

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali**

**SINTESI DI ESPANSI POLIURETANICI CONTENENTI LA  
NANOCELLULOSA**

*Relatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti*  
*Correlatore: Prof. Tommaso Carofiglio*

*Laureando: MATTEO LORENZINI*

ANNO ACCADEMICO 2017 - 2018



In memoria di mio nonno Tiziano



# Riassunto

Il seguente lavoro di tesi si propone di valutare gli effetti derivanti dall'introduzione della nanocellulosa cristallina (NCC) sulle proprietà di espansi poliuretanic rigidi (PUR) realizzati a partire da una miscela di polioli in cui è stata opportunamente dispersa la polvere di NCC.

In particolare la NCC è stata ottenuta attraverso un processo di liofilizzazione per eliminare l'acqua contenuta; si è utilizzata sia NCC tal quale sia funzionalizzata in vari modi (tramite ammina, acido tannico, fluoresceina) per confrontare i diversi tipi di schiume ottenute. Sono state indagate le proprietà delle schiume a diverso contenuto di NCC.

Le schiume poliuretaniche sono state caratterizzate tramite analisi termogravimetrica (TGA), test di reazione al fuoco (LOI), test di conducibilità termica e test di resistenza a compressione (tramite dinamometro). Sono state confrontate le schiume poliuretaniche modificate con la NCC rispetto al campione di riferimento non caricato. È stato riscontrato un ottimo incremento delle prestazioni, in termini di proprietà fisico-meccaniche, utilizzando lo 0.1% in peso di NCC sul totale della schiuma. Non si sono riscontrati particolari benefici derivanti dalla funzionalizzazione di NCC. Per quanto riguarda il comportamento al fuoco non si sono rilevati particolari benefici in termini di indice d'ossigeno o stabilità termica; questo può essere collegato alle ridotte quantità di NCC utilizzate.

In conclusione si può affermare che ridotti contenuti (0.1%) sono sufficienti a migliorare, in modo anche significativo, la conducibilità termica del poliuretano mentre non inducono effetti migliorativi sul comportamento al fuoco.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1- I poliuretani</b> .....	3
1.1 Generalità e reazioni chimiche.....	3
1.2 Materie prime per la preparazione degli espansi polimerici .....	5
1.2.1. Polioli.....	5
1.2.2. Isocianati .....	5
1.2.3 Catalizzatori .....	7
1.2.4 Agenti espandenti .....	7
1.2.5 Tensioattivi .....	8
<b>CAPITOLO 2- Materie prime rinnovabili</b> .....	9
2.1 La cellulosa .....	9
2.2 Produzione della cellulosa nanocristallina (NCC) .....	10
2.3 Modifica chimica della NCC .....	11
2.3.1 Nanocellulosa non modificata .....	12
2.3.2 Nanocellulosa con fluoresceina: NCC+ FLUO .....	12
2.3.3 Nanocellulosa con acido tannico: NCC+ TAN.....	13
2.3.4 Nanocellulosa con gruppi amminici: NCC+ SiNH <sub>2</sub> .....	13
<b>CAPITOLO 3- Comportamento al fuoco</b> .....	15
3.1 Concetti generali .....	15
3.1.1 Combustione.....	16
3.1.2 Incendio .....	17
3.2 Comportamento al fuoco degli espansi poliuretanic rigidi .....	18
3.2.1 Processi di combustione dei polimeri .....	19
3.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma.....	20
3.3 Ritardanti di fiamma .....	21

3.3.1 Ritardanti a base fosforo .....	21
3.3.2 Ritardanti a base alogeni .....	22
3.3.3 Ritardanti inorganici .....	23
3.3.4 Effetti sinergici.....	24
<b>CAPITOLO 4- Tecniche di caratterizzazione dei PUR.....</b>	<b>25</b>
4.1 Caratterizzazione meccanica: test di resistenza a compressione.....	25
4.2 Caratterizzazione fisica.....	26
4.2.1 Densità apparente .....	26
4.2.2 Conducibilità termica.....	26
4.3 Caratterizzazione morfologica. SEM (microscopio elettronico a scansione) .....	28
4.4 Caratterizzazione termica .....	30
4.4.1 Analisi termogravimetrica (TGA).....	30
4.5 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier .....	32
4.6 Reazione al fuoco .....	35
4.6.1 Indice d'ossigeno (LOI) .....	35
<b>CAPITOLO 5- Realizzazione della schiuma poliuretana rigida (PUR)</b>	<b>37</b>
5.1 Materie prime.....	37
5.1.1 Polioli.....	37
5.1.2 Isocianato .....	39
5.1.3 Catalizzatori.....	39
5.1.4 Agenti espandenti.....	39
5.1.5 Tensioattivo .....	39
5.1.6 Ritardanti di fiamma .....	39
5.2 Preparazione dei poliuretani .....	40
5.3 Analisi FT-IR .....	45
5.4 Formulazione dei poliuretani.....	48



<b>CAPITOLO 6- Risultati della caratterizzazione meccanica, fisica, morfologica, termica e della reazione al fuoco .....</b>	<b>53</b>
6.1 Risultati prove a compressione .....	53
6.2 Caratterizzazione fisica. Conducibilità termica.....	56
6.3 Caratterizzazione morfologica. Analisi ESEM. ....	60
6.3.1 Morfologia.....	60
6.3.2 Diametro medio cellulare .....	67
6.4 Reazione al fuoco degli espansi e stabilità termica.....	69
6.4.1 Indice d'ossigeno (LOI) .....	69
6.4.2 Caratterizzazione termica. Analisi termogravimetrica (TGA) .....	72
6.5 Risultati analisi microscopio confocale.....	83
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>87</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>	<b>89</b>
<b>RINGRAZIAMENTI.....</b>	<b>91</b>



# Introduzione

I poliuretani espansi rigidi (PUR) sono materiali utilizzati come isolanti termici per edilizia, imballaggio, trasporti refrigerati, settore automobilistico, imbottiture per abbigliamento, giocattoli, arredamento, applicazioni mediche. Il settore principale di utilizzo resta quello delle costruzioni come isolante termico.

I poliuretani sono una classe di polimeri caratterizzati dal gruppo uretanico. Essi sono derivati dal petrolio ed essendo composti organici sono soggetti a combustione. In presenza di incendio, infatti, si degradano e rilasciano fumi più o meno tossici e inoltre vi è il problema della propagazione della fiamma.

Obiettivo di questa tesi è produrre espansi modificati con NCC per migliorare la reazione al fuoco, la conducibilità termica e la resistenza meccanica a compressione rispetto al riferimento.

Il Capitolo 1 riguarda la chimica dei PU e riporta le materie prime e le caratteristiche necessarie alla loro produzione.

Il Capitolo 2 descrive il processo con cui si ottiene la NCC, e i vari modi con cui è stata funzionalizzata.

Nel Capitolo 3 si inseriscono i concetti relativi alla combustione dei polimeri ed i metodi principali per inibirla.

Nel Capitolo 4 si riportano le prove normate e gli strumenti usati per valutare la resistenza a compressione, densità apparente, conducibilità termica, la dimensione media di cella, la stabilità termica, i gruppi funzionali presenti e la reazione al fuoco.

Con il Capitolo 5 inizia la parte sperimentale della tesi. Si descrive quindi la procedura per realizzare la schiuma poliuretanicca e si riportano le formulazioni dei diversi espansi.

Il Capitolo 6 presenta i risultati delle misure di resistenza a compressione, di conducibilità termica, della caratterizzazione morfologica, del comportamento al fuoco (LOI) e si riportano i termogrammi ottenuti in atmosfera ossidante, necessari per valutare la stabilità termica dell'espanso; infine si riportano le foto ricavate dal microscopio confocale di alcune schiume.



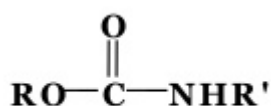
# Capitolo 1

## I poliuretani

I poliuretani (PU) rappresentano una classe di polimeri ottenuti attraverso meccanismo di addizione tra diisocianati o poliisocianati e dioli o polioli. In base alla quantità di reagente, alla struttura dei polioli o degli isocianati, dei catalizzatori e così via si possono ottenere schiume (rigide o flessibili), gomme, elastomeri, rivestimenti. I PU sono disponibili sia come polimeri termoplastici sia come termoindurenti. Nel seguente lavoro di tesi si trattano i poliuretani espansi a celle chiuse (ovvero strutture poliedriche vuote con la fase solida distribuita non solo lungo i bordi ma anche sulle facce). Il termine rigidi sta ad indicare che si raggiunge il 10% di deformazione a compressione solo per sollecitazioni superiori a 80 [kPa]. Queste schiume sono usate principalmente per isolamento termico, fonoisolante, imballaggio e applicazioni industriali. Si riportano qui di seguito la chimica di base <sup>(1,2,13,21,22)</sup>.

### 1.1 Generalità e reazioni chimiche

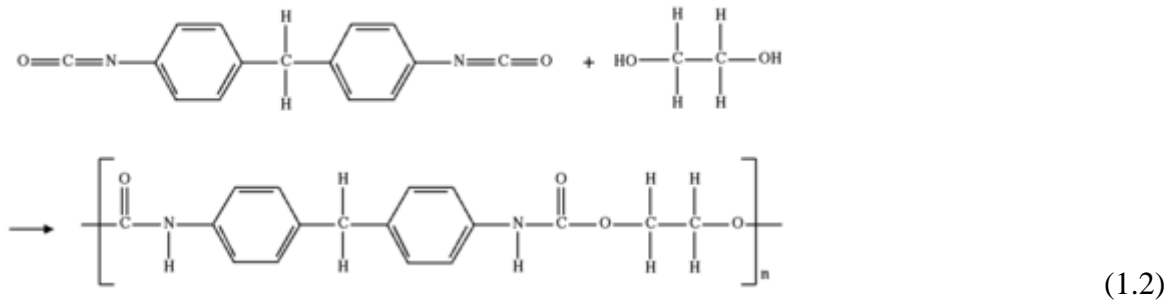
Il legame caratteristico dei poliuretani è:



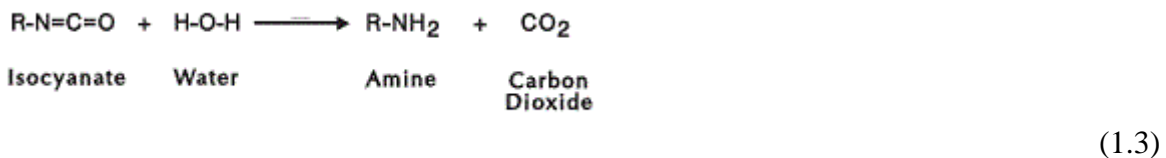
**Uretano**

(1.1)

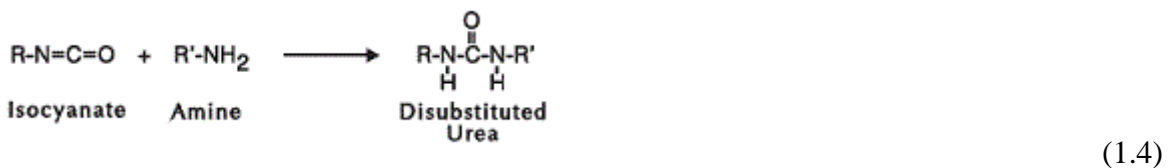
Il legame uretanico, si ottiene dalla reazione di un isocianato (gruppo funzionale  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) e un poliolo (gruppo funzionale  $-\text{OH}$ ) secondo l'equazione:



Per ottenere un polimero i reagenti devono essere polifunzionali, ovvero numero di gruppi reattivi presenti nella molecola, pari o maggiore a 2. Se  $f=2$  si ottengono strutture lineari, se  $>2$  ramificate o reticolate. La reazione tra isocianato e poliolo è esotermica e quindi libera calore; avviene anche a temperatura ambiente e la velocità dipende dai reagenti e dai catalizzatori usati. Tra le reazioni secondarie si trova invece la reazione tra isocianato e acqua (caratterizzata da idrogeni attivi, ovvero legati ad atomi fortemente elettronegativi):



L'acqua viene definita come un espandente chimico perché porta alla formazione di anidride carbonica dalla reazione con l'isocianato e quest'ultima determina l'espansione della schiuma. Inoltre l'isocianato può reagire con un'ammina e produrre urea disostituita nella reazione:



## 1.2 Materie prime per la preparazione degli espansi polimerici

In questo paragrafo vengono trattate le materie prime usate per realizzare gli espansi poliuretanici rigidi e la loro funzione.

### 1.2.1 Polioli (<sup>3</sup>)

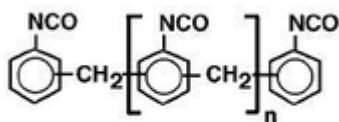
I polioli sono uno dei componenti principali nel determinare le caratteristiche del prodotto. Presentano gruppi ossidrilici (-OH) reattivi (più reattivi quelli legati a un C primario); tra loro differenziano per peso molecolare, funzionalità (numero di legami -OH per mole di poliolo) e struttura. La concentrazione di gruppi OH (numero di ossidrile, nOH) è data dalla formula (<sup>2</sup>):

$$nOH = \frac{56100 \times f}{PM} \quad (1.5)$$

Per realizzare schiume rigide si utilizzano polioli caratterizzati da basso PM (1500 dalton), elevata funzionalità f (3-8) e numero di ossidrile superiore a 200 [mg KOH/g]. I polioli si possono classificare in aromatici e alifatici. Nel primo caso l'anello aromatico conferisce rigidità ai poliuretani prodotti, anche con funzionalità ridotte. Inoltre, questo tipo di polioli possiedono una maggior stabilità termica rispetto agli alifatici. Infine, l'aumento del numero di ossidrile porta ad un aumento della stabilità dimensionale e contemporaneamente a un aumento della friabilità della schiuma. Commercialmente, i polioli utilizzati per la produzione di PU sono prevalentemente derivati da risorse petrolifere.

### 1.2.2. Isocianati

L'isocianato più utilizzato per la realizzazione degli espansi è il metano-difenil-diisocianato (MDI), la cui struttura è:



Polymeric MDI's

(1.6)

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

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

La concentrazione di gruppi reattivi  $-NCO$  nell'isocianato si calcola mediante (2):

$$\% -NCO = \frac{42 \times f}{PM} \times 100 \quad (1.7)$$

E' possibile calcolare la quantità stechiometrica in grammi di isocianato necessaria per la reazione di polimerizzazione, conoscendo tale indice, i numeri di ossidrilici dei polioli presenti e la quantità di acqua utilizzata.

$$g(NCO) = \left( \frac{gp_{ol_1}}{100} \times nOH_1 + \frac{gp_{ol_2}}{100} \times nOH_2 + \dots + \frac{gH_2O}{100} \times 6220 \right) \times \frac{7.5}{\% -NCO} \quad (1.8)$$

In generale si preferisce usare un eccesso di isocianato per garantire la completa reazione dei polioli. La differenza tra la quantità stechiometrica e quella reale è data dall'indice di isocianato

$$I = \frac{\text{quantità reale isocianato}}{\text{quantità stechiometrica isocianato}} \times 100 \quad (1.9)$$



### 1.2.3 Catalizzatori

I catalizzatori sono sostanze che servono a regolare la velocità di crescita delle schiume e a completare le reazioni che avvengono nell'espanso poliuretano. Dalla reazione tra polioli e isocianato si forma il reticolo del polimero, mentre quella tra isocianato e acqua favorisce l'espansione della schiuma. Vengono utilizzate diverse tipologie di catalizzatori, per ottimizzare i tempi caratteristici dell'espanso (tempo di crema, di gel e di fuori impronta).

Le ammine terziarie alifatiche con basso ingombro sterico, quali la dimetilcicloesilammina, vengono utilizzate per accelerare le reazioni. I catalizzatori si suddividono a seconda dell'azione svolta in:

- catalizzatori di blow, che riducono il tempo di crema accelerando lo sviluppo di CO<sub>2</sub> e quindi l'espansione della schiuma;
- catalizzatori di gel che accelerano la formazione del polimero abbassando il tempo di filo e di fuori impronta.

Se si riducesse troppo il tempo di crema rimarrebbe un tempo inferiore a disposizione per omogenizzare meccanicamente la miscela; al contrario un tempo troppo lungo ostacolerebbe l'espansione della schiuma a causa della reticolazione in atto, e la densità finale non sarebbe ottimale. Una riduzione del tempo di filo provocherebbe invece una maggiore competizione con la reazione tra acqua e isocianato, con conseguente minore densità.

### 1.2.4 Agenti espandenti

Responsabili della struttura cellulare degli espansi polimerici, portano alla formazione, durante la polimerizzazione, di bolle di gas che rigonfiano la miscela, formando le celle. Gli espandenti possono essere:

- Chimici: sostanze che producono gas a causa della reazione chimica con un componente del formulato (per esempio l'acqua);
- Fisici: sostanze volatili, liquidi basso bollenti o gas liquefacibili a bassa pressione e/o temperatura che evaporano a causa del calore liberato durante la reazione (per esempio gli idrocarburi HC, i clorofluorocarburi CFC, gli idrofluorocarburi HFC e gli idroclorofluorocarburi HCFC).

I criteri per la scelta dell'agente espandente sono (<sup>2</sup>):

- Conducibilità termica dell'espandente, importante nel caso di materiali isolanti di spessore limitato;
- Facilità di utilizzo, importante nel caso di espandenti infiammabili (pentano) e di espandenti basso bollenti che richiedono un controllo sulla temperatura e pressione;
- Solubilità dell'espandente nella matrice che dovrebbe essere la minore possibile per garantire una ridotta plasticizzazione e una pressione del gas nelle celle alta, evitando così problemi strutturali.

### *1.2.5 Tensioattivi*

Vengono impiegati nella realizzazione delle schiume per ridurre la tensione superficiale del poliolo stabilizzando la miscela, favorendo l'emulsione e la formazione della struttura cellulare. Per non influenzare in maniera significativa il comportamento al fuoco del polimero vengono utilizzati tensioattivi di tipo siliconico. Vengono introdotti in quantità variabili tra lo 0.5% e 1% sulla massa totale dei reagenti e la mancanza di un'adeguata quantità provoca una struttura cellulare irregolare, caratterizzata da celle di grandi dimensioni. Quantità superiori non comportano alterazioni della struttura cellulare.

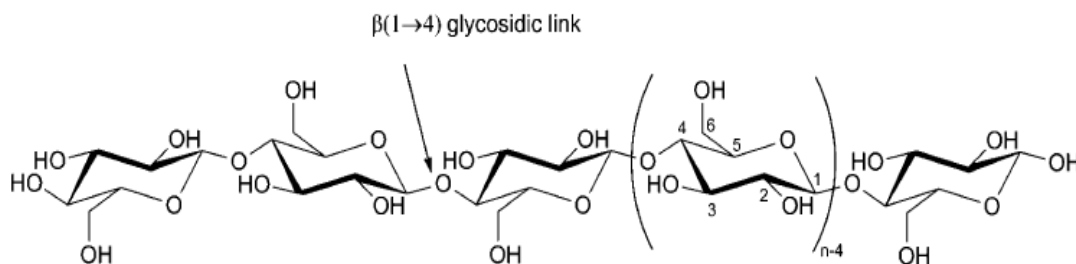
# Capitolo 2

## Materie prime rinnovabili

Nel capitolo 2 si descrive il materiale usato come rinforzo per la realizzazione delle schiume poliuretatiche, ovvero la nanocellulosa cristallina (NCC) descrivendo la struttura, i processi per ottenerla e le varie tipologie con cui si è lavorato.

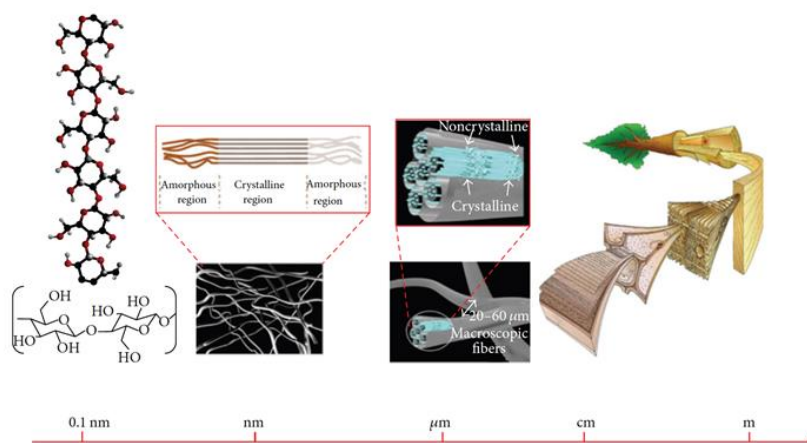
### 2.1 La cellulosa

La cellulosa rappresenta un materiale di partenza relativamente economico e intrinsecamente *green* ed è il polimero rinnovabile più abbondante sulla Terra. Si ricava da polpa di legno, cotone, grano, riso, cellulosa batterica. Per parziale degradazione delle fibre di cellulosa con acido solforico si ottiene un nuovo materiale costituito da nanocristalli di cellulosa, che prende il nome di nanocellulosa cristallina (NCC). Negli ultimi anni, l'interesse della comunità scientifica è stato attratto dalle straordinarie proprietà meccaniche, dalla rinnovabilità e sostenibilità della NCC, unite all'ampia possibilità di modificazione chimica. Le proprietà meccaniche che vengono attribuite alla NCC sono in realtà misurate per la cellulosa di partenza dal momento che l'analisi risulta impossibile per cristalli di dimensione nanometrica. La cellulosa è un omopolimero esistente in natura sotto forma di lunghe catene (grado di polimerizzazione  $\geq 20000$ ) costituite da unità glucosidiche con conformazione a sedia <sup>(4)</sup> collegate tra loro da legami  $\beta$ -1,4-glicosidici. La presenza dei gruppi ossidrilici (primari e secondari) delle unità glucosidiche porta alla formazione di un fitto *network* di legami idrogeno intra e inter-molecolari tra le catene di cellulosa <sup>(6)</sup>.



**Figura 2.1** Struttura della cellulosa.

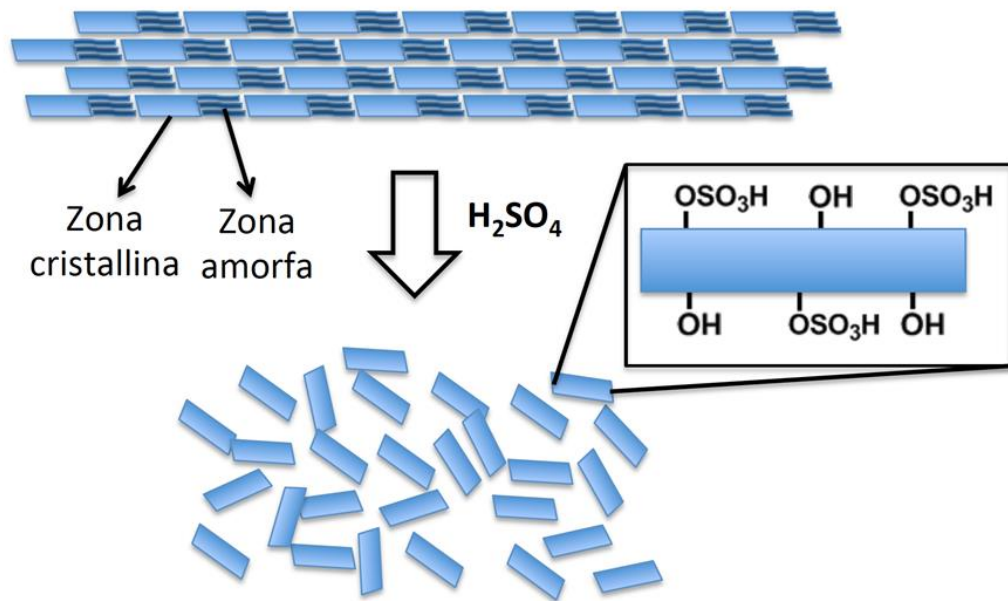
La conformazione lineare delle catene facilita il loro impaccamento tramite forze di Van der Waals e i legami idrogeno intra e inter-molecolari a formare le cosiddette fibrille elementari (diametro di 3.5 nm) le quali, a loro volta, si impaccano per dare delle microfibrille (diametro compreso fra i 5-50 nm). Sebbene l'impaccamento ordinato delle catene cellulose consenta di avere delle zone ad elevato grado cristallinità, durante il processo di biosintesi si creano anche regioni para-cristalline o amorfe dislocate in modo casuale lungo le microfibrille.



**Figura 2.2** Struttura della cellulosa dalla parete cellulare del legno alle microfibrille, alle nanofibrille alla molecola di cellulosa.

## 2.2 Produzione della cellulosa nanocristallina (NCC)

Attraverso la reazione di idrolisi acida delle fibre cellulose viene prodotta la NCC. L'idrolisi acida coinvolge principalmente i legami glicosidici delle zone amorfe, le quali possiedono una densità minore rispetto a quelle cristalline e sono più facilmente aggredibili dall'acido<sup>(5)</sup>. Infatti, le parti cristalline sono fortemente impacchettate e quindi più resistenti all'attacco acido. Dopo la purificazione per dialisi, si ottiene una sospensione acquosa contenente particelle cristalline simili a bastoncini di dimensioni nanometriche. In particolare, utilizzando per l'idrolisi l'acido solforico, dei gruppi solfato verranno attaccati alla superficie del nanocristallo sotto forma di esteri carichi negativamente.



**Figura 2.3** Nanocristalli di cellulosa con gruppi solfato.

A causa dei gruppi solfato carichi, la NCC forma una dispersione colloidale stabile quando diluita in acqua a specifiche concentrazioni.

I fattori che influenzano la produzione di NCC sono:

- la natura dell'acido, che influenza marcatamente la stabilità, le proprietà reologiche e la stabilità termica dei nanocristalli. Si utilizzano solforico o cloridrico;
- la temperatura e il tempo di idrolisi. Più alta è la temperatura e più corto è il tempo di idrolisi. Tipicamente nel caso dell'acido solforico si lavora tra i 40 e i 70°C. Inoltre, il prolungamento della reazione porta a una decrescita della lunghezza dei nanocristalli <sup>(7)</sup>;
- il rapporto acido-cellulosa, il quale, se aumenta, produce della NCC con una curva di distribuzione delle dimensioni dei nanocristalli più stretta <sup>(8)</sup>.

## 2.3 Modifica chimica della NCC

Si modifica chimicamente la nanocellulosa per:

- incrementare la compatibilità della NCC con matrici non polari/idrofobiche e migliorarne la dispersione in solventi organici;
- adattare le proprietà della NCC a specifiche applicazioni, inserendo opportune molecole funzionali.

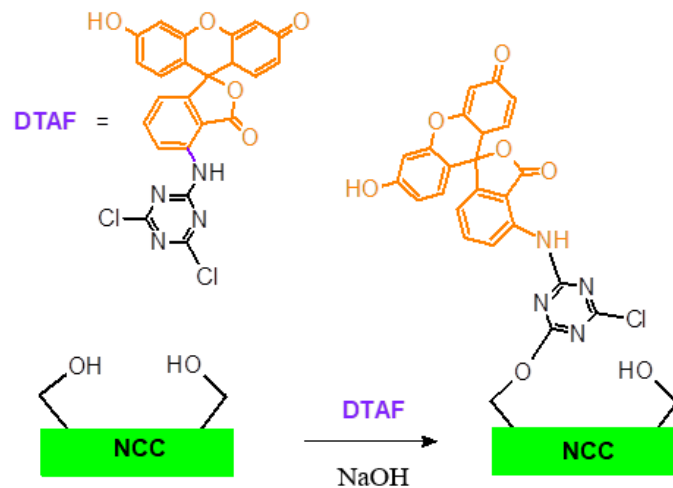
Poiché l'unità costitutiva della catena cellulosa è una molecola di glucosio, è possibile sfruttare per la funzionalizzazione i suoi tre gruppi ossidrilici. È necessario evitare reagenti aggressivi, tempi prolungati di reazione e sollecitazioni meccaniche (agitazione magnetica, sonicazione, riscaldamento) perché possono intaccare la morfologia della NCC compromettendone le proprietà principali. Le modificazioni chimiche interessano la superficie dei nanocristalli. In questo lavoro di tesi la NCC è stata modificata con la fluoresceina, l'ammina, l'acido tannico.

### 2.3.1 Nanocellulosa non modificata

La nanocellulosa di partenza è stata fornita da *Melodea Ltd.* come sospensione in acqua al 3% in massa. Questa nanocellulosa è prodotta a partire da residui di polpa cellulosa dell'industria cartaria; la cellulosa è stata trattata con acido solforico per idrolizzare le parti amorfe e lasciare in soluzione quelle cristalline sotto forma di nanocristalli di cellulosa (NCC). Questi si disperdono bene in acqua grazie ai gruppi solfonati lasciati sulla superficie dall'azione dell'acido solforico. Per poter pesare il prodotto secco da introdurre nelle schiume, la nanocellulosa è stata liofilizzata, ovvero prima si congela la soluzione, e poi attraverso un liofilizzatore che sublima l'acqua (che passa così dallo stato solido a quello di vapore) in alto vuoto si ottiene la NCC solida in uno stato finemente suddiviso che facilita la ridispersione della NCC rispetto a una semplice essiccazione che produce aggregati difficili da sospendere.

### 2.3.2 Nanocellulosa con fluoresceina: NCC+ FLUO

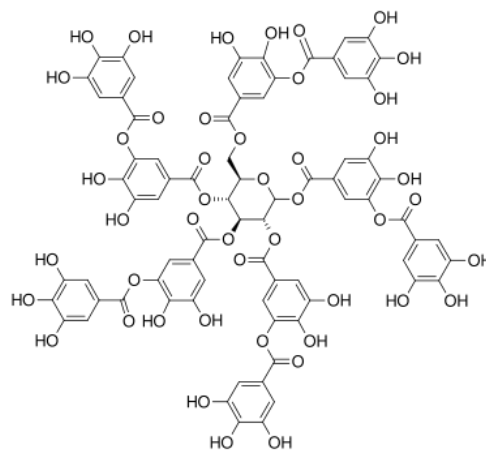
Si è pensato di conferire delle proprietà di fluorescenza alla nanocellulosa per poter indagare poi la struttura della schiuma PU con un microscopio confocale che rileva la fluorescenza del campione. Così facendo si possono analizzare la morfologia della schiuma e la distribuzione della nanocellulosa al suo interno (se si aggrega o se si disperde in maniera omogenea, o se provoca un cambiamento nella struttura della schiuma). Il labeling fluorescente è stato ottenuto funzionalizzando covalentemente la NCC con la fluoresceina DTAF (5-(4,6-dichlorotriazinyl)aminofluorescein), ovvero una fluoresceina con un gruppo funzionale triazina, che si lega ai gruppi idrossilici della nanocellulosa secondo la reazione in figura. La reazione è condotta in ambiente basico per favorire la deprotonazione dei gruppi idrossilici della NCC che agiscono da nucleofili nei confronti dell'unità triazinica.



