

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

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

**VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCE
DI SISTEMI RIGIDI POLIISOCIANURICI
OTTENUTI CON NUOVI AGENTI ESPANDENTI**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti

Laureando: MATTIA FORMIGARO

ANNO ACCADEMICO 2016-2017

Riassunto

Lo scopo di questo lavoro di tesi è lo sviluppo e la caratterizzazione di espansi rigidi poliisocianurati (PIR) a diverso indice di isocianato. Sono stati prodotti espansi non caricati, con un indice di isocianato compreso tra 200 e 400 ed espansi caricati con additivi antifiamma (grafite espandibile, EG e trietilfosfato, TEP) con un indice 400. Le schiume sono state espanse mediante l'uso di due differenti agenti espandenti: acqua, idrofluorolefine (HFO) e una loro miscela.

Ottenuta la formulazione ottimale, sulle schiume sono state effettuate caratterizzazioni fisico-meccaniche e di stabilità termica allo scopo di valutare la variazione delle proprietà della schiuma al variare dell'indice. Per le sole schiume caricate è stato analizzato anche il comportamento al fuoco mediante il test normato, LOI (indice di ossigeno), allo scopo di valutare come la carica influenza il comportamento al fuoco dei vari sistemi.

Poiché tutte le proprietà degli espansi PIR sono fortemente condizionate dal contenuto di strutture termicamente stabili, gli isocianurati (o trimeri), è stato applicato un metodo recentemente sviluppato basato sull'analisi FTIR per la quantificazione del contenuto di isocianurato nelle schiume prodotte. I risultati ottenuti sono stati confrontati con un metodo, basato su un modello termico, già disponibile in letteratura. I risultati ottenuti con entrambe le metodologie si sono rivelati concordi, dimostrando quindi che il metodo basato sull'FT-IR può essere convenientemente utilizzato per queste determinazioni con il vantaggio di ottenere i risultati richiesti in tempi significativamente più brevi.

I risultati ottenuti hanno inoltre mostrato che il contenuto di trimero aumenta all'aumentare dell'indice; d'altra parte si è osservato che il contenuto reale di trimero si discosta sempre più dal valore teorico massimo atteso all'aumentare dell'indice. Si è inoltre dimostrato che i contenuti di trimero sono influenzati dalla miscela espandente utilizzata e dalla presenza di ritardanti di fiamma.

3.3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA.....	31
3.3.1 Assorbimento infrarosso (FT-IR).....	31
3.4 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA).....	34
3.5 TERMOCOPPIA.....	36
3.6 CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC).....	38
CAPITOLO 4 – Caratterizzazione del comportamento al fuoco.....	41
4.1 GENERALITÀ.....	41
4.2 NORMATIVA ITALIANA.....	42
4.3 NORMATIVA EUROPEA.....	43
4.4 INDICE DI OSSIGENO (LOI).....	46
CAPITOLO 5 – Formulazioni e preparazioni PIR/PU.....	49
5.1 MATERIE PRIME.....	49
5.1.1 Poliolo.....	49
5.1.2 Isocianato.....	50
5.1.3 Catalizzatori.....	51
5.1.4 Agenti espandenti.....	51
5.1.5 Tensioattivi.....	52
5.2 PREPARAZIONE DEI SISTEMI POLIISOCIANURICI.....	52
5.3 FORMULAZIONI SCHIUME PIR.....	57
CAPITOLO 6 – Risultati della caratterizzazione delle schiume PIR non caricate.....	65
6.1 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA.....	65
6.2 CARATTERIZZAZIONE FISICA.....	68
6.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA.....	69
6.4 CARATTERIZZAZIONE DEL CONTENUTO DI TRIMERO.....	75
6.4.1 Determinazione delle concentrazioni di trimero: metodo FT-IR.....	75
6.4.2 Determinazione delle concentrazioni di trimero: modello termico..	82

CAPITOLO 7 – Risultati della caratterizzazione delle schiume

caricate.	99
7.1 ADDITIVI ANTIFIAMMA.....	99
7.2 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA.....	99
7.2.1 Serie EG.....	99
7.2.2 Serie TEP.....	100
7.3 CARATTERIZZAZIONE FISICA.....	101
7.4 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA.....	102
7.5 DETERMINAZIONE DELLE CONCENTRAZIONI DI TRIMERO: METODO FT-IR.....	104
7.6 DETERMINAZIONE DELLE CONCENTRAZIONI DI TRIMERO: MODELLO TERMICO.....	106
7.7 INDICE DI OSSIGENO (LOI).....	113
CONCLUSIONI.....	115
APPENDICE A.....	117
BIBLIOGRAFIA.....	127

Introduzione

Oggigiorno i poliuretani trovano sempre maggiore impiego nel settore tessile, automobilistico, edilizio. È proprio in quest'ultimo settore che tali materiali ricoprono un campo di grande interesse. I poliuretani espansi rigidi si prestano, grazie alle loro proprietà isolanti, ad essere utilizzati come isolanti termici; tuttavia poiché la vigente normativa richiede che i materiali impiegati nell'edilizia abitativa abbiano buone prestazioni in termini di reazione al fuoco, questo rende l'utilizzo dei poliuretani più problematico.

Per sopperire a questo problema, e migliorare quindi la reazione al fuoco, è necessario sviluppare materiali con legami termicamente stabili alle alte temperature quali i poliisocianurati, PIR, ovvero sistemi con un minor numero di legami uretano e un maggior quantitativo di isocianurato rispetto ai poliuretani. Come per la produzione dei poliuretani, nei PIR i reagenti di partenza sono costituiti da poliolo e isocianato. L'isocianato però viene introdotto in eccesso rispetto al quantitativo stechiometrico e, mediante una reazione di ciclizzazione che coinvolge tre equivalenti di isocianato, si ha la formazione della struttura ciclica fortemente reticolata dell'isocianurato che migliora le proprietà di stabilità termica e reazione al fuoco del sistema. Maggiori sono le quantità di isocianurato all'interno dei sistemi e migliore è la reazione al fuoco; tuttavia, la struttura fortemente reticolata che si genera tende a peggiorare le proprietà meccaniche.

Un altro fattore di grande importanza è la tipologia di espandenti usati nella preparazione delle schiume, in maniera tale da ridurre l'impatto ambientale del materiale. Infatti, la messa a bando degli espandenti maggiormente usati (HFC), che erano caratterizzati da un elevato *global warming potential* (GWP), ha richiesto l'introduzione di nuovi agenti espandenti con caratteristiche di isolamento termico simili, ma con GWP nullo. Una possibile alternativa agli HFC è il pentano, ma il suo impiego comporta l'ottenimento di polimeri con scarsa reazione al fuoco a causa della sua elevata infiammabilità. L'acqua risulta essere un buon espandente per il basso costo e la sua facile reperibilità; tuttavia, la realizzazione di sistemi espansi esclusivamente ad acqua trova forti limitazioni soprattutto per le proprietà finali del sistema, in quanto si ottengono materiali poco isolanti dal punto di vista termico, motivo per cui solitamente l'acqua non viene impiegata come unico espandente ma viene utilizzata in miscela con altri espandenti. Le idrofluorolefine (HFO) sono espandenti non infiammabili di nuova generazione, di bassa conducibilità termica, che non hanno impatto sull'atmosfera (GWP nullo).

Inoltre, a differenza dell'acqua e del pentano, conferiscono buone proprietà isolanti ai sistemi unitamente ad una buona reazione al fuoco.

Scopo di questo lavoro sarà quindi lo sviluppo e la caratterizzazione di sistemi poliisocianurici (PIR) espansi con i nuovi agenti espandenti HFO, da soli o in miscela con acqua, dotati di proprietà ottimali dal punto di vista fisico-meccanico e di reazione al fuoco. Nel primo capitolo della tesi sono illustrate le principali reazioni e i principali reagenti coinvolti nella produzione di sistemi PU/PIR. Nel secondo capitolo sono illustrati i concetti principali per quanto riguarda la reazione al fuoco, il concetto di incendio e i processi di combustione nei materiali polimerici. Inoltre sono descritti i principali ritardanti di fiamma e i loro meccanismi di azione. Nel terzo capitolo viene descritta la strumentazione utilizzata per le analisi sperimentali. Nel quarto capitolo è riportata la normativa vigente sul comportamento al fuoco. Nel quinto capitolo sono riportati i materiali utilizzati per la preparazione degli espansi e le formulazioni usate. Nel sesto e settimo capitolo sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi sperimentale rispettivamente per le schiume non caricate e le schiume caricate con ritardanti di fiamma.

Capitolo 1

Sistemi PU e PIR

I sistemi PU/PIR oggi giorno trovano sempre un maggiore impiego sia nell'industria specializzata sia nella vita di tutti i giorni. In questo capitolo verranno discusse le loro proprietà, i legami caratteristici e le principali reazioni che portano alla formazione dei gruppi caratteristici. Inoltre verranno riportati i materiali necessari per la produzione di schiume PU/PIR

1.1 Poliuretani: chimica e caratteristiche^[1-4]

I poliuretani sono dei polimeri derivanti dalla reazione di sostanze contenenti gruppi ossidrilici (-OH) e da sostanze contenenti gruppi isocianato (-NCO), in Figura 1.1 viene rappresentato il legame caratteristico uretano o carbammato.

