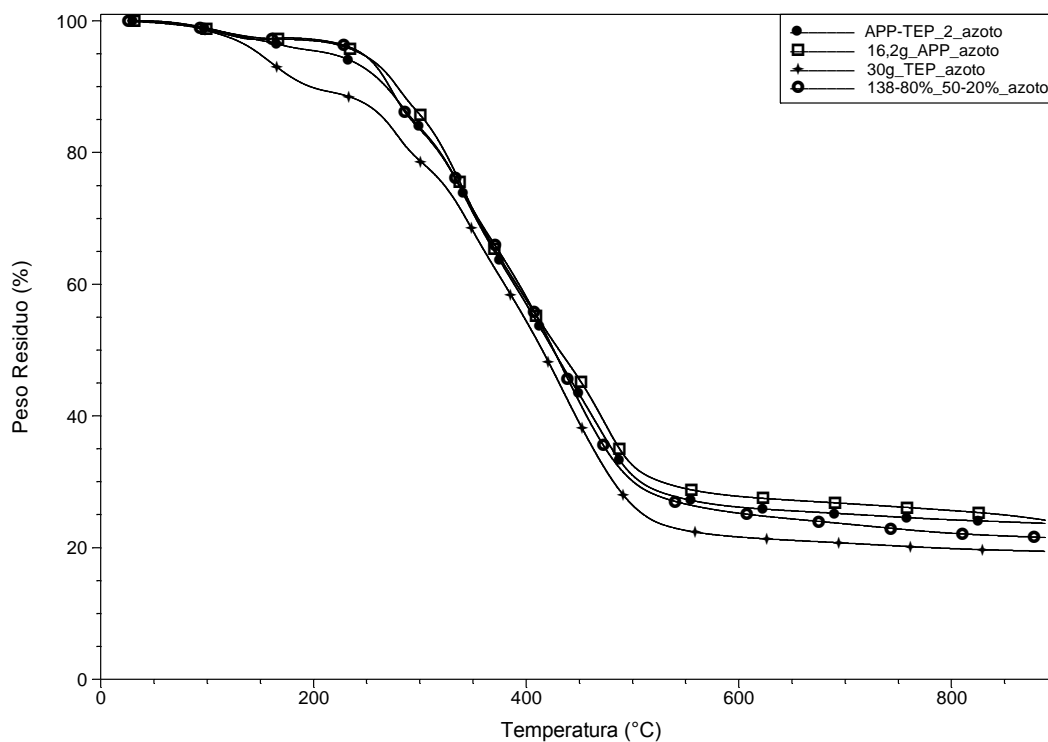


Figura 6.11. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e TEP (5,12 grammi di fosforo totale).

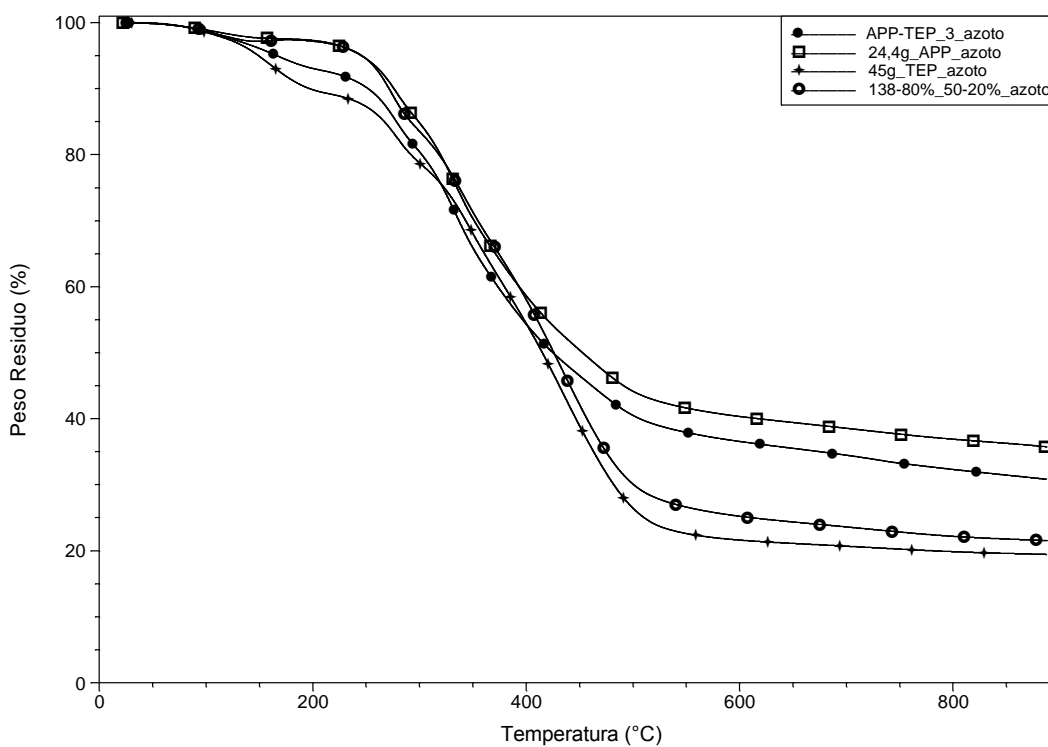


Figura 6.12. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e TEP (7,68 grammi di fosforo totale).

Dall'analisi delle curve termo gravimetriche si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- I campioni realizzati con l'APP presentano residui maggiori rispetto a quelli realizzati con il TEP.
- L'introduzione del TEP (antifiamma liquido) non comporta alcun miglioramento della stabilità termica dell'espanso. Questo è, probabilmente, dovuto al fatto che la sua temperatura di ebollizione (209°C) risulta inferiore a quella di inizio decomposizione del poliuretano (250°C).
- Il campione realizzato con entrambi gli antifiamma presenta residui intermedi rispetto a quelli delle schiume con antifiamma singolo.

Nelle figure 6.13., 6.14., 6.15., 6.16., 6.17. e 6.18. si riportano le TGA, in aria e in azoto, relative alle schiume realizzate con differenti quantità dei ritardanti di fiamma APP e DMPP.

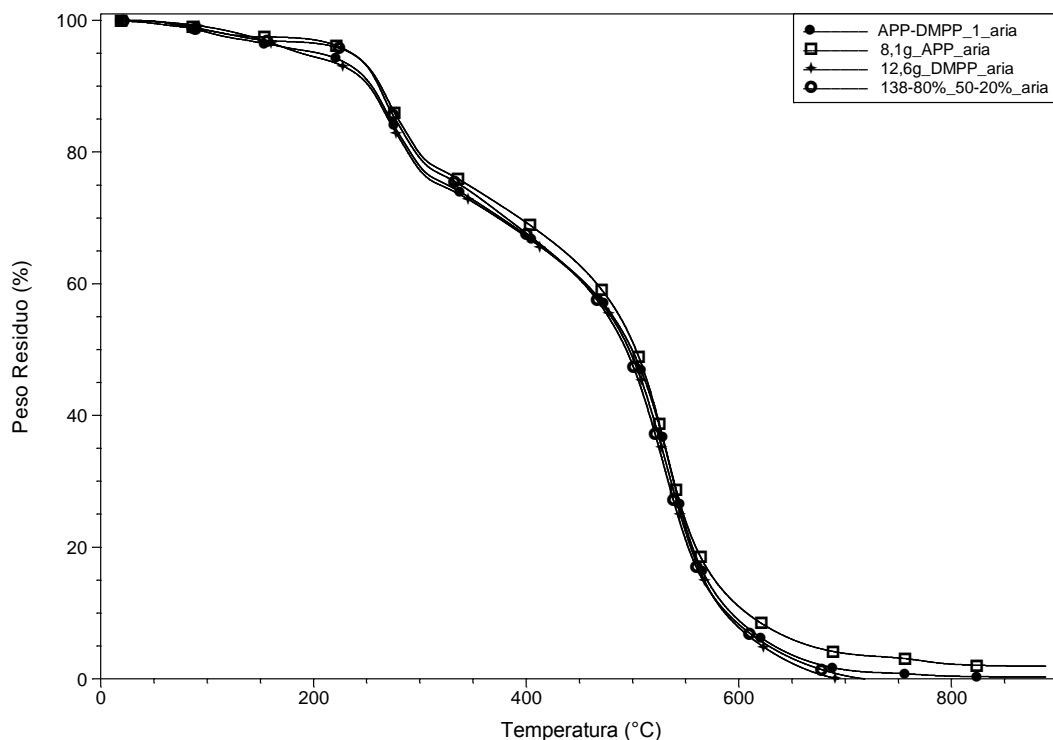


Figura 6.13. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e DMPP (2,56 grammi di fosforo totale).

Le considerazioni effettuate per i campioni realizzati con i ritardanti di fiamma APP e TEP possono essere estese anche a queste alle TGA riportate in queste ultime figure.

La presenza di un ritardante in fase liquida con temperatura di ebollizione inferiore a quella di inizio decomposizione del poliuretano (in questo caso si tratta del DMPP che bolle a 180°C) non apporta

miglioramenti alla stabilità termica dell'espanso, sia che venga utilizzato singolarmente sia in sinergia.