**Figura 2.4** Schema di reazione della NCC funzionalizzata fluoresceina.

### 2.3.3 Nanocellulosa con acido tannico: NCC+ TAN

Essendo a conoscenza delle proprietà antinfiamma dei tannini, si è pensato che il materiale recentemente riportato in letteratura che combina la NCC con tannini <sup>(23)</sup> (struttura in figura) attraverso un'interazione supramolecolare (quindi non covalente) potesse essere interessante in combinazione con i PU.

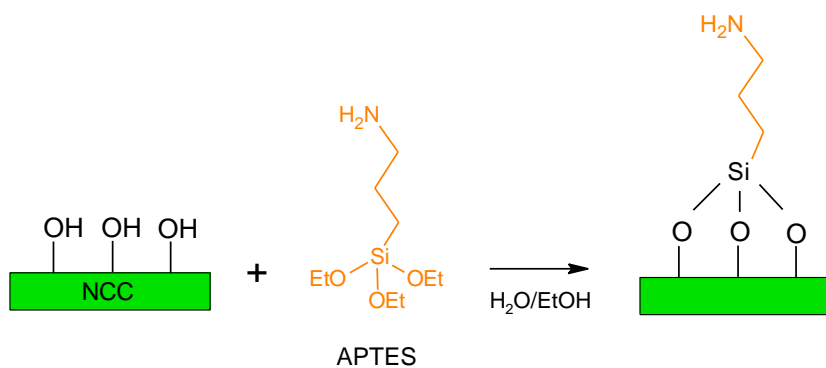


**Figura 2.5** Acido tannico.

### 2.3.4 Nanocellulosa con gruppi amminici: NCC+ SiNH<sub>2</sub>

Una funzionalizzazione con gruppi amminici permetterebbe di esplorare due diversi percorsi di integrazione della nanocellulosa nella schiuma poliuretanic: la dispersione nei polioli e nell'isocianato.

Infatti mentre la nanocellulosa non funzionalizzata è stata dispersa nei polioli, la NCC-SiNH<sub>2</sub> può reagire facilmente anche con l'isocianato prima del mescolamento. Il proposito è quindi quello di analizzare eventuali differenze nei due diversi modi di operare. I gruppi amminici sono legati al substrato tramite silanizzazione. Il composto scelto per reagire con la nanocellulosa è l'APTES ((3-Aminopropil)trietossisilano) e la reazione è indicata in figura.



**Figura 2.6** Schema di reazione della sintesi della NCC-SiNH<sub>2</sub>.

Le schiume rigide in PU offrono bassa conduttività termica e proprietà di permeabilità all'umidità insieme ad un alto rapporto resistenza/peso. Tuttavia, per certe applicazioni (costruzioni navali e automobilistiche), le schiume rigide in PU presentano ancora alcuni svantaggi, come quelli bassa stabilità termica e bassa resistenza meccanica <sup>(9)</sup>. Pertanto, sono stati realizzati studi per produrre schiume poliuretaniche rigide ad elevate prestazioni. Schiume PU rinforzate con particelle sferiche di TiO<sub>2</sub>, nanocariche di argilla, nanofibre di carbonio <sup>(19)</sup> a forma di bastoncini e silicati stratificati organici hanno dimostrato un miglioramento significativo delle proprietà termiche e meccaniche. Tuttavia, ad oggi, poco lavoro è stato fatto sullo sviluppo di schiuma rigida PU rinforzata con nanofibre di cellulosa.

In altri casi si è osservato il ruolo sinergico di rinforzo di nanocristalli di amido e nanofibre di cellulosa incorporati nella matrice di poliuretano in acqua usando una tecnica di fusione/evaporazione. Entrambi ricavati da idrolisi acida di granuli di mais e del cotone, i diversi nanocristalli polisaccaridi e nanofibre combinati insieme hanno formato forti reticoli di legami ad idrogeno, rafforzando il PU <sup>(10)</sup>. Con incorporazione di 1% in peso di SN e 0.4% in peso di CW, la resistenza a trazione, il modulo di Young e la tenacità a rottura dei nanocompositi basati su PU è stata significativamente migliorata.



# Capitolo 3

## Comportamento al fuoco

Gli espansi poliuretanicici sono molto infiammabili per via della loro struttura cellulare. Bruciando essi rilasciano fumi densi (causa di ridotta visibilità durante un incendio) e gas molto tossici come monossido di carbonio e acido cianidrico. In questo capitolo si introdurranno i concetti relativi alla combustione dei polimeri e alcuni sistemi di inibizione.

### 3.1 Concetti generali

In certe condizioni di temperatura e concentrazione d'ossigeno, qualsiasi sostanza organica brucia. Il comportamento al fuoco, in presenza della fiamma che provoca una serie di trasformazioni fisiche e chimiche, dipende dal tipo di materiale, dal tipo di innesco, dalla forma e posizione dell'oggetto rispetto alla fiamma, e dall'umidità relativa. Esso, può essere valutato in due modi:

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

A causa della bassa densità e dalla bassa inerzia termica, i polimeri cellulari presentano un comportamento al fuoco critico; ciò determina il raggiungimento di temperature elevate in tempi brevi e un'elevata velocità di degradazione del polimero stesso. Un altro aspetto importante del comportamento al fuoco è l'infiammabilità dei gas, per esempio dei possibili espandenti infiammabili usati, come pentano (espandente fisico).

### 3.1.1 Combustione

Calore e luce vengono sviluppati dalla reazione chimica di combustione, la quale è una reazione di ossidazione. Essa richiede;

- una sostanza combustibile;
- una sostanza comburente;
- una fonte di innesco.

La combustione non avverrebbe se mancasse uno di questi elementi. Le molecole di ossigeno si combinano con gli atomi di una sostanza combustibile (carbonio e idrogeno per esempio) durante questa reazione, sviluppando prodotti di combustione come gas combustibili, non combustibili, residui carboniosi (char) <sup>(1)</sup> e fuliggine (particelle solide).

Occorre precisare che:

- solo materiali in fase gas possono bruciare; solidi e liquidi devono passare quindi in fase vapore;
- solo se la concentrazione di gas combustibile fosse compresa nell'intervallo di infiammabilità la miscela gassosa può bruciare. Fuori da tale intervallo la combustione non si può mantenere per difetto del combustibile (sotto il limite) o del comburente (sopra il limite),
- la temperatura minima alla quale un solido sviluppa la quantità necessaria di gas da formare una miscela infiammabile con l'aria è definita flash point; in presenza di innesco provoca la combustione. Vi è la possibilità inoltre che oltre una certa temperatura, la combustione avvenga senza innesco. Tale temperatura è definita temperatura di ignizione o autoaccensione.

Tutto ciò viene riassunto dalla figura 3.1; si può notare come all'aumentare della temperatura si allarghi l'intervallo di infiammabilità.

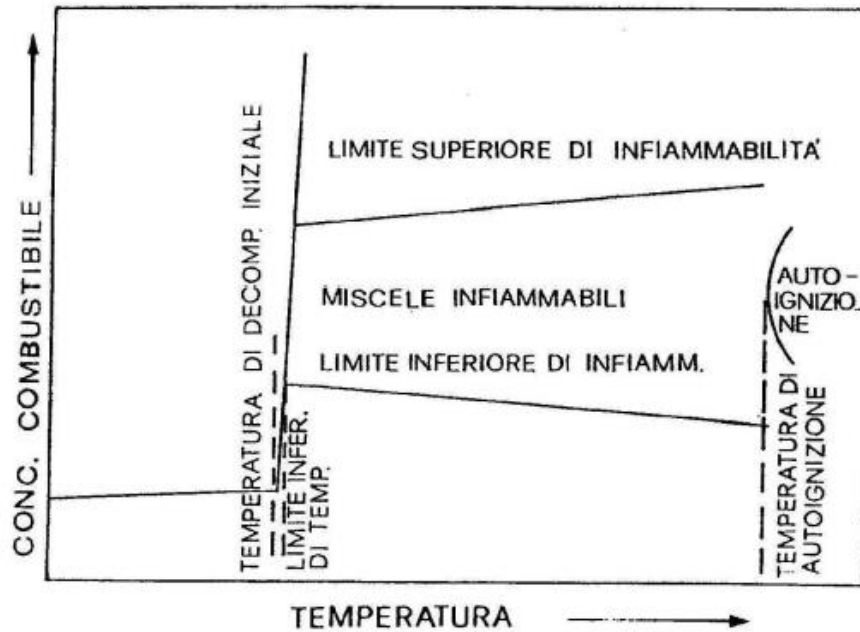


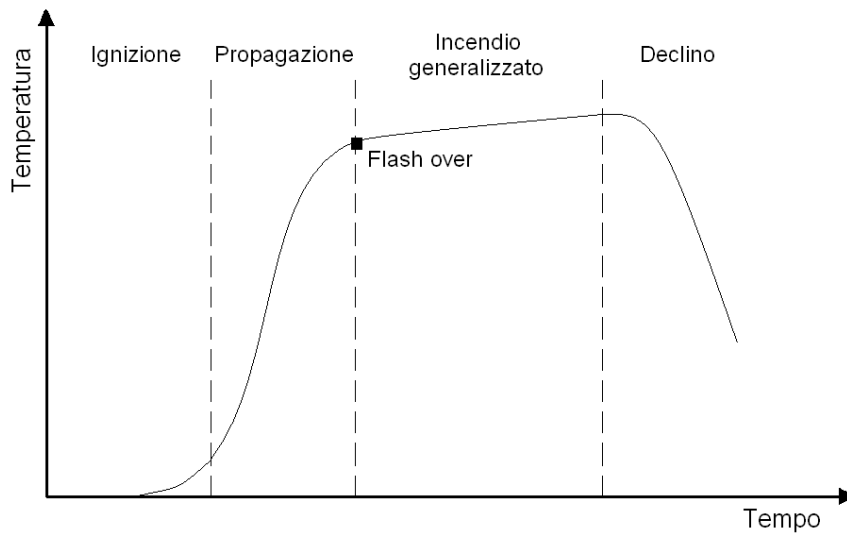
Figura 3.1. Limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti <sup>(14)</sup>.

Nel caso di PUR il polimero, essendo termoindurente, si decompone prima di fondere: questa decomposizione potrebbe alzare la temperatura al di sopra del flash point e sviluppare una certa quantità di gas combustibili tale da raggiungere il limite inferiore di infiammabilità <sup>(12)</sup>, essendo un processo esotermico. Essendo infine un processo irreversibile, la temperatura di decomposizione iniziale rappresenta spesso la temperatura massima ammessa.

### 3.1.2 Incendio <sup>(11)</sup>

Una qualsiasi combustione che sfugge al controllo umano viene definita incendio. Esso è un fenomeno complesso schematizzabile in quattro fasi: ignizione, propagazione, incendio generalizzato, declino. Nella prima fase una sorgente termica riscalda il combustibile in presenza del comburente. Viene innescata la degradazione termica a causa dell'aumento della temperatura del materiale, con conseguente rilascio di sostanze gassose infiammabili (pirolisi).

Parte la combustione in presenza di innesco e all'interno dei limiti di infiammabilità (o in assenza di innesco quando raggiunta la temperatura di ignizione). La fiamma prodotta libera calore ed esalta il fenomeno in tempi brevi, autoalimentandosi. La temperatura cresce molto rapidamente nella seconda fase, come si osserva dalla figura 3.2.



**Figura 3.2.** Curva ideale di progressione di un incendio <sup>(1)</sup>.

Le temperature sono contenute e le fiamme sono localizzate nelle prime due fasi dell'incendio; picchi si riscontrano in prossimità delle fiamme. Si può intervenire per limitare i danni con buone probabilità di successo. Nella terza fase ha inizio lo stadio di massimo rilascio del calore (circa a 600 °C). La miscela di gas infiammabili causa la rapida propagazione delle fiamme che portano alla decomposizione del materiale solido e quindi alimentano ulteriormente l'incendio. Si raggiungono le temperature più alte in questa fase (1000 °C). La temperatura inizia a scendere con l'esaurirsi del comburente o del combustibile, fino a che l'incendio si estingue nella quarta fase (sotto i 200 °C).

### 3.2 Comportamento al fuoco degli espansi poliuretanic rigidi

I polimeri cellulari sono generalmente caratterizzati da bassa conducibilità termica. Valori ottimali di conducibilità termica per i PUR sono compresi tra 0.019-0.026 [ $W \times m^{-1} \times K^{-1}$ ]. Quando la superficie è esposta alla radiazione termica essi disperdono una quantità di calore trascurabile, per cui raggiungono la temperatura di degradazione velocemente.



sviluppano sostanze gassose infiammabili come idrogeno, metano, etano e etilene. Allo stesso tempo si forma uno strato carbonioso detto char.

Inoltre, in presenza di ossigeno possono avvenire anche reazioni di ossidazione del substrato: la velocità di degradazione del polimero in questo caso dipende dalla diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esposta;

- **Ignizione:** la quantità di gas combustibili sviluppati cresce a mano a mano che la decomposizione procede, fino a che la miscela formata con l'aria rientra nell'intervallo di infiammabilità;
- **Combustione e propagazione:** vengono riscaldate nuove zone del materiale che raggiungono la temperatura di degradazione in questa fase. In presenza di aria avviene l'ossidazione totale del char carbonioso attorno ai 510 °C <sup>(13)</sup>. Se dopo la rimozione dell'innesco la combustione procede ulteriormente, viene definita autopropagante; il calore sviluppato alimenta sia la pirolisi che l'ignizione. In caso contrario, il processo cessa. La combustione è influenzata dalla velocità di generazione del calore e dal suo trasferimento alla superficie; dalla natura della superficie (struttura chimica e geometria) e dalla velocità di decomposizione.

Ovviamente più alto è il calore di combustione del polimero, maggiore sarà la quantità di calore liberato nella fiamma per sostenere il ciclo di bruciatura.

### 3.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma

La combustione riguarda due fasi:

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

Quindi, si può agire su queste fasi per inibire la fiamma.

- *Inibizione in fase condensata.* Questo meccanismo consiste nel diminuire la quantità di gas combustibile prodotta dalla decomposizione del substrato polimerico (in tal modo si riduce anche  $\Delta H_2$ ). L'azione di un ritardante di fiamma che agisce in fase condensata si manifesta nella formazione del char. Il residuo carbonioso ricopre il materiale sottostante, riducendone la degradazione e quindi lo sviluppo di gas e ostacola nello stesso tempo la diffusione di tali gas verso la fiamma e del comburente verso l'interno del materiale. Quindi è importante che il char aderisca al substrato, altrimenti tenderebbe a sfaldarsi, esponendo superficie nuova alla fiamma. Inoltre un char compatto è più efficiente di uno poroso, quest'ultimo risulta migliore se a celle chiuse <sup>(13)</sup> perché migliore capacità di

isolamento termico rispetto all'espansione a celle aperte. Per garantire una certa efficienza nella fase condensata, i ritardanti di fiamma dovrebbero essere presenti in una grande quantità nel polimero, risultando così uno svantaggio.

- *Inibizione in fase gas.* L'inibizione in questo caso agisce direttamente sulla fiamma e non sulla pirolisi del substrato;  $\Delta H_2$  rimane costante mentre invece  $\Delta H_1$  cala; viene rallentata la decomposizione del substrato riducendo la quantità di calore liberata. Poiché le reazioni alla base della propagazione della fiamma sono radicaliche in fase gas, è necessario che il ritardante passi in fase gas e che una volta giunto nella fiamma si dissocia a dare luogo a dei radicali a temperature non troppo alte né troppo basse, per essere efficace. Inoltre, la decomposizione dei ritardanti che agiscono in fase solida, oltre a formare il char, libera dei vapori come vapore acqueo che vanno a diluire i gas prodotti dalla degradazione del polimero, agendo in tal modo anche in fase gas (<sup>13</sup>).

### 3.3 Ritardanti di fiamma

Verranno riassunti in questo paragrafo i principali tipi di ritardanti di fiamma utilizzati e i loro meccanismi d'azione. Non è facile stabilire il meccanismo con cui operano i ritardanti perché spesso sono molteplici e si influenzano l'un l'altro. Il prevalere di un meccanismo piuttosto che un altro dipende dal tipo di polimero, dalla natura del ritardante di fiamma e dalle condizioni di combustione. Inoltre, quando vengono combinati ne deriva un effetto sinergico. Si distinguono tre tipologie di antifiamma:

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

#### 3.3.1 Ritardanti a base fosforo

Svolgono la loro azione sia in fase condensata che in fase gassosa, con meccanismi sia fisici che chimici a seconda del substrato polimerico, delle condizioni di combustione e del ritardante utilizzato. Essi favoriscono, nella fase condensata, la formazione di char, soprattutto nei polimeri contenenti ossigeno, come i PUR. Inoltre, sviluppano acqua, che diluisce i gas combustibili, e promuovono reazioni endotermiche che sottraggono calore.

Durante l'azione in fase condensata il ritardante viene convertito in acido fosforico e poi in acido metafosforico (<sup>12,14</sup>) che polimerizza e si decompone ad alte temperature.

La formazione del char è favorita dalla disidratazione della matrice polimerica; la completa ossidazione del carbonio è impedita dalla presenza del fosforo, che favorisce così il ritardo di fiamma. Infine i ritardanti a base fosforo possono dare luogo a sistemi intumescenti costituiti da (<sup>13</sup>):

- composto contenente fosforo (APP) che funge da agente disidratante,
- alcol polibasico come pentaeritrolo che promuove la formazione di char;
- sostanze contenenti azoto come la melammina che fungono da espandenti.

In fase gassosa essi risultano efficienti inibitori sia tramite meccanismo radicalico (meccanismo chimico), sia attraverso meccanismo fisico di dissociazione termica.

### 3.3.2 Ritardanti a base alogeni

Le reazioni legate alla propagazione della combustione sono di tipo radicalico, e in particolare (<sup>15</sup>):



Essi agiscono in fase gas e inibiscono la combustione rallentando le reazioni (3.1) e (3.2). La prima è responsabile della propagazione della combustione; la seconda è molto esotermica ed è responsabile di alimentare le fiamme (<sup>15</sup>). L'antifiamma inizialmente si dissocia e libera radicali alogeni come riportato:



Se nel ritardante fossero presenti atomi di idrogeno, si formerebbe l'idracido HX, che risulta il vero ritardante di fiamma. Per fare in modo che i radicali alogeni (o gli idracidi) intervengano nel momento giusto, il ritardante deve dissociarsi ad una temperatura di poco inferiore a quella di ignizione del polimero. Dalla reazione con il gas combustibile si forma l'idracido:



L'idracido successivamente reagisce con i radicali H· e OH· in maniera competitiva rispetto alle reazioni (3.1) e (3.2):



Dalla forza del legame carbonio e alogeno (C-X) dipende l'efficacia dell'inibitore.



In ordine crescente di forza di legame si ha:



Il legame C-I è troppo debole, e quindi I· viene liberato troppo presto; invece, il legame C-F è troppo forte per rompersi, per cui non essendo F· disponibile direttamente, i ritardanti a base fluoro sono scarsamente efficaci.

Vengono quindi impiegati i ritardanti a base di cloro e bromo: il migliore risulta il bromo perché risulta più facilmente disponibile. Oltre a tale meccanismo chimico, questi ritardanti agiscono anche fisicamente, diluendo i gas combustibili e quindi riducendo il calore sviluppato dalla fiamma: risultano pertanto importanti fattori come la densità, la massa e la capacità termica degli alogeni usati. I composti a base di alogeni prevedono nei PU (<sup>14</sup>):

- formazione di radicali (azione in fase gas);
- promozione del char tramite reazioni di deidrogenazione (azione in fase condensata);
- formazione di uno strato non combustibile di protezione a base di alogenuri.

### 3.3.3 Ritardanti inorganici

I più utilizzati sono gli idrossidi metallici, tra cui l'ATH (allumina tri-idrata ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )) e l'idrossido di magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Il meccanismo di azione si può riassumere così (<sup>12,14</sup>):

- inizia la decomposizione endotermica di queste sostanze ad alte temperature e ciò porta ad un raffreddamento del sistema;
- la decomposizione implica il rilascio di acqua che diluisce i fumi responsabili della ridotta visibilità e che crea una barriera liquida sulla superficie del polimero;
- si forma un ossido refrattario che funge da barriera;
- si deposita sull'ossido metallico il carbonio derivante dalla degradazione del polimero; il carbonio durante la combustione si ossida in anidride carbonica abbattendo ulteriormente i fumi.

Queste sostanze non hanno costi elevati, ma per svolgere la loro funzione servono in abbondanti concentrazioni. Dato l'effetto sinergico che ne deriva, l'ATH e l'idrossido di magnesio vengono spesso usati insieme perché decomponendosi a temperature diverse permettono di coprire un intervallo di temperature più ampio.

### 3.3.4 Effetti sinergici <sup>(13)</sup>

Dalla miscelazione di ritardanti di fiamma si può ottenere un effetto sinergico, ovvero un migliore ritardo di fiamma rispetto alla somma delle azioni dei singoli. Per esempio la miscela di ammonio polifosfato e melammina, con ciascun ritardante in particolari rapporti, permette di ottenere un sistema intumescente; la formazione del char permette di ottenere un sistema di protezione per il materiale polimerico molto efficiente.

Un sistema intumescente è costituito da un catalizzatore, da un formatore di char e da un agente espandente:

- il catalizzatore forma un acido degradandosi;
- quest'ultimo disidrata il formatore di char con successiva formazione dello strato carbonioso;
- l'agente espandente sviluppa prodotti gassosi decomponendosi. Questi ultimi rigonfiano il char e ciò permette di ottenere uno strato isolante.

In questo caso il catalizzatore è costituito da ammonio polifosfato, l'agente espandente da melammina e il formatore di char dal polimero. La sinergia è dovuta al fatto che si ottiene con questa miscela uno strato carbonioso a struttura cellulare, che limita il riscaldamento del polimero rispetto al char non cellulare. Si può comunque non ottenere un sistema intumescente a causa delle condizioni di degradazione e quindi viene a mancare l'azione sinergica.

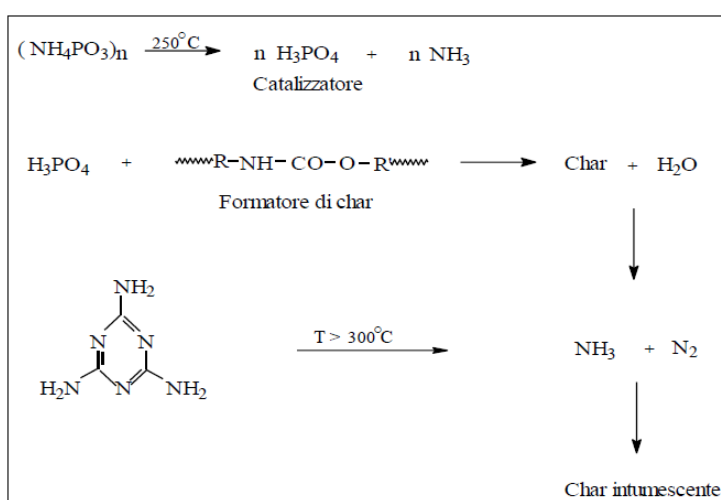


Figura 3.4 Meccanismo di azione dell'ammonio polifosfato e melammina.

# Capitolo 4

## Tecniche di caratterizzazione dei PUR

Il capitolo 4 è inerente alle prove normate e agli strumenti necessari per le misure: resistenza a compressione, densità apparente, conducibilità termica, caratterizzazione morfologica, analisi termogravimetrica, spettroscopia infrarossa e reazione al fuoco.

### **4.1 Caratterizzazione meccanica: test di resistenza a compressione.**

Le proprietà meccaniche di un materiale sono fondamentali per valutarne il suo utilizzo per determinati scopi. Dipendono dalla formulazione del materiale, dal metodo di produzione, e dalle condizioni introdotte. Secondo la norma UNI 6350, il test si esegue su almeno 5 provini cubici di 5 [cm] di lato, posti tra due superfici che si muovono a velocità costante di 5 [mm/min]. Il valore della resistenza a compressione, espresso in [kPa] si ricava dividendo il carico massimo applicato per la superficie iniziale; se la curva sforzo-deformazione non presentasse un massimo si considererebbe il valore del carico a 10 % di deformazione. Essendo le schiume polimeriche materiali anisotropi, si deve misurare la resistenza meccanica sia in direzione parallela al senso di crescita della schiuma sia in senso perpendicolare. Maggiore sarà l'anisotropia del materiale, maggiore sarà la differenza tra i due valori.

## 4.2 Caratterizzazione fisica

### 4.2.1 Densità apparente

La densità apparente è data dal rapporto tra la massa e il volume dell'espanso e viene espressa in [kg/m<sup>3</sup>]. Maggiore è la densità della schiuma e maggiore sarà la resistenza a compressione come dimostra la legge

$$\sigma = K \times \rho^n \quad (4.1)$$

dove  $\sigma$  è la resistenza a compressione,  $\rho$  è la densità,  $n$  è un fattore empirico minore di 2. Nelle applicazioni pratiche non si vuole avere alta densità perché andrebbe a discapito della leggerezza dei polimeri.

La misura è eseguita secondo la norma UNI 6349. Dopo aver determinato il volume (V) della schiuma misurando le tre dimensioni e la massa (m) del campione si ricava la densità

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

### 4.2.2 Conducibilità termica

La conducibilità termica ( $k$ ) è una proprietà intrinseca del materiale, rappresentante il flusso di calore  $J$  che attraversa un'area di 1 [m<sup>2</sup>] in un pannello avente spessore di 1 [m] quando la differenza di temperatura è di 1 [K], e viene misurata secondo la norma UNI 7745, mediante un termoconduttimetro. Il campione viene inserito tra due piastre mantenute a temperature diverse, come illustrato in Figura 4.2

Tra le due superfici si crea un flusso di calore ( $J=Q/A$ ) a causa del gradiente termico ( $\Delta T$ ) che attraversa il campione, e questo viene valutato attraverso un trasduttore che copre un'area di 100 [cm<sup>2</sup>], inferiore alle dimensioni del campione per evitare errori di misura a causa di flussi di calore laterali (effetto bordi). La conducibilità termica  $k$  viene espressa in [mW/m\*K] ed è pari a

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

dove  $Q$  è espresso in [mW],  $\Delta T$  in [K],  $A$  (area del campione a contatto con le piastre) in [m<sup>2</sup>], e  $s$  (spessore del provino) in [m]. Maggiore sarà  $k$ , minore sarà il potere isolante del materiale.

Gli espansi polimerici sono caratterizzati da bassa conducibilità termica e per questo vengono usati come materiali isolanti.

Questo è dovuto al fatto che un materiale espanso è costituito per la maggioranza del suo volume da gas, il quale avendo conducibilità termica minore di quella del solido abbassa la conducibilità termica totale del campione. Il trasferimento di calore in un materiale cellulare avviene per conduzione attraverso il solido, per convezione attraverso il gas e per irraggiamento. Nel caso di PU espansi la conducibilità del solido e del gas vengono addizionate, e i principali contributi sono dati da convezione e irraggiamento. Nel tempo si assiste ad un peggioramento del potere isolante a causa della diffusione del gas espandente (CO<sub>2</sub> nel caso di espansi ad acqua) verso l'ambiente esterno e della contro diffusione dell'aria esterna verso l'interno dell'espanso che portano ad un aumento della conducibilità termica, in quanto l'aria ha una conducibilità termica maggiore.

I valori di conducibilità termica vengono misurati il primo giorno di vita della schiuma e dipendono dal diametro cellulare e quindi dal tipo di espandente. Generalmente la presenza di additivi diminuisce il diametro cellulare e quindi il contributo dell'irraggiamento (essendo proporzionale al diametro). L'additivo aggiunto in dimensione nanometrica, agendo da agente nucleante può contribuire alla riduzione del diametro cellulare e quindi della conducibilità termica.

Misurando la conducibilità termica dei campioni nel tempo si può monitorare l'invecchiamento termico del materiale, ovvero la tendenza a perdere il proprio potere isolante a causa dei fenomeni diffusivi. L'invecchiamento è legato alla quantità di celle chiuse (aumenta se diminuiscono) e alla diffusività del gas nel materiale. In figura 4.2 è riportata un'immagine del conduttimetro usato nelle prove di conducibilità.



**Figura 4.2.** Termoconduttimetro Holometrix.

### 4.3 Caratterizzazione morfologica. SEM (microscopio elettronico a scansione)

La caratterizzazione morfologica delle schiume (struttura cellulare) viene effettuata attraverso un microscopio elettronico a scansione (SEM). Esso, rispetto ai microscopi ottici, non sfrutta la luce come sorgente di radiazione ma un fascio di elettroni; in questo modo si raggiungono risoluzioni maggiori. Il fascio di elettroni viene accelerato da un sistema di lenti magnetiche e focalizzato sul campione in più scansioni. Si ottengono quindi diversi segnali dall'interazione tra campione ed elettroni. Si ottengono poi varie informazioni dall'elaborazione di questi segnali, di natura morfologica e strutturale. Il segnale usato per l'analisi della superficie esterna di una sostanza è quello fornito dagli elettroni secondari, provenienti da una profondità di 10 nm, i quali vanno a fornire delle immagini sullo schermo di un tubo a raggi catodici.

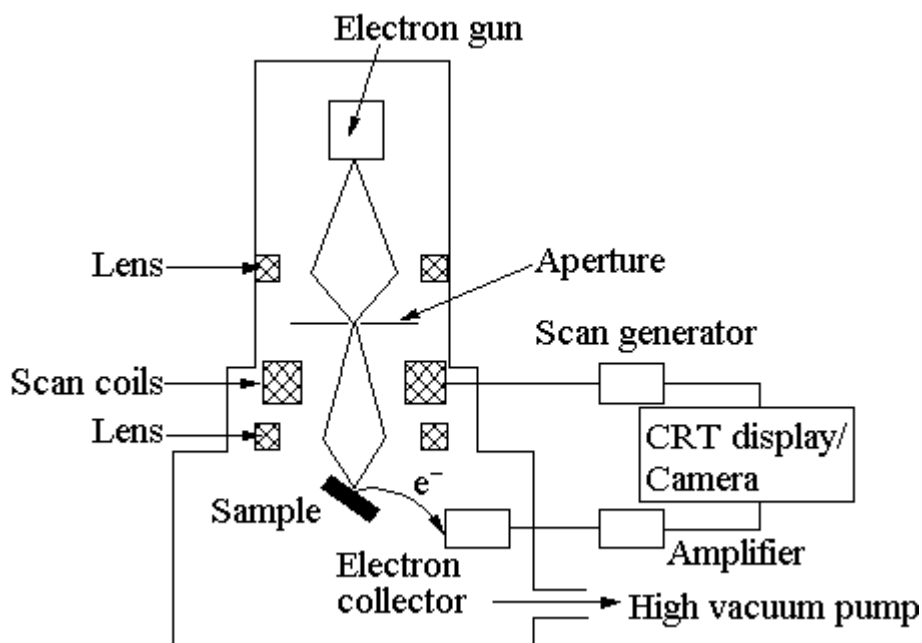


Figura 4.3 Rappresentazione schematica di un microscopio SEM.