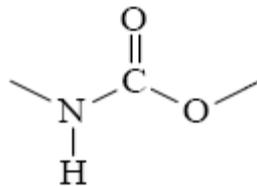
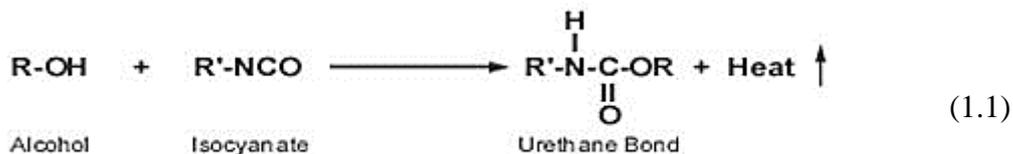


Figura 1.1 Legame uretano

La reazione tra un poliolo e un isocianato, che avviene senza lo sviluppo di prodotti secondari, porta alla formazione del gruppo caratteristico uretano. Lo schema di reazione è riportato nella reazione 1.1:



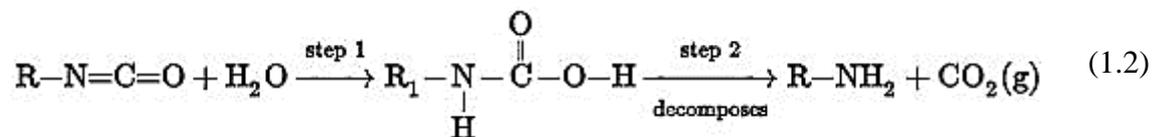
La funzionalità rappresenta il numero di gruppi reattivi presenti per molecola, affinché si voglia produrre un polimero è necessario che la funzionalità della molecola sia uguale o

maggiore di 2 ($f \geq 2$). In base alla funzionalità del sistema si potranno ottenere strutture lineari se $f = 2$ o reticolate se $f > 2$.

La reazione 1.1 avviene facilmente anche a temperatura ambiente, è esotermica e libera circa 22 kcal/mol. La sua velocità è legata a vari fattori, di cui i principali sono la natura dei reagenti e la quantità di catalizzatore utilizzata.

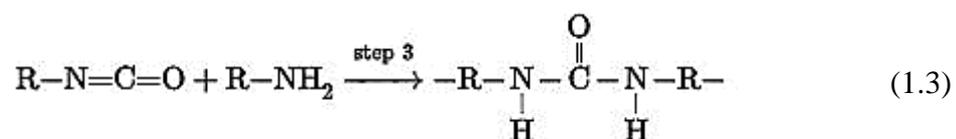
L'isocianato introdotto nel sistema tuttavia non reagisce solo con il poliolo per formare il gruppo uretano ma reagisce anche con sostanze contenenti degli idrogeni attivi ovvero sostanze con idrogeni legati ad atomi fortemente elettronegativi.

Un'altra importante reazione a cui l'isocianato partecipa è quella con l'acqua:



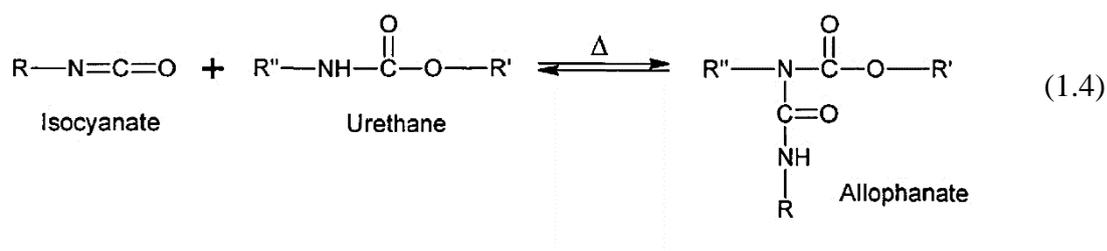
L'acqua in questa reazione agisce da espandente chimico in quanto l'anidride carbonica prodotta dalla reazione viene usata come agente espandente. La reazione è fortemente esotermica e rilascia circa 20 kcal/mol e il calore rilasciato permette l'evaporazione dell'espandente fisico.

L'ammina così prodotta nella reazione precedente può a sua volta reagire con un'altra molecola di isocianato formando quindi urea diisostituita, secondo la reazione:

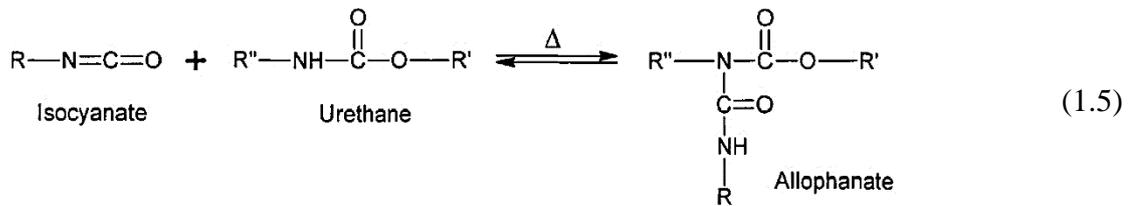


Oltre a queste reazioni l'isocianato può portare ad altre reazioni secondarie:

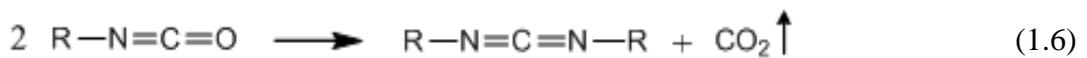
- con l'uretano a formare allofanato:



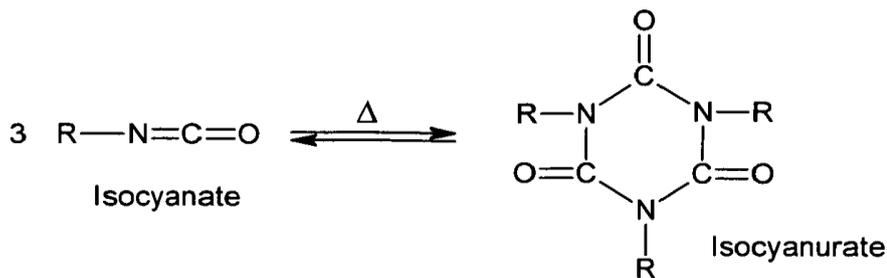
- con l'urea diisostituita a formare biuretto:



- dimerizzazione con formazione di carbodiimide:



- ciclotrimerizzazione a formare isocianurato



Le strutture ottenute dalle reazioni secondarie sono state riportate in ordine crescente di resistenza alla termo-degradazione, infatti a seconda degli atomi coinvolti si avranno diverse energie di legame. Gli allofanati e i biuretati hanno la minore resistenza alla degradazione termica rispettivamente di 106°C e 135°C, i legami uretani possono raggiungere i 210°C mentre la maggiore resistenza alla decomposizione si ha nell'anello isocianurico una temperatura di circa 500°C. Risulta quindi evidente che se si vogliono costruire strutture resistenti termicamente è conveniente favorire l'ultima reazione.

In Figura 1.2 vengono riassunte tutte le principali reazioni che coinvolgono l'isocianato:

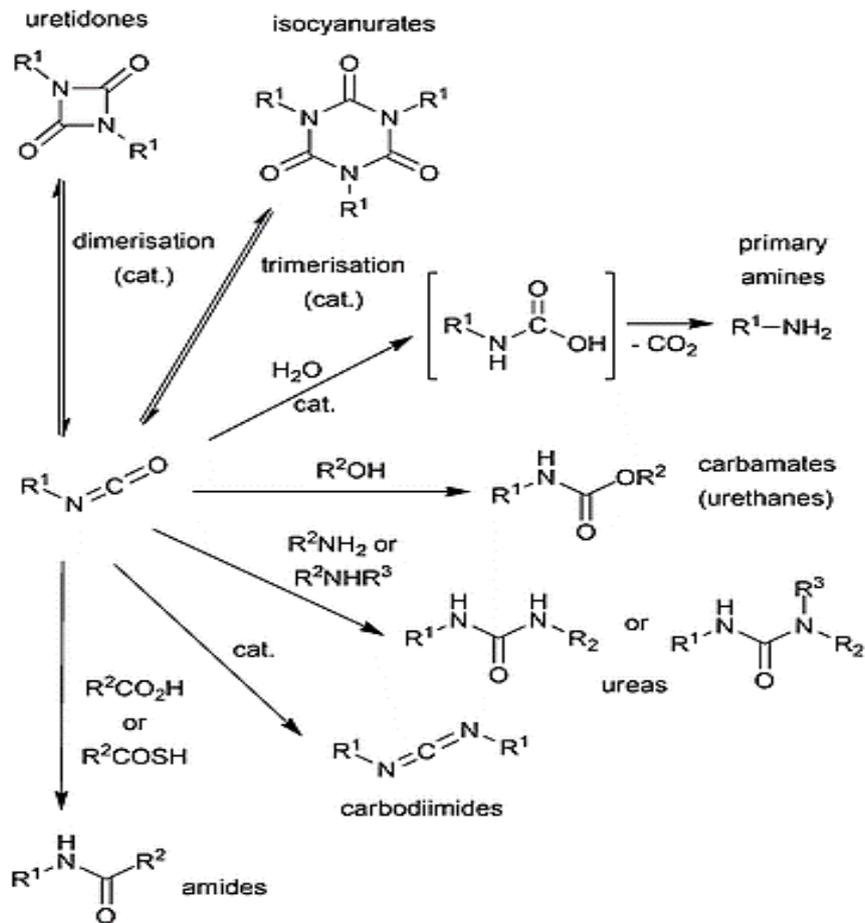


Figura 1.2 Principali reazioni dell'isocianato. ^[5]

1.2 Poliisocianurati: chimica e caratteristiche^[6]

I poliisocianurati (PIR) sono una classe di polimeri che presenta il caratteristico anello isocianurico riportato in Figura 1.3:

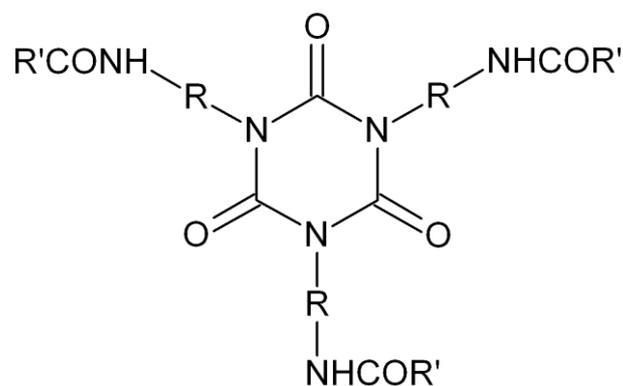
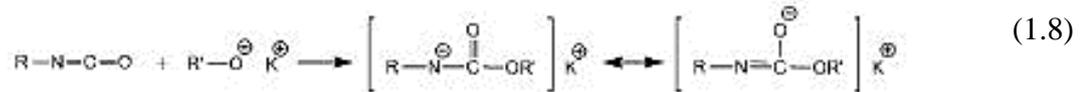


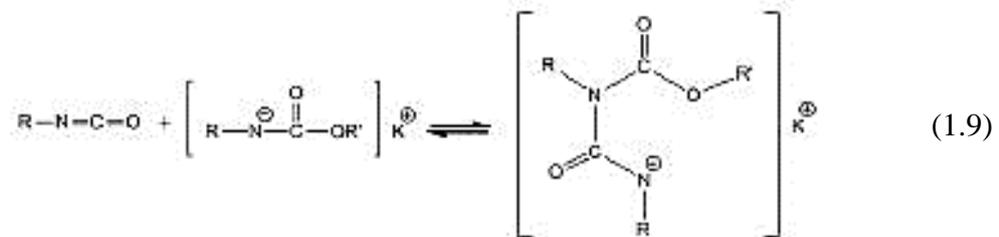
Figura 1.3 Anello isocianurico tipo degli isocianurati

La struttura isocianurica è ottenuta per ciclotrimerizzazione di isocianati, sia alifatici che aromatici, in presenza di opportuni catalizzatori di trimerizzazione basici quali ottoati, acetati, carbonati, ecc. Il meccanismo e quindi la cinetica sono influenzati dalla tipologia di isocianato dalla catalisi e dagli altri reagenti.

Nel meccanismo di trimerizzazione il catalizzatore si somma al doppio legame $-N=C$ e forma un anione uretano, secondo la reazione:



Un'altra molecola di isocianato può reagire con l'anione uretano precedentemente

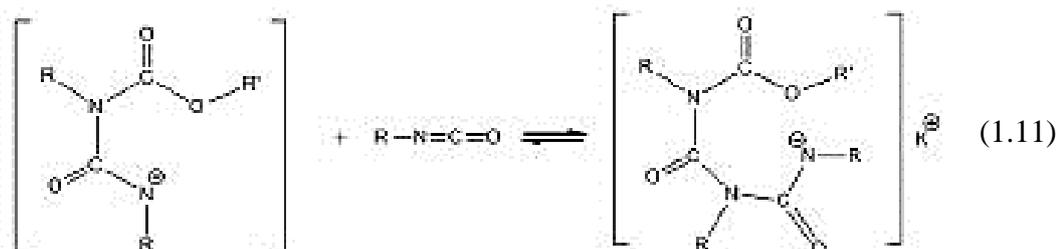


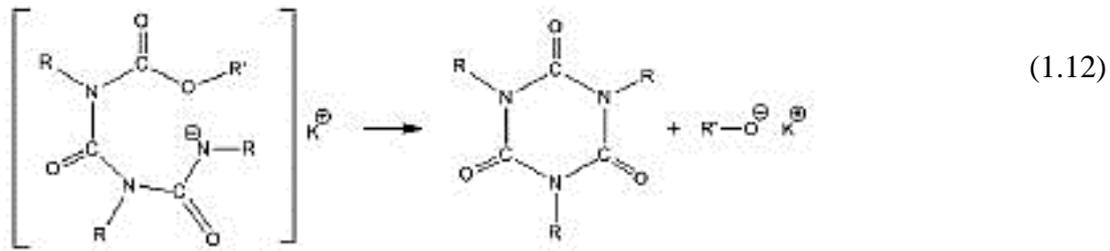
L'anione così formatosi può:

- convertirsi a carbodiimide perdendo di conseguenza anidride carbonica



- reagire con un altro gruppo isocianato con conseguente chiusura dell'anello isocianurico liberando il catalizzatore :





La quantità di carbodiimidi ottenuta dalla reazione sopra riportata può essere trascurata a meno che non si lavori ad elevate temperature o l'isocianato sia stericamente impedito.

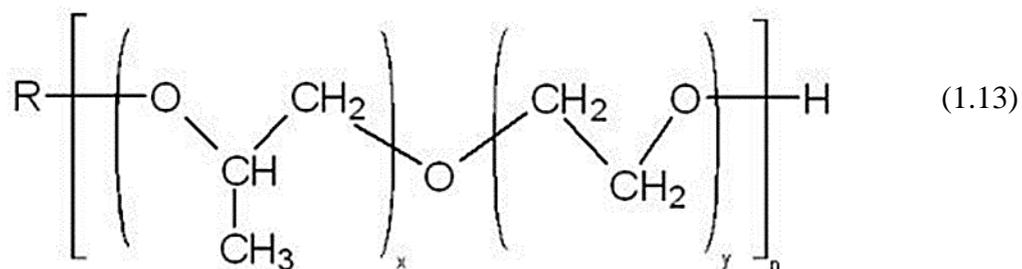
1.3 Materie Prime

1.3.1 Polioli^[7]

I polioli sono i componenti fondamentali per la produzione di schume PU/PU in quanto hanno un diretto impatto sulle caratteristiche finali del prodotto. In ogni poliolo sono presenti dei gruppi reattivi ossidrilici -OH la cui reattività varia a seconda che siano primari (più reattivi), secondari (meno reattivi dei primari), ecc.

Esistono due tipologie di polioli, polioli polietere e polioli poliesteri.

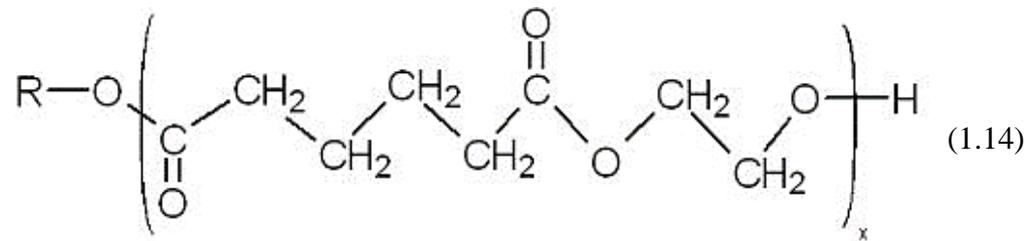
I **polioli polietere** hanno la seguente struttura



Si ricavano da miscele di ossido di propilene e ossido di etilene. Sono caratterizzati da una bassa viscosità tuttavia presentano una scarsa resistenza alla luce e all'ossidazione.

I **polioli poliesteri** vengono oggi impiegati maggiormente rispetto a quelli polietere, grazie al fatto di essere tornati competitivi rispetto a quelli polietere in quanto possono essere ottenuti da diacidi di recupero come il PET. Solitamente possono derivare dalla polimerizzazione del glicole etilenico e dall'acido adipico.

La struttura caratteristica dei polioli poliesteri viene qui rappresentata:



Possono inoltre essere suddivisi in base alla natura alifatica o aromatica del poliolo.

Quelli aromatici grazie alla presenza dell'anello aromatico conferiscono migliori caratteristiche di resistenza al fuoco, inoltre sono migliorate le caratteristiche di rigidità.

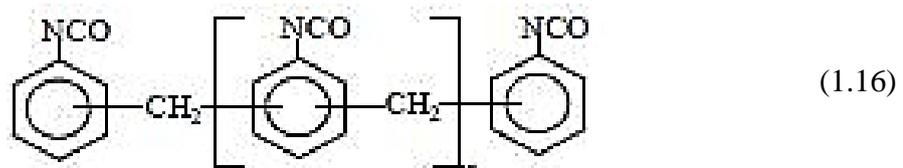
La funzionalità e il peso molecolare del poliolo possono essere trovati conoscendo il numero caratteristico di ossidrili del poliolo. Questo numero esprime la concentrazione di gruppi ossidrilici reattivi come i milligrammi di KOH equivalenti al contenuto di ossidrile di un grammo di poliolo. La funzionalità (f), il peso molecolare (PM) hanno un forte impatto sulle caratteristiche finali delle schiume espanse, generalmente per espansi rigidi vengono utilizzati polioli con basso PM (inferiore a 1500 dalton) funzionalità elevata e numero di ossidrile generalmente compreso tra 150 e 250.

Il numero di ossidrile viene ottenuto mediante la formula:

$$nOH = \frac{56100 \times f}{PM} \quad (1.15)$$

1.3.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale di maggior impiego nella produzione di espansi rigidi PU/PIR è il difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), di cui viene rappresentata la struttura.



Dove l'indice n solitamente è compreso tra 1 e 3. L'MDI oligomerico ($n > 0$) è preferito rispetto a quello monomero ($n = 0$) per le seguenti ragioni:

- a temperatura ambiente si presenta come liquido a differenza dell'MDI puro che è solido e quindi più difficilmente processabile;
- è più economico rispetto al puro;
- presenta una funzionalità maggiore di 2 , questo consente quindi di ottenere delle strutture maggiormente reticolate;
- ha una maggiore stabilità termica rispetto al puro;

La concentrazione di gruppi –NCO reattivi nell'isocianato può essere calcolato mediante la formula:

$$\%NCO = \frac{42 \cdot \text{funzionalità}}{PM_{\text{isocianato}}} \cdot 100 \quad (1.17)$$

Conoscendo quindi tale indice, i numeri di ossidrilie dei polioli utilizzati e la quantità d'acqua usata è possibile calcolare la quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione di polimerizzazione a dare PU:

$$g(MDI) = \left(\frac{\sum_i g_{\text{poliolo}_i}}{100} \cdot nOH_i + \frac{g_{\text{acqua}}}{100} \cdot 6220 + \frac{g_{C_3H_8O_3}}{100} \cdot 1829 \right) \cdot \frac{7,5}{\%NCO} \cdot I \quad (1.18)$$

Praticamente però si utilizza una quantità di MDI diversa da quelle stechiometrica, in quanto si vuole permettere la completa reazione del poliolo con l'isocianato e inoltre se si vogliono ottenere sistemi polisocianurati.