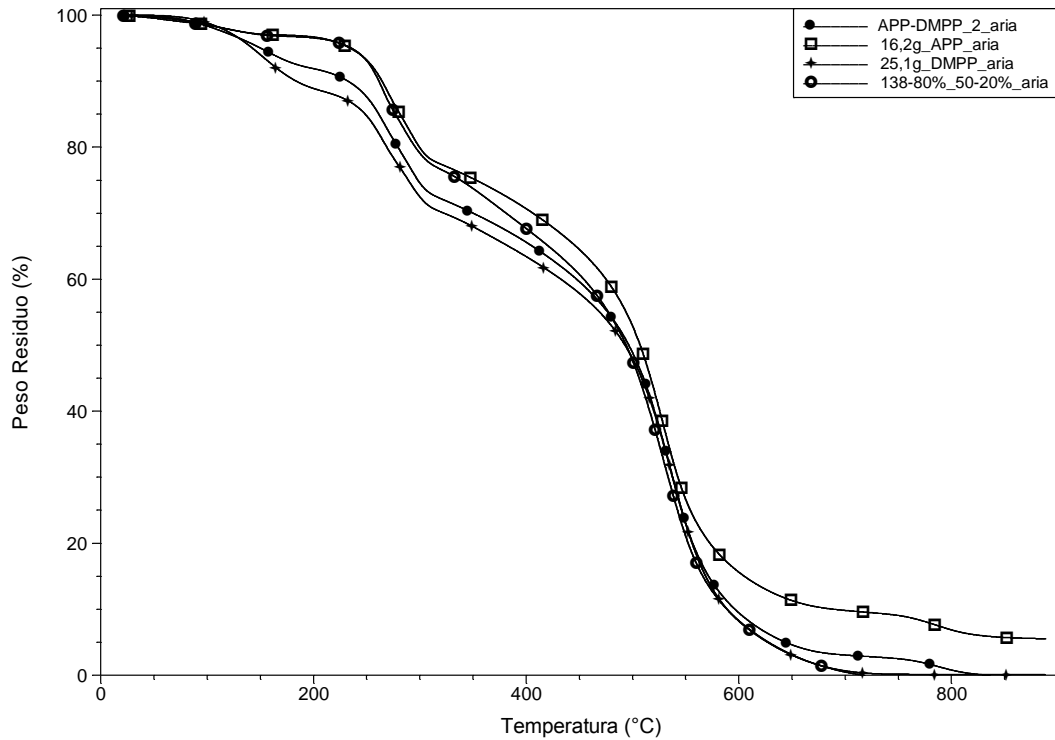


Figura 6.14. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e DMPP (5,12 grammi di fosforo totale).

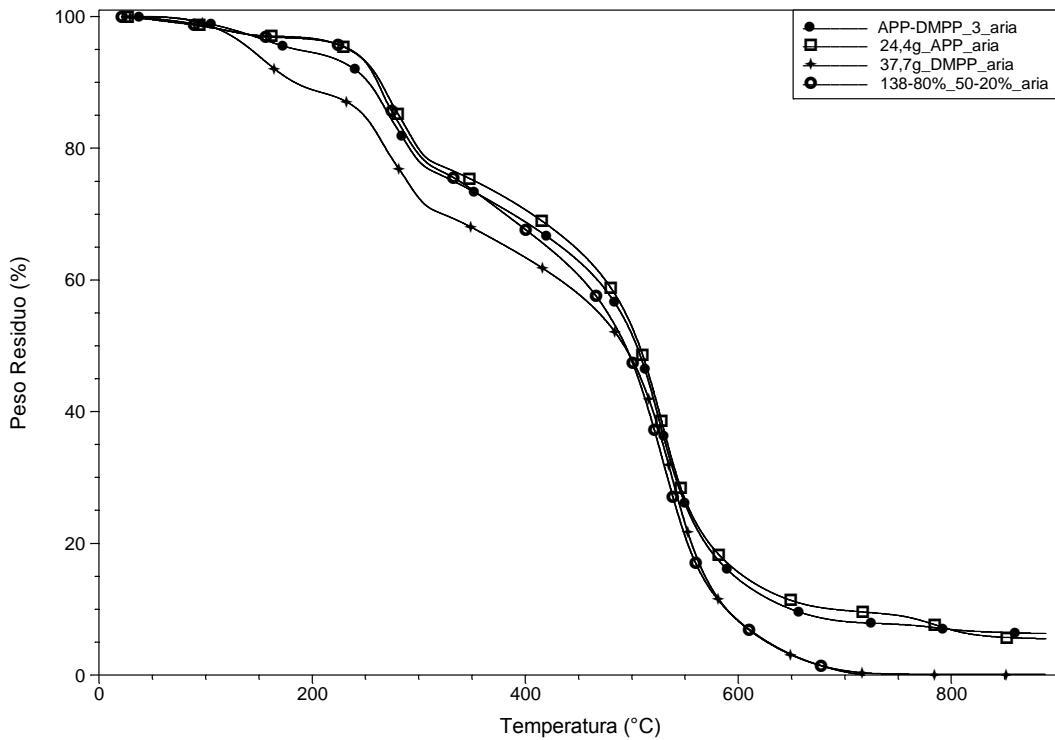


Figura 6.15. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e DMPP (7,68 grammi di fosforo totale).

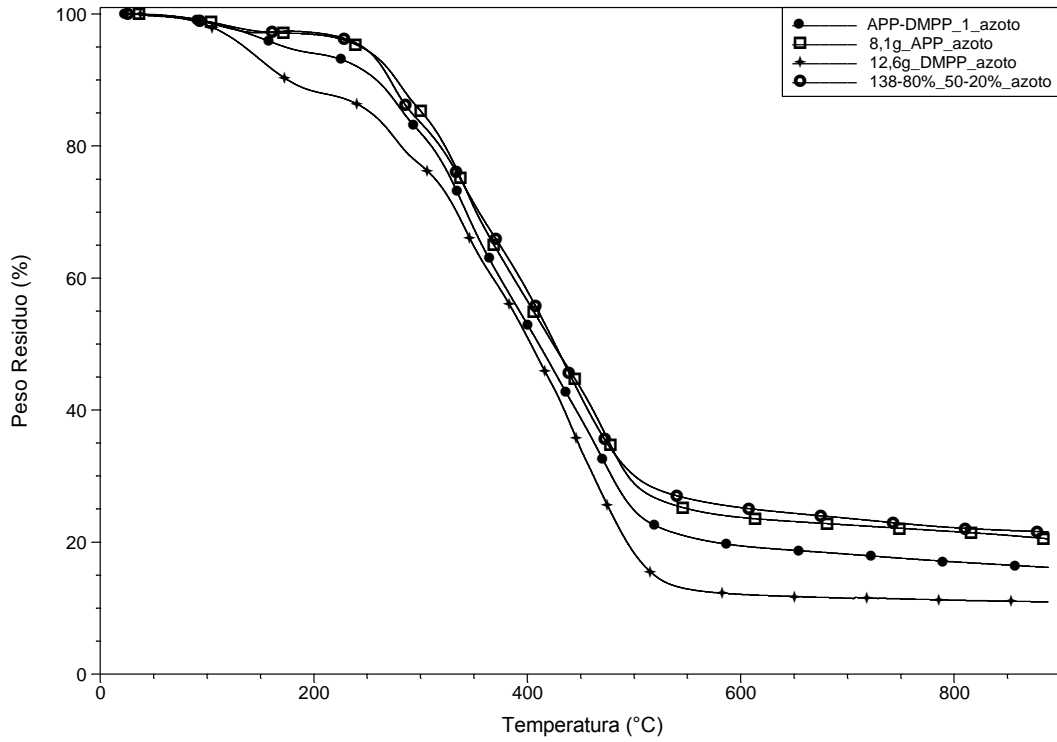


Figura 6.16. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e DMPP (2,56 grammi di fosforo totale).

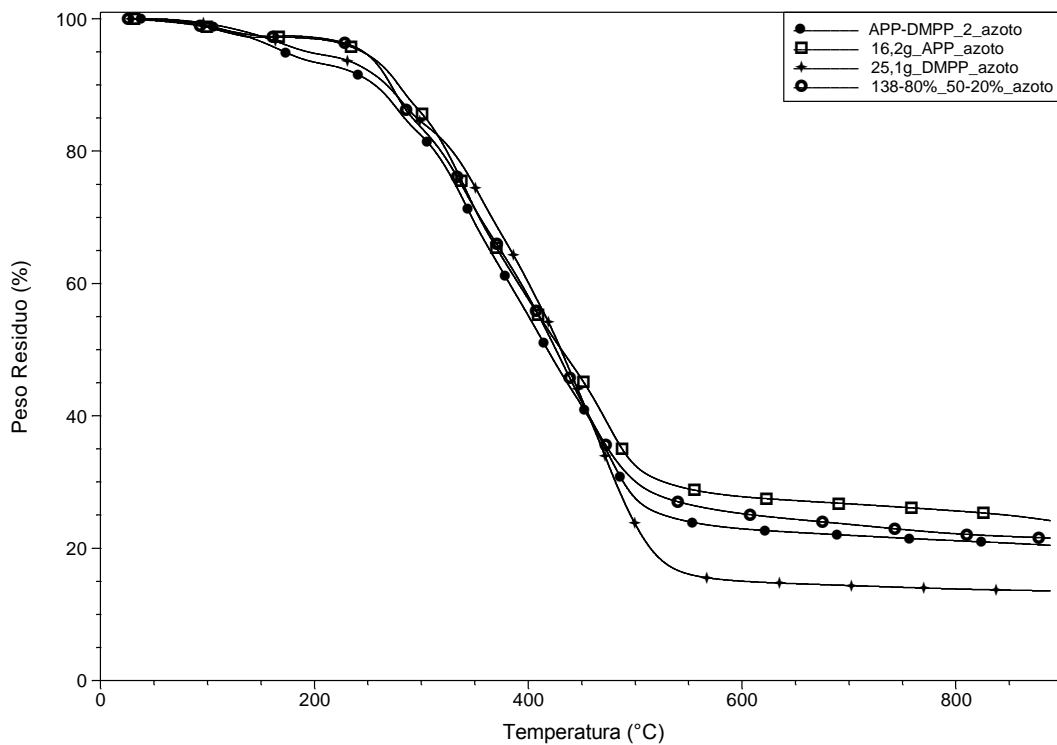


Figura 6.17. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e DMPP (5,12 grammi di fosforo totale).