Il SEM è quindi costituito principalmente da (Figura 4.3):

- una colonna elettronica, dove si crea il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, in cui il fascio interagisce con il campione;
- vari tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio- campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo, in cui si ricostruisce, in base ai segnali ricevuti, l'immagine del campione.

È possibile determinare la dimensione media delle celle delle schiume dall'analisi delle immagini dei campioni ottenute al SEM; la conoscenza di questo parametro è importante perché influisce sul potere isolante degli espansi. Poiché le celle presentano forma e dimensioni molteplici, è difficile determinare il diametro medio. Un metodo semplice per il calcolo della dimensione media della cella è quello proposto dalla norma ASTM D3576. Tale metodo prevede di tracciare 5 linee orizzontali sulle immagini SEM delle schiume, contando il numero di intersezioni delle pareti di cella con le linee di riferimento. In questo modo viene determinata la dimensione media di cella. Tuttavia, le immagini forniscono un diametro medio di cella sottostimato dato che nella preparazione del provino il piano di taglio non passa per il centro della cella ma la interseca casualmente; pertanto viene introdotta una correzione. In tal modo si può ricavare la relazione tra la corda  $z$ , ottenuta dividendo la lunghezza della linea di riferimento per il numero di intersezioni e il diametro medio ( $d'$ ) delle celle tagliate casualmente. Il valore medio delle ordinate nel primo quadrante di un cerchio generico rappresentato da  $x^2+y^2=r^2$ :

$$\bar{y} = \frac{1}{r} \times \int_0^r \sqrt{r^2 - x^2} dx = \frac{\pi r}{4} \quad (4.4)$$

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

Di conseguenza si ha:

$$\frac{z}{2} = \frac{\pi r}{4} \quad (4.5)$$

Inoltre, dato che  $r = d'/2$  si ha:

$$z = \frac{\pi d'}{4} \quad (4.6)$$

Dalla (4.6) si ottiene:

$$d = \frac{d'}{0,785} \quad (4.7)$$

Cioè:

$$d = \frac{z}{(0,785)^2} = \frac{z}{0.616} \quad (4.8)$$

Un'altra tecnica che si può utilizzare per valutare il diametro medio di cella è l'impiego di software per l'analisi di immagini. Sfruttando la variazione del tono di grigio tra le pareti ed il resto della struttura, vengono identificate le pareti di cella per misurarne il diametro medio. Il software viene calibrato prima della misura tracciando un marker con dimensione nota sull'immagine.

## 4.4 Caratterizzazione termica

### 4.4.1 Analisi termogravimetrica (TGA) <sup>(16)</sup>

La TGA consente di monitorare la variazione di massa del polimero in funzione della temperatura o del tempo, e quindi di valutarne la stabilità termica. La temperatura può essere costante o variabile. Lo strumento utilizzato è una bilancia di precisione (costituita da due porta campioni sui quali vengono posizionati quello da esaminare e quello di riferimento) posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata di inerte (azoto) o di ossidante (aria). Dalla variazione del peso residuo del campione riscaldato si possono ricavare informazioni sul polimero in esame come la temperatura di inizio decomposizione, il contenuto di sostanze volatili, di sostanze inorganiche e l'efficacia dei ritardanti di fiamma. In figura 4.4 è riportata un'immagine dello strumento utilizzato per l'analisi termogravimetrica.





**Figura 4.4.** TA Instruments SDT Q600

I fattori che influenzano l'andamento della curva sono:

- velocità di riscaldamento, la quale aumentando porta a temperature di decomposizione maggiori. Si potrebbero quindi avere risultati falsati nel caso di velocità eccessive;
- massa e dimensioni del campione, le quali non devono essere eccessive per evitare problemi di trasporto del calore e problemi alla termocoppia se dovesse uscire dalla capsula dove è contenuto, ma comunque sufficienti per rappresentare il campione;
- flusso di gas di trasporto, il quale deve prelevare i prodotti volatili sviluppati in modo da evitare reazioni secondarie tra i gas o tra gas e solido. Al contrario non deve essere eccessivo il flusso per non causare disturbi al processo degradativo.

L'analisi produce un termogramma con la temperatura o il tempo riportata/o in ascissa e la variazione di massa % o in valore assoluto riportata in ordinata. Il grafico risulta importante nello studio dei polimeri perché permette di ottenere informazioni sui meccanismi e sulle velocità di decomposizione delle molecole.

## 4.5 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (20)

Questa tecnica di analisi si basa sull'assorbimento di radiazioni infrarosse (IR), cioè con lunghezza d'onda compresa tra 0.78 e 100  $\mu\text{m}$ , da parte di alcune molecole.

Le radiazioni IR infatti sono in grado di provocare variazioni nelle vibrazioni dei legami, entrando in risonanza con essi e facendo vibrare gli atomi; questo fenomeno si verifica quando la radiazione possiede una frequenza uguale o multipla di quella naturale del legame. Quindi, se la radiazione che colpisce la molecola ha una frequenza tale per cui l'energia ad essa associata è pari a quella richiesta per il moto vibrazionale di uno dei suoi legami, allora viene assorbita questa radiazione e si hanno variazioni nelle vibrazioni. Si possono ottenere informazioni sulla presenza dei diversi gruppi funzionali in un composto e quindi sulla natura chimica di una sostanza perché ogni legame assorbe radiazioni a frequenze caratteristiche. Le vibrazioni dei legami si dividono in:

- stretching, che prevede la variazione della lunghezza del legame, il quale può essere simmetrico (se i legami si accorciano/allungano contemporaneamente) o asimmetrico (se un legame si allunga mentre l'altro si accorcia);
- bending, che prevede la variazione degli angoli di legame, la quale può essere nel piano o fuori, a seconda di dove avvengano le vibrazioni.

Si riporta in Figura 4.5 uno spettro IR per visualizzare le frequenze dei vari legami.

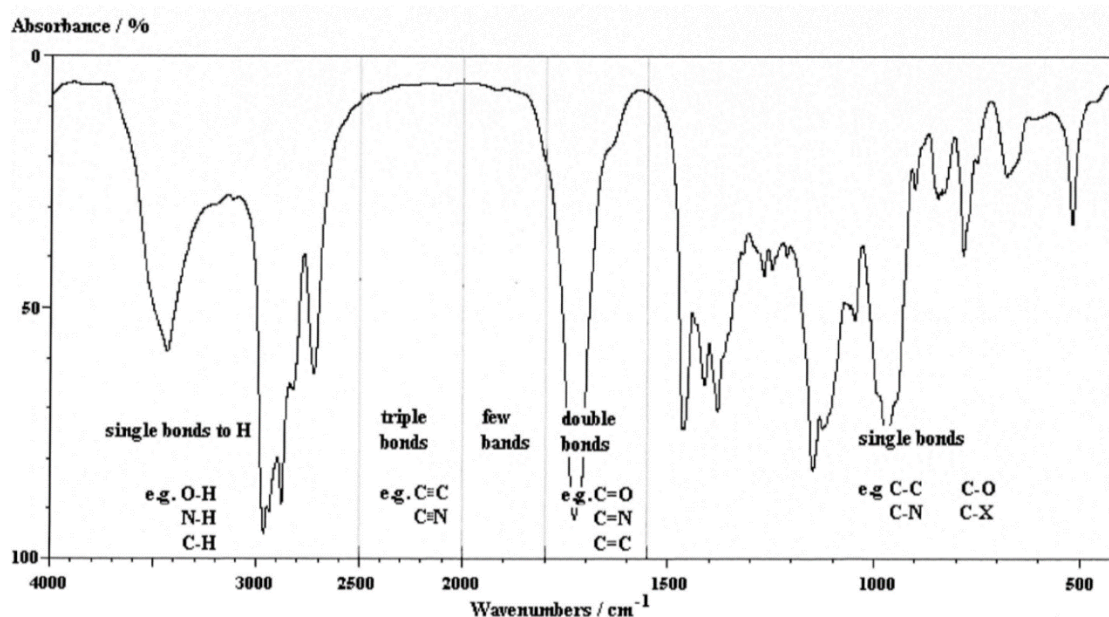


Figura 4.5 Spettro IR generico.

Si può dividere lo spettro in zone:

ZONA A ( $3650 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ ) → frequenze di stretching del legame X-H (x è un generico atomo che può essere C, Si, O (nel caso di alcool, acidi ecc.), N (per le ammine, ammidi ecc.)).

ZONA B ( $2300 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ ) → frequenze di stretching dei tripli legami (in questa zona possiamo trovare picchi relativi a  $\text{C}\equiv\text{C}$  (alchini),  $\text{C}\equiv\text{N}$  (nitrili),  $\text{C}\equiv\text{O}$  (monossido di carbonio)).

ZONA C ( $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) → frequenze di stretching dei doppi legami (possiamo trovare alcheni, composti aromatici, carbonili come aldeidi, chetoni oppure carbonili di natura acilica come: alogenuri acilici, ammidi, esteri o acidi carbossilici).

ZONA D ( $1650 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) → frequenze di bending nel piano (qui si trovano gli assorbimenti relativi agli stiramenti di gruppi funzionali tipo: C-O, C-N, C-C)).

ZONA E ( $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ) → stretching dei legami singoli (è possibile identificare i legami C-X (X = alogeno)).

ZONA F ( $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) → bending fuori dal piano H - X

Di seguito si riportano in tabella 4.1 le lunghezze d'onda caratteristiche dei vari legami chimici.

Gruppo	Classe di Composti	Intervallo, $\text{cm}^{-1}$	Intensità
C-H	Alcano	2965-2850 (stretch)	forte
	-CH <sub>3</sub>	1450 (bend)	media
		1380 (bend)	media
	-CH <sub>2</sub>	1465	media
	Alchene	3095-3010 (stretch)	media
		700-1000 (bend)	forte
	Alchino	3300 circa	forte
	Aldeide	2900-2820	debole
C-C		2775-2700	debole
	Alcano	700-1200 (generalmente non utilizzabile)	debole
	Alchene	1680-1620	variabile
	Alchino	2260-2100	variabile
C=O	Chetone	1715	forte
	Aldeide	1725	forte
	Acido carbossilico	1710	forte
	Estere	1735	forte
	Ammide	1650	forte
	Anidride	1820-1760	forte
C-O	Alcoli, esteri, acidi carbossilici, eteri	1300-1000	forte
O-H	Alcol		
	monomero	3650-3590	variabile e netta
	legato con legame H	3400-3200	forte e allargata
	Acido carbossilico legato con legame H	3300-2500	variabile e allargata
N-H	Ammine primaria e Ammide	3500 (circa) stretch	media
	Ammine secondaria e Ammide	3500 stretch	media
CN	Nitrile	2260-2240	media
C-X	Fluoruro	1400-1000	forte
	Cloruro	800-600	forte
	Bromuro	600-500	forte
	Ioduro	500 (circa)	forte

**Tabella 4.1** Lunghezze d'onda caratteristiche per i legami chimici più comuni.

L'analisi viene condotta attraverso uno strumento detto spettrofotometro e prevede di inviare verso la sostanza in esame radiazioni IR di frequenze variabili, tra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , e individuare quali di esse vengono assorbite. Si utilizza uno spettrofotometro che lavora in trasformata di Fourier per ridurre l'errore dovuto al rumore di fondo. L'interferogramma è il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo, ma essendo di difficile interpretazione si ricorre alla trasformata di Fourier, che lo trasforma in spettro ricavando la trasmittanza in funzione del numero d'onda ( $1/\lambda$ ). In seguito lo spettro ottenuto viene analizzato e interpretato, risalendo ai gruppi funzionali presenti nella molecola e alla sua formula di struttura.

## 4.6 Reazione al fuoco

Si possono eseguire diversi test per valutare il trasporto di calore e di materia nella caratterizzazione del comportamento al fuoco dei polimeri. Questi test replicano diversi scenari d'incendio classificabili in tre regimi: ignizione (nel quale si valuta l'inflammabilità), propagazione (nel quale si valuta la diffusione delle fiamme e il calore rilasciato), e incendio generalizzato (in cui dominano fattori quali penetrazione delle fiamme). Per studiare il comportamento al fuoco dei materiali plastici si utilizzano principalmente: UL94, LOI, e calorimetro a cono. Nel lavoro presente è stato utilizzato solo l'indice d'ossigeno (LOI).

### 4.6.1 Indice d'ossigeno (LOI)

L'indice d'ossigeno, secondo la norma ASTM D 2863, è definito come la minima quantità d'ossigeno (in volume %), in una miscela ossigeno ed azoto che è in grado di sostenere la combustione di un materiale in determinate condizioni.

$$LOI = \frac{(100 \times O_2)}{(O_2 + N_2)} \quad [\%] \quad (4.8)$$

dove  $O_2$  e  $N_2$  sono i flussi volumetrici rispettivamente di ossigeno e azoto in  $[\text{cm}^3/\text{s}]$ . Il test viene effettuato su provini polimerici di larghezza  $10 \pm 0,5$  [mm], spessore  $10 \pm 0,5$  [mm], lunghezza 100-150 [mm]. L'attrezzatura usata è:



**Figura 4.6** *Strumentazione per misura l'indice d'ossigeno.*

Dopo che il provino è stato inserito nell'apposita ganascia all'interno di una colonna di vetro, viene acceso con una torcia a propano o altri gas infiammabili. Variando il flusso di ossigeno vengono effettuate diverse prove fino a quando non si ricava il minimo valore % per il quale il campione sostiene la combustione da solo. La prova finisce nel caso in cui venga bruciato il provino per 5 [cm], o dopo 3 minuti. Se  $LOI \geq 21\%$  (contenuto di ossigeno in aria) significa che la combustione non si autosostiene in aria; viceversa se è inferiore a 21% il provino brucia in aria. I materiali quindi, vengono definiti a bassa velocità di combustione se  $LOI = 21-26\%$ , mentre se maggiore di 27% sono ritardati alla fiamma <sup>(16)</sup>.

# Capitolo 5

## Realizzazione della schiuma poliuretanica rigida (PUR)

Questo capitolo <sup>(2)</sup> tratta la preparazione degli espansi poliuretanici rigidi, oggetto del lavoro di tesi presente. Vengono perciò elencate le tipologie e le caratteristiche delle materie prime impiegate. Inoltre, si descrivono i passaggi teorici per determinare la formulazione dei PU e la procedura sperimentale per realizzarli in laboratorio. Proseguendo nel capitolo, si riassumono le formulazioni delle diverse schiume realizzate

### 5.1 Materie prime

#### 5.1.1 Polioli

Per la realizzazione della schiuma polimerica viene utilizzata la miscela di due polioli poliesteri (Isoexter 4530 ed Isoexter 4537) con un polietere (Isoter 842G) provenienti da fonte petrolchimica, nella proporzione 2:2:1.

#### Famiglia Isoexter

Isoexter è una famiglia di polioli poliesteri utilizzata per la produzione di PUR. Vengono utilizzati per la maggior resistenza al fuoco rispetto ai polieteri. Le principali caratteristiche sono:

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

Le caratteristiche del poliestere Isoexter 4530 si possono osservare nella tabella 5.1.

**Tabella 5.1** Caratteristiche chimiche e fisiche Isoexter 4530.

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

Dalla tabella si può osservare che il poliestere è caratterizzato da un alto numero di OH; inoltre è un poliolo di natura aromatica.

Le caratteristiche del poliestere Isoexter 4537 si possono osservare nella tabella 5.2.

**Tabella 5.2** Caratteristiche chimiche e fisiche Isoexter 4537.

Numero OH [mgKOH/g]	350
Viscosità a 25° C [cps]	49000
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20° C [g/mol]	1.255

Dalla tabella si può notare che il poliestere è caratterizzato da un medio numero di OH; inoltre ha natura alifatica.

### Famiglia Isoter

Isoter è una famiglia di polioli polieteri utilizzata per la produzione di PUR. Nel caso in esame si impiega l'Isoter 842G le cui caratteristiche si possono osservare in tabella 5.3.

**Tabella 5.3** Caratteristiche chimiche e fisiche Isoter 842G.

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

Dalla tabella si può osservare che il polietero è caratterizzato da basso numero di OH.



### 5.1.2 Isocianato

Per la realizzazione dei PUR si è impiegato Voranate M 600, un MDI oligomero, le cui caratteristiche sono si possono osservare in tabella 5.4

**Tabella 5.4** Caratteristiche chimiche e fisiche isocianato Voranate M 600.

Funzionalità media	2.85
% NCO (Indice NCO)	30.5
Viscosità a 25° C [cps]	600

### 5.1.3 Catalizzatori

Per ottimizzare la reazione di espansione e per accelerare quella tra isocianato e poliolo vengono utilizzati i seguenti catalizzatori:

- DMCEA (N,N-dimetilcicloesilammina), è un catalizzatore di gel per la reazione tra isocianato e polioli che può reagire anche sul tempo di crema.
- PMDETA (pentametildietilentriammina) utilizzato come catalizzatore di blow in schiume poliuretaniche rigide e flessibili.

### 5.1.4 Agenti espandenti

Nelle schiume è stata impiegata l'acqua come espandente chimico, la quale reagendo con l'isocianato ha prodotto CO<sub>2</sub> che provoca l'espansione del prodotto.

### 5.1.5 Tensioattivo

Al formulato è stato aggiunto come tensioattivo il silicone Nix Silicones L-6900, il quale ha migliorato l'emulsione della miscela reagente, e la stabilità della struttura cellulare. Esso è un copolimero non idrolizzabile.

### 5.1.6 Ritardanti di fiamma

Nelle ultime schiume sono stati aggiunti anche due ritardanti di fiamma, introdotti dopo la fase di omogeneizzazione della miscela di polioli con la NCC. È stato utilizzato il trietilfosfato (TEP), caratterizzato da una temperatura di ebollizione di 219 °C circa, che agisce in fase gassosa e FRCROS C30, un tipo di ammonio polifosfato a lunga catena, il quale agisce principalmente in fase condensata, favorendo la formazione di char. Viene impiegato quindi come catalizzatore nei sistemi intumescenti.

## 5.2 Preparazione dei poliuretani

La quantità di ogni reagente deve rispettare precisi rapporti stechiometrici nella preparazione delle schiume poliuretatiche. I contenuti dei reagenti si determinano in base al numero di gruppi funzionali per unità di peso. Ciascun gruppo cianato (-NCO) reagisce con un solo -OH, e le varie concentrazioni di gruppi funzionali si ricavano dalle schede tecniche fornite dalle ditte produttrici.

La quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione espressa dall'equazione (1.2) si può calcolare come segue. Il numero di ossidrile si ricorda essere dato dall'equazione (1.5):

$$n_{OH} = \frac{56100 \times f}{PM} \quad (1.5)$$

dove  $f$  è la funzionalità,  $PM$  il peso molecolare in [g/mol]. Poiché il peso equivalente ( $P_{eq}$ ) si definisce secondo l'equazione (5.1):

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

Sostituendo l'equazione (1.5) nella (5.1) si ottiene il peso equivalente dei gruppi ossidrilici:

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

Si può ottenere in modo analogo il peso equivalente dei gruppi cianato ( $P_{eq,NCO}$ ) partendo dalle equazioni (1.7) e (5.1):

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

dove %-NCO rappresenta l'indice NCO. Il numero di equivalenti ( $n_{eq}$ ) viene definito come:

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

dove  $g$  è il peso in grammi.

I grammi di isocianato risultano essere in base alla chimica sugli equivalenti:

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

Imponendo che i gruppi cianato reagiscano secondo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici e facendo riferimento a un peso di 100 [g] di poliolo (o miscela di polioli) e usando la (5.3) e la (5.5) si ottiene:

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

Esprimendo la percentuale indice NCO in termini frazionari:

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

E usando la (5.2) si ottiene dalle (5.6):

$$g_{MDI} = 7.5 \times \frac{n_{OH}}{NCO} = \frac{7.5}{30.5} \times n_{OH} \quad (5.8)$$

Si deve tener conto che si lavora con una miscela di polioli a differente gruppo ossidrilico e che l'acqua addizionata ha un suo numero ossidrilico.  $n_{OH}$  nella (5.8) risulterà essere la media di tutti i numeri ossidrilici dei reagenti pesata sulla frazione ponderale degli stessi. La (5.8) diventerà:

$$g_{MDI} = \frac{7.5}{30.5} \times \left( \frac{g_{Isoexter\ 4530}}{100} \times n_{OH,Isoexter\ 4530} + \frac{g_{Isoexter\ 4537}}{100} \times n_{OH,Isoexter\ 4537} + \frac{g_{Isoter\ 842G}}{100} \times n_{OH,Isoter\ 842G} + \frac{g_{H2O}}{100} \times n_{H2O} \right) \quad (5.9)$$

Dove  $n_{OH,H2O}$  è pari a 6220 [mgKOH/g] mentre i numeri ossidrilici dei polioli dipendono da quelli utilizzati. Infine, si moltiplica la (5.9) per l'indice di isocianato I definito dall'equazione (1.9) perché la quantità di isocianato realmente usata differisce da quella stechiometrica (risulta essere superiore per garantire la completa reazione dei polioli). In questo caso  $I=110$ .

La densità ( $\rho$ ) della schiuma è data dal rapporto tra la massa totale della schiuma ( $m_{tot}$ ) e il volume dell'espanso.

$$\rho = \frac{m_{tot}}{V} \quad (5.10)$$

Il volume della schiuma è rappresentato da:

$$V = V_{solido} + V_{espandente} \quad (5.11)$$

dove  $V_{solido}$  rappresenta il volume del solido e  $V_{espandente}$  rappresenta il volume occupato dal gas espandente che è molto maggiore del volume del solido, quindi si può approssimare il V della schiuma a quello del gas espandente ( $CO_2$ ).

Impiegando quindi l'equazione dei gas perfetti:

$$V = \frac{n \times R \times T}{P} \quad (5.12)$$

dove n è il numero di moli, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura e P la pressione. Il volume molare  $V_0$  di un gas in condizioni standard ( $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = 1 \text{ [atm]}$ ) risulta pari a (ponendo  $n = 1 \text{ [mol]}$  e  $P = 1 \text{ [atm]}$ ) è dato da:

$$V_0 = R \times T_0 = 22.414 \left[ \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right] \quad (5.13)$$

Dal rapporto tra (5.12) e (5.13) si ricava:

$$V = V_0 \times n \times \frac{T}{T_0} \quad (5.14)$$

dove n è il numero di moli dell'acqua (espandente chimico) impiegata. Quindi sostituendo la (5.14) nella (5.10) si ottiene:

$$\rho = \frac{m_{tot}}{V} = \frac{m_{tot}}{V_0 \times \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \times \frac{T}{T_0}} \quad (5.15)$$

dove  $T/T_0$  risulta compreso tra 1.3 e 1.5,  $PM_{H_2O} = 18 \text{ [Kg/mol]}$ . Arrangiando il risultato si ottiene la massa di espandente necessaria ad ottenere la densità  $\rho$  desiderata:

$$m_{H_2O} = \frac{m}{\left( \frac{V_0}{PM_{H_2O}} \times \frac{T}{T_0} \times (\rho + 1) \right)} \quad (5.16)$$

Se la schiuma prodotta non presentasse il valore di densità desiderato si ricalcolerebbe la massa di espandente correggendo il rapporto  $T/T_0$ .

In questo studio, tutte le schiume poliuretaniche si realizzano attraverso la metodologia one shot, che prevede di:

- Introdurre le quantità pesate della miscela di polioli in un piccolo becher, nel quale viene versata la NCC in quantità pesata. Per ottimizzare la dispersione della NCC nei polioli sono stati utilizzati vari metodi, come verrà descritto in seguito;
- Versare la miscela in una caraffa alla quale vengono aggiunti il resto dei reagenti pesati, ovvero i catalizzatori e il tensioattivo silconico. Il tutto viene mescolato tramite agitatore meccanico a pale per ottenere un composto omogeneo.
- Aggiungere la quantità necessaria di isocianato mescolando immediatamente per 15 secondi con lo stesso agitatore della fase precedente.

I tempi di miscelazione devono essere sufficientemente brevi per evitare che la schiuma inizi a reagire prima di essere deposta nello stampo;

- Colare in uno stampo aperto di dimensioni  $20 \times 20 \times 20$  la miscela di reazione.

La cinetica della reazione si può monitorare prendendo i tempi di cream, di filo e di fuori impronta:

- Cream time: momento in cui la schiuma cambia colore schiarendosi; in questo momento inizia ad espandersi;
- Gel time o tempo di filo: istante in cui il polimero inizia a gelificare, cioè a costituire il network del polimero attraverso la formazione dei legami uretanici ed ureici. Al contatto della schiuma con un oggetto (pipetta Pasteur per esempio), essa aderisce e allontanandolo si produce un filamento polimerico;
- Tack free time o tempo di fuori impronta: momento in cui la reazione è quasi completa per cui toccando la schiuma non vi rimangono impronte dato che si è indurita.

A questo punto si introduce in una stufa a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  l'espanso polimerico per 24 ore per favorire il completamento delle reazioni al suo interno.

Come detto in precedenza, particolare attenzione è stata volta a identificare il metodo migliore per disperdere la nanocellulosa nel mix dei polioli. È stato indagato sia l'utilizzo della sonicazione che dell'omogeneizzazione che si è rilevato il metodo da preferire. Infatti, la preferenza dell'utilizzo dell'omogeneizzatore rispetto al sonicatore era dovuta al fatto che in 40 minuti di lavoro di quest'ultimo la NCC non venisse ben dispersa come in 10 minuti di omogeneizzatore. Si sono riscontrati infatti valori peggiori di conducibilità termica ( $31.4\text{ [mw /m}\cdot\text{K]}$ ) e  $\text{LOI}=21.2\%$  nel caso dello 0.3% di NCC rispetto alla schiuma contenente la stessa quantità di NCC ma omogeneizzata. Inoltre, si sono provati anche diversi tempi di omogeneizzazione, per esempio passando da 10 a 15 minuti nel caso di espanso al 0.3% di NCC e si sono riscontrati valori più alti di conducibilità ( $30.6\text{ [mw /m}\cdot\text{K]}$ ), e più bassi di  $\text{LOI}=20.6\%$  rispetto alla stessa schiuma omogeneizzata per 10 minuti.

Oltre a questi parametri, nella scelta del metodo di dispersione, si è studiata la dispersione della NCC nell'espanso finale con microscopio confocale, previo utilizzo di NCC funzionalizzata con fluoresceina.

Poiché la NCC utilizzata è stata ottenuta da un processo di liofilizzazione di una sospensione acquosa, la NCC si presentava come fiocchi dalla consistenza cartacea. L'utilizzo ulteriore del macinino per rendere i fiocchi polvere è servito per facilitare la dispersione della NCC bagnata nel mix dei polioli e impedire quindi di bloccare l'omogeneizzatore. È stato scelto inoltre di bagnare la NCC, con la quantità di acqua necessaria come espandente nella successiva fase di sviluppo dell'espanso, una volta resa polvere per facilitare l'omogeneizzazione. Con il liofilizzatore risulterebbe difficile lasciare all'interno della NCC l'esatta % di acqua necessaria per la reazione; risulta quindi più facile eliminarla del tutto in modo da rendere il prodotto secco e quindi più facile da pesare e in seguito aggiungere la giusta quantità di acqua necessaria alla reazione.

Altri metodi, come l'evaporatore rotante o l'essiccatore, non si sono rivelati adeguati per ottenere una NCC perfettamente secca.

La NCC funzionalizzata con tannini è stata dispersa ed utilizzata con il medesimo metodo della NCC non funzionalizzata. Nel caso della nanocellulosa funzionalizzata con ammina  $\text{SiNH}_2$ , questa è stata sia dispersa come detto in precedenza, sia è stata dispersa nel isocianato insieme al catalizzatore DMCEA all'interno di un becher di plastica. La miscela è stata agitata magneticamente attraverso l'utilizzo di un'ancoretta magnetica per un'ora. Successivamente si sono versati tutti i reagenti nella caraffa ai quali è stata aggiunta poi la miscela contenente la NCC. Il tutto è stato mescolato 15 secondi con l'agitatore a pale meccaniche e versato nello stampo dove è cresciuta la schiuma.

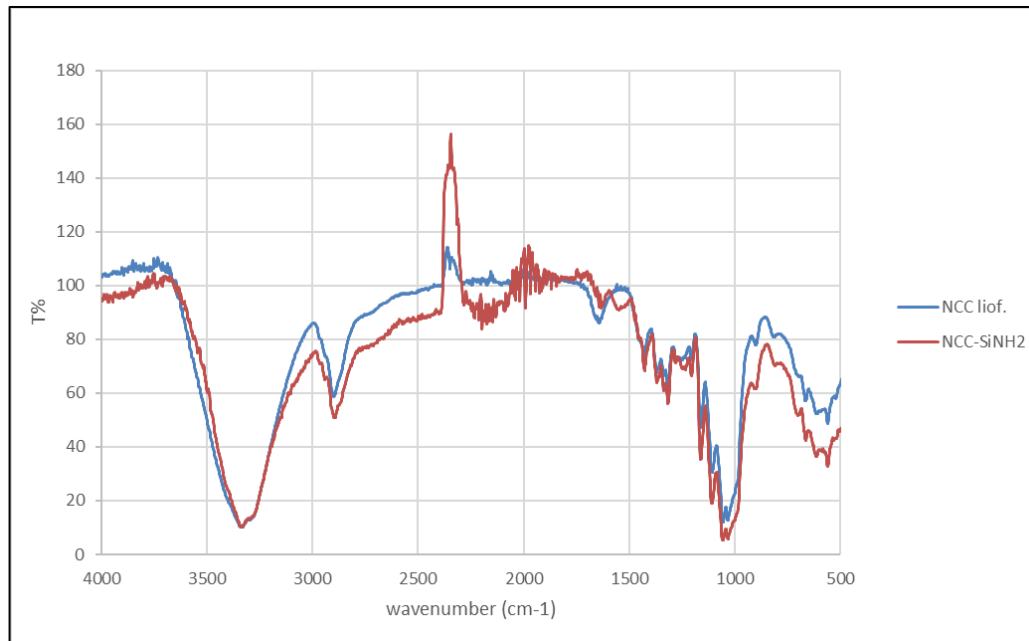
Infine si è scelto di combinare la NCC insieme a due tipi di ritardanti di fiamma (usati singolarmente), ciascuno utilizzato prima nel PU vergine e poi insieme alla NCC, per osservare se ci potessero essere degli effetti sinergici e quindi dei vantaggi a livello di reazione al fuoco e stabilità termica. Sono stati impiegati il trietilfosfato (TEP) e FRCROS C30 (nome commerciale di un tipo di APP) che sono stati aggiunti alla miscela di polioli dopo l'omogeneizzazione della NCC.



**Figura 5.1** Immagini PUR: a) visione parallela al senso di crescita della schiuma; b) visione perpendicolare al senso di crescita della schiuma.