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

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \cdot 100 \quad (1.19)$$

1.3.3 Catalizzatori

I catalizzatori sono componenti di fondamentale importanza nelle realizzazione di schiume PU/PIR espanse in quanto servono a regolare la velocità di crescita ed ottenere il completamento delle reazioni interessate.

Le principali reazioni per la realizzazione di schiume espanse poliuretaniche (PU) sono quelle tra isocianato-poliolo e isocianato-acqua. Se si vogliono ottenere sistemi poliisocianurici (PIR) si necessita di specifici catalizzatori di trimerizzazione quali acetati ed ossalati di potassio che portano alla formazione della tipica struttura isocianurica.

Le reazioni tra isocianato-poliolo e isocianato-acqua sono accelerate da ammine terziarie, inoltre come accennato precedentemente l'azione dei catalizzatori è specifica per ogni finalità voluta:

- i catalizzatori di *blow* riducono il *cream time* accelerando lo sviluppo di anidride carbonica e quindi l'espansione della schiuma.
- i catalizzatori di *gel* abbassano il tempo di filo accelerando la formazione della schiuma
- i catalizzatori di trimerizzazione favoriscono la formazione dell'isocianato e vengono utilizzati solo con eccesso di isocianato.

Relativamente alla funzione dei catalizzatori precedentemente descritta si possono identificare 3 diversi tempi caratteristici della schiuma: *Cream time*, *Gel time* e *Tack free time*.

- *Cream time*: la miscela polimerica ancora liquida subisce una variazione di colore diventando più chiara, questo fenomeno è dovuto all'inizio della reazione di polimerizzazione;
- *Gel time*: è il tempo caratteristico di inizio reticolazione ovvero quando si forma il *network* polimerico. Si può determinare toccando la superficie della schiuma con una bacchetta e notando un filo polimerico quando si allontana quest'ultima dalla schiuma. Si osserva inoltre che all'aumentare dell'indice di isocianato tale proprietà tende a svanire come anche in schiume espanse ad acqua piuttosto che altri agenti espandenti;
- *Tack free time*: tempo registrato quando toccano la superficie della schiuma non vi rimane l'impronta.

Fondamentale in tutto ciò è il sapere dosare e capire il giusto compromesso che si vuole ottenere con la schiuma espansa in quanto abbreviando il *cream time* diminuisce l'intervallo ottimale per ottenere una corretta omogeneizzazione della miscela, se invece il tempo aumenta la reticolazione della schiuma è ostacolata dalla reticolazione e ciò ha un notevole impatto sulla densità finale. La quantità di catalizzatore di *blow* ha inoltre un forte impatto sul calore rilasciato dalla schiuma, una quantità eccessiva diminuisce notevolmente il *cream time* ed essendo il calore rilasciato proporzionale alla velocità di crescita avrà un notevole impatto sulla temperatura massima raggiunta dalla schiuma.

1.3.4 Agenti espandenti

La struttura cellulare delle schiume espanse è determinata dall'utilizzo di agenti espandenti, generalmente liquidi, che con il procedere della reazione vaporizzano generando bolle di gas, che rigonfia la miscela formando le celle. Sulla base del meccanismo con cui formano le bolle tali espandenti possono essere suddivisi in due categorie:

- **Espandenti chimici:** si tratta di sostanze liquide che per reazione con un altro componente generano gas. Un esempio di è la reazione che avviene tra isocianato e acqua la quale reagendo con quest'ultimo porta alla liberazione di anidride carbonica. Altri espandenti chimici sono gli acidi carbossilici come ad esempio l'acido formico.
- **Espandenti fisici:** si tratta di sostanze bassobollenti sostanze volatili o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione che, sfruttano il calore sviluppato dalla reazione per evaporare. Esempi di espandenti fisici sono: clorofluorocarburi (CFC), idroclorofluorocarburi (HCFC), idrofluorocarburi (HFC), idrocarburi (HC) e le idrofluoroolefine (HFO).

È importante precisare che le classi di espandenti CFC e HCFC nonostante la non infiammabilità, la non tossicità e le ottime proprietà di lavorazione sono stati vietati per il loro notevole impatto ambientale. Le classi di espandenti appartenenti alla tipologia HFC invece saranno bandite entro il 2020.

Le valide alternative oggi disponibili sono il pentano e le idro olefine, tuttavia mentre il pentano è largamente utilizzato a livello industriale, gli espandenti di ultima generazione (HFO) trovano un limitato impiego a causa dell'elevato costo.^[8]

In Tabella 1.1 vengono riportate le proprietà relative all'impatto ambientale degli espandenti sopra citati.

Tabella 1.1 *Impatto ambientale degli espandenti*

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

Con GWP (*Global Warming Potential*) si intende l'indice che esprime in che misura un gas contribuisca all'effetto serra, basandosi su una scala che confronta il gas considerato con una eguale massa di anidride carbonica, il cui indice GWP è per definizione uguale a 1.

Con ODP (*Ozone Depletion Potential*) si intende la capacità di un fluido di danneggiare lo strato di ozono, prendendo come riferimento il CFC 11 (triclorofluorometano) a cui è stato assegnato un indice pari a 1, ovvero il massimo valore di danneggiamento dell'ozono.

È importante quindi sottolineare come gli espandenti di ultima generazione, HFO, abbiano un basso impatto ambientale ed inoltre, rispetto al pentano, non siano infiammabili.

1.3.5 Tensioattivi

I tensioattivi, solitamente di natura silconica, vengono aggiunti alla miscela con lo scopo di ridurre la tensione superficiale favorendo l'emulsione e la compatibilità tra i reagenti, inoltre l'utilizzo di tensioattivi a base silconica permette di non influenzare significativamente le proprietà al fuoco.

Solitamente la quantità impiegata varia tra lo 0,5% e l'1% sulla massa totale di miscela. L'utilizzo di una quantità insufficiente di surfattanti comporta la formazione di celle irregolari e di grandi dimensioni, mentre l'utilizzo di un quantitativo eccessivo non dà alterazioni apprezzabili sulla struttura cellulare. Il tensioattivo contribuisce inoltre sulla percentuale di celle chiuse nella schiuma espansa e sulla resistenza meccanica.

Viene qui riportata in Figura 1.4 una struttura tipica di un tensioattivo:

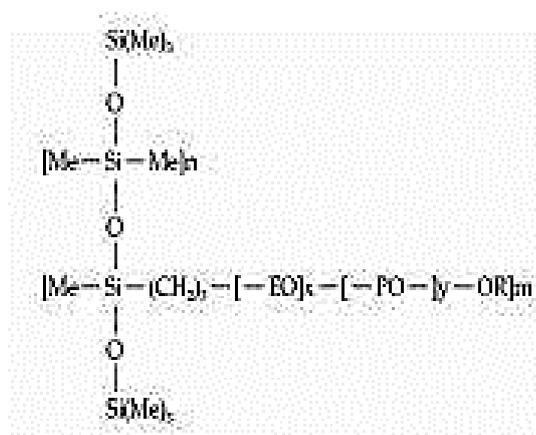


Figura 1.4 Struttura tipica di un surfattante.

1.3.6 Ritardanti di fiamma

I sistemi poliisocianurici essendo a base organica sono intrinsecamente combustibili e dunque per garantirne l'impiego è consigliabile l'aggiunta di additivi che ne ritardino la combustione come ad esempio, additivi ritardanti di fiamma. I ritardanti di fiamma possono agire, in fase gas e/o solida, secondo diverse modalità riconducibili alla tipologia di additivo:

- Diluendo miscela combustibile –ossigeno con gas inerti;
- Raffreddando la fiamma mediante reazioni endotermiche;
- Sviluppando prodotti reattivi capaci di inibire la propagazione delle reazioni chimiche anche avvengono nella fiamma;
- Formando il *char*, ovvero uno strato superficiale che ostacola la diffusione dei prodotti di pirolisi verso l'esterno e dell'ossigeno verso l'interno del materiale, rendendo quindi isolato termicamente il materiale sottostante.
- Creando una barriera termica tra la fiamma e il polimero mediante la formazione di materiali intumescenti
- Riducendo la combustione favoriscono la fusione del polimero che, se ne ha la possibilità, fluisce via e si sottrae alla fiamma

Capitolo 2

Comportamento al fuoco

Le schiuma poliuretaniche sono sistemi altamente infiammabili avendo base organica e grazie alla loro struttura cellulare. Queste schiume bruciando rilasciano fumi molto densi e gas tossici come acido cianidrico e monossido di carbonio. Lo studio della loro degradazione e stabilità termica, pone delle buone fondamenta nel capire le condizioni ottimali di impiego per ottimizzane le *performance*.

2.1 Generalità: reazione e resistenza al fuoco

Qualsiasi sostanza organica, se posta in particolari condizioni di concentrazione di ossigeno e temperatura, brucia. La presenza di una fiamma a diretto contatto con il materiale dà luogo ad una serie di trasformazioni chimico-fisiche interne che costituiscono il cosiddetto comportamento al fuoco. Tale comportamento dipende da svariati fattori quali: la composizione chimica del materiale, la tipologia di innesco, la posizione del materiale rispetto alla fiamma e l'umidità relativa.

In particolare, il comportamento al fuoco può essere valutato sotto due diversi aspetti:

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

Un altro aspetto di grande importanza è l'infiammabilità dei gas, sia dei prodotti che si sviluppano durante il processo di combustione, sia di eventuali espandenti infiammabili usati, quali ad esempio il pentano.