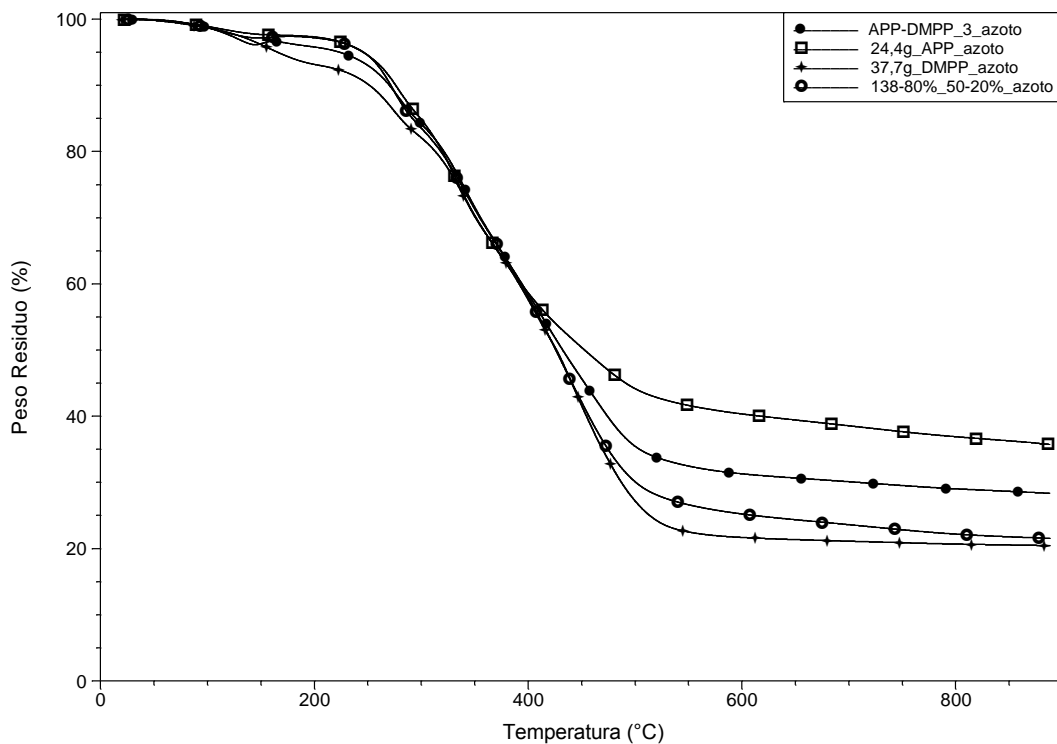


Figura 6.18. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e DMPP (7,68 grammi di fosforo totale).

Nelle figure 6.19., 6.20., 6.21., 6.22., 6.23. e 6.24. si riportano le TGA, in aria e in azoto, relative alle schiume realizzate con differenti quantità dei ritardanti di fiamma APP e IPA.

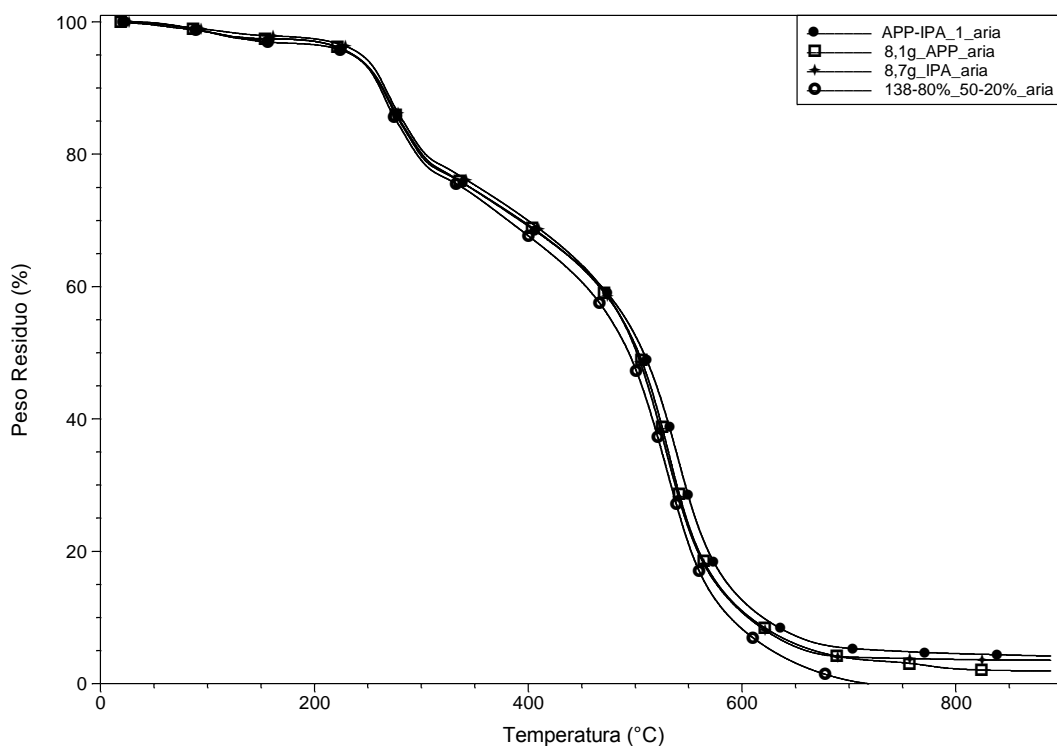


Figura 6.19. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e IPA (2,56 grammi di fosforo totale).

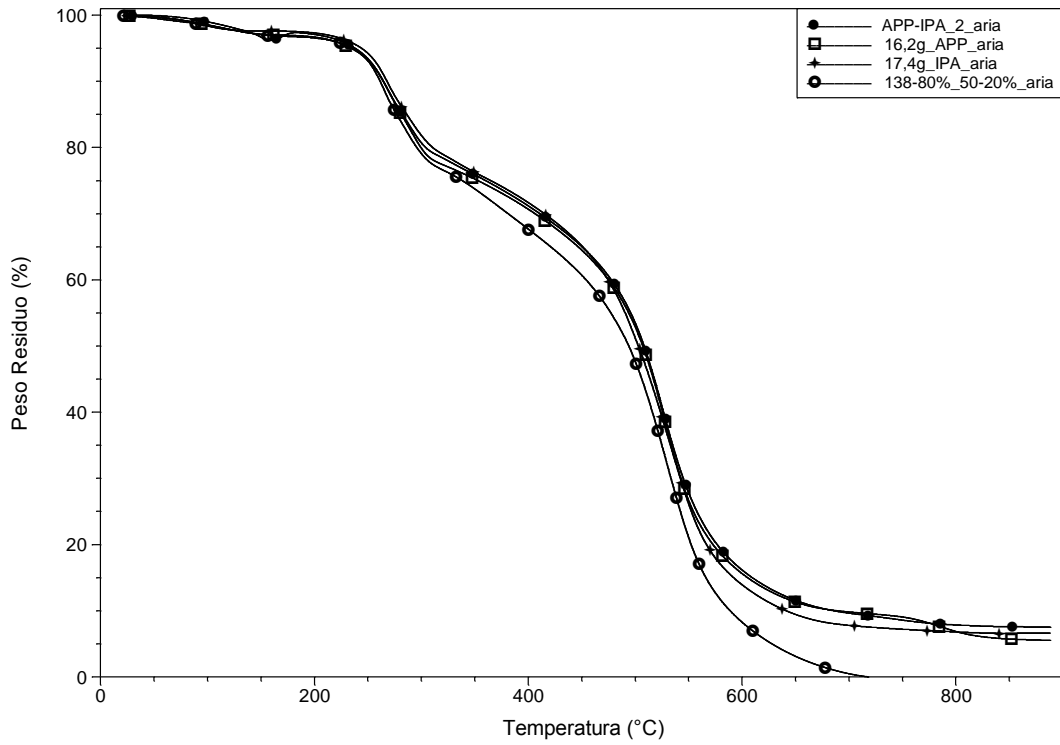


Figura 6.20. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e IPA (5,12 grammi di fosforo totale).

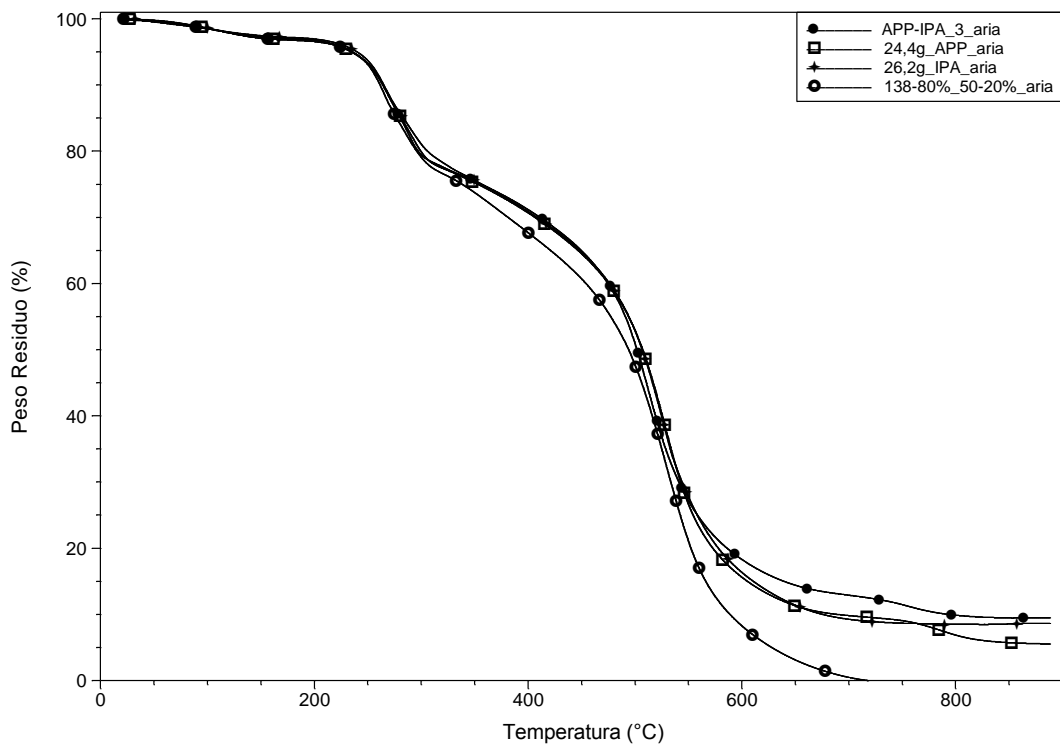


Figura 6.21. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e IPA (7,68 grammi di fosforo totale).