### 5.3 Analisi FT-IR

Questa analisi viene impiegata per osservare se la reazione tra isocianato e NCC funzionalizzata ammina fosse avvenuta. Inoltre si possono valutare i gruppi funzionali presenti nella miscela NCC-SiNH<sub>2</sub>, catalizzatore DMCEA e isocianato M600. Si riporta prima in figura 5.2 lo spettro I.R. della NCC liofilizzata e della NCC funzionalizzata SiNH<sub>2</sub>.



**Figura 5.2** Spettro I.R. NCC liofilizzata e NCC-SiNH<sub>2</sub>.

Si può osservare che si presenta un picco circa a 1600 cm<sup>-1</sup> appartenente al gruppo amminico della NCC-SiNH<sub>2</sub>. In generale comunque, lo spettro IR (figura 5.2) non ha mostrato variazioni rispetto a quello della NCC non funzionalizzata e ha confermato quindi che il supporto cellulosico non era cambiato successivamente alle condizioni di base a cui era stato sottoposto.

A questo punto si riportano gli spettri del catalizzatore DMCEA, dell'isocianato M600 e della miscela.

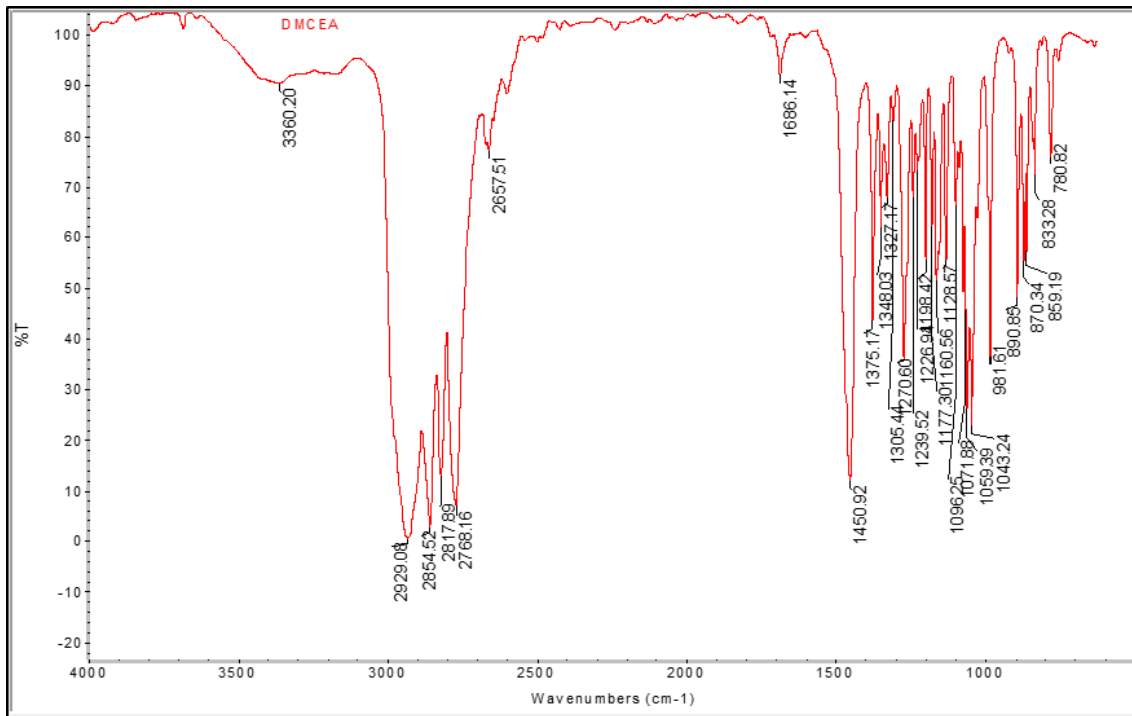


Figura 5.3 Spettro I.R. DMCEA.

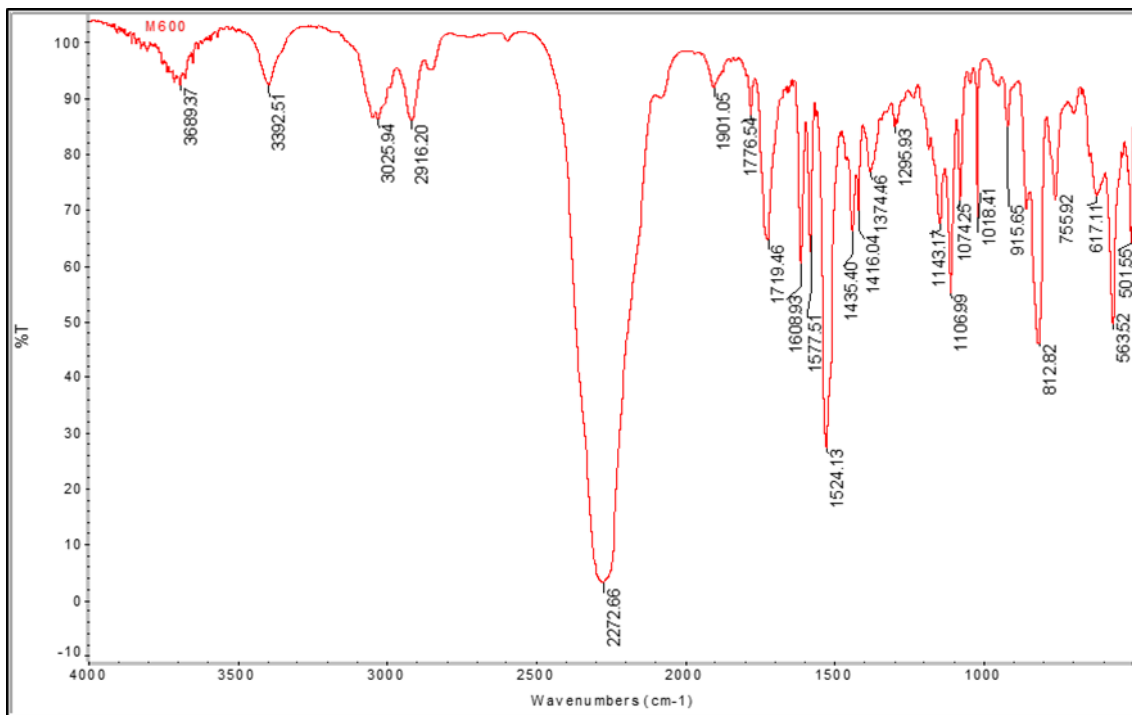


Figura 5.4 Spettro I.R. M600.

Infine si riporta lo spettro I.R. della miscela NCC-SiNH<sub>2</sub>-M600-DMCEA (chiamata NCC-AMM).



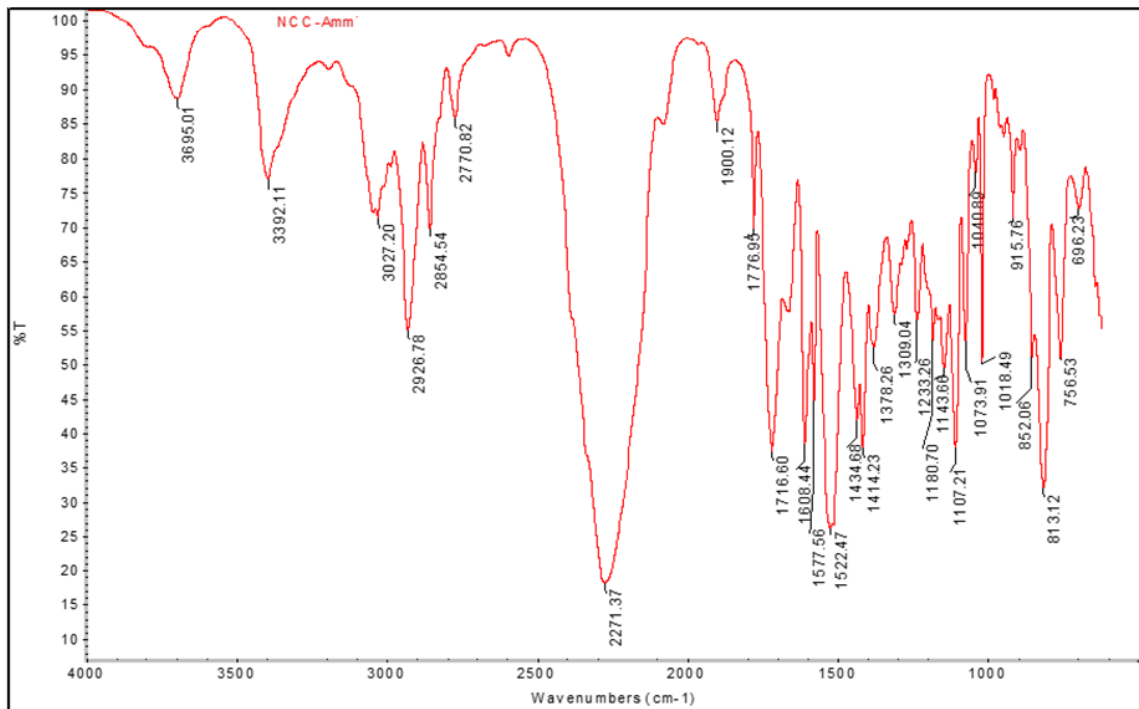


Figura 5.5 Spettro I.R. miscela (NCC- AMM)..

A questo punto la figura 5.6 riporta gli spettri sovrapposti.

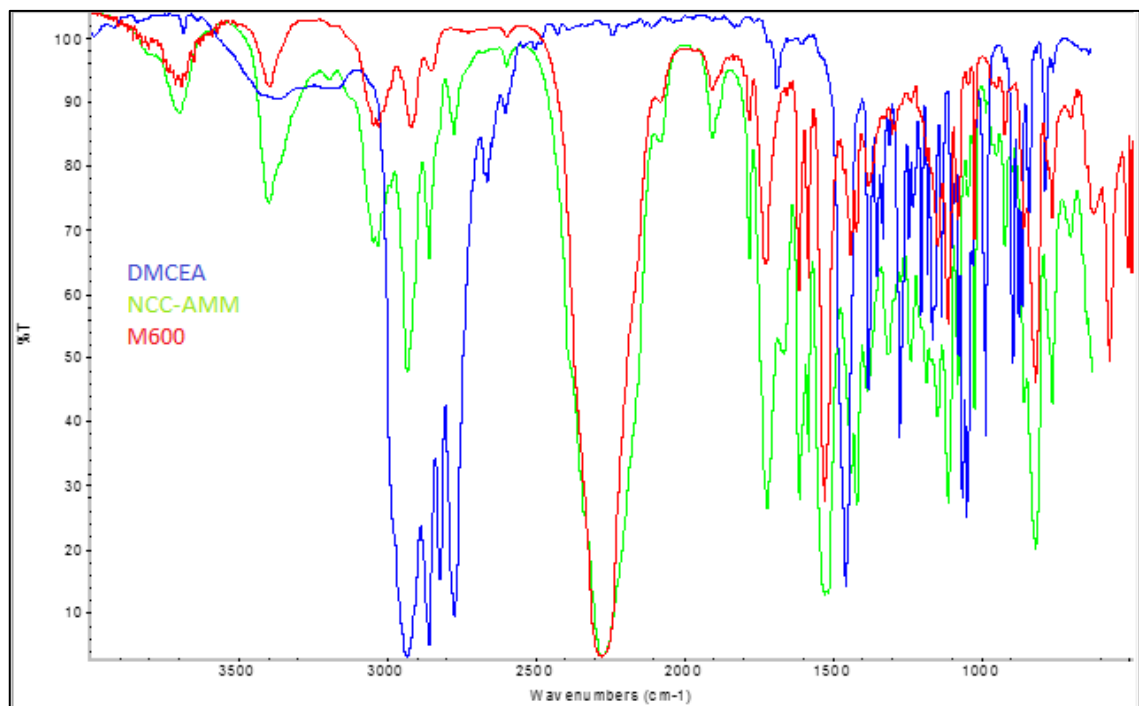
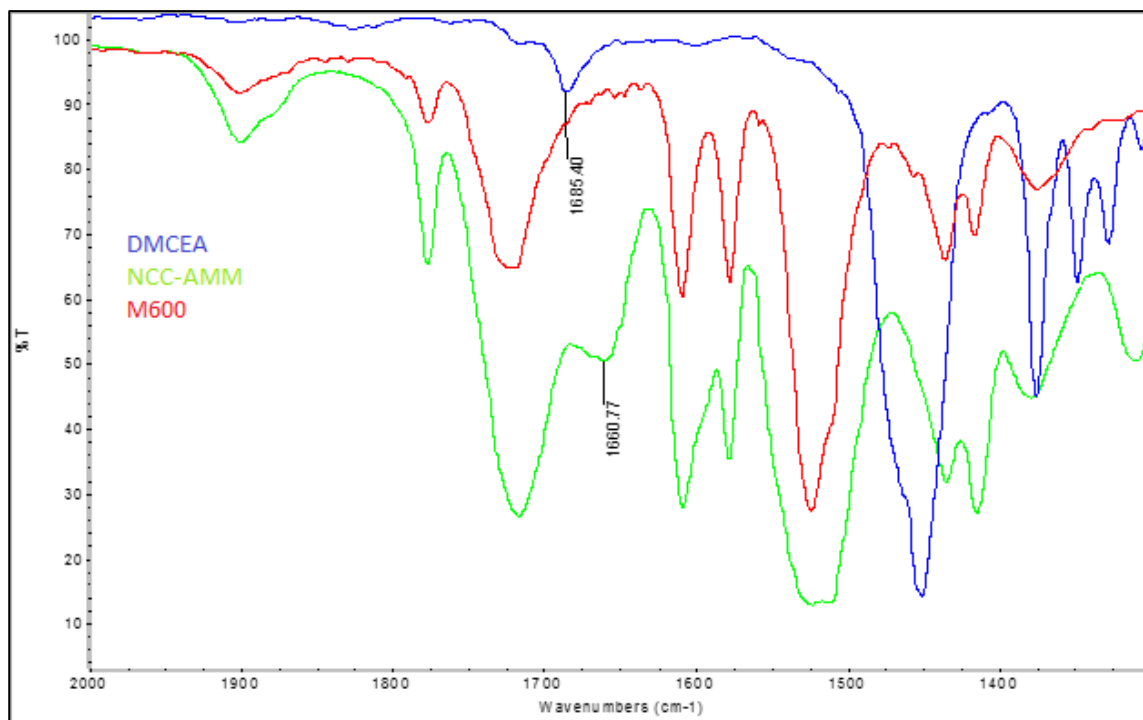


Figura 5.6 Spettri sovrapposti della miscela (NCC- AMM), dell'M600 e della DMCEA.



**Figura 5.7** Ingrandimento spettri sovrapposti della miscela (NCC- AMM), dell'M600 e della DMCEA tra 1300cm-1 e 2000cm-1.

Si osserva dall'immagine 5.6 e 5.7 la presenza di un picco a 2926  $\text{cm}^{-1}$  corrispondente a gruppi C-H, vibrazioni C=O a 1716  $\text{cm}^{-1}$ , e vibrazioni CO-NH a 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Quest'ultimo picco potrebbe essere un'indicazione della reazione tra isocianato e NCC-SiNH<sub>2</sub>.

## 5.4 Formulazione dei poliuretani

In questo paragrafo si descriveranno le formulazioni utilizzate per la realizzazione dei PUR. Viene riportata la formulazione del PUR di riferimento, privo di nanocellulosa; quelle degli espansi con la nanocellulosa liofilizzata, successivamente quelle degli espansi con la NCC funzionalizzata e infine quelle contenenti gli antinfiamma.

La formulazione nel caso degli espansi realizzati con la NCC liofilizzata è stata aggiustata variando la quantità utilizzata al fine di stimare la % migliore da usare per ottenere le migliori proprietà meccaniche e termiche della schiuma. Le formulazioni sono riportate in tabella 5.5.

I materiali sono:

- Rif: PUR vergine senza NCC (Riferimento).
- 0.03% NCC: PUR contenente NCC pari allo 0.03% in peso rispetto al totale (quindi 0.09% rispetto al mix di polioli), la quale è stata omogeneizzata insieme al mix di polioli per 10 minuti a 10 mila [giri/min];
- 0.05% NCC: PUR contenente NCC pari allo 0.05% in peso rispetto al totale (quindi 0.14% rispetto al mix di polioli), la quale è stata omogeneizzata insieme al mix di polioli per 10 minuti a 10 mila [giri/min];
- 0.1% NCC: PUR contenente NCC pari allo 0.1% in peso rispetto al totale (quindi 0.28% rispetto al mix di polioli), la quale è stata omogeneizzata insieme al mix di polioli per 10 minuti a 10 mila [giri/min];
- 0.3% NCC: PUR contenente NCC pari allo 0.3% in peso rispetto al totale (quindi 0.8% rispetto al mix di polioli), la quale è stata omogeneizzata insieme al mix di polioli per 10 minuti a 10 mila [giri/min];
- 0.5% NCC: PUR contenente NCC pari allo 0.5% in peso rispetto al totale (quindi 1.35% rispetto al mix di polioli), la quale è stata omogeneizzata insieme al mix di polioli per 10 minuti a 10 mila [giri/min];

**Tabella 5.5.** Formule per PUR con NCC liofilizzata.

	<b>Riferimento</b>	<b>0.03% NCC</b>	<b>0.05% NCC</b>	<b>0.1% NCC</b>	<b>0.3% NCC</b>	<b>0.5% NCC</b>
Isoext. 4537 [g]	40	40	40	40	40	40
Isoext 4530 [g]	40	40	40	40	40	40
Isoet. 842 G [g]	20	20	20	20	20	20
Cat. DMCEA [g]	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Cat. PMDETA [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tens. Silicone L6900 [g]	3	3	3	3	3	3
NCC [g]	/	0.09	0.14	0.28	0.80	1.35
Expand. H <sub>2</sub> O [g]	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
Isocianato MDI M600 [g]	162	164	164	164	164	164
Indice NCO	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
ρ misurata [kg/m <sup>3</sup> ]	40	38	39	40	38	36
Tempo cream [sec]	28	30	30	27	30	28
Tempo gel [sec]	66	49	43	50	46	51
Tempo tft [sec]	75	55	56	56	54	59

Come risulterà evidente più avanti, poiché dai risultati delle prove meccaniche, termiche e al fuoco è emerso che con lo 0.1% in peso di NCC sul totale dell'espanso si otteneva il miglior risultato, la seconda serie di espansi, di seguito presentati in tabella 5.6 e relativa alla NCC funzionalizzata, è stata prodotta utilizzando lo 0.1% in peso della NCC sul totale della schiuma:

- NCC+ fluo: NCC funzionalizzata con la fluoresceina;
- NCC+ tan: NCC funzionalizzata con l'acido tannico;
- NCC+ SiNH<sub>2</sub> (in M600): NCC funzionalizzata con l'ammina SiNH<sub>2</sub>.
- NCC+ SiNH<sub>2</sub> (nel mix): NCC funzionalizzata con l'ammina SiNH<sub>2</sub>.

**Tabella 5.6.** Formule per PUR con NCC modificata.

	<b>NCC+ fluo</b>	<b>NCC+ tan</b>	<b>NCC+ SiNH<sub>2</sub> (in m600)</b>	<b>NCC+ SiNH<sub>2</sub> (nel mix)</b>
Isoext. 4537 [g]	40	40	40	40
Isoext 4530 [g]	40	40	40	40
Isoet. 842 G [g]	20	20	20	20
Cat. DMCEA [g]	0.9	0.9	0.9	0.9
Cat. PMDETA [g]	0.2	0.2	0.2	0.2
Tens. Silicone L6900 [g]	3	3	3	3
NCC [g]	0.28	0.28	0.30	0.28
Espand. H <sub>2</sub> O [g]	3.9	3.9	3.9	3.9
Isocianato MDI M600 [g]	164	164	180	164
Indice NCO	1.1	1.1	1.1	1.1
ρ misurata [kg/m <sup>3</sup> ]	38	43	37	42
Tempo cream [sec]	30	27	31	33
Tempo gel [sec]	49	51	57	48
Tempo tft [sec]	58	57	70	53

Si riporta infine la formulazione della terza serie di espansi contenenti gli antifiama TEP e FRCROS C30.

Tabelle 5.7. Formulazioni per PUR con antifiamma.

	<b>PU-TEP</b>	<b>PU-FRCROS C30</b>	<b>0.5% NCC+TEP</b>	<b>0.5% NCC + FRCROS C30</b>	<b>0.1% NCC + TEP</b>	<b>0.1% NCC + FRCROS C30</b>
Isoext. 4537 [g]	40	40	40	40	40	40
Isoext 4530 [g]	40	40	40	40	40	40
Isoet. 842 G [g]	20	20	20	20	20	20
Cat. DMCEA [g]	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Cat. PMDETA [g]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TEP [g]	15	/	15	/	15	/
FRCROS C30 [g]	/	50	/	51	/	50
Tens. Silicone L6900 [g]	3	3	3	3	3	3
NCC [g]	/	/	1.35	1.7	0.3	0.35
Espand. H <sub>2</sub> O [g]	4.1	4.8	4.1	4.8	4.1	4.8
Isocianato MDI M600 [g]	169	180	169	180	169	180
Indice NCO	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
$\rho$ misurata [kg/m <sup>3</sup> ]	37	37	35	39	37	36
Tempo cream [sec]	31	30	30	42	29	30
Tempo gel [sec]	48	60	47	95	48	54
Tempo tft [sec]	57	75	59	163	56	64

Dalla tabella soprastante si può notare come l'aggiunta di TEP e di FRCROS C30 ha comportato un aumento della quantità di acqua e di isocianato da utilizzare per la reazione.



# Capitolo 6

## Risultati della caratterizzazione meccanica, fisica, morfologica, termica e della reazione al fuoco

In questo capitolo si riportano i risultati delle misure di resistenza a compressione, conducibilità termica, caratterizzazione morfologica e termica dei PUR realizzati.

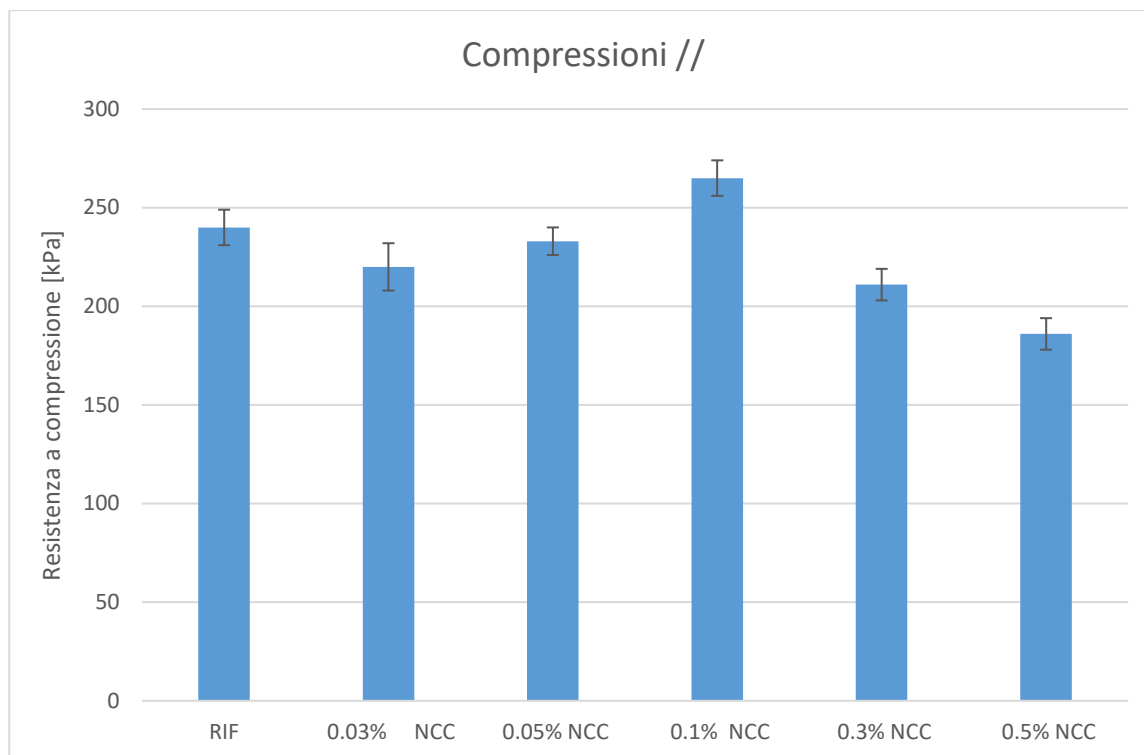
### 6.1 Risultati prove a compressione

I risultati dei test per il riferimento e per gli espansi contenenti la NCC sono riportati in tabella 6.1.

**Tabella 6.1** Risultati prove a compressione in direzione parallela al senso di crescita delle schiume iniziali.

		Rif.	0.03% NCC	0.05% NCC	0.1% NCC	0.3% NCC	0.5% NCC
Densità ( $\rho$ )	[kg /m <sup>3</sup> ]	40	38	39	40	38	36
Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	240	220	233	265	211	186
Dev. Standard $\sigma$	[-]	9	12	7	9	8	8
Deformazione max ( $\epsilon$ )	[%]	5	9.4	4	4.9	7	10.16
Dev. Standard $\epsilon$	[-]	2	0.7	1	0.2	2	0.04

Come dimostrato dai valori della tabella l'andamento dei valori di resistenza a compressione in funzione del contenuto di NCC presenta un valore di ottimo e la schiuma caricata che presenta una maggiore resistenza meccanica risulta essere quella contenente lo 0.1% in peso di NCC sul totale della schiuma. In ogni caso non si evidenziano particolari miglioramenti dovuti alla NCC sui valori di resistenza alla compressione. Di seguito si riportano i vari istogrammi dei risultati ottenuti per la resistenza a compressione in senso parallelo relativi, alla tabella 6.1.



**Figura 6.1** Istogrammi delle prove a compressione delle schiume iniziali.

I risultati dei test per le schiume contenenti lo 0.1% di NCC funzionalizzata sono riportati in tabella 6.2.

**Tabella 6.2** Risultati prove a compressione in direzione parallela al senso di crescita delle schiume funzionalizzate.

		NCC+ fluor	NCC+ tan	NCC+ SiNH <sub>2</sub> (in M600)	NCC+ SiNH <sub>2</sub> (nel mix)
Densità ( $\rho$ )	[kg/m <sup>3</sup> ]	38	43	37	42
Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	289	309	245	282
Dev. Standard $\sigma$	[-]	5	10	6	11
Deformazione max ( $\epsilon$ )	[%]	9	9.6	4.3	7
Dev. Standard $\epsilon$	[-]	2	0.5	0.4	2

Dalla tabella 6.2 si nota come la funzionalizzazione della NCC con l'acido tannico dimostri un miglioramento nelle proprietà meccaniche sia rispetto alla NCC non funzionalizzata che rispetto al poliuretano non caricato, mentre nel caso di NCC funzionalizzata con SiNH<sub>2</sub> o con fluoresceina non si notano variazioni rispetto all'utilizzo



della NCC non funzionalizzata. Di seguito si riportano i vari istogrammi dei risultati ottenuti per la resistenza a compressione in senso parallelo, relativi alla tabella 6.2.

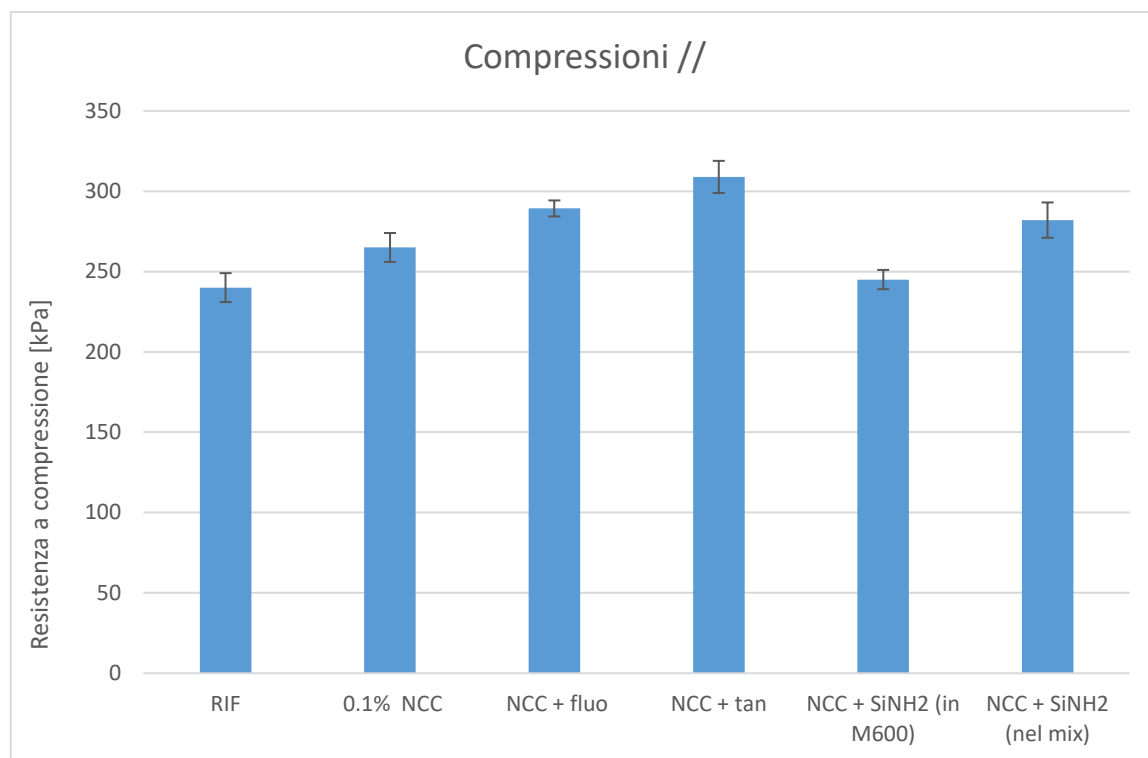


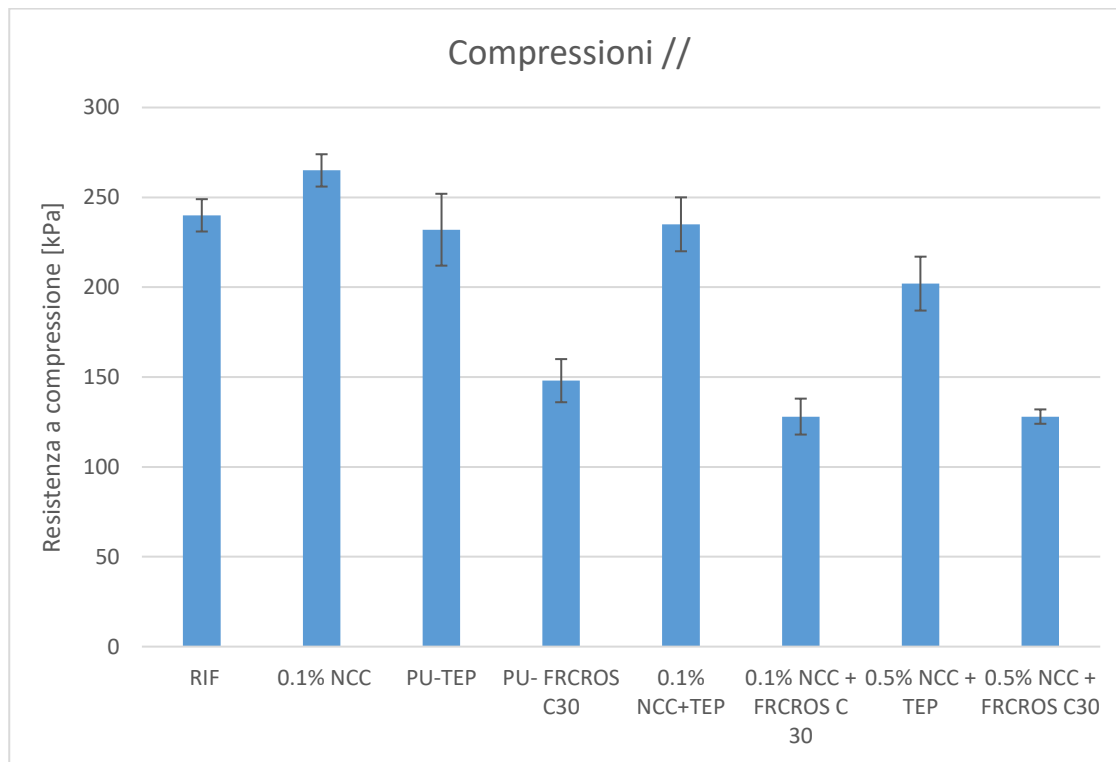
Figura 6.2 Istogrammi delle prove a compressione delle schiume funzionalizzate.