I polimeri, e in particolare le schiume espanse, essendo caratterizzati da una bassa densità e bassa inerzia termica raggiungono velocemente alte temperature ed elevate velocità di degradazione determinandone quindi un comportamento critico al fuoco.

2.1.1 Combustione

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

Affinché si verifichi sono necessari tre elementi:

- Una o più sostanze combustibili
- Una o più sostanze comburenti
- Una fonte di innesco

L'insieme di queste tre componenti genera il cosiddetto triangolo del fuoco. Se solo uno di questi componenti viene a mancare la combustione non avviene, tuttavia esistono per combustibili solidi, condizione in cui non è necessaria la presenza di un innesco, ma oltre ad una certa temperatura, detta temperatura di autoaccensione o autoignizione, è il materiale stesso che funge da innesco grazie al gradiente termico.

Durante la combustione le molecole di ossigeno si combinano con gli atomi di una sostanza combustibile, tipicamente con il carbonio, e con l'idrogeno, sviluppando composti detti prodotti di combustione quali: gas combustibili, gas non combustibili, particelle solide e residui carboniosi.^[9]

È opportuno sottolineare alcuni concetti chiave riguardo la combustione:

- Possono bruciare solo materiali in fase gas, per solidi e liquidi è necessario un passaggio in fase vapore;
- Una miscela gassosa può bruciare se e solo se la concentrazione dei vapori si trova all'interno dei limiti di infiammabilità. Al di fuori di tale intervallo la combustione non si può mantenere, o per difetto di combustibile (sotto il valore limite inferiore di infiammabilità) o per difetto di comburente (sopra il limite superiore di infiammabilità);
- Esistono due temperature significative ai fini della combustione: la prima detta di *flash point* e corrisponde alla temperatura minima in cui un solido sviluppa una quantità di gas tale da formare una miscela infiammabile con l'aria, la quale in presenza di un innesco dà luogo ad una combustione. La seconda si definisce temperatura di autoaccensione o autoignizione, e rappresenta la temperatura oltre la quale la combustione si avvia anche senza innesco.

Quanto precedentemente descritto viene riportato in Figura 2.1, inoltre si può notare come all'aumentare della temperatura l'intervallo di infiammabilità si allarga.

È inoltre opportuno ricordare che le schiume polisocianuriche e poliuretaniche, essendo materiali termoindurenti, il polimero si decompone prima di fondere. Questa decomposizione del materiale può essere un processo di tipico esotermico, tale da innalzare la temperatura al di sopra del *flash point* e sviluppare una quantità di gas sufficienti a raggiungere il limite inferiore di infiammabilità.^[11]

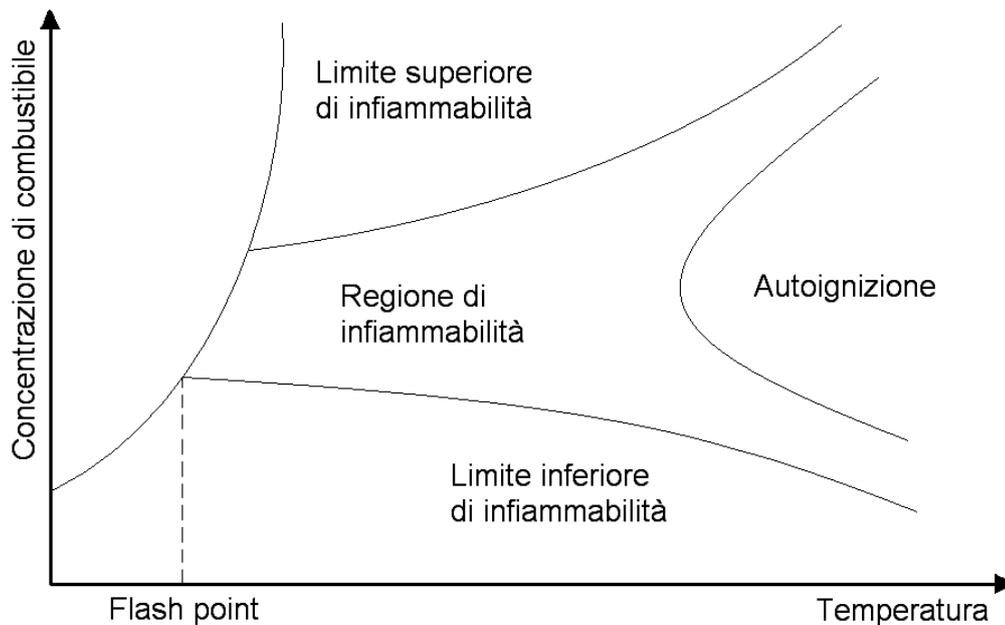


Figura 2.1 Limiti di combustione di materiali polimerici termoindurenti.^[10]

2.1.2 Incendio^[9]

Si definisce incendio una qualsiasi combustione che sfugga al controllo umano. È un fenomeno complesso e difficilmente schematizzabile, tuttavia le dinamiche di un incendio si possono suddividere in quattro fasi distinte:

- Ignizione
- Propagazione
- Incendio generalizzato
- Declino

Nella prima fase il combustibile viene riscaldato da una sorgente termica in presenza di un comburente. L'aumento della temperatura innesca la degradazione termica del materiale con conseguente rilascio di sostanza gassosa. Come descritto precedentemente nel paragrafo §2.2.1, in presenza di un innesco e all'interno dei limiti di infiammabilità si innesca il processo di combustione.

Nella fase di propagazione la temperatura del sistema cresce molto rapidamente. Nelle due fasi iniziali, ignizione e propagazione, le fiamme sono localizzate e le temperature contenute, con picchi di quest'ultima in prossimità delle fiamme. In questa fase risulta quindi possibile intervenire per limitare i danni con pochi rischi e buone probabilità di successo. Nella terza fase, detta di incendio generalizzato o *flash over*, ha inizio lo stadio di massimo rilascio di calore con picchi di circa 1000°C, questo è dovuto al rilascio di miscele gassose che alimentano le fiamme favorendone la propagazione e l'ulteriore decomposizione del materiale. Con l'esaurirsi del comburente o del combustibile la temperatura inizia a scendere fino a quando l'incendio si estingue, questa fase è denominata di estinzione o declino.

In Figura 2.2 vengono riportate le fasi sopra descritte.

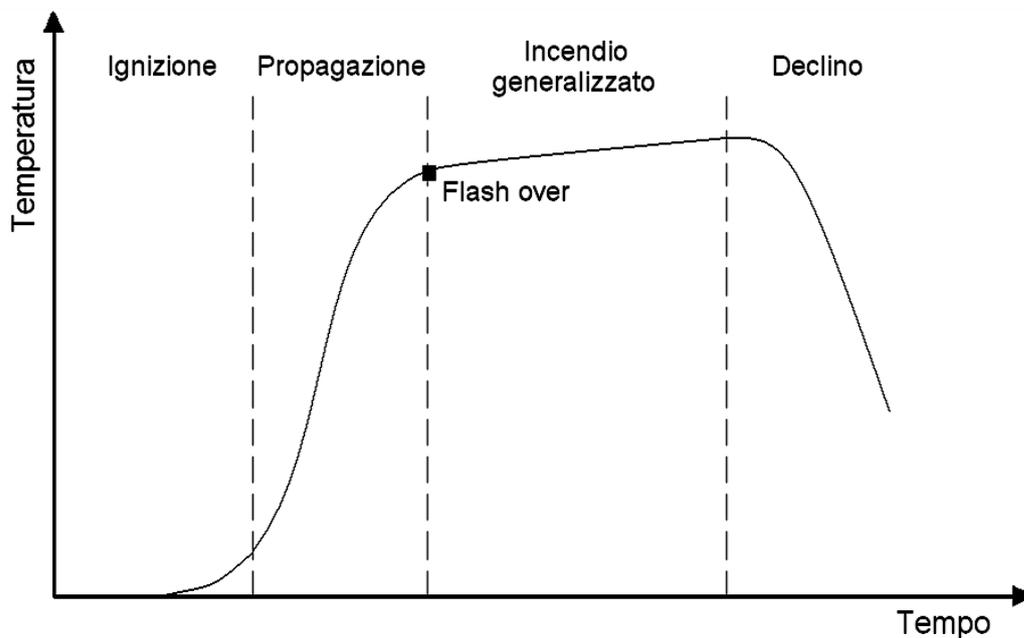


Figura 2.2 Curva di progressione di un incendio.

2.2 Comportamento al fuoco di sistemi poliisocianurici (PIR)^[12]

I poliisocianurati, in genere come tutti i polimeri, sono caratterizzati da una bassa conducibilità termica. Per sistemi poliisocianurici valori ottimali di conducibilità termica sono nel *range* 0.019-0.026[W/mK]. A causa di questa bassa conducibilità termica la dispersione di calore è trascurabile, e dunque raggiungono la temperatura di degradazione rapidamente.

Comparando schiume poliuretatiche e poliisocianuriche si evidenzia un comportamento al fuoco migliore in quest'ultime, i principali vantaggi sono:^[13,14]

- minore infiammabilità;
- minore sviluppo di fumi;
- maggior superficie che resista alla fiamma;
- più elevata temperatura operativa dovuta alla maggior temperatura di decomposizione.

Nelle fasi iniziali dell'incendio i due sistemi hanno un comportamento simile, successivamente il trimero presente nei sistemi PIR consente la formazione di uno strato superficiale, *char*, migliore di quello che si forma nei sistemi PU.

La maggior resistenza alla fiamma dei PIR è riconducibile alla presenza di *char* compatto che funge da protezione per il materiale sottostante e prevenendo la propagazione della fiamma, tale strato si decompone solo in atmosfera riducente a 1200°C.