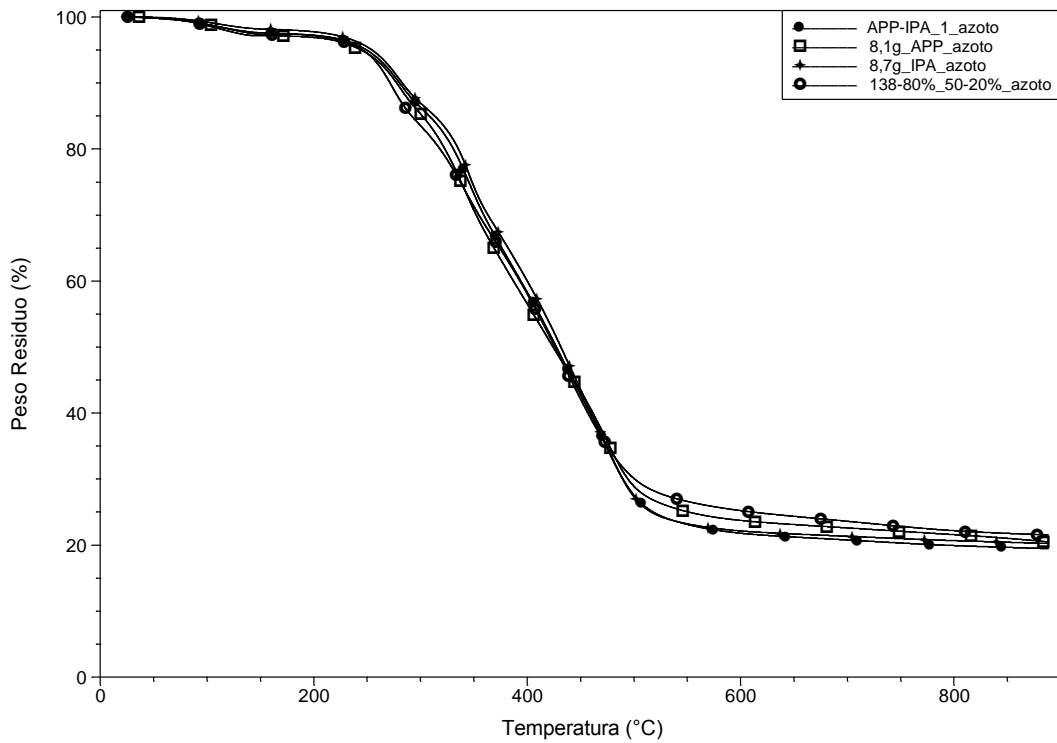


Figura 6.22. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e IPA (2,56 grammi di fosforo totale).

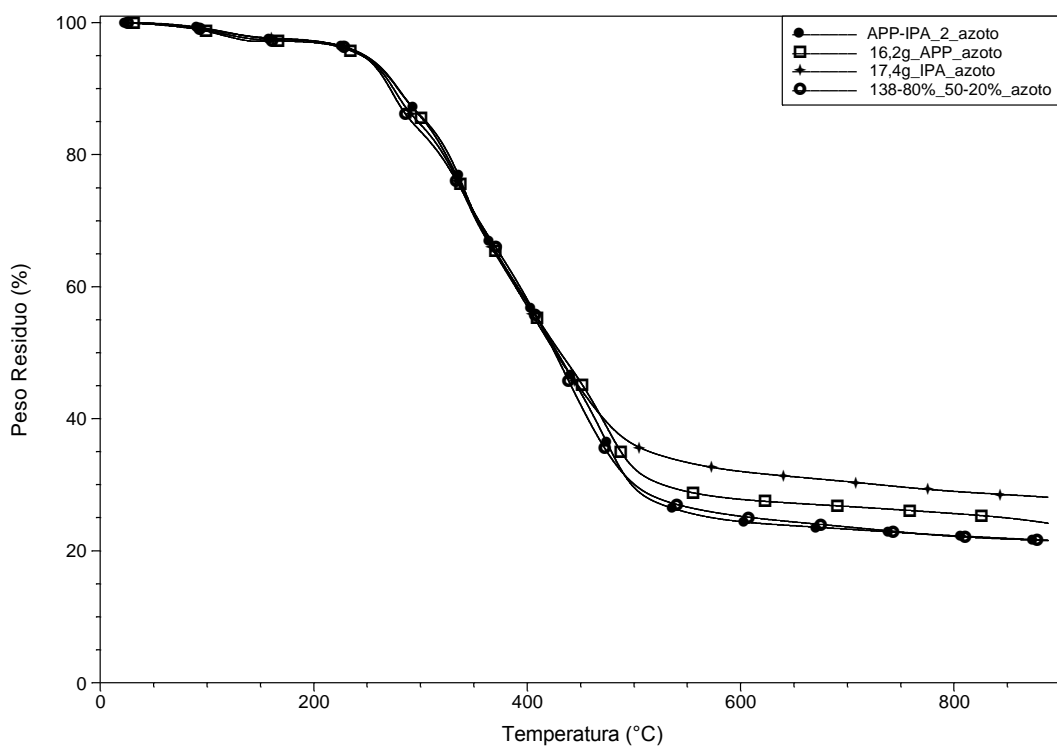


Figura 6.23. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e IPA (5,12 grammi di fosforo totale).

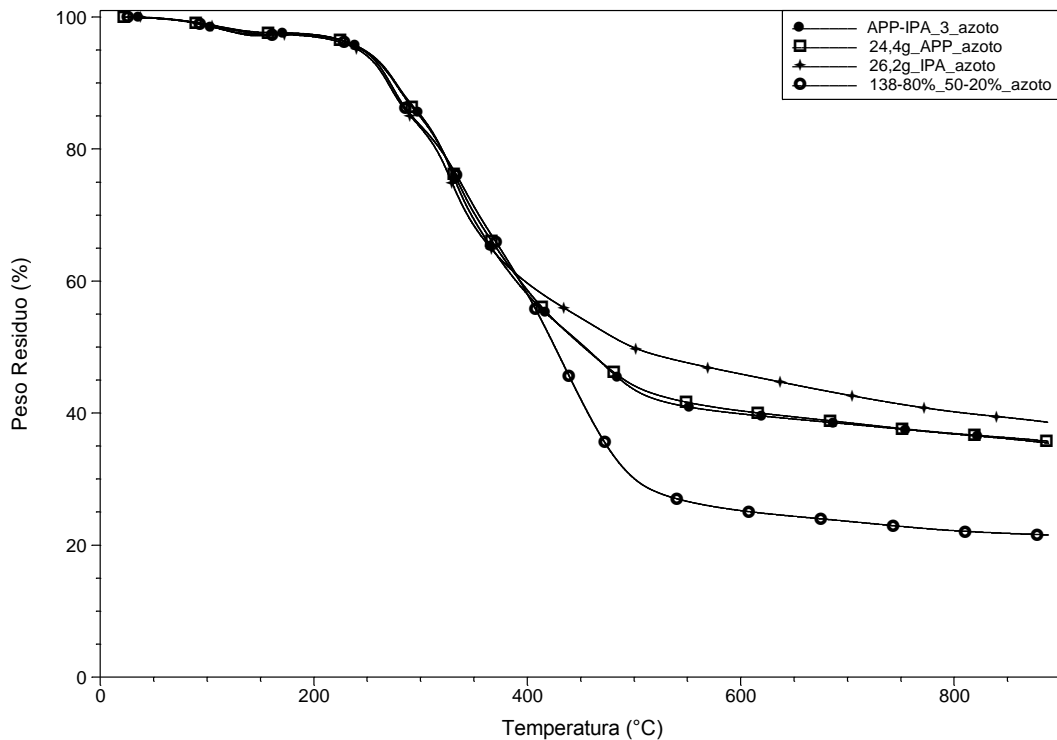


Figura 6.24. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma APP e IPA (7,68 grammi di fosforo totale).

Anche in questo caso, pur essendo presenti ritardanti di fiamma solidi, non si notano particolari sinergie nella stabilità termica rispetto ai singoli antifiamma.

Nelle figure 6.25., 6.26., 6.27., 6.28., 6.29. e 6.30. si riportano le TGA, in aria e in azoto, relative alle schiume realizzate con differenti quantità dei ritardanti di fiamma IPA e TEP, mentre nelle figure 6.31., 6.32., 6.33., 6.34., 6.35. e 6.36. si riportano le TGA, in aria e in azoto, relative alle schiume realizzate con differenti quantità dei ritardanti di fiamma IPA e DMPP.

Anche in questi casi non si notano particolari sinergie tra i ritardanti utilizzati.

Dal confronto complessivo delle curve termo gravimetriche e dei valori dei LOI (riportati nel capitolo 5) si nota che i campioni realizzati con l'ammonio polifosfato risultano avere i residui maggiori, pur presentando i peggiori valori di indice di ossigeno.

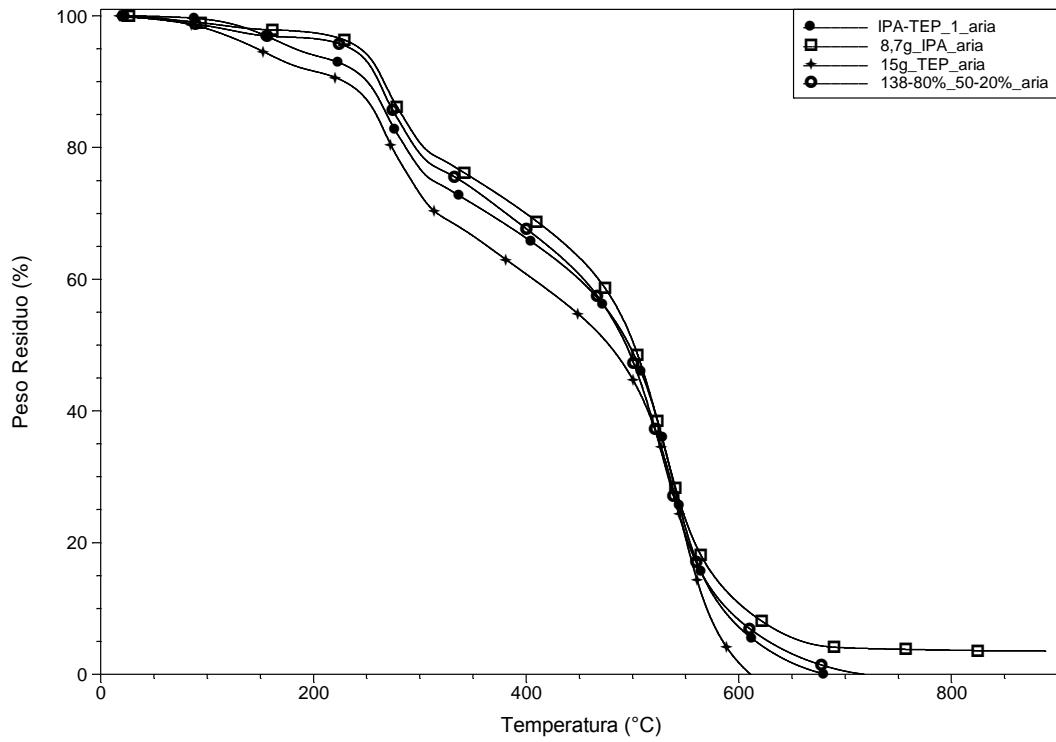


Figura 6.25. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e TEP (2,56 grammi di fosforo totale).