Infine si riporta in tabella 6.3 i risultati dei test a compressione della terza serie di espansi contenenti gli antifiamma.

Tabella 6.3 Risultati prove a compressione in direzione parallela al senso di crescita delle schiume con antifiamma.

		<b>PU-TEP</b>	<b>PU-FRCROS C30</b>	<b>0.5% NCC + TEP</b>	<b>0.5%NCC + FRCROS C30</b>	<b>0.1 % NCC + TEP</b>	<b>0.1%NCC + FRCROS C 30</b>
Densità ( $\rho$ )	[kg/m <sup>3</sup> ]	37	37	35	39	38	36
Sollecitazione ( $\sigma$ )	[kPa]	232	148	202	128	235	128
Dev. Standard $\sigma$	[-]	20	12	15	10	15	4
Deformazione max ( $\epsilon$ )	[%]	3.9	10.15	9	9	5	8
Dev. Standard $\epsilon$	[-]	0.5	0.03	1	1	1	2

Dalla tabella 6.3 si nota come la resistenza a compressione delle schiume caricate con antifiamma sia diminuita rispetto agli espansi precedenti, come era atteso, dato che la presenza di TEP, per il suo effetto plastificante, così come di APP, in quanto carica solida, è noto portino ad una leggera riduzione delle proprietà meccaniche. In ogni caso gli espansi prodotti Di seguito i risultati vengono rappresentati tramite istogrammi.



**Figura 6.3** Istogrammi delle prove a compressione delle schiume contenenti antifiamma.

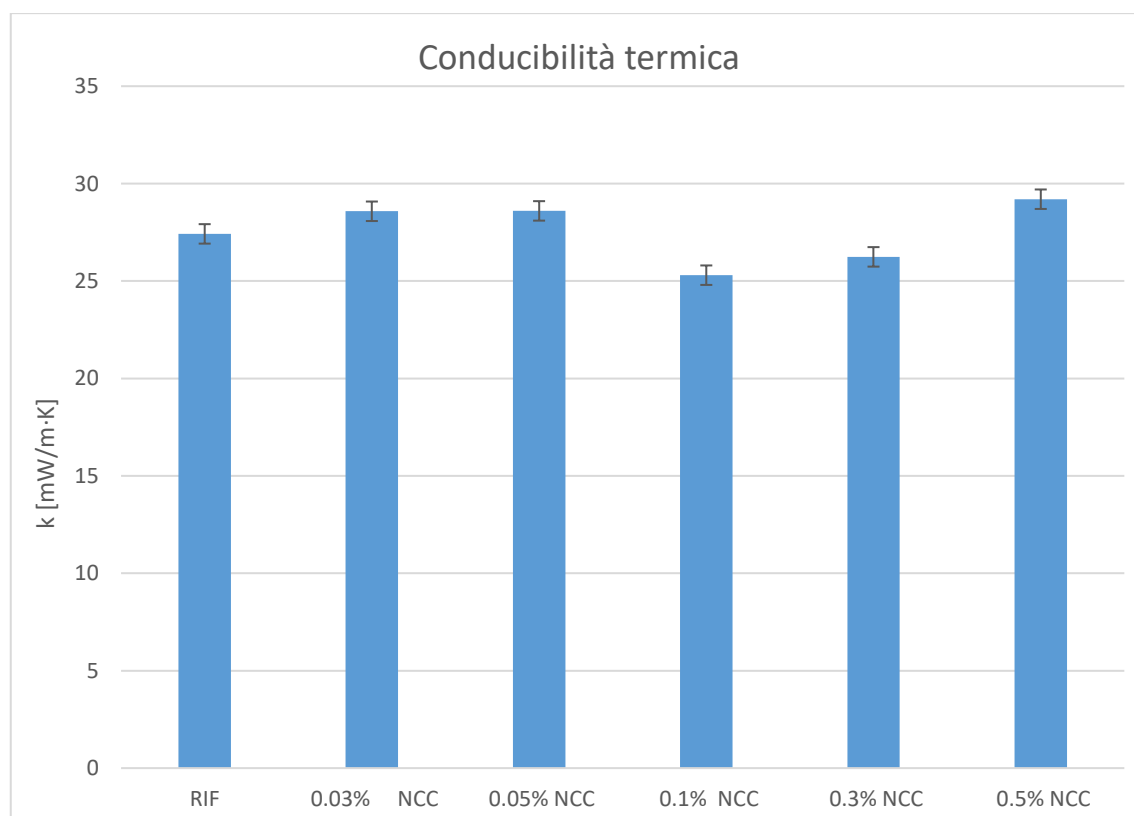
## 6.2 Caratterizzazione fisica. Conducibilità termica

Le misure di conducibilità termica ( $k$ ) permettono di valutare gli effetti degli additivi e dei ritardanti sulla capacità isolante del materiale. Esse sono state eseguite il primo giorno di vita della schiuma, perché nel tempo si assiste all'invecchiamento dell'espanso, quindi alla riduzione del suo potere isolante a causa della diffusività del gas attraverso il materiale. Al diminuire del diametro cellulare delle celle, diminuisce il contributo radiativo e quindi la conducibilità termica. Si riportano in tabella 6.4 i valori di conducibilità termica ottenuti per le schiume iniziali.

**Tabella 6.4** Conducibilità termica degli espansi iniziali.

	Conducibilità termica a 10°C (dev. std $\pm 0.5$ )
	10 °C
	[mW/m·K]
RIF	27.4
0.03% NCC	28.6
0.05% NCC	28.6
0.1% NCC	25.3
0.3% NCC	26.2
0.5% NCC	29.2

Dall'osservazione dei dati riportati in tabella 6.3 risalta il fatto che la presenza dello 0.1% in peso di NCC sul peso totale della schiuma porti ad un miglioramento della capacità di isolamento termico della schiuma, la quale presenta una conducibilità di 2 mW/m· K inferiori rispetto a quella vergine di riferimento. Anche le schiume contenenti lo 0.3 e 0.5% in peso di NCC presentano una conducibilità inferiore a quella di riferimento, anche se i miglioramenti sono più limitati.

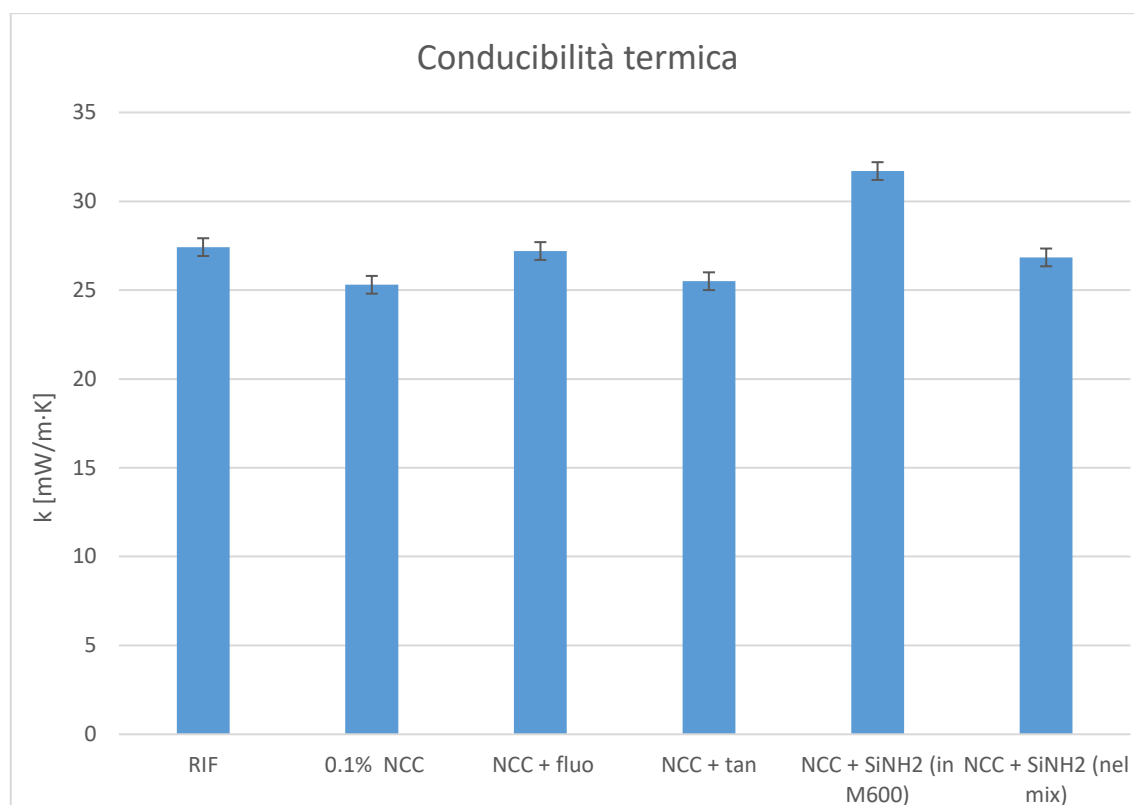
**Figura 6.4** Istogrammi della conducibilità termica delle schiume iniziali.

L'introduzione della NCC in piccole quantità ha favorito la nucleazione in questi espansi rispetto al riferimento; pertanto si sono ottenute celle più piccole, come verrà mostrato nel seguito, e dall'analisi della conducibilità termica si è evidenziato quindi un miglioramento della capacità isolante di queste schiume contenenti la nanocellulosa. Di seguito si presentano in tabella 6.4 i valori relativi agli espansi contenenti la NCC funzionalizzata.

**Tabella 6.5** Conducibilità termica degli espansi contenenti lo 0.1% di NCC funzionalizzate.

	Conducibilità termica a 10°C (dev. std $\pm 0.5$ )
	10 °C
	[mW/m·K]
NCC+ fluo	27.2
NCC+ tan	25.5
NCC + SiNH <sub>2</sub> (in M600)	31.7
NCC + SiNH <sub>2</sub> (nel mix)	26.8

Emerge dai dati riportati in tabella 6.4 come la schiuma contenente NCC funzionalizzata con acido tannico abbia una buona capacità isolante a differenza della schiuma contenente NCC funzionalizzata SiNH<sub>2</sub> fatta reagire precedentemente con l'isocianato, la quale presenta un valore molto alto di conducibilità termica; nel caso in cui la NCC funzionalizzata ammina è direttamente omogenizzata nel mix di polioli, invece, i risultati sono migliori, anche se comunque peggiori rispetto all'espanso con 0.1% di NCC non funzionalizzata. È risultato quindi che la strategia di far reagire la NCC con uno dei due componenti l'espanso (in particolare l'isocianato), per favorirne la dispersione, non risulta efficace ma, al contrario, causa una sorta di effetto cosiddetto "antischiama" portando ad un peggioramento significativo della qualità della struttura cellulare, come sarà più evidente dalle analisi morfologiche. È ipotizzabile inoltre che, per l'effetto antischiama, si possano avere un maggior numero di celle aperte che contenendo aria e non CO<sub>2</sub> conducono di più.



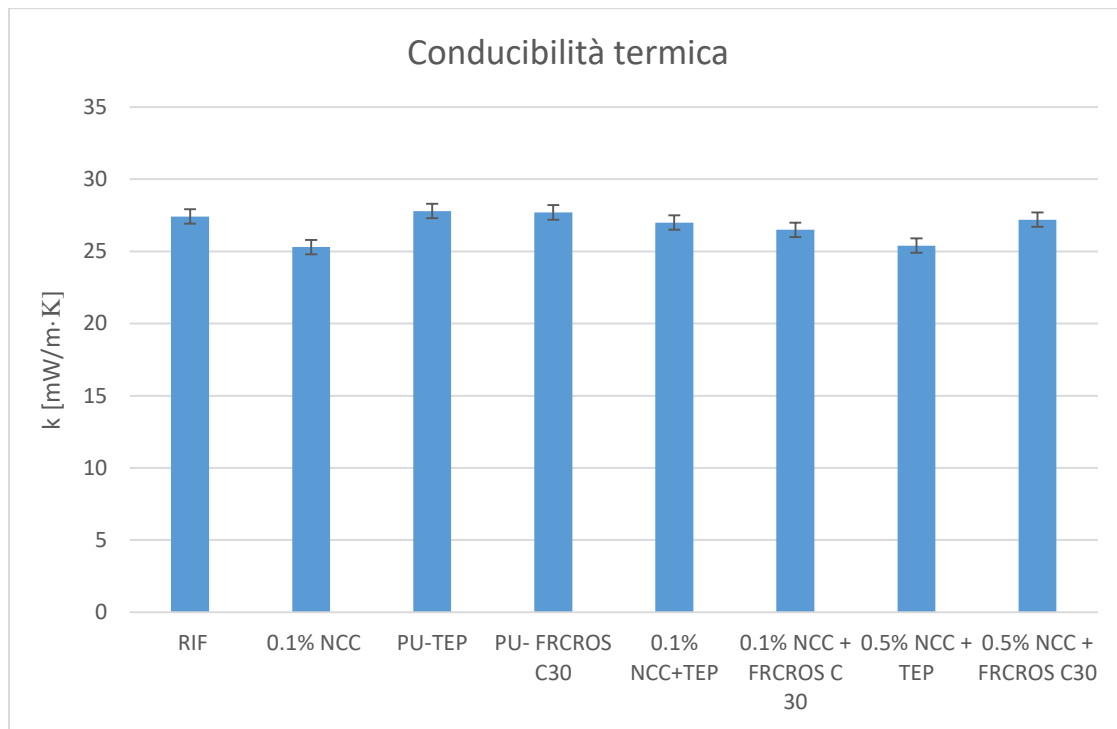
**Figura 6.5** Istogrammi della conducibilità termica delle schiume funzionalizzate.

Infine si riportano i risultati della conducibilità termica della terza serie di espansi caricati con ritardanti di fiamma.

**Tabella 6.6** Conducibilità termica degli espansi contenenti i ritardanti di fiamma.

	Conducibilità termica a 10°C
	(dev. std $\pm 0.5$ )
	10 °C
	[mW/m·K]
PU-TEP	27.8
PU-FRCROS C30	27.7
0.5% NCC + TEP	25.4
0.5% NCC + FRCROS C30	27.2
0.1% NCC + TEP	27.0
0.1% NCC + FRCROS C30	26.5

Dalla tabella 6.6 si può osservare che, come era atteso, nel caso di presenza di antifiamma la conducibilità termica tende ad aumentare; è infatti noto che la loro presenza comporta un aumento del diametro cellulare. D'altra parte, è evidente che la schiuma contenente NCC+TEP dimostra una buona capacità isolante grazie all'effetto nucleante già mostrato in precedenza dalla NCC. Si riportano i risultati sotto forma di istogrammi.



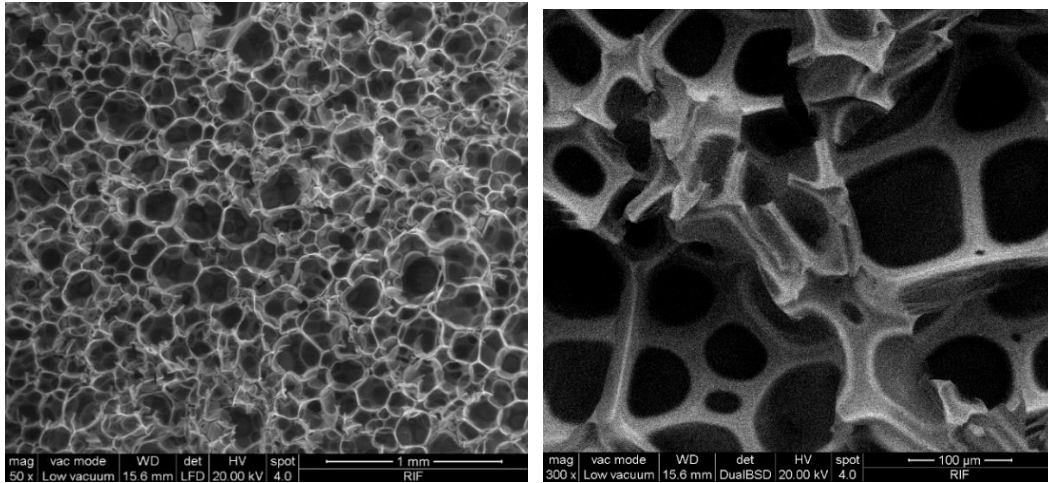
**Figura 6.6** Istogrammi della conducibilità termica delle schiume contenenti antifiamma.

## 6.3 Caratterizzazione morfologica. Analisi ESEM.

### 6.3.1 Morfologia

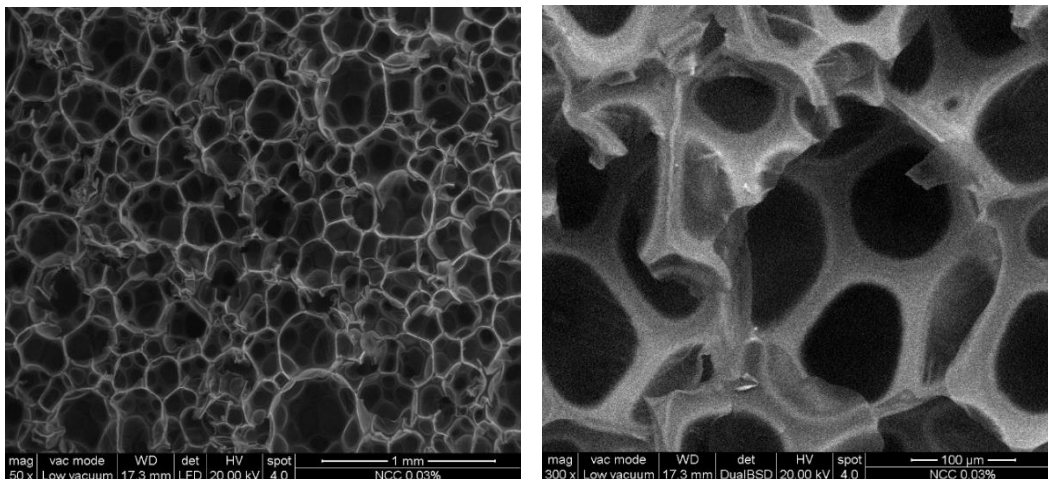
Tramite ESEM (microscopio elettronico a scansione ambientale) è stata analizzata la morfologia degli espansi in modo da permettere l'analisi di materiale non conduttivo (come i PU) allo stato naturale e senza bisogno di metallizzazione per renderlo conduttivo. L'analisi ESEM viene condotta in direzione perpendicolare al verso di crescita della schiuma una volta tagliati in campioni.

In figura 6.7 si riportano due immagini a diverso ingrandimento del campione di Riferimento.



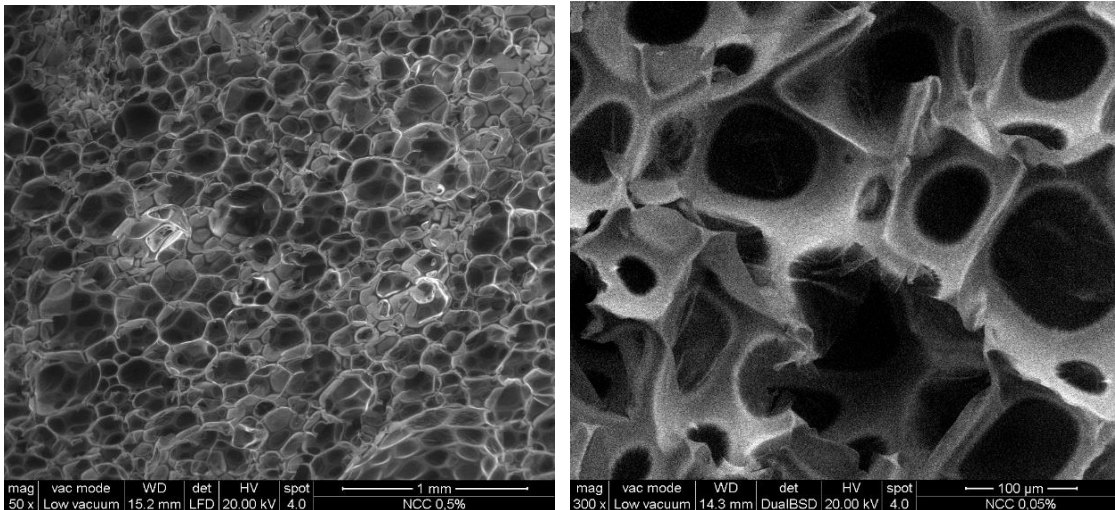
*Figura 6.7 Analisi ESEM del campione di Riferimento.*

Le linee più chiare rappresentano le pareti delle celle; le celle sono per lo più chiuse, ad eccezione delle celle superficiali, rotte a causa del taglio effettuato in fase di preparazione del provino con la lama. Andando ad analizzare le foto delle schiume contenenti la NCC si può osservare che, almeno a questi ingrandimenti, la NCC non è visibile, segno che è stata distribuita in modo omogeneo e non sono presenti agglomerati. Inoltre, in diversi casi l'introduzione di questo rinforzo comporta una migliore nucleazione e quindi una diminuzione delle dimensioni delle celle. Non sempre è risultato così, infatti si è osservato un andamento a campana delle prestazioni provando diverse % di NCC. Si riportano nelle Figure 6.8-6.12 le immagini degli espansi con contenuti diversi di NCC non funzionalizzata.



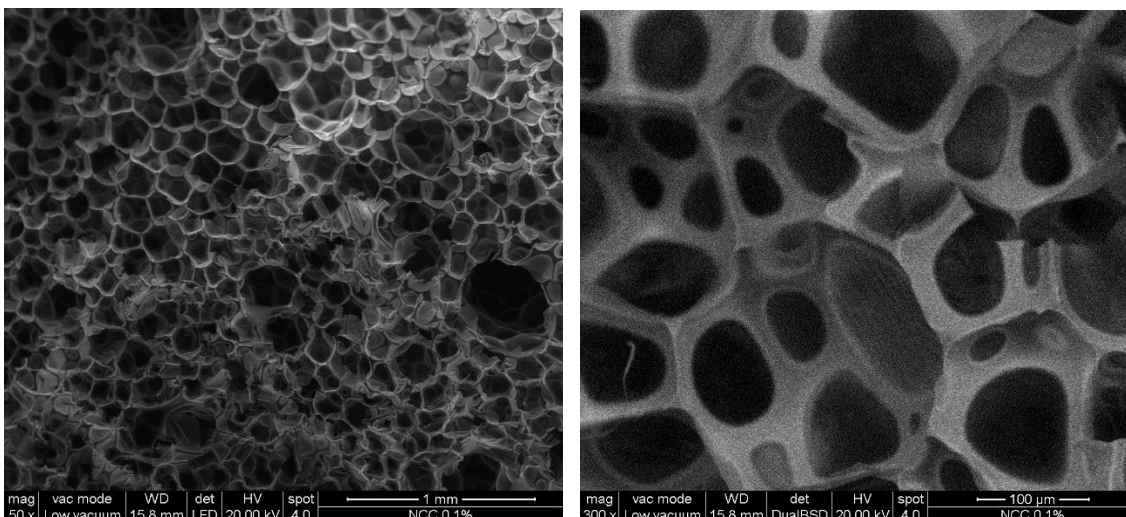
*Figura 6.8 Analisi ESEM del campione NCC 0.03%.*

Si riportano anche in Figura 6.9 le immagini relative alla schiuma contenente lo 0.05% di NCC sul totale ad ingrandimento 50x (a sinistra) e 300x (a destra).



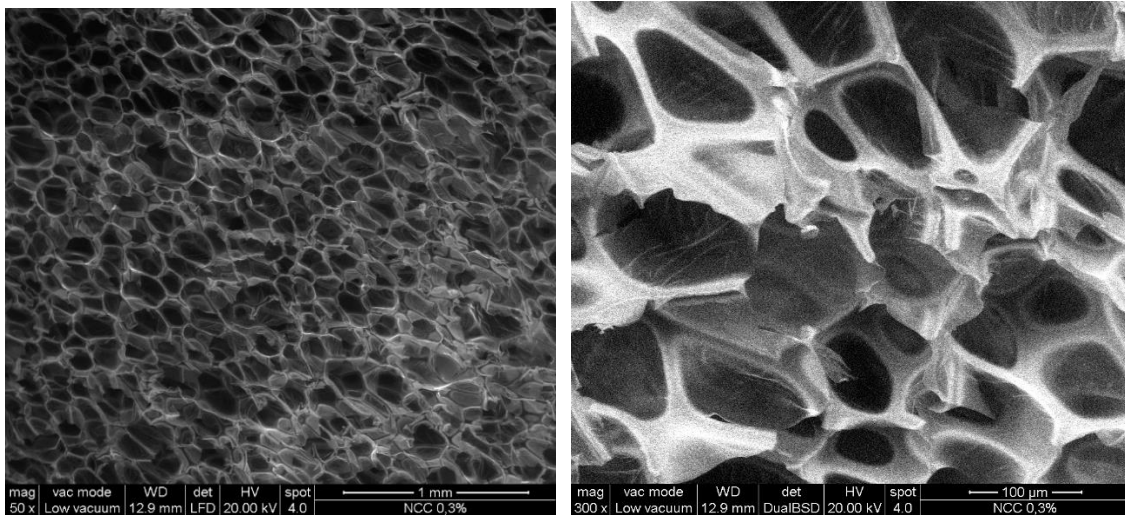
**Figura 6.9** Analisi ESEM del campione NCC 0.05%.

Gli espansi contenenti lo 0.03 e 0.05% di NCC presentano dimensione medie delle celle maggiore rispetto a quella del campione di riferimento (Tabella 6.7) e quindi anche una maggiore conducibilità, essendo il contributo radiativo proporzionale alla dimensione delle celle. Al contrario, per le schiume contenenti lo 0.1% e 0.3% di NCC, che, come già detto, presentano valori di conducibilità termica migliori del riferimento, in entrambi i casi si possono individuare una distribuzione più omogenea delle dimensioni delle celle che risultano in numero maggiore e quindi più piccole (Tabella 6.7). Da ciò ne deriva una minore conducibilità termica dell'espanso.



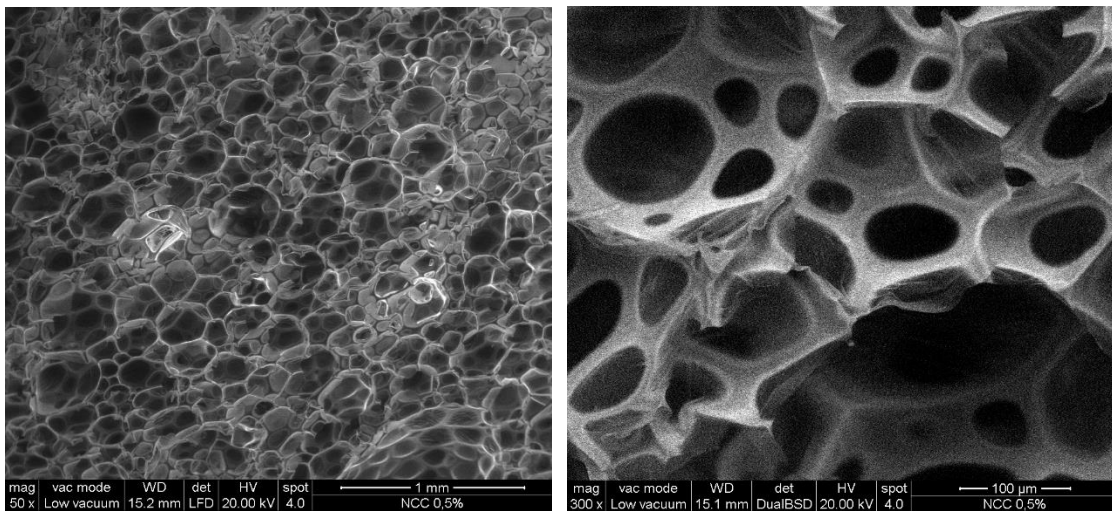
**Figura 6.10** Analisi ESEM del campione NCC 0.1%.





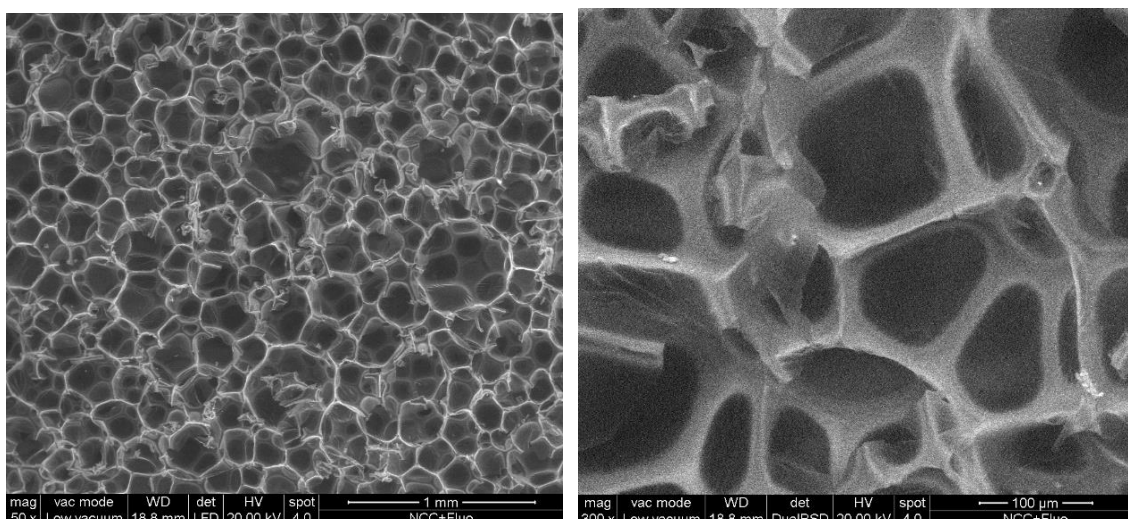
*Figura 6.11* Analisi ESEM del campione NCC 0.3%.