Essendo inoltre l'energia di legame dell'anello isocianurico maggiore di quello del gruppo uretano sarà necessaria una maggiore energia per decomporre i PIR con conseguentemente, una maggiore temperatura di utilizzo. I sistemi PIR sviluppano minori fumi di combustione rispetto ai PU, in quanto si ha una velocità di degradazione minore legata alla maggiore energia richiesta per la degradazione.

2.2.1 Processi di combustione dei polimeri

Essendo i polimeri materiali solidi, il processo di combustione più complesso di quanto non lo sia per i combustibili gassosi. In quest'ultimi infatti, la velocità e composizione del gas possono essere regolate, mentre nel caso di combustibili solidi il combustibile gassoso viene rilasciato man mano che il materiale si degrada. È chiaro quindi, che velocità e composizione dei gas son variabili e dipendono da fattori quali: intensità del riscaldamento, la temperatura di inizio combustione e la cinetica di decomposizione.

In Figura 2.3 viene riportato il meccanismo di combustione.

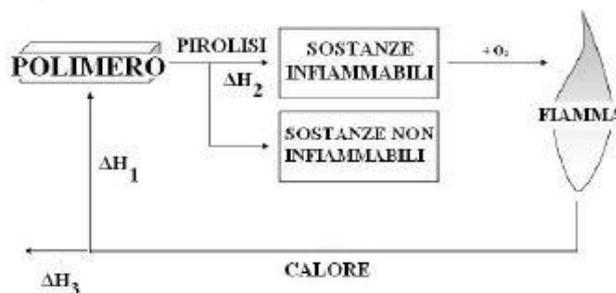


Figura 2.3 Meccanismo di combustione nei polimeri.^[11]

Il substrato solido, sotto l'azione di una fonte di calore, inizia a pirolizzare rilasciando calore (ΔH_2) e combustibile, quest'ultimo si combina con l'ossigeno e viene bruciato dalla fiamma. Il calore sviluppato dalla fiamma può tornare al substrato del polimero e continuare la pirolisi (ΔH_1) oppure può essere disperso verso l'ambiente esterno (ΔH_3). In qualsiasi caso affinché la pirolisi del materiale abbia luogo bisogna che sussista un equilibrio tra i vari processi coinvolti.

La combustione di un polimero è caratterizzata da quattro fasi:

- preriscaldamento;
- decomposizione;
- ignizione;
- combustione e propagazione.

Preriscaldamento

In questa fase il polimero, soggetto ad una sorgente di calore, si riscalda con una velocità dipendente dall'intensità della sorgente di calore, dalla conducibilità termica ed dal calore specifico del materiale. Entro i 120-140°C vengono rilasciati umidità ed eventuali gas intrappolati.

Viene ribadito che i polimeri con struttura cellulare hanno bassa conducibilità termica, questo fattore comporta una rapida crescita delle temperatura con conseguente raggiungimento repentino delle condizioni critiche per il materiale.

Decomposizione^[3]

Quando viene raggiunta la temperatura di decomposizione il materiale inizia a degradarsi, a partire dalla rottura dei legami più deboli sino ad arrivare alla depolimerizzazione ed infine alla pirolisi vera e propria. La pirolisi genera sostanze gassose infiammabili quali: idrogeno, metano, etano ed etilene, la velocità con la quale si sviluppano dipende dall'intensità di calore esterno, dalla temperatura e dalla velocità di decomposizione e dalle sostanze prodotte dalla decomposizione stessa, ad esempio la produzione di radicali liberi velocizza il processo di decomposizione.

Se siamo in presenza di ossigeno, oltre alla pirolisi, possono avvenire reazioni di ossidazione del substrato, in questo caso la velocità di degradazione del polimero è influenzata dalla diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie porosa.

Ignizione

Col procedere della decomposizione del materiale aumenta la quantità di gas infiammabili rilasciati, fino a quando la miscela così formata si unisce con l'aria rientra nell'intervallo di infiammabilità. L'ignizione dipende anche dalla temperatura, e in base alla presenza di un innesco, saranno significativi il *flash point* o la temperatura di autoignizione.

Combustione e propagazione

In questa fase la combustione si estende nelle regioni adiacenti all'innesco della fiamma. Dopo la rimozione dell'innesco sono possibili due vie. Nel primo caso il calore sviluppato dal materiale è sufficiente ad autoalimentare la reazione di combustione e a propagare la combustione. Nel secondo caso invece, lo sviluppo di calore non è sufficiente a sostenere la combustione e quindi la fiamma si estingue, a meno che non venga sostenuta da una fiamma esterna.

Il processo di combustione è fortemente influenzato da:

- velocità di generazione del calore e trasferimento del calore alla superficie;
- natura della superficie;
- velocità di decomposizione;

In Figura 2.4 viene rappresentata la propagazione della fiamma.

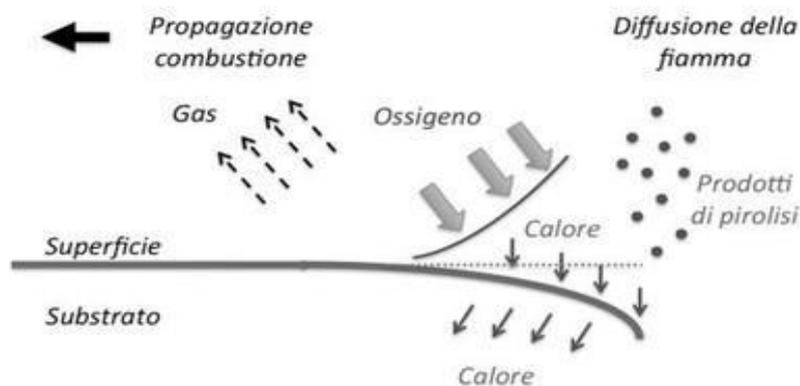


Figura 2.4 Propagazione della fiamma lungo una superficie.

2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma

La combustione riguarda due fasi:

- la fase gas, in cui avvengono le reazioni radicaliche della fiamma;
- la fase solida, che decomponendosi rilascia prodotti gassosi infiammabili.

Risulta quindi chiaro che l'inibizione della fiamma si può ottenere andando ad agire sulle singole fasi o su entrambe.

Inibizione in fase condensata

Il meccanismo di inibizione, in questa fase, consiste nella riduzione della quantità di gas combustibili prodotti dal polimero durante il processo di combustione. Questo effetto di inibizione viene ottenuto con la formazione del *char*, che ricoprendo il materiale ne impedisce o ritarda la degradazione e conseguentemente il rilascio dei gas, nello stesso tempo ostacola la diffusione dell'ossigeno verso l'interno del materiale. Tra le caratteristiche intrinseche del *char* c'è in primo luogo l'aderenza alla superficie e di materiale che altrimenti si sfalderebbe vanificando l'effetto. Inoltre è più efficace un *char* compatto di uno poroso, e tra i porosi sono da preferire gli espansi a celle chiuse piuttosto che a celle aperte per le migliori proprietà di isolamento termico.^[3]

Tali additivi per avere una buona efficienza protettiva richiedono di essere usati in notevoli quantità.

Inibizione in fase gas

In questo caso l'inibizione non agisce sul substrato, ma direttamente sulla fiamma. Mentre gli inibitori in fase condensata agiscono andando a diminuire il valore di ΔH_2 , con riferimento alla Figura 2.3, gli inibitori in fase gas lasciano inalterato il valore di ΔH_2 e riducono ΔH_1 , in maniera tale da rallentare la decomposizione e del polimero. Fondamentale è che l'additivo aggiunto, per essere efficace, possa passare in fase gas e raggiunta la fiamma dissociarsi, agendo appena inizia la degradazione del polimero. Le reazioni che avvengono all'interno della fiamma sono di tipo radicalico.

I ritardanti di fiamma inoltre durante la loro decomposizione liberano vapore acqueo, questo si mescola con i vapori generati dalla decomposizione del materiale diluendoli, in tal maniera la concentrazione della miscela può uscire dai limiti di infiammabilità.^[3]

2.2.3 Tipologie di ritardanti di fiamma

I meccanismi dei ritardanti di fiamma sono molteplici e spesso si influenzano tra di loro. Il meccanismo prevalente dipenderà dalla tipologia di polimero, dalla presenza di altri materiali e dalle condizioni di combustione. I ritardanti di fiamma possono essere usati in combinazione tra loro, con un risultante effetto sinergico. L'utilizzo di più ritardanti risulta essere più efficace rispetto all'impiego singolo.^[7] Gli additivi antifiamma solitamente sono composti basati su vari elementi più utilizzati sono a base di alogeni, fosforo o derivati del fosforo e inorganici.

Ritardanti a base alogeni

Come visto precedentemente le reazioni alla base della propagazione della combustione sono di tipo radicalico e vengono qui riassunte:



I ritardanti a base alogeni agiscono in fase gas rallenando le reazioni 2.1 e 2.2 e, di conseguenza limitando la formazione di radicali $\text{OH}\cdot$ ^[15]. La reazione 2.3 essendo fortemente esotermica è responsabile del maggior contributo energetico che alimenta la fiamma.

Il meccanismo è articolato in diversi processi, il primo è rappresentato dalla dissociazione dell'antifiammae dalla liberazione dei radicali alogeni.



Tuttavia, se nel ritardante sono già presenti atomi di idrogeno, si potrà formare l'acido alogenidrico HX, che è il vero unibitore di fiamma.

È importante ricordare, che il ritardante deve dissociarsi ad una temperatura inferiore alla temperatura di ignizione del polimero, in modo tale che i radicali alogeni possano intervenire nel momento opportuno. Successivamente si ha la formazione dell'idracido con il gas combustibile:



L'acido alogenidrico così formatosi reagisce con i radicali $H\cdot$ e $OH\cdot$:



L'efficacia come inibitore dipende dallo specifico alogeno e in particolare dalla forza di legame C-X. Vengono qui riportati, in ordine di forza crescente, i legami carbonio-alogeno.