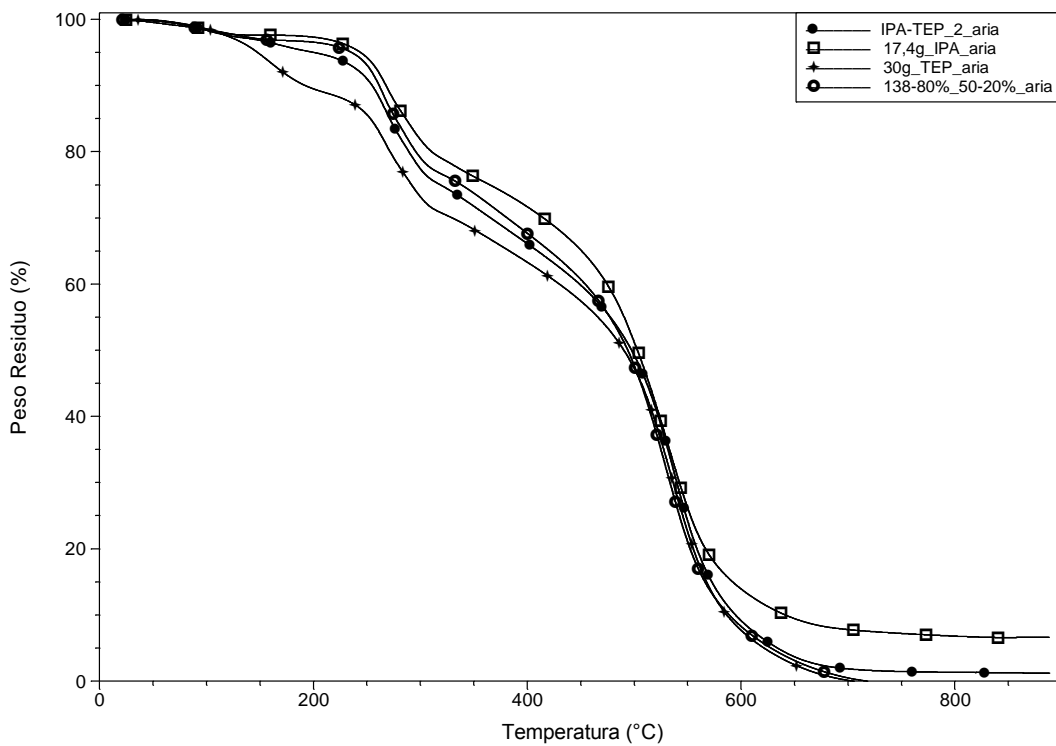


Figura 6.26. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e TEP (5,12 grammi di fosforo totale).

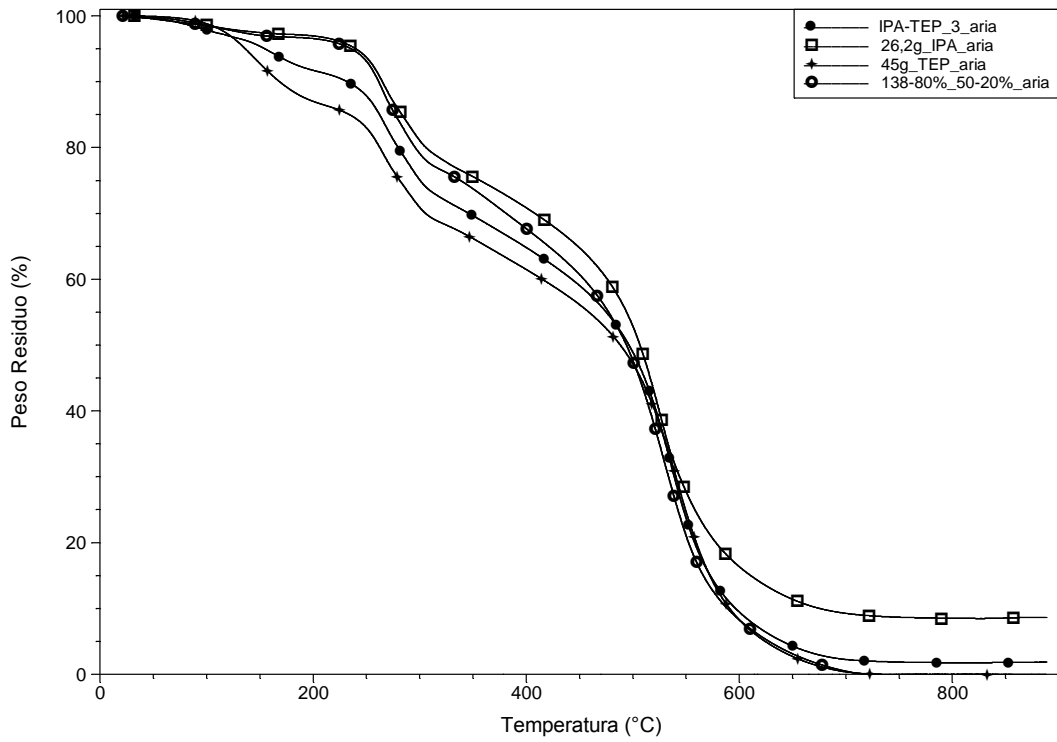


Figura 6.27. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e TEP (7,68 grammi di fosforo totale).

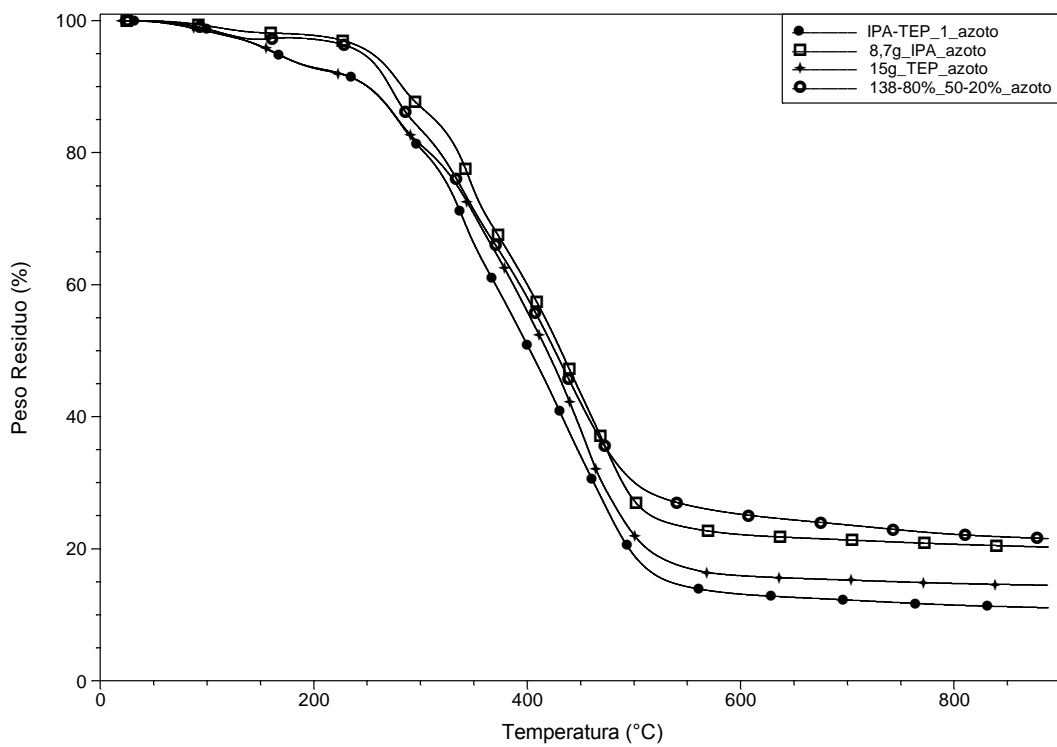


Figura 6.28. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e TEP (2,56 grammi di fosforo totale).

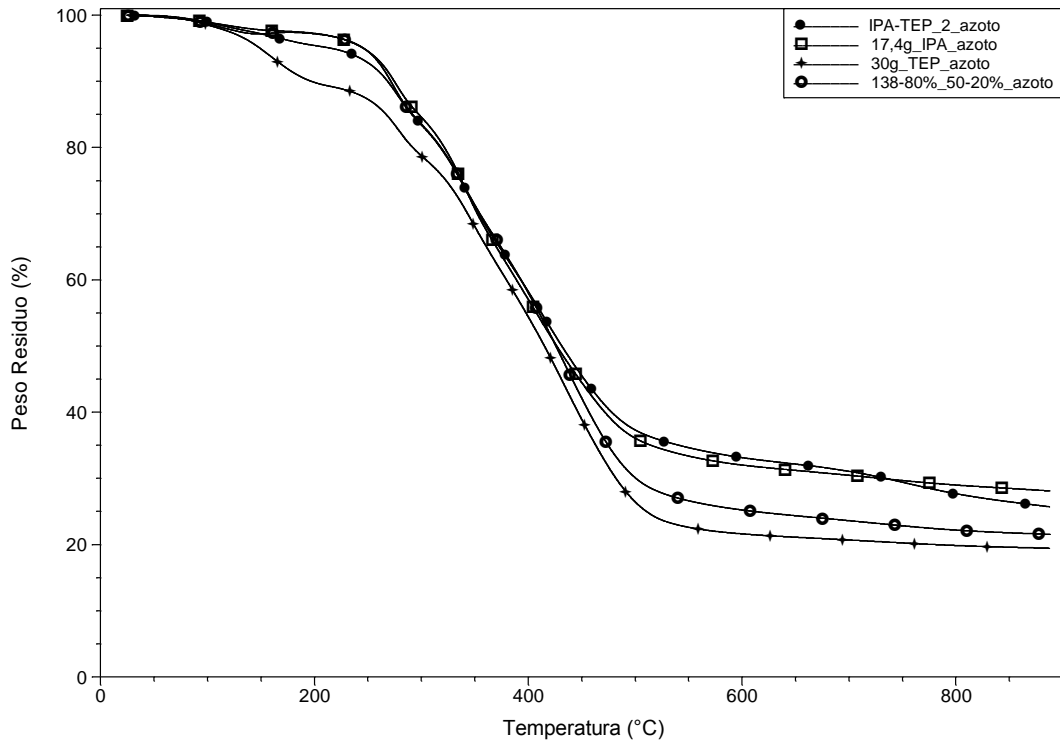


Figura 6.29. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e TEP (5,12 grammi di fosforo totale).