Infine si può osservare dalla Figura 6.12 che il campione contenente lo 0.5% di NCC, che ha una conducibilità termica superiore rispetto ai precedenti appena analizzati, presenta dimensioni maggiori delle celle rispetto al campione di riferimento (tabella 6.7).



*Figura 6.12* Analisi ESEM del campione NCC 0.5%.

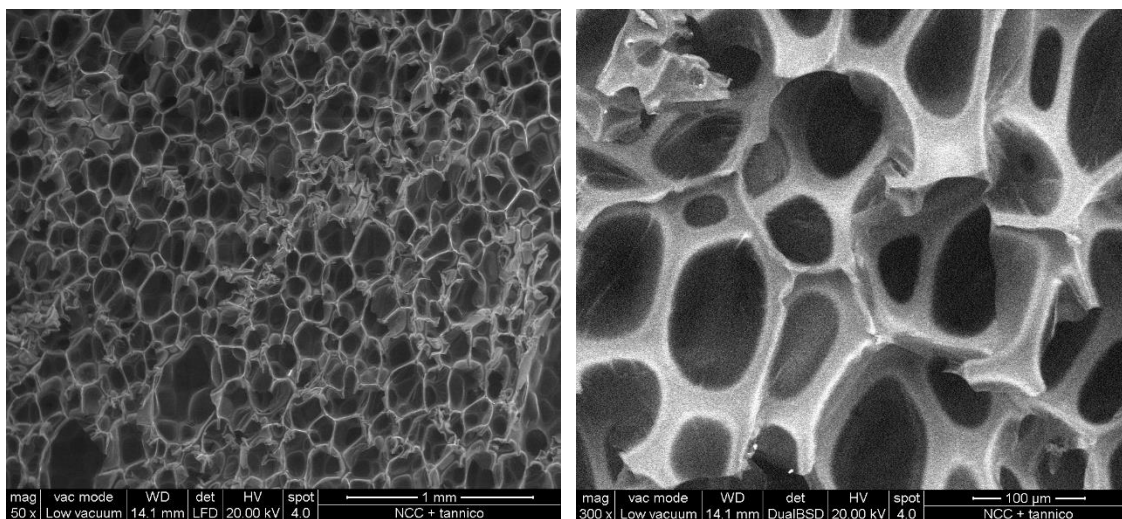
Si passa quindi ad analizzare le schiume contenenti lo 0.1% di NCC funzionalizzata. Di seguito viene riportata la Figura 6.13 relativa alla schiuma contenente la NCC funzionalizzata con fluoresceina.



*Figura 6.13 Analisi ESEM del campione NCC+ fluo.*

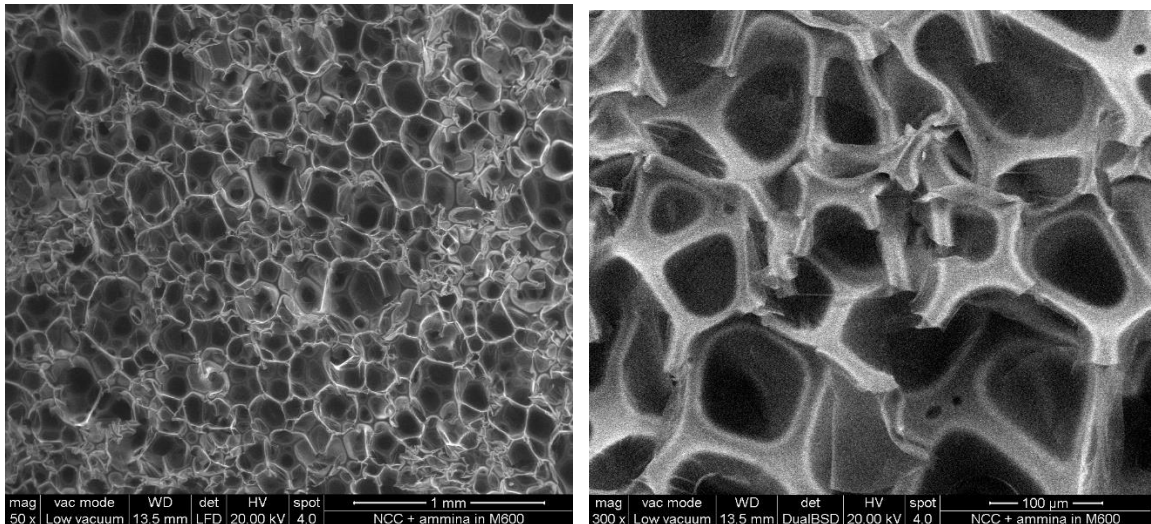
Nel complesso la schiuma presenta dimensioni abbastanza uniformi delle celle. Questa schiuma è stata anche analizzata in seguito tramite microscopio confocale, il quale sfrutta la radiazione emessa dalla fluoresceina eccitata, dimostrando che la NCC è stata ben dispersa.

Si riporta la Figura 6.14 relativa all'espanso contenente la NCC funzionalizzata con l'acido tannico.



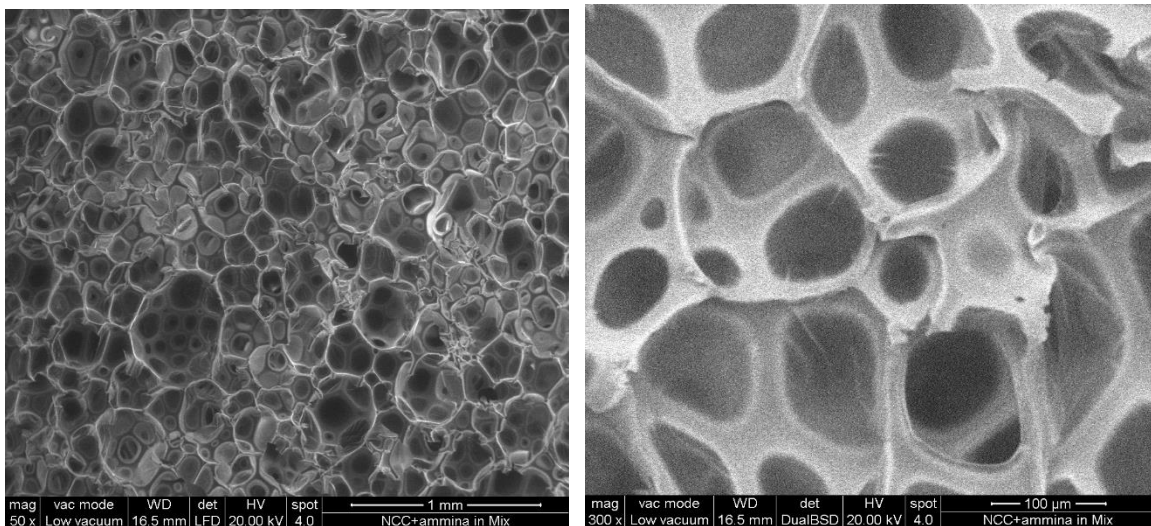
*Figura 6.14 Analisi ESEM del campione NCC+ tan.*

Infine si riporta la Figura 6.15 relativa alla schiuma contenente la NCC funzionalizzata con  $\text{SiNH}_2$ , la quale è stata fatta reagire precedentemente nell'isocianato M600 insieme al catalizzatore DMCEA, e poi versata nella caraffa insieme agli altri reagenti.



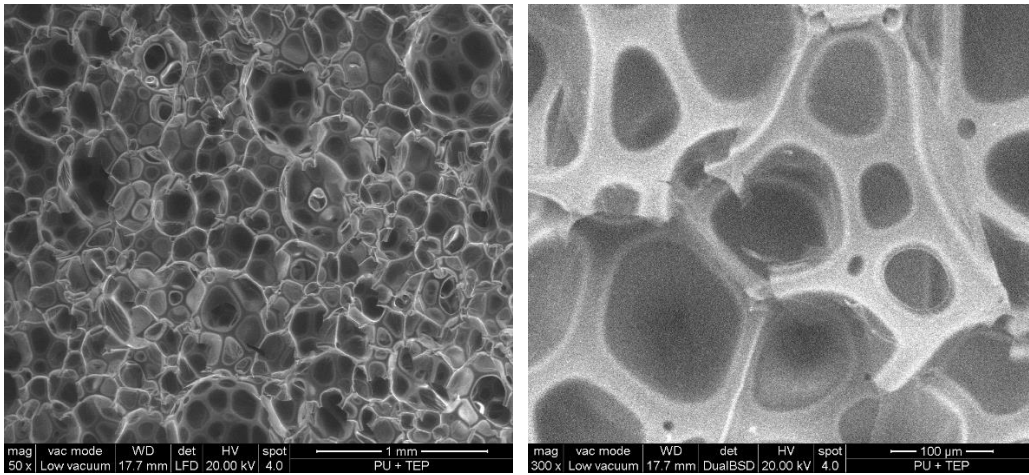
**Figura 6.15** Analisi ESEM del campione NCC+ SiNH<sub>2</sub> (in M600).

Nella foto di destra si può osservare la formazione di diversi piccoli pori nelle pareti e nei nodi di cella, ad evidenziare un possibile effetto antischiuma derivante dalla reazione tra isocianato e NCC funzionalizzata ammina. Omogeneizzando invece la NCC funzionalizzata con SiNH<sub>2</sub> nel mix dei polioli e poi versandola nella caraffa insieme agli altri reagenti si è ottenuto un espanso con migliore capacità di isolamento termico. Si può osservare ciò dalla Figura 6.16, dove i pori citati in precedenza non sono presenti.

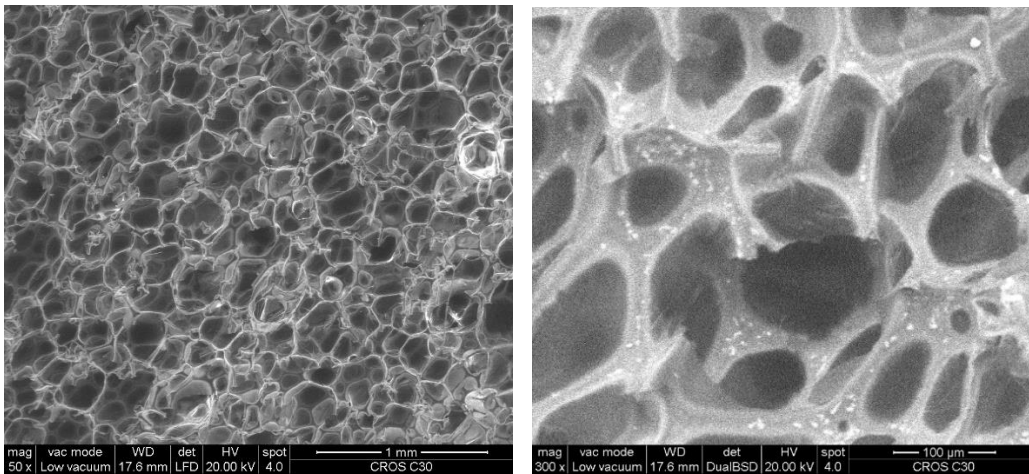


**Figura 6.16** Analisi ESEM del campione NCC+ SiNH<sub>2</sub> (nel mix).

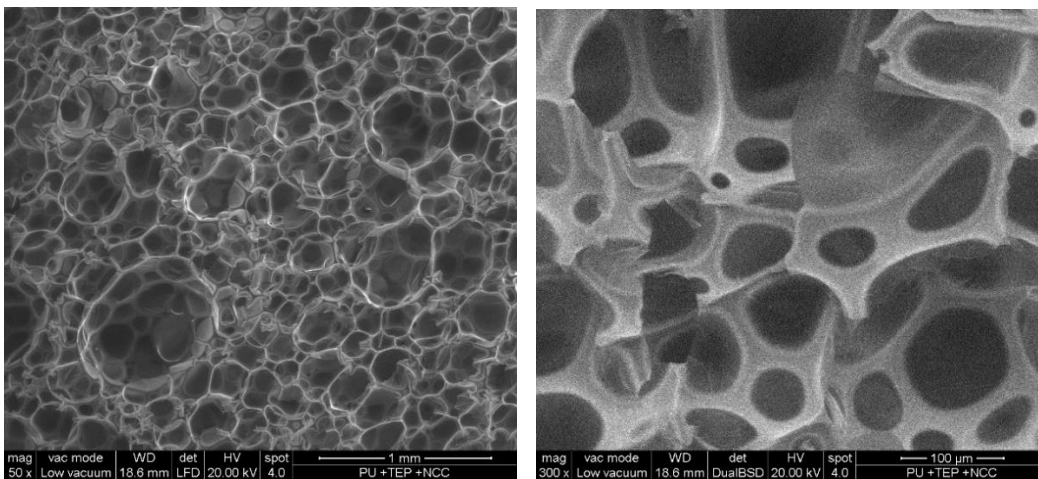
Si riportano infine le immagini relative all'ultima serie di espansi contenenti i ritardanti di fiamma, con o senza lo 0.5% di NCC.



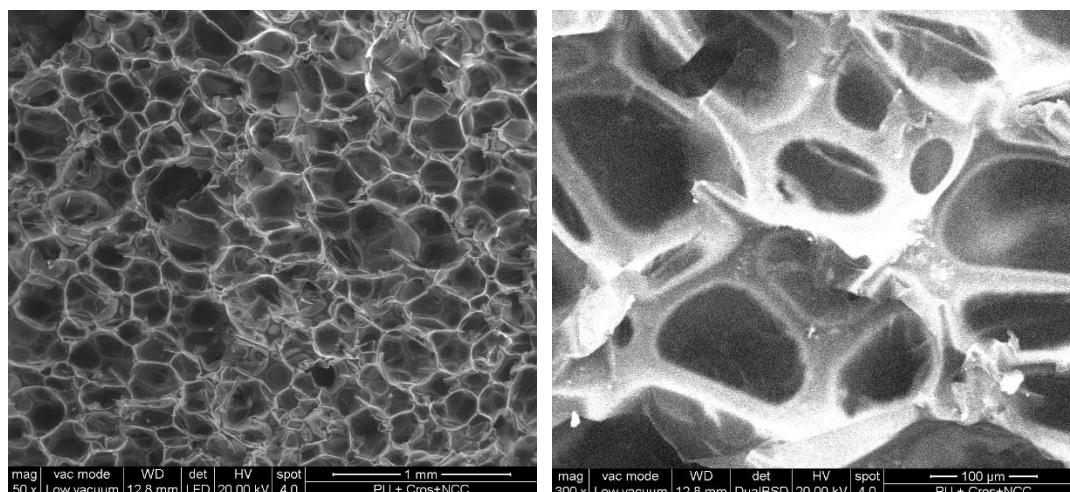
*Figura 6.17* Analisi ESEM del campione PU-TEP.



*Figura 6.18* Analisi ESEM del campione PU-FRCROS C30.



*Figura 6.19* Analisi ESEM del campione 0.5% NCC+TEP.



**Figura 6.20** Analisi ESEM del campione 0.5% NCC+FRCROS C30.

Dalla figura 6.18 nell'immagine di destra (ingrandimento 300x) si può osservare la disposizione dell'antifiamma APP, che è una polvere, sia sui nodi che sulle pareti delle celle. In tutti i casi si evidenzia la presenza di celle chiuse, in accordo con i valori di conducibilità termica riportati in precedenza.

### 6.3.2 Diametro medio cellulare

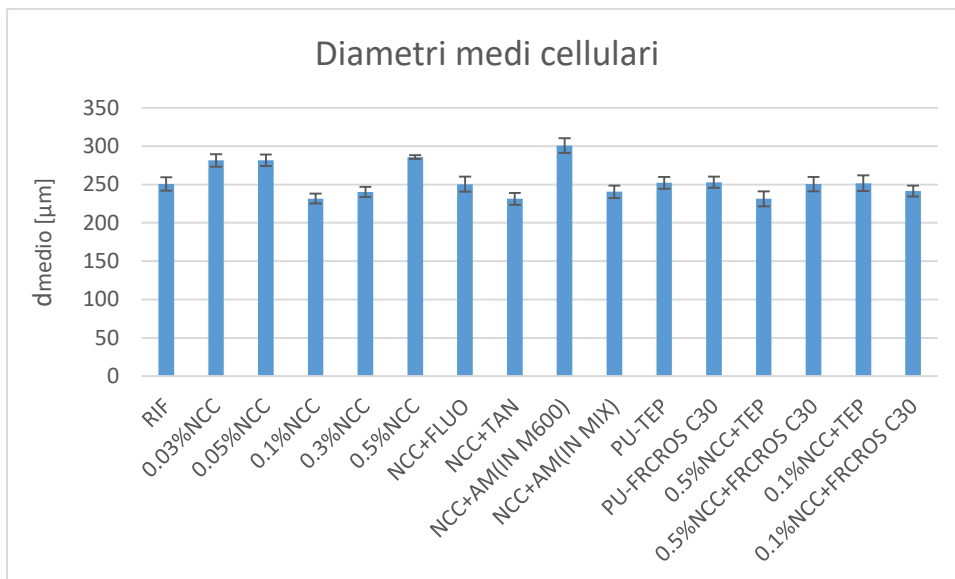
Vengono riportati in tabella 6.7 i diametri medi cellulari e le relative deviazioni standard misurati secondo la norma ASTM D3576.

**Tabella 6.7** Diametri medi cellulari degli espansi.

Campioni:	$d_{\text{medio}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
RIF	250 $\pm$ 9
0.03% NCC	281 $\pm$ 8
0.05% NCC	281 $\pm$ 8
0.1% NCC	231 $\pm$ 7
0.3% NCC	240 $\pm$ 7
0.5% NCC	285 $\pm$ 4
NCC+ fluo	250 $\pm$ 10
NCC+ tan	231 $\pm$ 8
NCC + SiNH <sub>2</sub> (in M600)	301 $\pm$ 10
NCC + SiNH <sub>2</sub> (nel mix)	240 $\pm$ 8
PU-TEP	252 $\pm$ 8
PU-FRCROS C30	252 $\pm$ 8
0.1% NCC +TEP	251 $\pm$ 10
0.1% NCC +FRCROS C30	241 $\pm$ 7
0.5% NCC+TEP	231 $\pm$ 10
0.5% NCC+ FRCROS C30	250 $\pm$ 10

Come già osservato dalle immagini ricavate dall' ESEM, la presenza di NCC comporta, per alcuni contenuti, una variazione della dimensione media cellulare. Analizzando i dati in Tabella 6.7, si evince un aumento della dimensione media delle celle tra lo 0.03% e 0.05% di NCC per poi diminuire tra lo 0.1% e 0.3% e infine aumentare nuovamente con lo 0.5% di NCC. I valori riportati in tabella si correlano bene con le misure di conducibilità termica in tabella 6.4 in quanto minore è il diametro cellulare, minore è il contributo radiativo alla conducibilità termica e minore quindi sarà il valore assunto da questa proprietà e anche la scelta di utilizzare lo 0.1% di NCC funzionalizzata.

In maniera analoga, considerando i valori di diametro medio cellulare per le schiume contenenti NCC funzionalizzata, si osserva il valore minimo del diametro medio cellulare per la NCC funzionalizzata tannino; d'altra parte il valore ottenuto è del tutto analogo alla corrispondente schiuma con lo 0.1% di NCC non funzionalizzata. Per tale ragioni si può affermare che la funzionalizzazione di NCC non ha portato a miglioramenti delle proprietà di isolamento termico.



**Figura 6.21** Istogrammi diametri medi delle schiume.

## **6.4 Reazione al fuoco degli espansi e stabilità termica**

Si riportano in questo paragrafo i risultati ottenuti per l'indice d'ossigeno, test utilizzato per valutare la reazione al fuoco dei PUR utilizzati, e le analisi termogravimetriche (TGA) di ogni campione.

### **6.4.1 Indice d'ossigeno (LOI)**

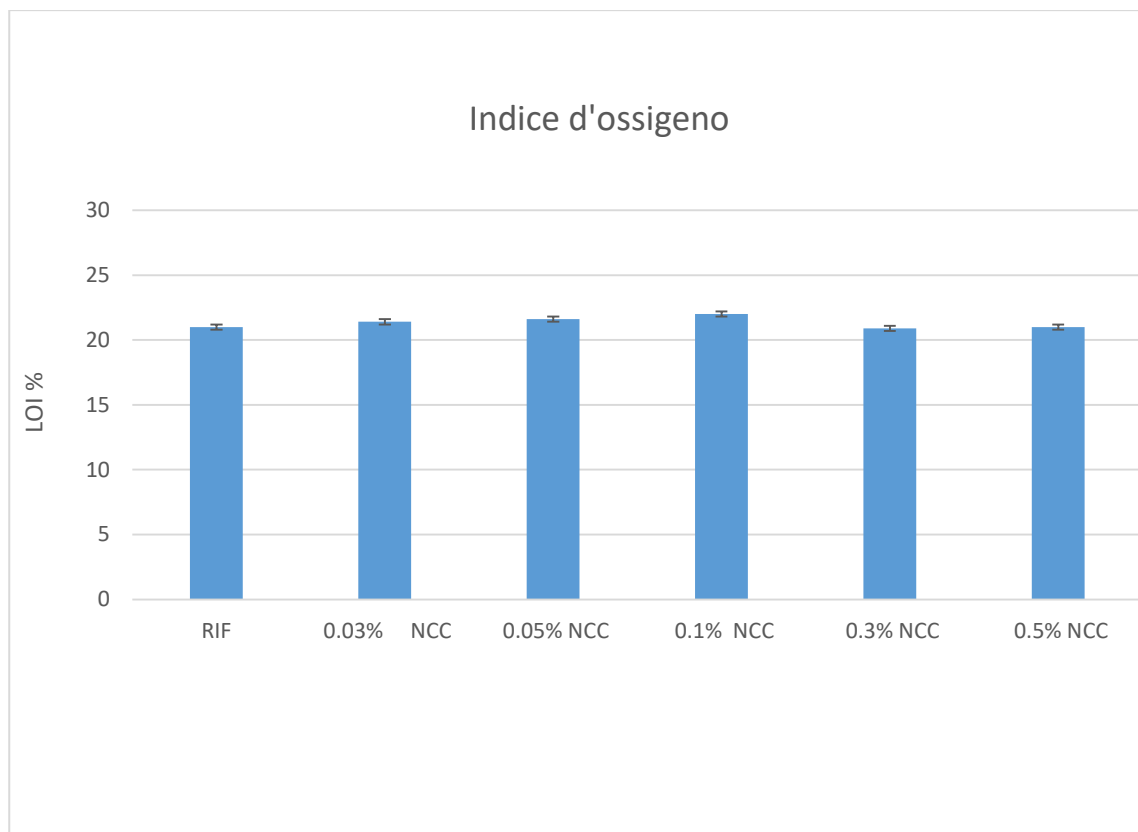
Si presentano in tabella 6.8 i risultati ottenuti per le prove a fuoco effettuate attraverso la misura del LOI, secondo la norma ASTM D2863.

**Tabella 6.8** Valori dell'indice di ossigeno per gli espansi iniziali.

NOME ESPANSO	LOI(%) (dev.std. $\pm$ 0.2%)
RIF	21.0
0.03% NCC	21.4
0.05% NCC	21.6
0.1% NCC	22.0
0.3% NCC	20.9
0.5% NCC	21.0

Il test dell'indice d'ossigeno si riferisce principalmente alla fase iniziale dell'incendio (non fornisce informazioni sul contributo della schiuma nella fase di propagazione), ovvero all'ignizione, quindi maggiore è LOI e minore è la probabilità che il materiale in esame sia scatenante l'incendio.

Dalla tabella emerge che la schiuma contenente lo 0.1% di nanocellulosa presenta un indice di ossigeno leggermente superiore al campione di riferimento vergine e alle altre schiume contenenti % di NCC diverse. D'altra parte il miglioramento è molto limitato a causa della ridotta quantità di NCC presente. Non si osserva invece un miglioramento (a volte addirittura peggiora) nel caso di espansi contenenti % maggiori di NCC.



**Figura 6.22** Istogrammi LOI delle schiume iniziali.

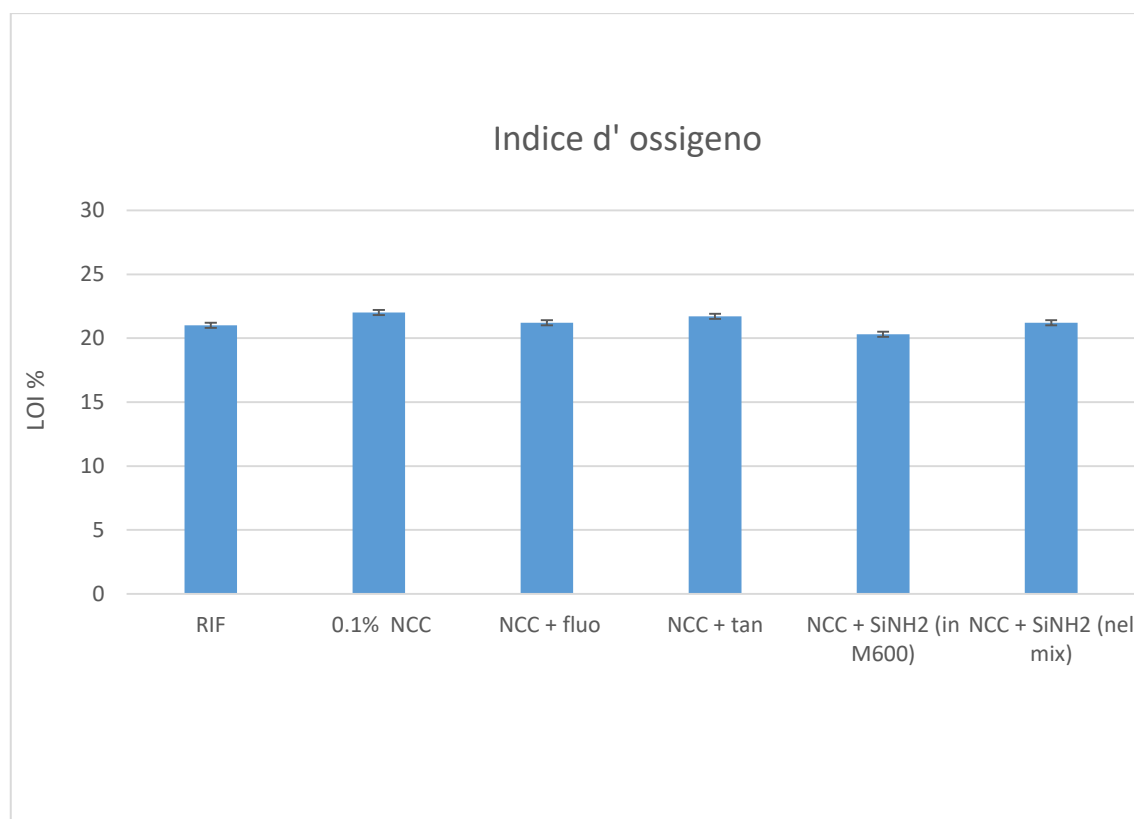
In tabella 6.9 si riportano i LOI degli espansi contenenti la NCC funzionalizzata.

**Tabella 6.9** Valori dell'indice di ossigeno per gli espansi funzionalizzati.

NOME ESPANSO	LOI(%) (dev. std. $\pm 0.2\%$ )
NCC+ fluo	21.2
NCC+ tan	21.7
NCC+ SiNH <sub>2</sub> (in M600)	20.3
NCC+ SiNH <sub>2</sub> (nel mix)	21.2

Nessuno dei materiali ottenuti con NCC funzionalizzata dimostra un indice di ossigeno superiore a quella non funzionalizzata e utilizzata nella stessa quantità, pertanto, anche per la reazione al fuoco, si può affermare che la funzionalizzazione della NCC non induce benefici.





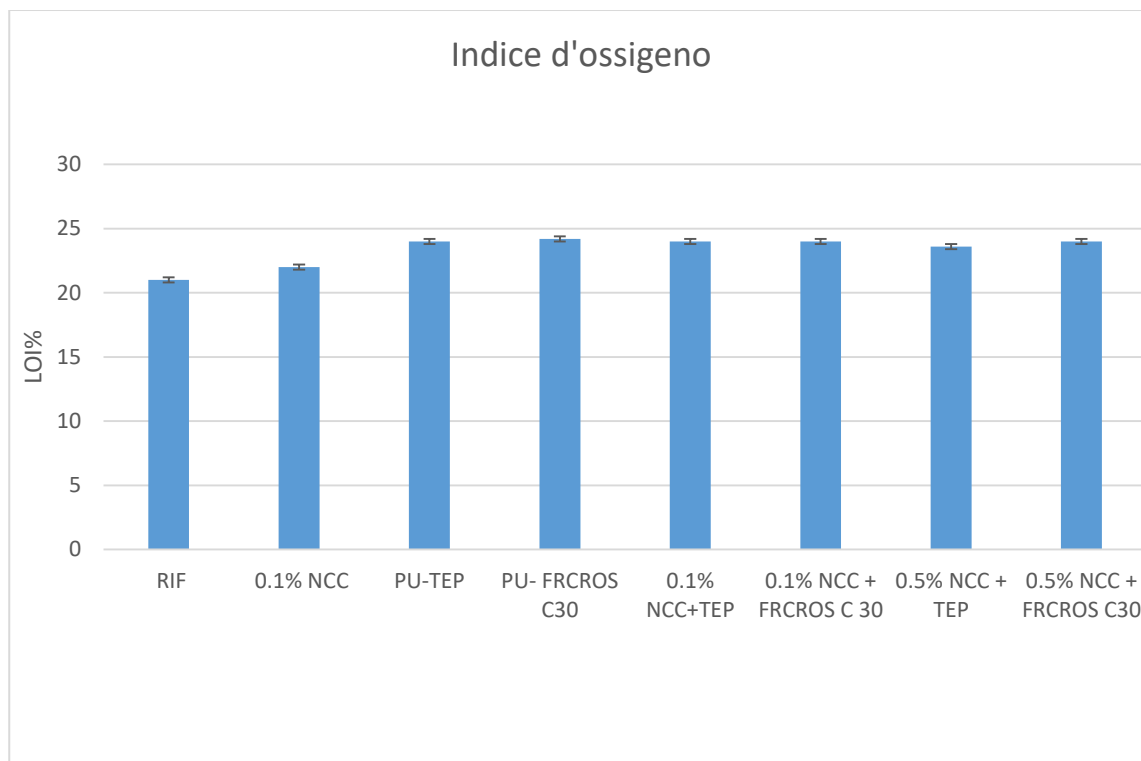
**Figura 6.23** Istogrammi LOI delle schiume funzionalizzate.