I ritardanti a base di fluoro sono di scarsa efficacia, in quanto il legame C-F è troppo forte per essere rotto, e di conseguenza non si avrebbe disponibile il radicale fluoro, d'altra parte il legame C-I è troppo debole e il radicale iodio viene liberato troppo velocemente. Rimangono quindi disponibili all'utilizzo i ritardanti a base cloro e bromo. I migliori additivi sono a base bromo, fondamentalmente perché il legame C-Br è più debole di quello C-Cl e di conseguenza l'alogeno viene liberato più facilmente.

I ritardanti di fiamma svolgono anche una azione di tipo fisico, diluendo i gas combustibili e quindi riducendo il calore sviluppato dalla fiamma.

I meccanismi fondamentali di tali additivi nelle schiume espanse sono:

- formazione di radicali;
- promozione della formazione del *char*;
- formazione di uno stato protettivo non combustibile a base di alogenuri.

Ritardanti a base fosforo

Il meccanismo dei ritardanti di fiamma a base fosforo esplica la propria azione in fase gas che in fase condensata, con una maggiore propensione verso quest'ultima. I meccanismi sono sia chimici che fisici^[10] e variano a seconda delle condizioni di combustione, del substrato polimerico e del ritardante utilizzato

Gli additivi a base fosforo sono dei promotori di *char*, specialmente nelle schiume espanse rigide. I ritardanti inoltre favoriscono lo sviluppo di acqua, che diluisce i gas combustibili, e favorisce reazioni endotermiche, che sottraggono calore alla reazione.

Nell'azione in fase condensata, i ritardanti si trasformano in acido fosforico che a sua volta viene convertito in acido metafosforico, che polimerizza e si decompone ad elevate temperature.^[10]

Mediante la disidratazione della matrice polimerica favorisce la formazione dello strato di *char*, inoltre inibisce la completa ossidazione del carbonio.

Per quanto riguarda la fase gas, essi risultano essere degli inibitori radicalici molto efficaci, meccanismo di tipo chimico, tuttavia agiscono anche con meccanismi fisici di dissociazione termica.

Infine, con riferimento alle interazioni con altre sostanze, altre alla sinergia con alogeni si ricordano:

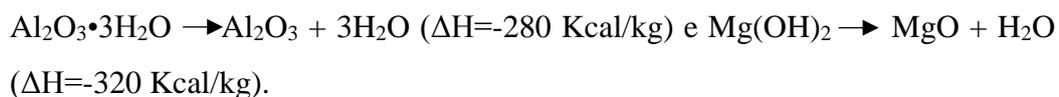
- comportamento antitetico con l'antimonio: i due elementi combinati tendono ad annullare gli effetti benefici antifiamma l'uno dell'altro. La causa potrebbe essere la formazione di un composto il fosfato di antimonio, che è molto stabile e che risulta essere inefficace come agente antifiamma;
- comportamento sinergico con le cariche minerali: come ad esempio con d'allumina idrata e , nei sistemi intumescenti , gli ossidi di titanio e le zeoliti.^[16]

Ritardanti a base inorganica

I ritardanti di fiamma a base organica maggiormente utilizzati si citano: l'allumina tri-idrata, ATH ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), e l'idrossido di magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). I principali meccanismi di prevenzione sono qui riportati:

- a temperature sufficientemente si decompongono endotermicamente e di conseguenza sottraggono calore al sistema raffreddandolo;
- durante la loro decomposizione viene rilasciata acqua che diluisce i fumi e forma una barriera di liquido protettiva sulla superficie del polimero;

L'acqua di cristallizzazione viene liberata a circa 220°C per l'ATH e 330°C per l'idrossido di magnesio, rispettivamente secondo le reazioni



- si forma un ossido anidro residuo che funge da barriera;

- il carbonio formatosi dalla degradazione del polimero si deposita sull'ossido metallico formatosi, durante la combustione il carbonio viene ossidato ad anidride carbonica che funge da ulteriore diluente per i fumi rilasciati.

Tali additivi per risultare efficaci hanno bisogno di essere usati in elevate quantità, tuttavia il loro costo è contenuto. ATH e idrossido di magnesio possono essere usati simultaneamente per sfruttarne l'effetto sinergico, infatti, i due ritardanti si decompongono a temperature diverse, questo permette di coprire un *range* di temperature maggiore.

Altri ossidi che vengono impiegati come ritardanti di fiamma ricordiamo quelli a base di zinco, ferro, titanio.

Capitolo 3

Strumentazione per la caratterizzazione degli espansi

In questo capitolo verranno descritti gli strumenti utilizzati per la caratterizzazione meccanica, fisica e chimica delle schiume espanse.

Ogni prova è stata eseguita secondo le relative normative.

3.1 Caratterizzazione meccanica

È fondamentale conoscere e valutare le caratteristiche meccaniche di un materiale per l'impiego successivo. Tali proprietà dipendono da alcuni fattori, quali: la formulazione usata, le modalità di produzione, le condizioni di produzione, ovvero la temperatura e l'umidità presenti nel momento della produzione della schiuma.

Le prove sono state eseguite seguendo la norma ISO 844 (2014), utilizzando il dinamometro Galdabini SUN 2500 riportato in Figura 3.1.



Figura 3.1 *Dinamometro SUN 2500.*

Il test deve essere eseguito su almeno 5 campioni di forma cubica o circolare, con una sezione minima di 25 cm² e massima di 230 cm², e con uno spessore di 5 cm.

Sono stati impiegati, per le prove a compressione, campioni cubici di lato, 50 ±1 mm, posti centralmente rispetto alle due piastre dello strumento e compressi con una velocità pari al 10% dello spessore del provino, quindi nel nostro caso con una velocità di 0.5 cm/min. In base alla curva sforzo-deformazione ottenuta, il valore della resistenza a compressione è dato:

- dal rapporto tra il carico massimo applicato e la superficie iniziale, se la curva presenta il massimo prima del 10% di deformazione;
- dal rapporto del carico al 10% di deformazione se la curva non presenta un massimo o un massimo dopo il 10% della deformazione

Le schiume poliuretatiche sono materiali altamente anisotropiche, ovvero, la loro resistenza varia seconda del posizionamento del carico di deformazione. Maggiore sarà l'anisotropia del materiale e maggiore sarà la differenza tra resistenza a compressione parallela alla crescita e quella perpendicolare.^[17]

3.2 Caratterizzazione fisica

3.2.1 Densità apparente

La densità apparente rappresenta il rapporto tra la massa ed il volume del materiale e viene espressa in [kg/m³]. Uno dei principali parametri della schiuma, che ne determina le caratteristiche meccaniche è proprio la densità del campione, infatti tanto maggiore è la densità della schiuma e tanto maggiore sarà la sua resistenza a compressione come si può vedere dalla relazione empirica che lega questi due parametri, ovvero:

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

dove σ rappresenta la resistenza a compressione, ρ è la densità del materiale, n è un fattore empirico inferiore a 2. Nelle applicazioni pratiche, la densità non dovrà essere troppo elevata, in quanto uno dei maggiori vantaggi dell'impiego delle materie plastiche è dato dalla loro leggerezza. La densità di una schiuma non dovrà, o comunque non di molto, eccedere il valore di 40 kg/m³.

La densità ρ è determinata, misurando la massa del campione (m) e misurando le dimensioni del campione per ottenerne il volume (V), dalla relazione:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

La misurazione della densità apparente viene eseguita seguendo la norma UNI 7745.

3.2.2 Conducibilità termica

La conducibilità termica, rappresenta il flusso di calore che attraversa un'area di 1 m^2 in un pannello avente spessore di 1 m , quando la differenza di temperatura è di 1 K . La conducibilità termica come la densità apparente viene misurata seguendo la norma UNI 7745, utilizzando un termoconduttimetro. Il campione viene posto tra due piastre che vengono mantenute a temperature differenti e costanti, come mostrato in Figura 3.2.

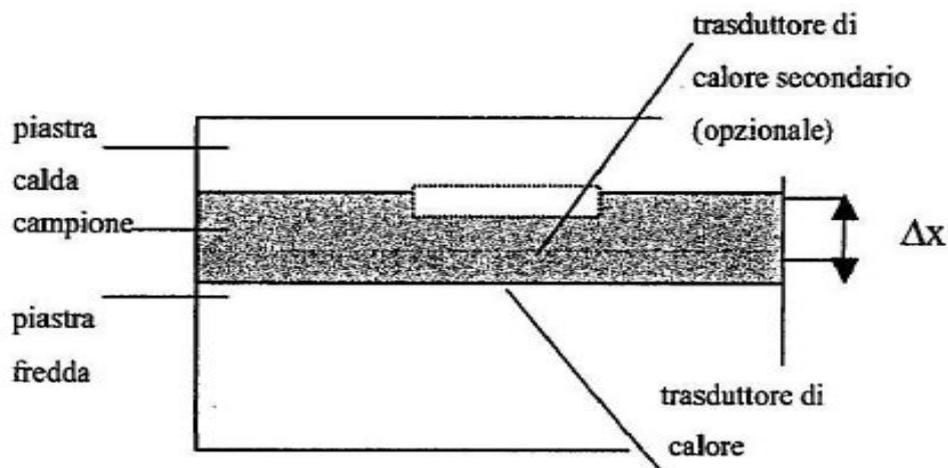


Figura 3.2 Schema delle parti di un conduttimetro.