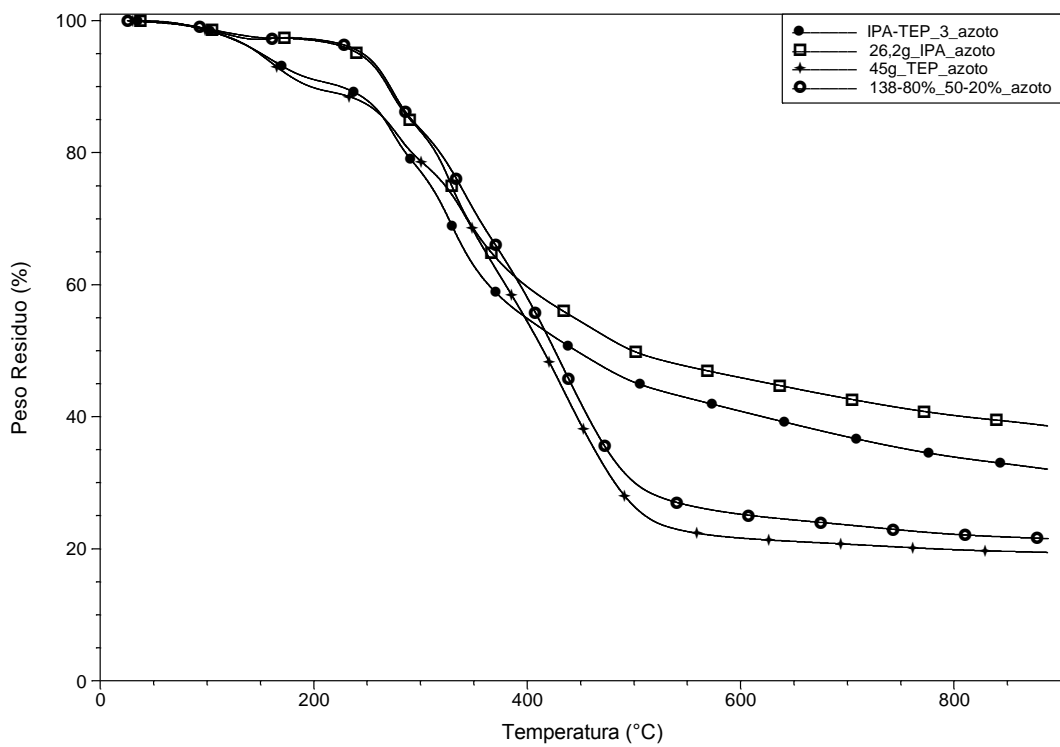


Figura 6.30. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e TEP (7,68 grammi di fosforo totale).

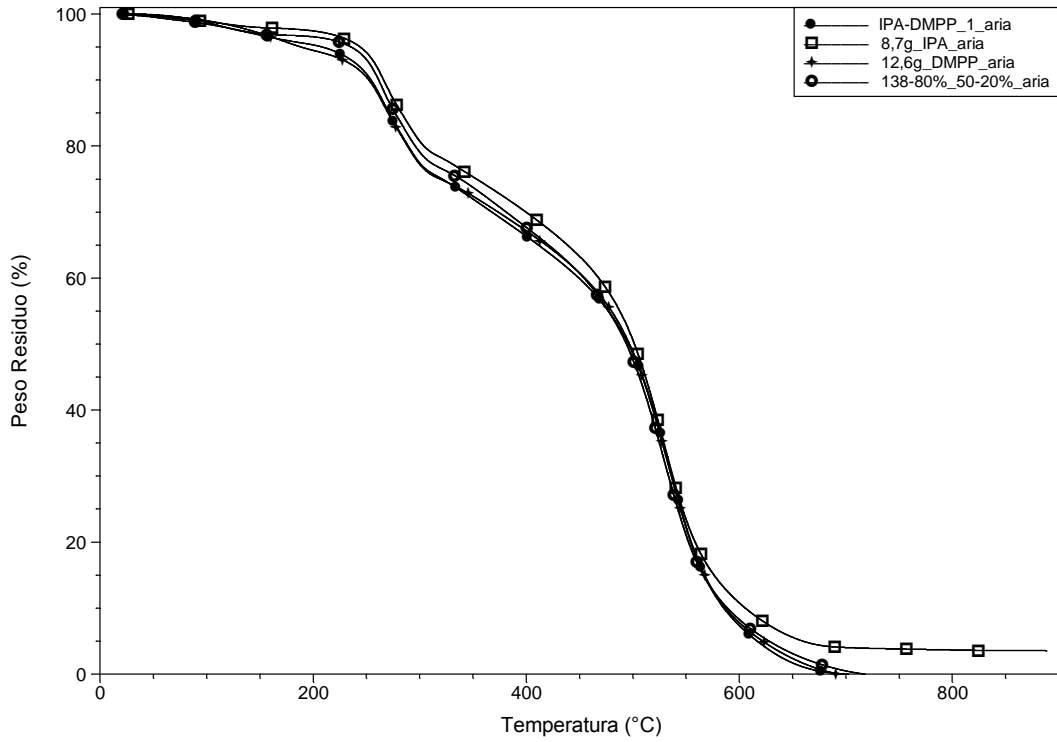


Figura 6.31. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e DMPP (2,56 grammi di fosforo totale).

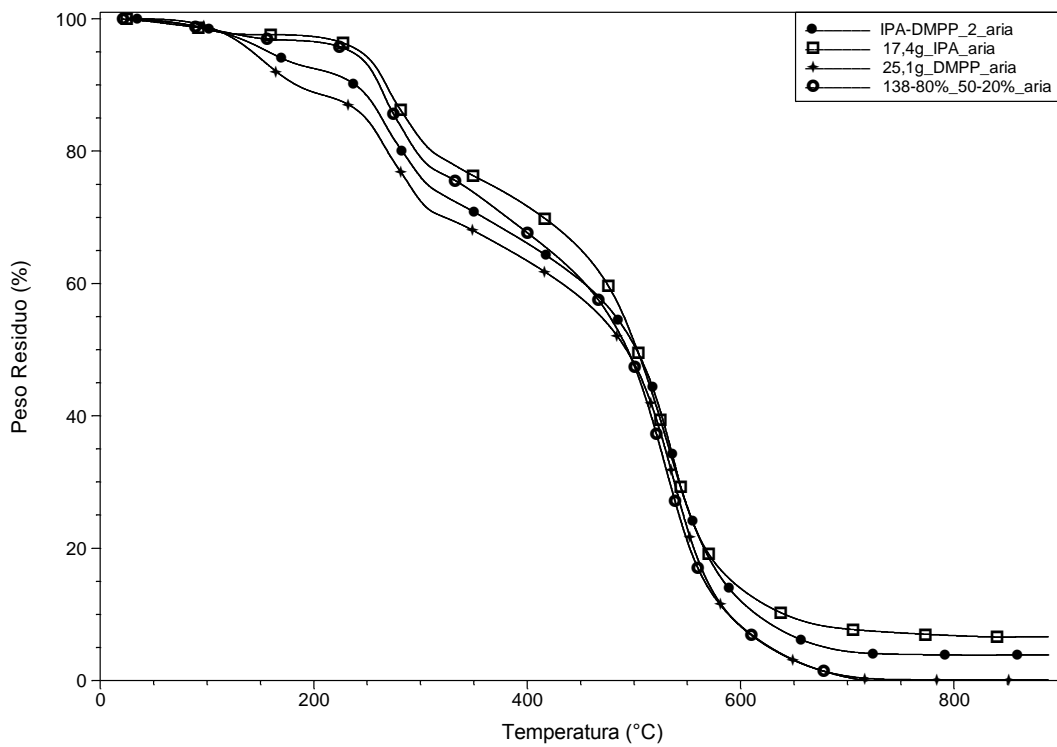


Figura 6.32. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e DMPP (5,12 grammi di fosforo totale).

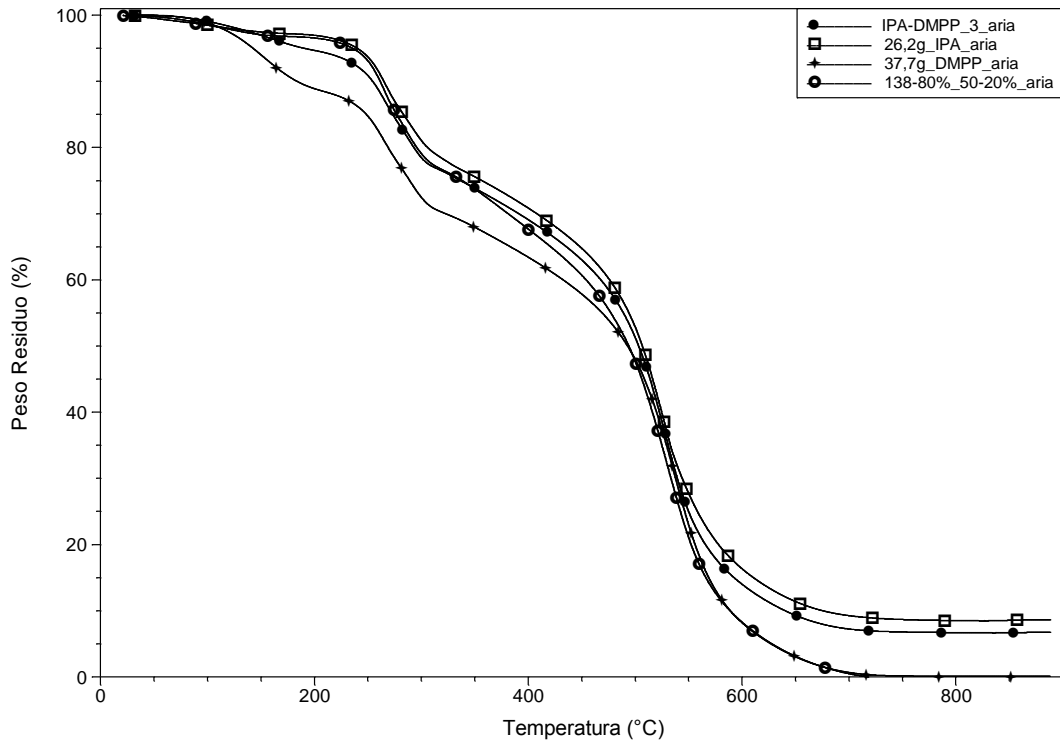


Figura 6.33. TGA, in aria, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e DMPP (7,68 grammi di fosforo totale).