Si riportano infine i risultati delle prove al fuoco della terza serie di espansi, caricati con ritardanti di fiamma. Scopo principale dello studio di questa serie di espansi è verificare la presenza di eventuali sinergie tra un ritardante di fiamma e la NCC. Allo scopo si sono scelti un antifiamma che agisce per lo più in fase gas, il TEP, ed uno che agisce principalmente in fase solida. L'azione di ritardo alla fiamma che è ragionevole ipotizzare per la NCC è in fase solida, in quanto in alcuni lavori <sup>(19)</sup> ha mostrato di favorire la formazione di char. Va comunque sottolineato che in tali lavori, la NCC era utilizzata in quantità significativamente più elevate rispetto a questo lavoro.

**Tabella 6.10** Valori dell'indice di ossigeno per gli espansi contenenti antifiamma.

NOME ESPANSO	LOI (%) (dev. std. $\pm 0.2\%$ )
PU-TEP	24.0
PU-FRCROS C30	24.2
0.5% NCC+ TEP	23.6
0.5% NCC+ FRCROS C30	24.0
0.1% NCC+ TEP	24.0
0.1% NCC + FRCROS C30	24.0

Come si può osservare dalla tabella i valori degli indici d'ossigeno si alzano notevolmente, come è atteso, grazie all'azione dell'antifiamma e ciò permette di avere un materiale a bassissima velocità di combustione. In atmosfera la fiamma si spegnerebbe nel giro di 1-2 secondi. D'altra parte, l'ulteriore addizione di NCC, sia allo 0.1 che allo 0.5%, non ha mostrato nessun effetto. Probabilmente, anche in questo caso, la quantità utilizzata è troppo ridotta per poter dare un contributo significativo. Si riportano i risultati in forma di istogrammi.

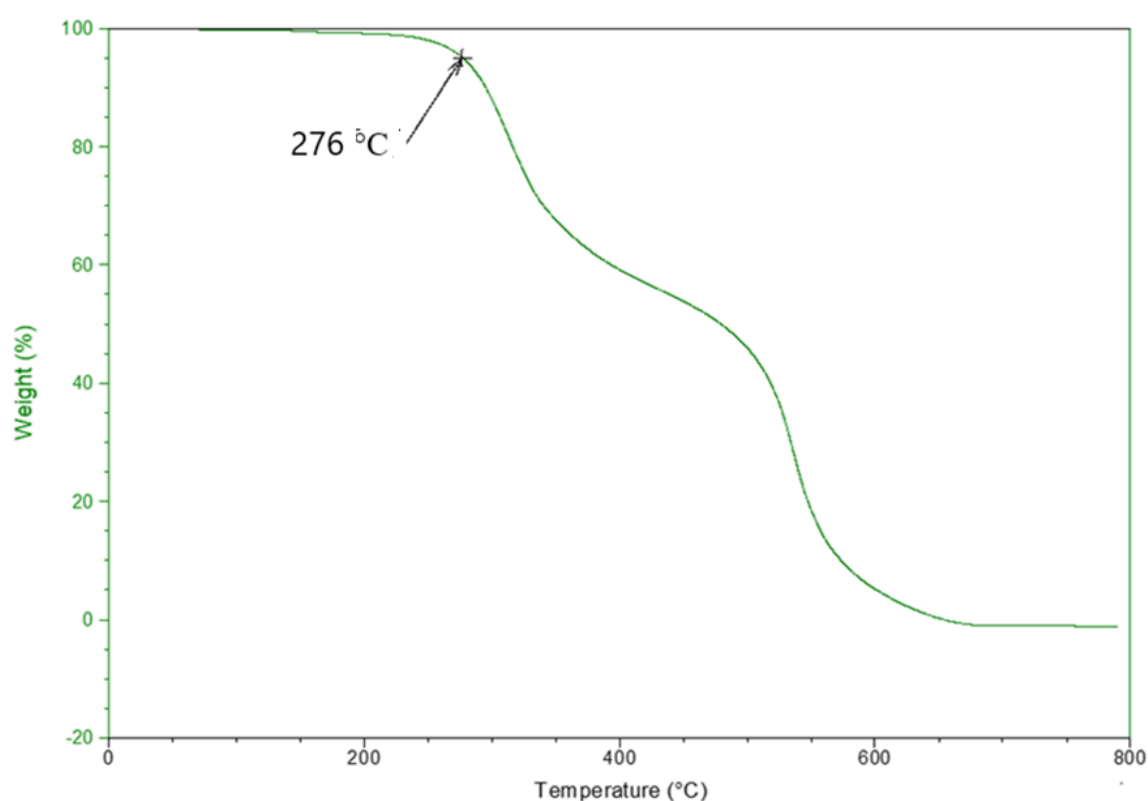


**Figura 6.24** Istogrammi LOI delle schiume contenenti antifiamma.

#### 6.4.2 Caratterizzazione termica. Analisi termogravimetrica (TGA)

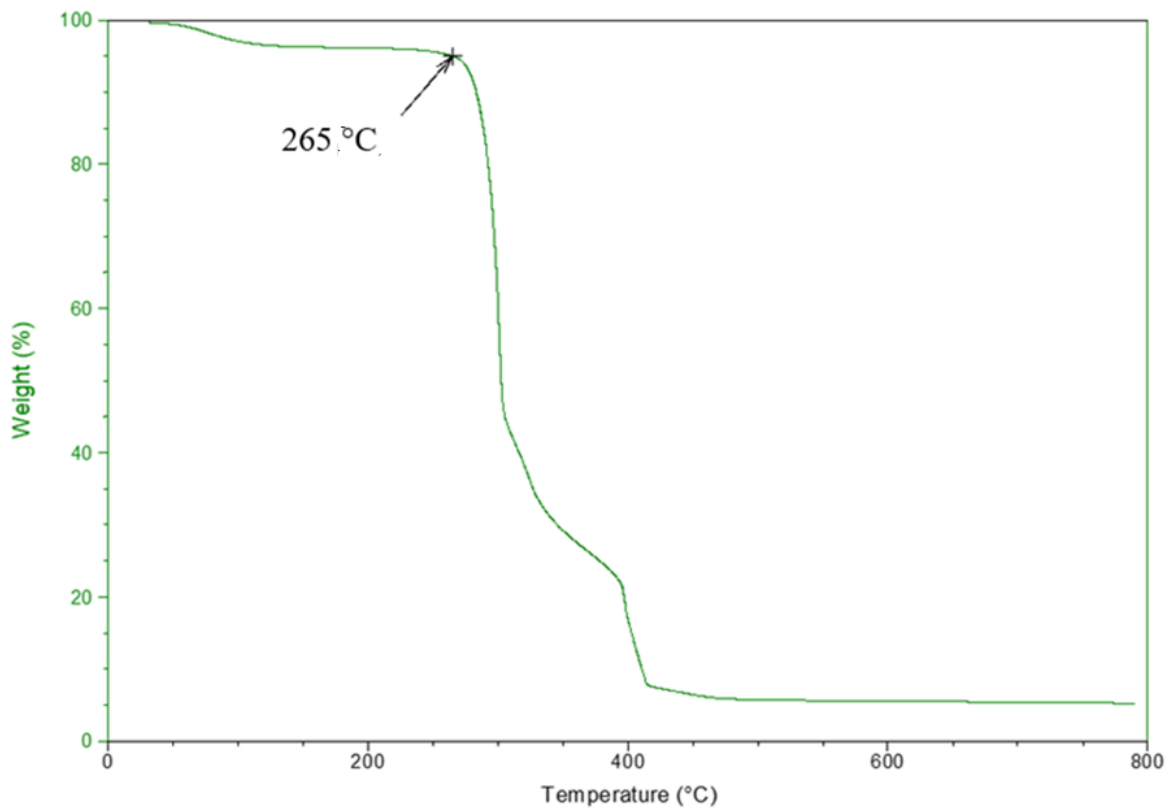
Sono state effettuate le analisi termogravimetriche utilizzando la TA Instrument Q600. Sono stati analizzati campioni tra i 5 e 10 [mg], in atmosfera ossidante (aria), riscaldandoli con una velocità di 20 [°C/ min] da temperatura ambiente a 800 °C. Convenzionalmente, si definisce la temperatura di inizio degradazione del polimero come la temperatura alla quale vi è una perdita in peso del 5%; l'errore sulla misura del peso residuo da parte dello strumento è dell'1%.

In figura 6.25 si riporta un grafico relativo alla TGA in aria del riferimento vergine. Dall'analisi si osserva che la decomposizione avviene in due momenti: il primo comincia intorno ai 270 °C e l'altro intorno a 500 °C. Il primo stadio corrisponde alla depolimerizzazione della catena del polimero, ovvero alla rottura dei legami uretanici e della catena dei polioli a formare aldeidi, chetoni, acqua e anidride carbonica. Il secondo stadio corrisponde alla decomposizione ossidativa dei prodotti più stabili, come gli anelli aromatici provenienti dall'isocianato (MDI) e dai polioli (<sup>17</sup>). Infine, si può notare che non rimane nessun residuo al termine della prova, essendo il campione del tutto organico e quindi va a ossidarsi completamente.



**Figura 6.25.** *Analisi termogravimetrica in aria del campione di riferimento vergine.*

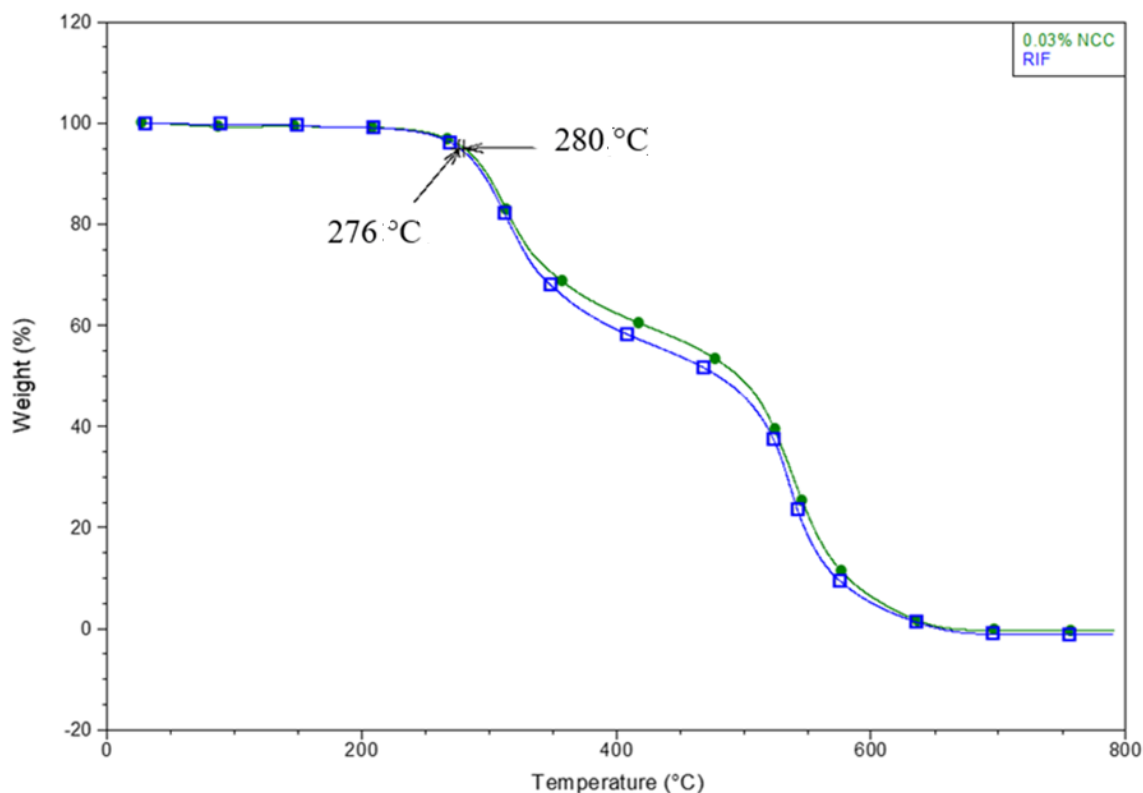
Di seguito, nella figura 6.26 si riporta il termogramma in aria della nanocellulosa vergine.



**Figura 6.26** TGA della NCC vergine.

Dall'osservazione della figura soprastante si evidenzia una temperatura di inizio degradazione inferiore rispetto a quella del Riferimento, e un residuo del 5.6 % segno che la NCC porta alla formazione di una piccola quantità di char.

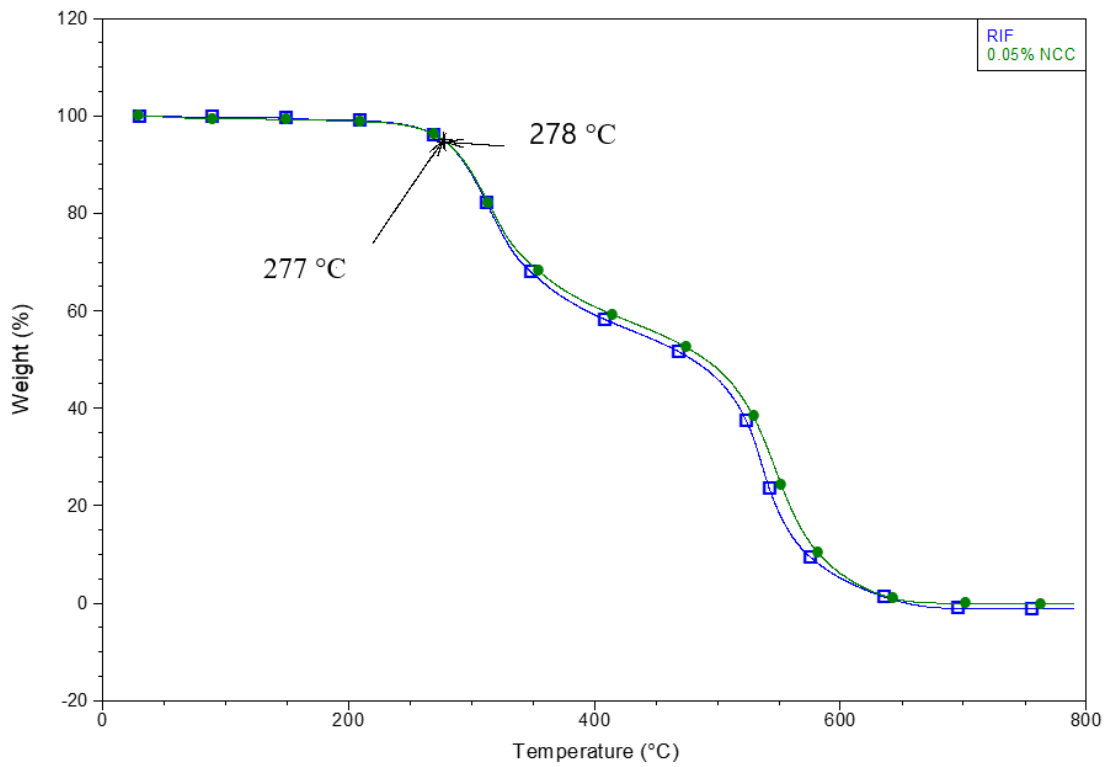
In figura 6.27 si riporta il termogramma che confronta la schiuma di riferimento in aria con quella contenente lo 0.03% di NCC.



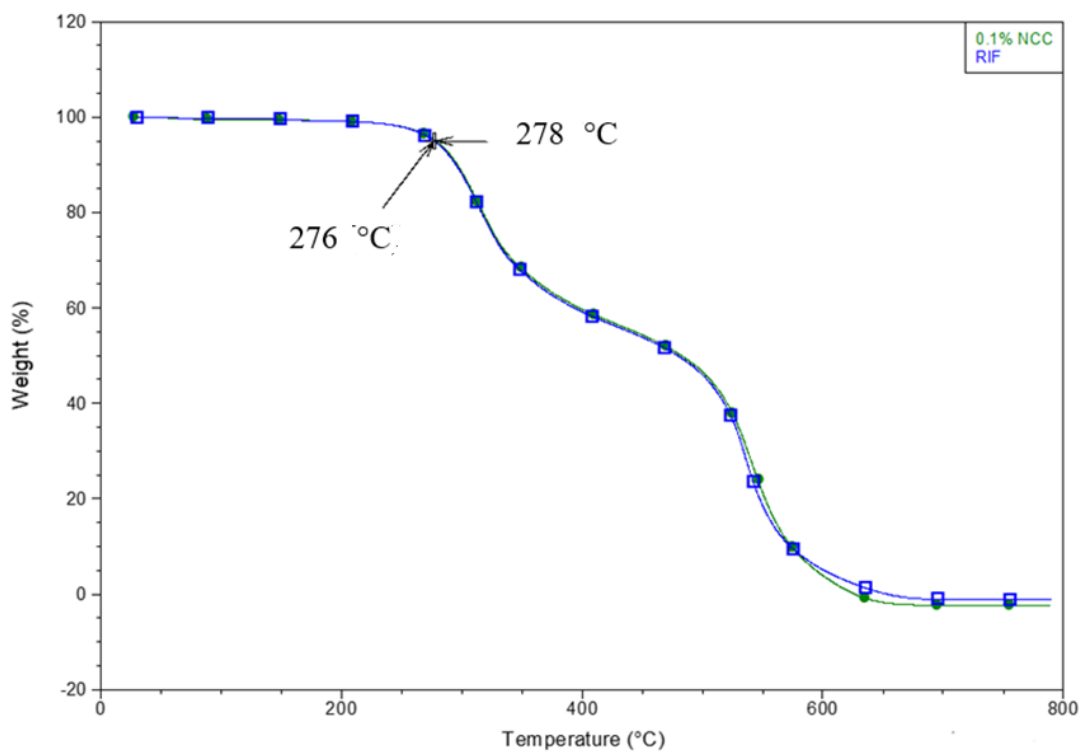
**Figura 6.27** Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso 0.03% NCC

Dall'analisi delle curve TGA si evince come la degradazione del campione di riferimento, così come quella del campione contenente lo 0.03% in peso sul totale della schiuma, inizi intorno ai 276-280 °C. La decomposizione avviene anche in questo caso in due stadi distinti; il primo inizia sopra i 270 °C e l'altro attorno ai 500 °C. Non si osservano variazioni significative nei due termogrammi.

Nella figura 6.28-6.30 si riportano analoghi termogrammi al variare del contenuto di NCC da 0.05 a 0.3% che dimostrano che non ci sono variazioni significative né di velocità di degradazione, né di residuo finale.



**Figura 6.28** Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso 0.05% NCC.



**Figura 6.29** Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso 0.1% NCC.

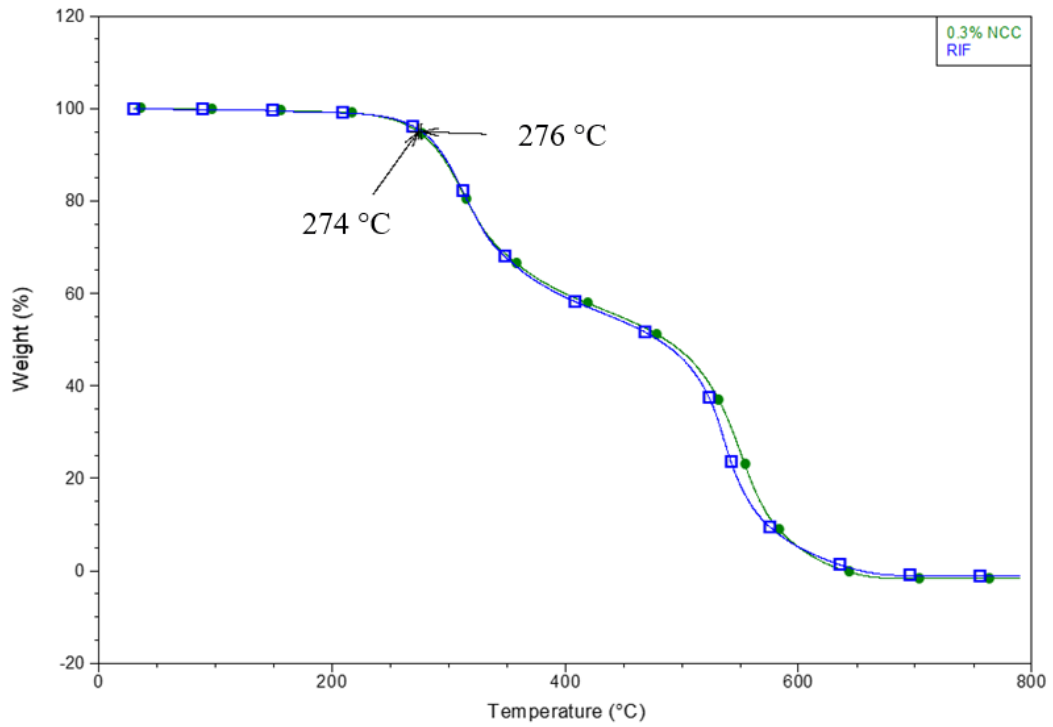


Figura 6.30 Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso 0.3% NCC.

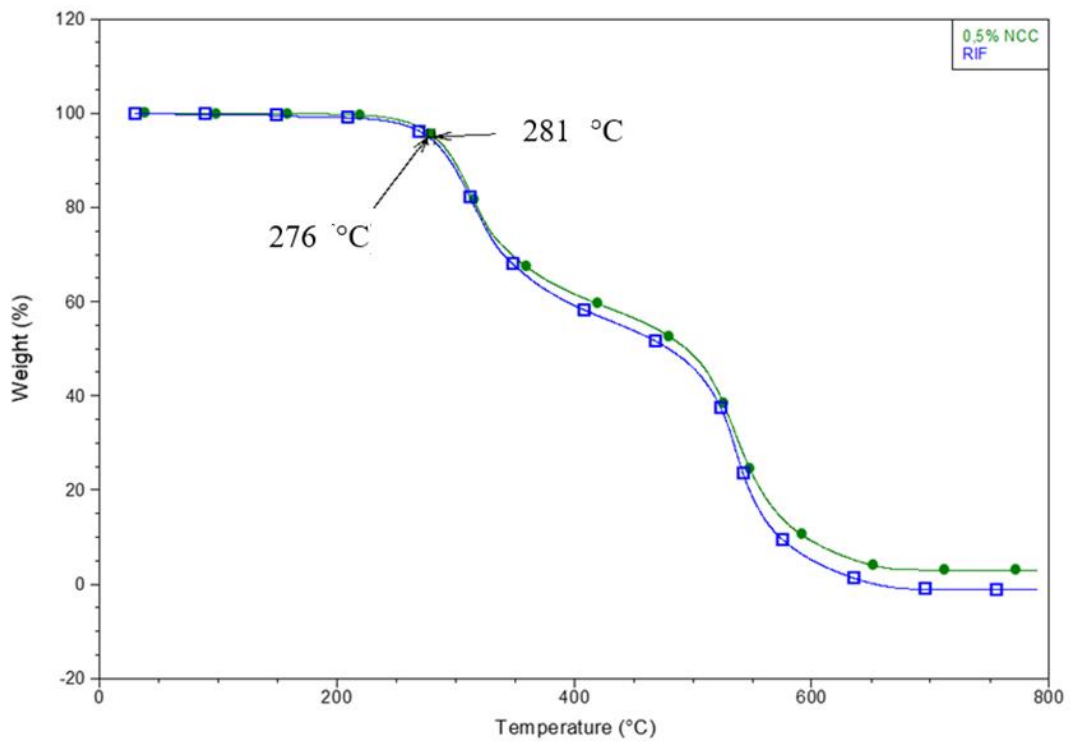
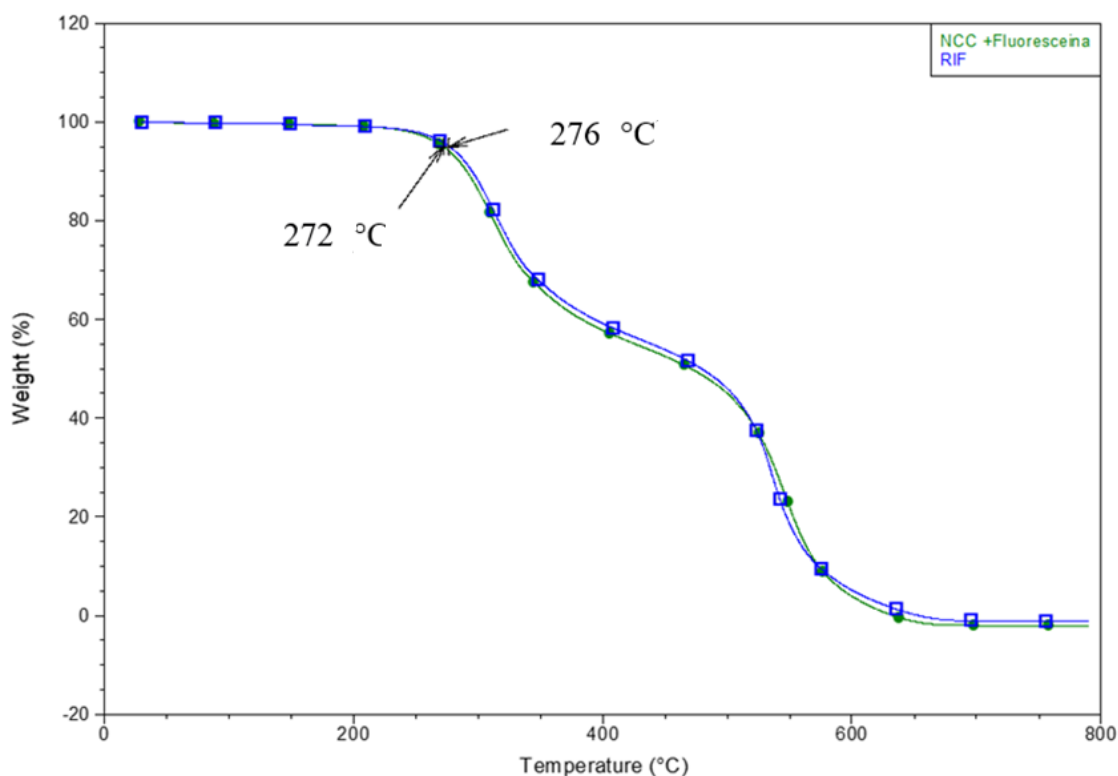


Figura 6.31 Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso 0.5% NCC.

Risultati un po' diversi si ottengono confrontando il riferimento vergine con la schiuma contenente lo 0.5% di NCC (Figura 6.31). In questo caso infatti la curva dell'espanso caricato risulta leggermente più stabile termicamente del riferimento soprattutto a temperature maggiori di 580 °C. Inoltre in quest'ultimo caso rimane un residuo del 3%, ovvero una piccola quantità di materiale non degradata. Si può quindi ipotizzare che la NCC possa avere un'azione in fase solida, promuovendo la formazione di char; d'altra parte, i ridotti contenuti utilizzati in questo lavoro, per favorire l'ottenimento di proprietà fisico-meccaniche ottimali, non sono sufficienti a modificare in modo sensibile la degradazione del polimero.

Di seguito, nelle figure 6.32-6.35 vengono riportati i termogrammi per i poliuretani contenente la nanocellulosa modificata. In tutti i casi non si osserva nessun effetto della presenza di NCC sulla stabilità termica e il residuo finale del polimero; solo nel caso della NCC funzionalizzata con tannino si osserva un miglioramento, comunque molto limitato, nella stabilità termica e residuo finale, probabilmente legato alla natura aromatica del tannino. In ogni caso, come già detto in precedenza, le quantità di NCC utilizzate sono troppo limitate per produrre effetti evidenti.



**Figura 6.32** Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso NCC+ fluo.



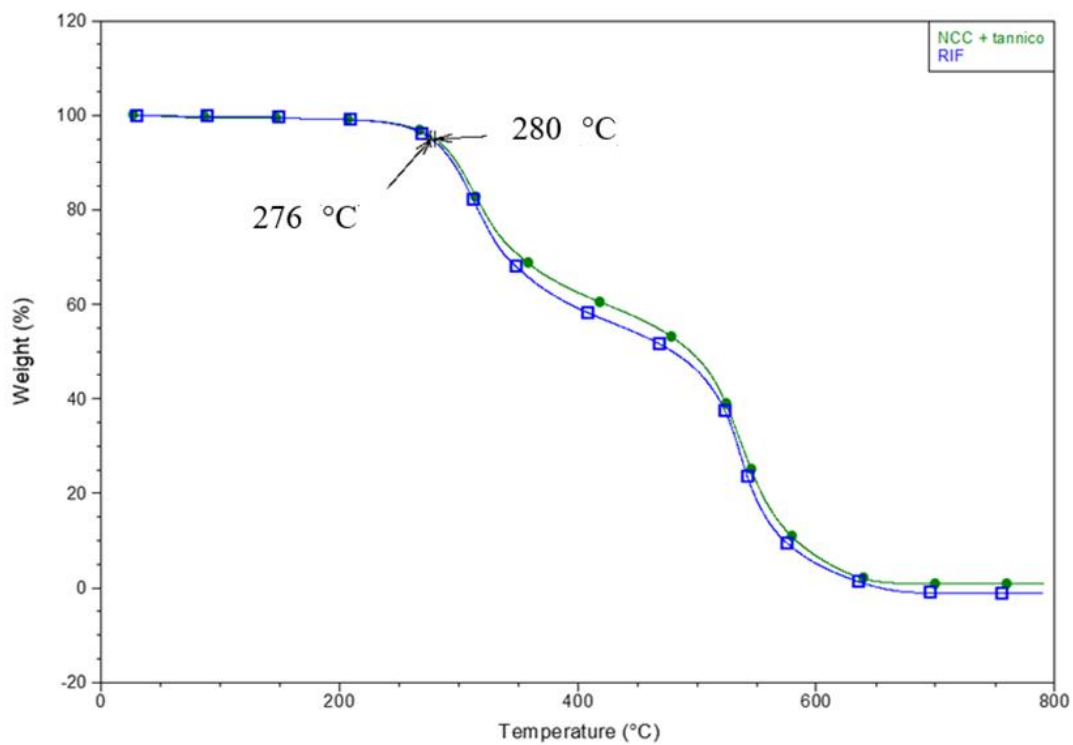


Figura 6.33. Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso NCC+ tan.