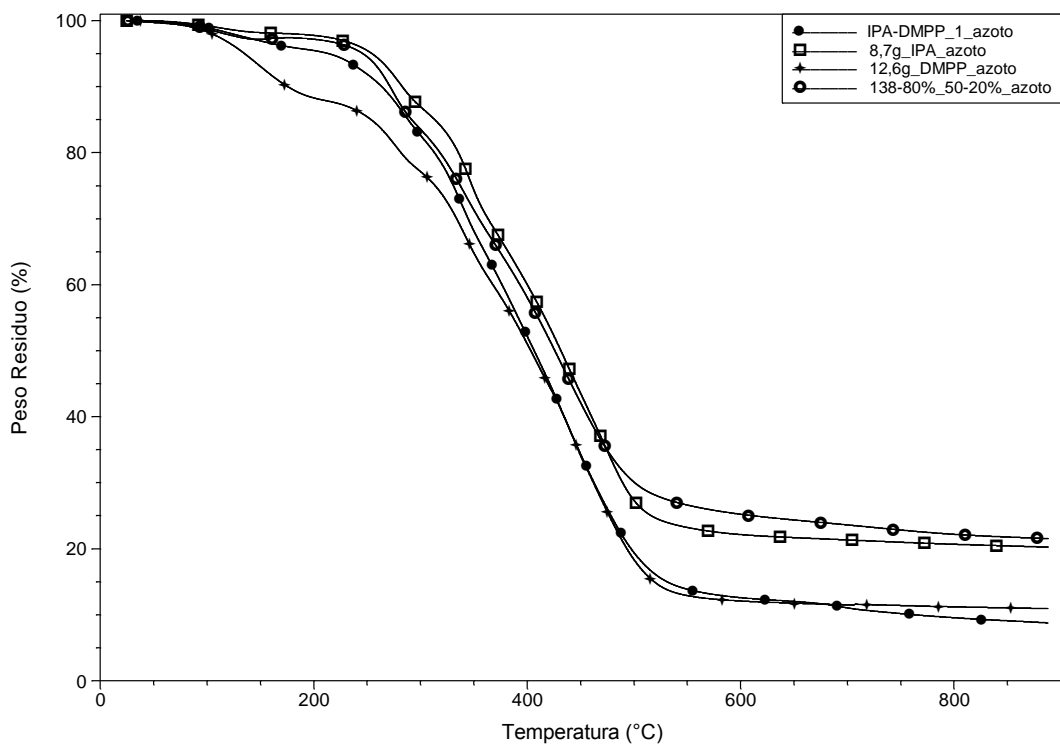


Figura 6.34. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e DMPP (2,56 grammi di fosforo totale).

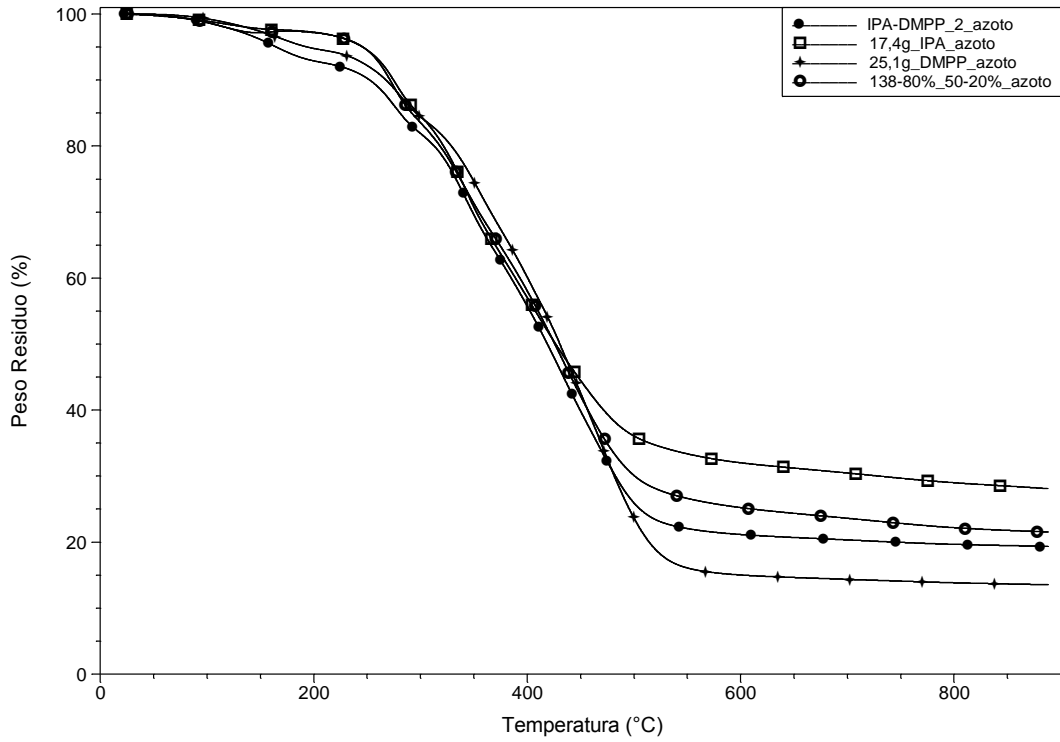


Figura 6.35. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e DMPP (5,12 grammi di fosforo totale).

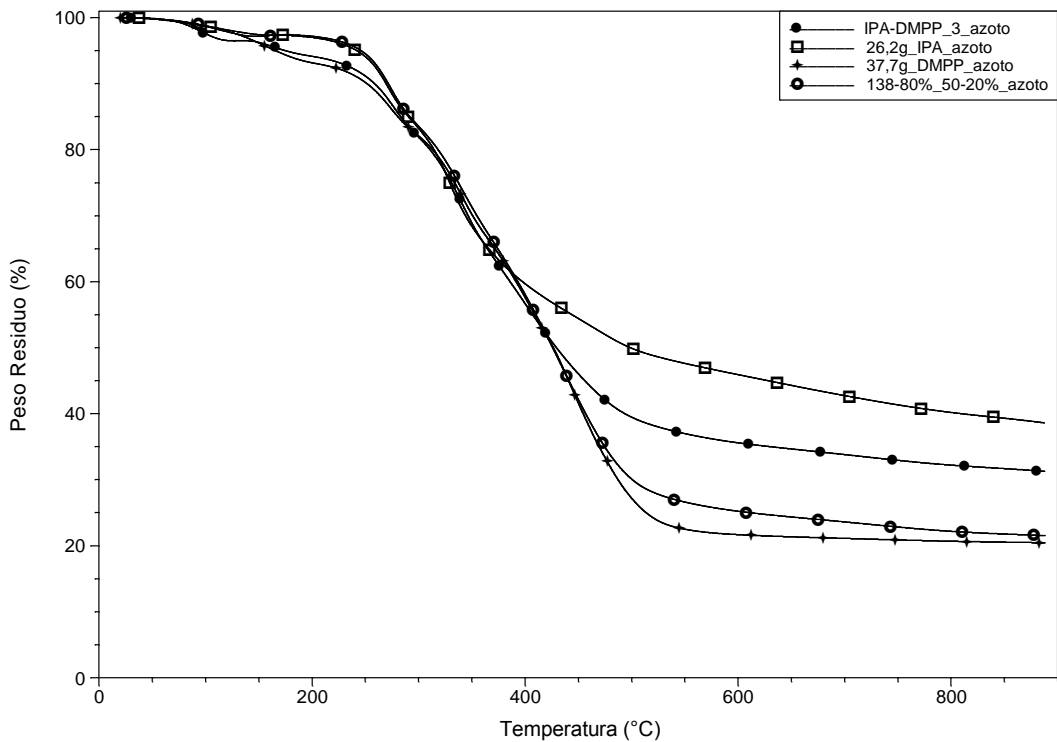


Figura 6.36. TGA, in azoto, del formulato a base cardanolo dopo l'aggiunta dei ritardanti di fiamma IPA e DMPP (7,68 grammi di fosforo totale).

Conclusioni

Obiettivo del presente lavoro, come già indicato nell'introduzione, è stato lo studio del comportamento di reazione al fuoco di schiume poliuretatiche realizzate a partire da polioli derivati da fonti rinnovabili ricercando sinergie tra i vari ritardanti di fiamma a base fosforo.

A tale scopo, si è focalizzata l'attenzione su un formulato di letteratura realizzato con polioli derivati dall'olio di anacardo, sul quale sono state introdotte varie tipologie e quantità di ritardanti di fiamma a base fosforo, allo scopo di valutare l'esistenza di effetti sinergici dovuti all'utilizzo contemporaneo di più additivi.

E' stata sviluppata una nuova formulazione poliuretantica rigida utilizzando polioli derivati dall'olio di soia e si è tentato di effettuare anche su quest'ultima uno studio sul comportamento di reazione al fuoco con l'inserimento delle medesime tipologie di ritardanti di fiamma utilizzati sul formulato di letteratura.

I campioni realizzati con quest'ultima formulazione hanno però manifestato una resistenza meccanica scarsa che ha reso molto complessa, e a volte impossibile, l'introduzione di adeguate quantità di additivi antifiamma.

Di conseguenza lo studio della reazione al fuoco e la ricerca degli eventuali effetti sinergici sono stati approfonditi solo sul formulato di letteratura.

Complessivamente si è dovuto constatare un'assenza di sensibili miglioramenti nella capacità di reazione al fuoco. Infatti, i campioni realizzati utilizzando due additivi antifiamma presentavano una capacità di reazione al fuoco solitamente intermedia a quella delle schiume realizzate con un unico ritardante.

E' stato però verificato che in due delle combinazioni di ritardanti di fiamma analizzate ('IPA-TEP' ed 'IPA-DMPP') l'unione dei due additivi produce una piccola sinergia per quanto riguarda la resistenza meccanica degli espansi.

Oltre a questo i campioni realizzati con le combinazioni sopra citate hanno manifestato valori di indice di ossigeno elevati (circa il 25%) e paragonabili a quelli delle schiume realizzate utilizzando solamente antifiamma liquidi (TEP o DMPP), garantendo una capacità di isolamento termico molto buona (conducibilità termiche di circa 23,5 mW/m*K a 23°C), simile a quella dei campioni realizzati utilizzando esclusivamente L'IPA.