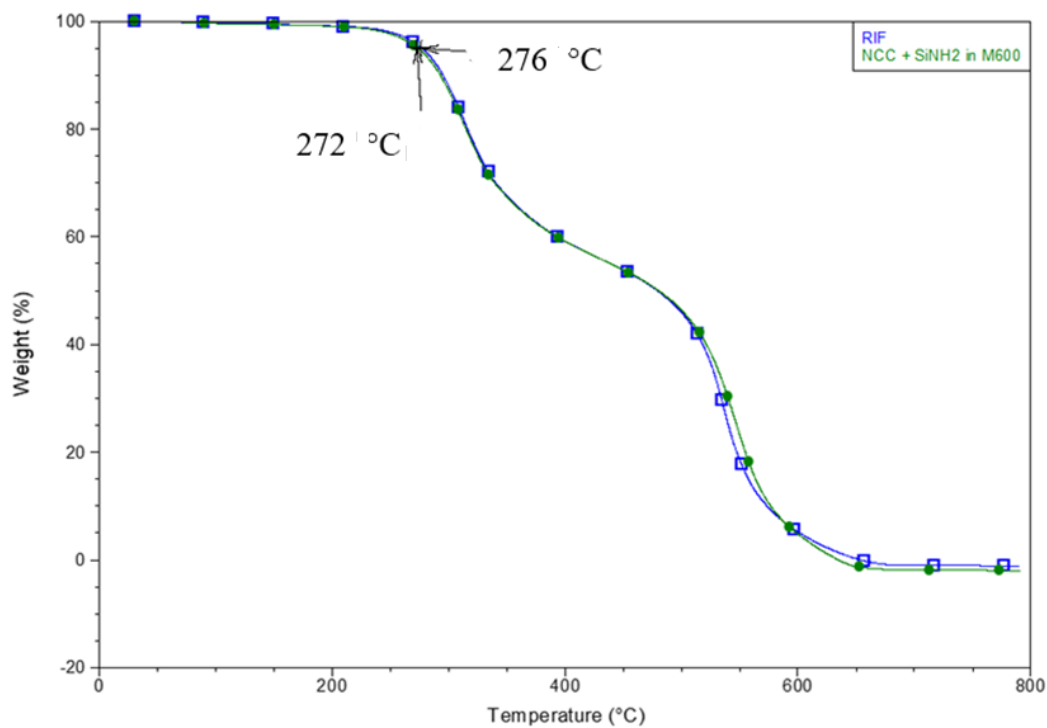
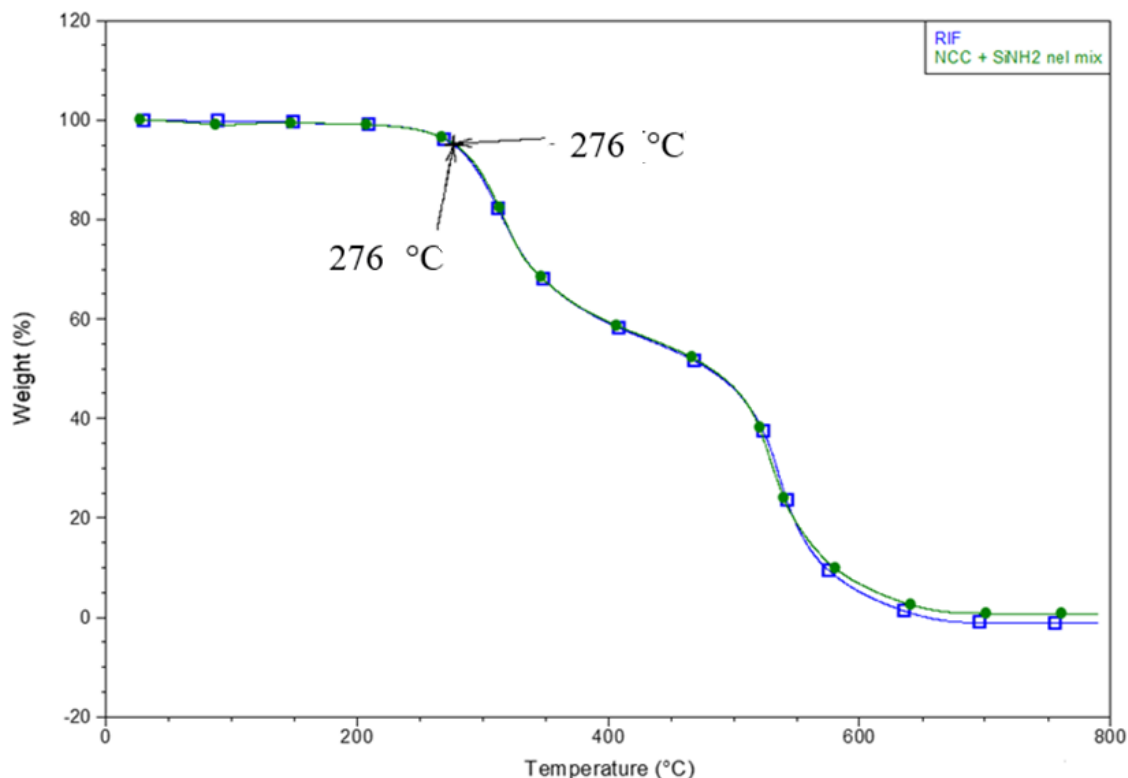


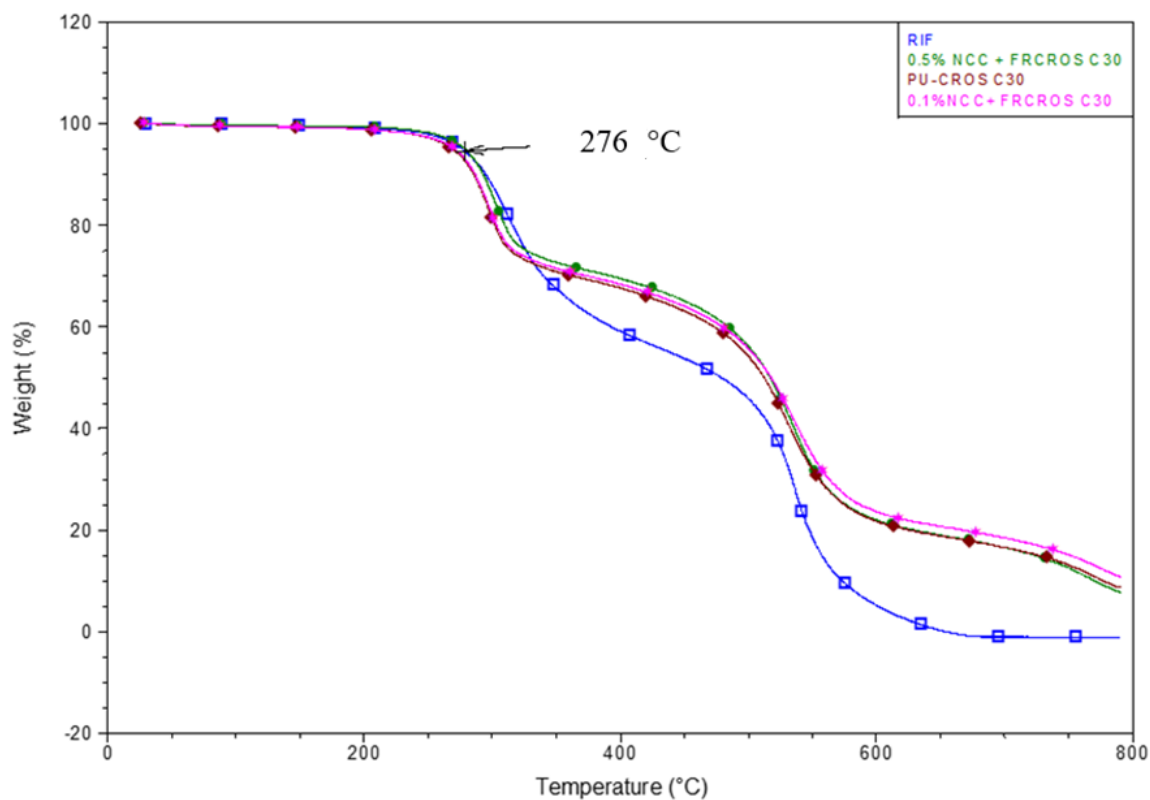
Figura 6.34. Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso NCC+ SiNH<sub>2</sub> (in M600).



**Figura 6.35.** Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con l'espanso NCC+ SiNH<sub>2</sub> (nel mix).

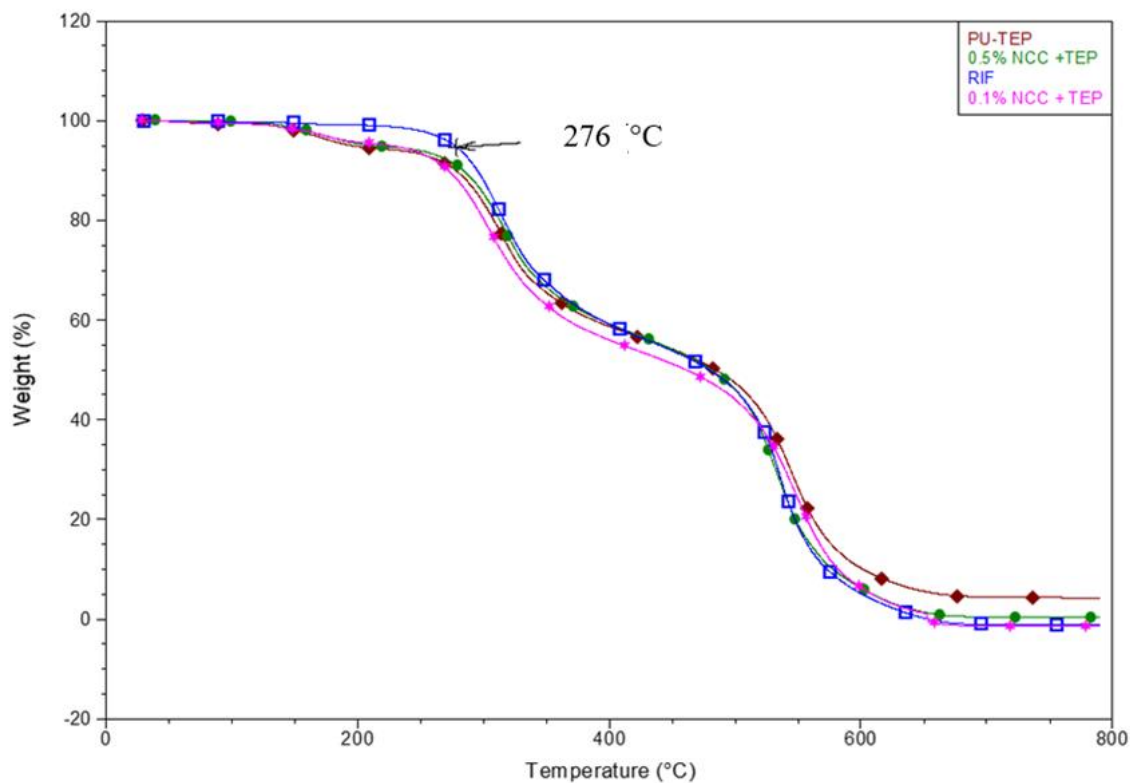
In conclusione si può affermare che la nanocellulosa non ha contribuito a dare miglioramenti significativi sulla stabilità termica del polimero e quindi sulla perdita di peso % all'aumentare della temperatura. Ciò è dovuto al fatto che la quantità di nanocellulosa inserita è molto bassa rispetto alla quantità della miscela di polioli e quindi anche se la TGA della NCC vergine mostra un residuo del 5%, il 5% dello 0.1% inserito (per esempio) è sempre esiguo e dimostra che alla fine la schiuma è pressoché uguale a quella vergine.

Nei due termogrammi sottostanti si confrontano le stabilità del campione di riferimento con quelle degli espansi contenenti gli antifiamma FRCROS C30 (figura 6.36) e TEP (figura 6.37), con e senza nanocellulosa.



**Figura 6.36** Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con gli espansi contenenti l'antifiamma FRCROS C30.

Dal grafico si può osservare come l'antifiamma conferisca maggiore stabilità termica al campione a partire dai 350 °C. L'APP agendo in fase condensata è responsabile della formazione del char che permette così di avere un peso residuo dell'11 % a 800°C anziché esaurirsi completamente nel caso del campione di Riferimento. La presenza della NCC non produce invece un effetto rilevante rispetto all'espanso contenente il solo antifiamma.



**Figura 6.37** Confronto tra TGA in aria del campione Riferimento con gli espansi contenenti l'antifiamma TEP.

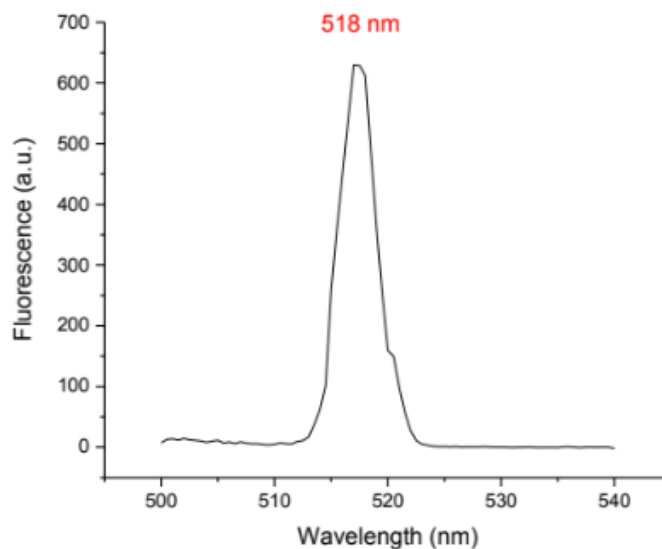
Nel caso di espansi contenenti TEP, si può osservare che le curve sono simili; l'unico aspetto particolare sta nella perdita del 5% in peso nel caso degli espansi contenenti l'antifiamma TEP perché quest'ultimo evapora tra i 180-200 °C essendo infatti presente nella formulazione al 5% in peso sul totale della schiuma. Nel caso del solo TEP si ha un maggiore residuo a 800 °C, cosa che non si evidenzia in presenza di NCC.

## 6.5 Risultati analisi microscopio confocale

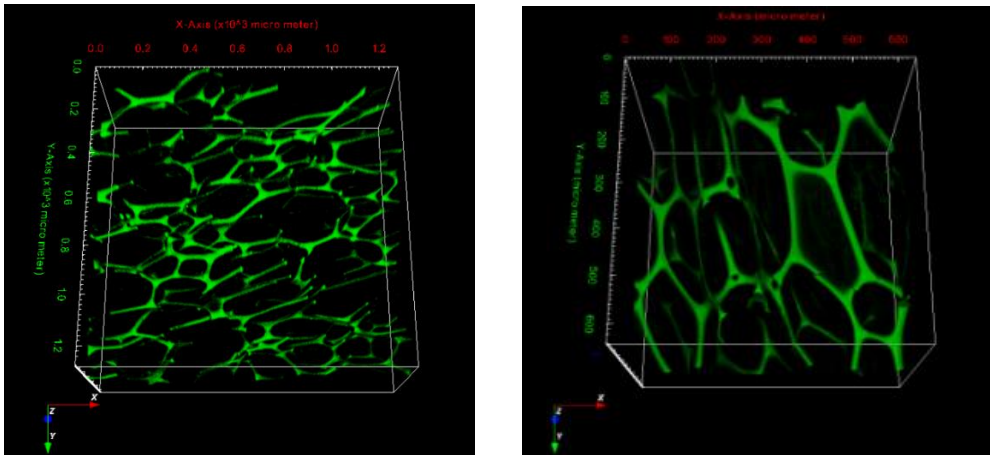
Le immagini al microscopio confocale sono state ricavate a diverse profondità (con obiettivi 10x che 20x) e si può utilizzare un programma come ImageJ o Icy, per vederle anche in 3D. Sono prese su sezioni dell'ordine delle centinaia di micrometri e rilevano la fluorescenza di un campione illuminato con una certa lunghezza d'onda.

I campioni analizzati sono :

- NCC+ Fluo: è la prima schiuma funzionalizzata. La lunghezza d'onda usata per eccitare è quella della fluoresceina (490 nm) e si vede in emissione la fluorescenza (che ha il picco a 518 nm) in tutto il reticolo (Figura 6.39). Lo spettro di emissione della NCC+ Fluo eccitata a 490 nm è riportato in figura 6.38:



**Figura 6.38** Spettro emissione NCC+ Fluo.



**Figura 6.39** a) ingrandimento 10x della schiuma contenente NCC+ fluoresceina. b) ingrandimento 20x della schiuma contenente la NCC + fluoresceina.

Le emissioni sono state raccolte con un filtro che lasciava uscire solo le lunghezze d'onda  $\geq 490$  nm. Il colore verde è dovuto alle impostazioni predefinite del programma e non ha alcuna corrispondenza con l'emissione reale, che è per lo più concentrata a 518 nm (emissione di fluoresceina).

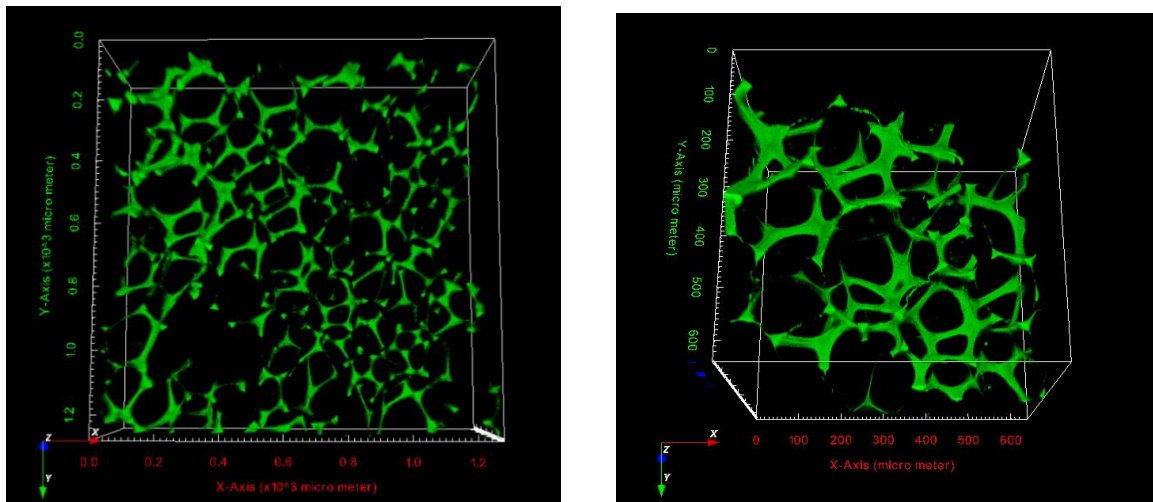
Alcune informazioni possono essere dedotte grazie a queste immagini: (1) la NCC è ben dispersa nella totalità del reticolo della schiuma, altrimenti alcuni punti ad alta intensità potrebbero essere visti come risultato di massicce aggregazioni di NCC. (2) La fase interna della schiuma è principalmente composta da gas, che riempie i pori. (3) Le celle non mostrano dimensioni omogenee, sono piuttosto variabili. (4) Le celle sono allungate in una direzione, che è quella della crescita della schiuma, in cui il gas spinge quando si espande. (5) Alcuni aloni possono essere osservati all'interno dei pori con lo zoom 20x; questi sono probabilmente dovuti alla superficie superiore del poro (va ricordato che i pori sono per lo più chiusi).

Una proprietà interessante delle schiume PU è che mostrano una intrinseca autofluorescenza nel blu quando irradiate con luce UV (Fig. 6.40).



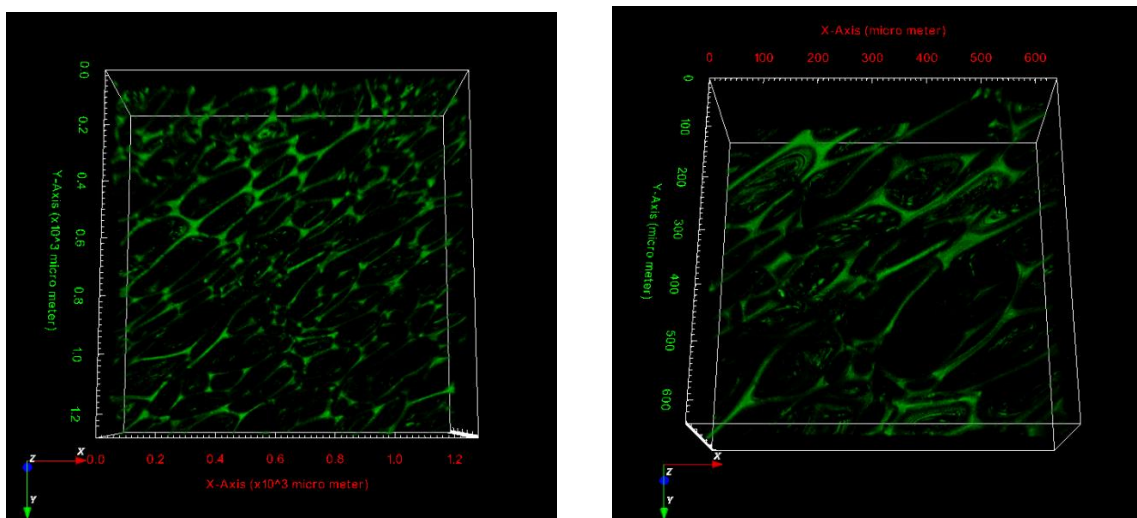
**Figura 6.40** Auto fluorescenza della schiuma nel blu.

- 0.1% NCC: la schiuma contenente NCC liofilizzata. Usando le stesse impostazioni della schiuma precedente non si vedrebbe nulla perché non c'è la fluoresceina ma alzando la potenza del laser in eccitazione e togliendo un filtro in emissione (che toglieva i fotoni emessi sotto a una certa lunghezza, sotto i 500 nm), si osserva l'autofluorescenza del campione (fluoresce nell'azzurro quando viene esposto alla luce UV quindi è autofluorescente). Si riesce a vedere solamente il reticolo del poliuretano senza la fluorescenza della NCC. (E' stata abbassata un po' la lunghezza d'onda di eccitazione, da 490 a 405, dato che in questa schiuma non c'è la fluoresceina).



**Figura 6.41** a) ingrandimento 10x della schiuma contenente 0.1% NCC liofilizzata non funzionalizzata. b) ingrandimento 20x della schiuma contenente 0.1% NCC liofilizzata non funzionalizzata.

- RIF: è il poliuretano vergine senza NCC. E' stato adottato lo stesso approccio della schiuma con 0.1% NCC liofilizzata per vedere il reticolo.



**Figura 6.42** a) ingrandimento 10x della schiuma RIF. b) ingrandimento 20x della schiuma RIF.

Quindi in conclusione si può osservare che non vengono introdotti danni nella schiuma con aggiunta di NCC. Un'osservazione interessante può essere fatta confrontando le schiume 0.1% NCC (Fig. 6.41) e RIF (Fig.6.42): la prima presenta generalmente celle più piccole (come previsto dai valori di conducibilità termica), a causa dei centri di nucleazione generati dalla NCC.



# Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è condotto uno studio sulla variazione delle proprietà meccaniche, fisiche, termiche e sulla reazione al fuoco di schiume poliuretaniche rigide modificate con nanocellulosa cristallina (NCC). Inoltre, sono stati aggiunti nelle prove finali anche due diversi tipi di antifiamma, il trietilfosfato (TEP), che agisce in fase gas, e l'ammonio polifosfato (APP) che agisce in fase condensata, per verificare possibili effetti sinergici. Inizialmente si è ricercata la percentuale di NCC da utilizzare per ottenere una schiuma con le migliori proprietà fisico-meccaniche. Il valore massimo di NCC utilizzabile è, infatti, limitato dal fatto che le nanocariche, come la NCC, avendo elevata area superficiale, incrementano notevolmente la viscosità della miscela, impedendone così l'omogeneizzazione al suo interno e comportando la formazione di agglomerati. Questo comporterebbe un aumento delle dimensioni delle celle, a discapito della conducibilità termica e resistenza meccanica. Infatti celle più piccole portano a minori valori di conducibilità termica in quanto il contributo radiativo è proporzionale alla loro dimensione e costituiscono una struttura meccanicamente più resistente.

Particolare attenzione è stata posta nel determinare un protocollo ottimale di dispersione della NCC nella miscela di polioli. Si è osservato che impiegando un omogeneizzatore, che conferisce elevati sforzi di taglio, è possibile produrre buone dispersioni, come testimoniato anche dalle immagini ottenute con il microscopio confocale.

Dai risultati delle prove fisico-meccaniche si è osservato che il contenuto ottimale di NCC è dell'0.1% in peso in quanto la NCC favorisce la nucleazione e quindi la formazione di celle più piccole, portando a espansi con proprietà isolanti nettamente migliorate. Non si sono riscontrati significativi miglioramenti dal punto di vista meccanico. Dal punto di vista della reazione al fuoco, valutata tramite indice di ossigeno, e della stabilità termica, non si sono osservati particolari benefici, come era logico attendersi, dati i ridotti quantitativi di NCC utilizzata. Anche per quanto riguarda le schiume contenenti ritardanti di fiamma, sia per il TEP che per l'APP, si nota un'azione nucleante della NCC a contenuti dello 0.1% che permette quindi di ottenere migliori valori di conducibilità termica rispetto alla corrispondente schiuma con ritardante e senza NCC. D'altra parte, anche in questo caso, non si notano effetti significativi sulla reazione al fuoco e stabilità termica.

In conclusione si può affermare che l'utilizzo di ridotte quantità di NCC (0.1% sul totale) in schiume poliuretatiche permette di ottenere materiali con migliori proprietà isolanti, mentre le proprietà meccaniche, di reazione al fuoco e stabilità termica sono del tutto paragonabili a quelle della schiuma di riferimento e pertanto adatte all'utilizzo pratico.

# Riferimenti bibliografici

1. M. Zambon (2011), Sviluppo di espansi poliuretanic nanocompositi con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, Univeristà degli Studi di Padova;
2. Randall, D. e S. Lee (2002). *The Polyurethanes Book*. Wiley & Sons Ltd., New York (U.S.A.);
3. Ionescu, M. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Smithers Rapra;
4. Mas-Ballesté, R.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. 2D Materials: To Graphene and beyond. *Nanoscale* 2011, 3, 20–30.
5. N. Lin, A. Dufresne, Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees, *Nanoscale* 2014, 6, 5384-5393.
6. R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chemical Society Reviews* 2011, 40, 3941-3994.
7. D. Bondeson, I. Kvien, K. Oksman, M. Sain, in *ACS Symposium Series*, Vol. 938, 2006.
8. S. Beck-Candanedo, M. Roman, D. G. Gray, *Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions*, *Biomacromolecules* 2005, 6, 1048-1054.
9. X. Cao, T. Widy, C. Macosko and L.J. Lee, *Polymer* 46, 775 (2005). *Polyurethane/clay nanocomposites foams: Processing, structure and properties*.
10. Yixiang Wang, Huafeng Tian, Lina Zhang (2009), Role of starch nanocrystals and cellulose whiskers in synergistic reinforcement of waterborne polyurethane.
11. Santarpià, L. (2005). *Dispense del corso di “Sistemi e Impianti Antincendio”*, Facoltà di Ingegneria per l’Ambiente ed il Territorio, Università di Roma —La Sapienza.
12. Kiliaris, P.e C.D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35, 902–958.

13. Chattopadhyay<sup>1</sup>, D. K. e D.C. Webster (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 34,1068-1133.
14. Singh, H. e A. K. Jain (2008). Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1115–1143.
15. David Eaves (2004). *Handbook of polymer foams*. Rapra Technology limited.
16. Lorenzetti, A. (2002). Sintesi di polimeri espansi modificati: valutazione di espandenti alternativi in relazione alle caratteristiche termoisolanti e di comportamento al fuoco. *Tesi di Dottorato*, DPCI, Università di Padova.
17. Modesti M., A. Lorenzetti, S. Besco, D. Hrelja, S. Semenzato, R. Bertani, R.A. Michelin (2008). Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behavior of polyurethane nanocomposite foams. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2166- 2171.
18. M. C. Saha, M. E. Kabir and S. Jeelani, *Mat. Sci. Eng. A479*, 213 (2008). Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles.
19. Bernd Wicklein<sup>1</sup>, Andraž Kocjan<sup>2</sup>, German Salazar-Alvarez<sup>1,3</sup>, Federico Carosio<sup>4</sup>, Giovanni Camino<sup>4</sup>, Markus Antonietti<sup>5</sup> and Lennart Bergström<sup>1</sup>(2014). Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide.
20. V. Galetti (2014). Sintesi di espansi poliuretanicici da polioli ottenuti mediante processo di liquefazione a microonde, *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, Università degli Studi di Padova.
21. A. Tosato (2012) Sviluppo di espansi poliuretanicici da materie prime rinnovabili con migliorata reazione al fuoco, *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, Università degli Studi di Padova.
22. A. Bruschetta (2014), Studio di filler carboniosi micro e nanostrutturati per espansi poliuretanicici con migliorate prestazioni, *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, Università degli Studi di Padova.
23. Tang, H. R., Covington, A. D. & Hancock, R. A. Structure-activity relationships in the hydrophobic interactions of polyphenols with cellulose and collagen. *Biopolymers* 70, 403–413 (2003).

# Ringraziamenti

Giunto alla fine di questo lavoro di sette mesi, culmine di un percorso di cinque anni, diventa indispensabile fare alcuni ringraziamenti. Prima di tutto ci tengo a ringraziare i miei genitori che mi hanno supportato economicamente e moralmente per tutti questi anni e che oggi sono qui con me a festeggiare questo momento. Le tasse universitarie sono grosse spese, ma nonostante questo non mi hanno mai fatto pesare la situazione e per questo non finirò mai di ringraziarli abbastanza. Ringrazio inoltre la Prof. Lorenzetti per avermi dato la possibilità di svolgere questa tesi e di avermi aiutato tutti questi mesi, rispondendo alla mia dose giornaliera di domande e seguendomi costantemente nel mio percorso. Grazie al Prof. Modesti per avermi ospitato con cordialità nei suoi laboratori. Grazie a Francesca per la sua gentilezza, pazienza e talento per avermi insegnato a fare le schiume, le prove meccaniche, al fuoco ecc e per avermi seguito nella stesura della tesi. Grazie a Romeo, che è stato l'anima di questi 7 mesi, di certo con lui non ci si annoia mai e si mantiene il sorriso nell'ambiente di lavoro. Infine, sempre dello staff universitario, volevo ringraziare i colleghi del Dipartimento di Scienze chimiche (Rachele, Andrea e il Prof. Carofiglio) i quali hanno contribuito al mio lavoro di tesi preparando la NCC necessaria a tutte le mie schiume, sempre in tempo e con disponibilità. Passando invece ai ringraziamenti più profondi, mi sento in dovere di ringraziare il mio caro amico Zef, che mi è stato vicino, paziente, generoso, sempre preparato, senza lamentarsi per tutti questi cinque anni; siamo cresciuti insieme e quasi sempre era lui ad aiutare me; non lo ringrazierò mai abbastanza. Posso solo dirti grazie, amico mio. Voglio ringraziare la mia ragazza Laura che mi ha supportato tutto quest'ultimo anno facendosi carico di tutto il mio stress per via degli ultimi esami, della tesi e della situazione familiare. Infine volevo ringraziare una persona che un mese fa mi ha lasciato un vuoto immenso dentro, e che proprio oggi avrebbe compiuto 87 anni... Grazie Nonno, perché insieme alla nonna mi avete cresciuto con amore fin da bambino e ancora adesso che sono grande vi preoccupate come un tempo. Questo giorno lo dedico a te che vegli dall'alto su di me. Grazie a tutti i miei amici che sono qui oggi e a quelli che successivamente parteciperanno ai festeggiamenti, che sono la mia forza.