I campioni prodotti con le altre combinazioni presentavano una resistenza al fuoco inferiore ma hanno comunque manifestato buone capacità di isolamento termico e di resistenza meccanica.

Proprio le ottime proprietà fisico-meccaniche della formulazione realizzata con i polioli a base cardanolo, rendono possibili numerosi sviluppi, in particolare per quanto riguarda l'introduzione nel formulato di composti formatori di *char*.

Potrebbe risultare interessante studiare l'esistenza di eventuali sinergie tra questi composti e le combinazioni "IPA-TEP" ed "IPA-DMPP" sopra citate, al fine di migliorare ulteriormente il comportamento di reazione al fuoco degli espansi.

Riferimenti bibliografici

- Abraham *et al.* Polyurethane foams comprising oligomeric polyols, 2010; US Patent 7.691.914 B2.
- Abraham *et al.* Polyol made from partially hydrogenated, fully epoxidized natural oils, 2011; US Patent 2011/0065821 A1.
- Banik e Sain (2008). Structure of Glycerol and Cellulose Fiber Modified Water-Blown Soy Polyol-Based Polyurethane Foams. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **27 n. 16–17**, 1745-1758.
- Banik e Sain (2008). Water Blown Soy Polyol-Based Polyurethane Foams of Different Rigidities. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **27 n. 4**, 357-373.
- Benedetti *et al.* Synthesis of novel multifunctional cardanol's derivatives and their use as halogen free polyurethanic foams precursors, 2011; WO 2011/003446 A1.
- Bhunia *et al.* (1998). Synthesis of polyurethane from cashew nut shell liquid (CNSL), a renewable resource. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, **36**, 391-400.
- Chattopadhyay1 e C.Webster (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, **34**, 1068–1133.
- Cardona *et al.* (2010). Synthesis of Phenolic Bio-resins For Advanced Composites in Civil Engineering Structures. *Southern Region Engineering Conference*.
- Campaner *et al.* (2009). Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 3585–3591.
- Dittadi (2011). Sviluppo di espansi poliuretanic da materie prime rinnovabili. *Tesi di laurea*, DPCI, Università di Padova.
- Eaves (2004). *Handbook of polymer foams*. Rapra Technology limited.
- Gopalakrishnan e Fernando (2010). Effect of aliphatic diisocyanates on the properties of Cardanol-based polyurethanes. *Scholars Research Library*, **2(6)**, 151-160.
- Guo *et al.* (2000). Rigid polyurethane foams based on soybean oil. *Journal of applied Polymer Science*, **77**, 467-473.

- Guo *et al.* Structure-property relationships in polyurethanes derived from soybean oil. *Journal of Materials Science*, **41**, 4914–4920.
- Hettrich e Becker (1997). New isocyanates from amino acids. *Polymer*, **38 n. 10**, 2437-2445.
- Ionescu (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Smithers Rapra.
- Javni *et al.* (2000). Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. *Journal of applied Polymer Science*, **77**, 1723–1734.
- Javni *et al.* (2008). Soy-Based Polyurethanes by Nonisocyanate Route. *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 3867–3875.
- Javni *et al.* Soybean oil based polyisocyanurate rigid foams. *Journal of Polymers and the Environment*, **12**, 123–129.
- Kaneyoshi (2007). *Polyurethanes and related foams. Chemistry and Technology*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Landrock (1995). *Handbook of plastic foams*. Types, properties, manufacture and applications. Noyes Publications.
- Ling (2008). Structure-property relationship of polyurethane flexible foam made from Natural Oil Polyols. *Ph.D. Thesis*. University of Minnesota.
- Lorenzetti (2002). Sintesi di espansi polimerici modificati: valutazione di espandenti alternativi in relazione alle caratteristiche termoisolanti e di comportamento al fuoco. *Tesi di dottorato*, DPCI, Università di Padova.
- Lorenzetti *et al.* (2011). Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, **96**, 1455-1461.
- Lubguban (2009). Synthesis and testing of soy-based polyols: phosphate and glycerolysis oligomers. *Ph.D. Thesis*. University of Missouri.
- Modesti *et al.* (2001). Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR/PUR polymers. *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 475–479.
- Modesti e Lorenzetti (2003). Improvement on fire behaviour of water blown PIR–PUR foams: use of an halogen-free flame retardant. *European Polymer Journal* **39**, 263–268.

- Modesti, e Lorenzetti (2002). Halogen-free flame retardants for polymeric foams. *Polymer Degradation and Stability*, **78**, 167-173.
- Mohapatra *et al.* (1997). Polymers from renewable resources. XXI. Semi-interpenetrating polymer networks based on cardanol–formaldehyde-substituted aromatic compounds copolymerized resins and castor oil polyurethanes: synthesis, structure, scanning electron microscopy and XRD. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, **35**, 3117-3124.
- Mondal e Khakhar (2004). Regulation of cell structure in water blown rigid polyurethane foams. *Macromolecular Symposia*, **216**, 241-254.
- Montero de Espinosa e Meier (2011). Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!. *European Polymer Journal*, **47**, 837–852.
- Mythili *et al.* (2005). Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Polyurethanes Based on Hydroxyalkylated Cardanol–Formaldehyde Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 284–288.
- Mythili *et al.* (2004). Synthesis, mechanical, thermal and chemical properties of polyurethanes based on cardanol. *Bulletin of Material Science*, **27**, 235-241.
- Nieto Del Rio (2011). New polyurethanes from vegetable oil-based polyols. *Ph.D. Thesis*. Universitat Rovira I Virgili.
- Petrovic e Javni Process for the synthesis of epoxidized natural oil-based isocyanate prepolymers for application in polyurethanes, 2002; US Patent 6.399.698 B1.
- Petrovic *et al.* (2007). Network Structure and Properties of Polyurethanes from Soybean Oil. *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 2717–2727.
- Randall *et al.* (2002). *The Polyurethanes Book*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Raquez *et al.* (2010). Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in polymer science*, **35**, 487-509.
- Ravichandran (2009). Sustainable Routes to Non-Halogenated Flame Retardants Based on Phenolic Monomers. Toxics Use Reduction Institute, University of Massachusetts Lowell.
- Ravichandran, *et al.* (2011). A renewable waste material for the synthesis of a novel non-halogenated flame retardant polymer. *Journal of Cleaner Production*, **19**, 454-458.

- Risfaheria *et al.* (2009). Isolation of cardanol from cashew nut shell liquid using the vacuum distillation method. *Indonesian Journal of agriculture*, **2(1)**, 11-20.
- Rotaru *et al.* (2007). Synthesis of new aromatic Mannich polyols for rigid polyurethane foams. *U.P.B.Scientific Bulletin, Series B*, **69 n.2**.
- Rotaru *et al.* (2008). Synthesis of a New Mannich Polyether Polyol with isocyanuric structure. *Materiale Plastice*, **45 n.1**, 23-28.
- Rotaru *et al.* (2009). Bis-Mannich Polyether Polyols with Aromatic Structures. *Materiale Plastice*, **46 n.1**, 21-25.
- Seniha Gunera *et al.* (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, **31**, 633–670.
- Setianto *et al.* (2006). Processing of cashew nut (*Anacardium Occidentale L.*) and cashew nut shell liquid with supercritical carbon dioxide and water. *Bioresource Technology*, **97 Issue 6**, 847-853.
- Setianto *et al.* (2009). Pressure profile separation of phenolic liquid compounds from cashew (*Anacardium occidentale*) shell with supercritical carbon dioxide and aspects of its phase equilibria. *Journal of Supercritical Fluids*, **48**, 203–210.
- Sharma e Kundu (2008). Condensation polymers from natural oils. *Progress in Polymer Science*, **33**, 1199–1215.
- Suresh e Kishanprasad (2005). Synthesis, structure, and properties of novel polyols from cardanol and developed polyurethanes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **44**, 4504-4512.
- Suresh *et al.* (2007). Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II. Foams. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **84**, 65–72.
- Tamami *et al.* (2004). Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks. *Journal of Applied Polymer Science*, **92**, 883–891.
- Tan (2010). Polyurethane rigid foam from soybean oil-based polyol. *Ph.D. Thesis*. University of Minnesota.
- Tan *et al.* (2011). Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based polyols. *Polymer*, **52**, 2840-2846.

Trevisan *et al.* (2006). Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. *Food and Chemical Toxicology*, **44**, 188–197.

Tu (2008). Polyurethane foams from novel soy-base polyols. *Ph.D. Thesis*. University of Missouri.

Tu *et al.* (2007). Physical Properties of Water-Blown Rigid Polyurethane Foams from Vegetable Oil-Based Polyols. *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 453–459.

Veronese *et al.* (2010). Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil. *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 530–537.

Zlatanovic *et al.* (2004). Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **42**, 809–819.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto il professor Michele Modesti e la professoressa Alessandra Lorenzetti per avermi permesso di svolgere il mio lavoro di tesi presso il gruppo 'Polimeri' e per tutti i suggerimenti, i consigli e gli incoraggiamenti che mi hanno dato in questi mesi.

Ringrazio il tecnico Romeo Rabachin perché, grazie al suo modo di fare, riesce sempre a portare l'allegria in laboratorio. Lo ringrazio per le sue disquisizioni sulla filosofia, la storia e la politica e per tutti i caffè che mi ha offerto.

Un grazie particolare va a Michele Dittadi per avermi pazientemente spiegato tutte le procedure necessarie per sintetizzare e caratterizzare una schiuma poliuretana.

Grazie a Davide Borella per aver allietato le giornate con le sue doti canore, a Matteo Folli per aver prodotto dei simpatici ed ironici cartellini di riconoscimento e ad Alessandra Tosato per essere stata un'ottima allieva ed avermi così fatto provare grande soddisfazione nell'insegnarle a sintetizzare e a caratterizzare le schiume poliuretatiche.

Infine ringrazio tutti gli altri studenti (Mattia Agnoletto, Davide Modolo, Carlo Boaretti, Mattia Boschello, Alberto Pagotto, Elena Porcu) e tutti i dottorandi/assegnisti/borsisti (Martina Roso, Stefano Donadi, Denis Hrelja e il mazziano Stefano Besco) incontrati nel mio percorso di tesi per aver contribuito a rendere il gruppo 'Polimeri' un ambiente umano ed accogliente che ha reso piacevole ogni giornata passata in laboratorio.