A causa del gradiente termico instaurato tra le due superfici, si genera un flusso di calore Q/A che attraversa il campione, espresso per unità di superficie in $[\text{mW}/\text{m}^2]$. Il flusso instaurato viene poi misurato da un trasduttore in un'area di 100 cm^2 , ossia inferiore rispetto alla sezione del campione, che solitamente è di 400 cm^2 , per ovviare ad errori dovuti dagli effetti di bordo. Misurando Q , noto il gradiente termico di temperatura ΔT [K], l'area del campione in contatto con le due piastre A [m^2] e lo spessore della schiuma s [m], è possibile valutare la conducibilità termica k [$\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$] dalla legge di Fourier:

$$Q = \frac{k}{s} \cdot A \cdot \Delta T \quad (3.2)$$

e quindi ottenere il valore della conducibilità k :

$$k = \frac{Q \cdot s}{A \cdot \Delta T} \quad (3.3)$$

Minore sarà il valore di k e maggiore sarà il potere isolante del materiale.

È chiaro quindi che minore sarà k e minore sarà il flusso termico tra due ambienti a differente temperatura e di conseguenza maggiore sarà il potere isolante. Proprio per questo motivo i materiali espansi poliuretanicici trovano ampio spazio di utilizzo come isolanti termici. Tale vantaggio deriva dal fatto che tali materiali sono costituiti solo dal 3-3.5 % in volume di solido, e per la restante parte da gas, il quale presenta una conducibilità inferiore rispetto al solido.

Il trasferimento di calore in un materiale cellulare avviene per conduzione attraverso il solido, per conduzione attraverso il gas, per radiazione e per convezione. Nel caso di sistemi PU/PIR vengono addizionati i contributi di conduzione attraverso il solido e il gas, il contributo radiativo è indipendente dalla conduzione e può quindi essere sommato ai due contributi precedenti, la convezione invece è trascurabile. Nello specifico quindi avremo che, il flusso di calore (q_{tot}) attraverso un materiale di spessore s e differenza di temperatura ΔT tra le due facce, sarà dato dalla somma dei tre contributi prima citati: flusso di calore per conduzione nel solido (q_s), flusso di calore per conduzione nel gas (q_g), flusso di calore per radiazione (q_r)

$$q_{tot} = -k_{tot} \cdot \frac{\Delta T}{s} = |q_s + q_g + q_r| = -k_s \cdot \frac{\Delta T}{s} - k_g \cdot \frac{\Delta T}{s} - \frac{4}{3\bar{\epsilon}} \cdot \frac{\Delta(\bar{\sigma} \cdot T^4)}{s} \quad (3.4)$$

dove, k_t rappresenta la conducibilità termica totale del materiale, k_s la conducibilità termica del solido, k_g la conducibilità termica del gas, $\bar{\sigma}$ la costante di Stefan-Boltzmann, $\bar{\epsilon}$ il coefficiente di estinzione medio. Dall'equazione 3.4 si ottiene k_t come somma dei due contributi della conduzione (k_s, k_g) e della radiazione (k_r):

$$k_t = k_s + k_g + k_r = k_s + k_g + \frac{16 \cdot \bar{\sigma} \cdot T^3}{3\bar{\epsilon}} \quad (3.5)$$

Nelle schiume espanse rigide i maggiori contributi sono quelli relativi alla conduzione in fase gas (circa per il 50%) e alla radiazione (circa il 40%). La conduzione attraverso il solido e la radiazione rimangono costanti nel tempo, a differenza della conduzione attraverso il gas, la quale tenderà a diminuire nel tempo a causa di fenomeni diffusivi del gas nelle celle. L'agente espandente presente all'interno delle celle con il tempo tenderà a diffondere verso l'esterno e verrà sostituito dall'aria che invece diffonderà verso

l'interno, la quale presenta una maggiore conducibilità rispetto all'espandente. La durata dei fenomeni diffusivi varia al variare del gas; è molto veloce per l'anidride carbonica, settimane, mentre è più lenta per la controdiffusione dell'aria, circa un anno ed ancora più lenta per gli agenti espandenti.^[18] È importante ricordare che la conducibilità termica varia al variare della concentrazione di trimero per sistemi PIR, e tale concentrazione in una schiuma varia al variare dell'altezza della schiuma. Per questa analisi sono stati analizzati campioni di schiuma prelevati sempre alla stessa altezza per tutte le schiume. In Figura 3.3 viene riportato il termoconduttimetro Holometrix utilizzato per le prove di conducibilità



Figura 3.3 Termoconduttimetro Holometrix.

3.3 Caratterizzazione chimica

3.3.1 Assorbimento infrarosso (FT-IR)

La tecnica dell'assorbimento nell'infrarosso si basa sui movimenti vibrazionali di *stretching* e *bending* delle molecole. Se la radiazione colpisce la molecola, ha una frequenza tale che l'energia caratteristica della radiazione sia uguale a quella richiesta per il movimento vibrazionale di un certo legame, questa verrà assorbita. La frequenza della radiazione e l'energia associata sono legate dalla relazione:

$$E = h \cdot \nu \quad (3.6)$$

dove E rappresenta l'energia associata alla radiazione, h è la costante di Planck e ν è la frequenza della radiazione. Dalla frequenza di assorbimento è possibile ricondursi al gruppo caratteristico e quindi ricavare informazioni riguardanti la natura chimica del composto, in quanto è stato studiato che ogni legame chimico ha una propria frequenza di assorbimento caratteristica.

Lo strumento utilizzato per le analisi detto spettrofotometro, è dotato di una sorgente che emana radiazioni con lunghezze d'onda che rientrano nel campo dell'infrarosso, quindi generalmente tra i 400e e 4000 cm^{-1} . Le radiazioni vengono inviate al campione in esame successivamente raccolte ed analizzate da un *detector* per rilevare quali sono state assorbite.

La strumentazione FT-IR, rappresentata in Figura 3.4, opera in trasformata di Fourier, questo consente di migliorare il rapporto segnale/rumore.

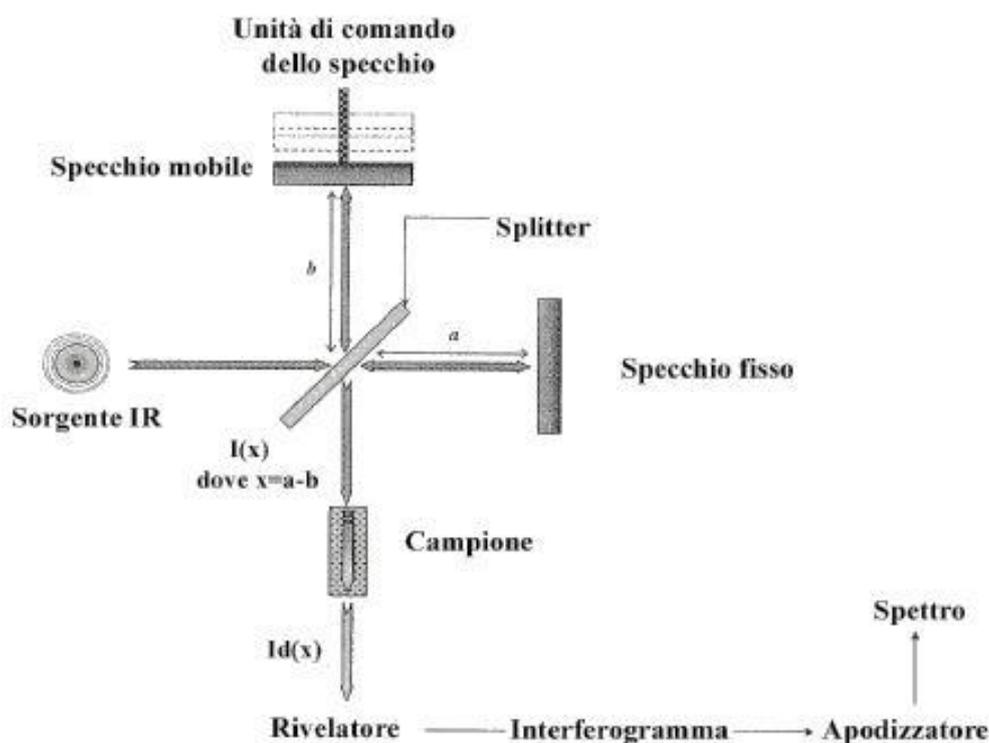


Figura 3.4 Rappresentazione di uno spettrofotometro FT-IR.

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

Si possono distinguere due tipologie di analisi FT-IR, ossia in trasmissione e in riflettanza.

Nel primo caso il raggio attraversa completamente il campione, mentre nel secondo caso il raggio colpisce la superficie e penetra solo nello strato superficiale.

La trasmissione, quando la si può applicare, è la tecnica migliore, perché fornisce spettri con buona risoluzione in tutto l'intervallo di lunghezze d'onda. Il campione da analizzare viene preparato, se il materiale è solido, formando delle pastiglie da una miscela omogenea di materiale polverizzato e KBr anidro, per i liquidi invece, si versa una goccia del campione tra due pastiglie di NaCl.

Per materiali come pellicole, o quando non è possibile usare la tecnica della trasmissione, si usa la riflettanza. Quest'ultima viene suddivisa in due diverse tecniche: riflettanza diffusa e riflettanza attenuata. Nel primo caso si ottengono spettri con una buona risoluzione nell'intervallo $4000-2000\text{ cm}^{-1}$, e viene valutata la radiazione diffusa dopo che il materiale è stato colpito da un singolo raggio. Nel secondo caso, riflettanza attenuata (ATR, *attenuated Total Refletance*), si valutano le variazioni in un raggio riflesso internamente quando viene a contatto con il campione. Il materiale in esame viene fissato su di un cristallo con un elevato indice di rifrazione, come ad esempio il selenuro di zinco (SeZn) o diamante. Il raggio riflettendosi viene via via attenuato dagli assorbimenti del campione, e alla fine il raggio attenuato viene inviato ad un *detector*. Si possono avere due tipologie di ATR: *single-bounce* oppure *multi-bounce*. Nel primo caso il raggio viene fatto riflettere una singola volta, invece nel secondo caso il raggio viene fatto riflettere sul campione diverse volte, come viene rappresentato in Figura 3.5.

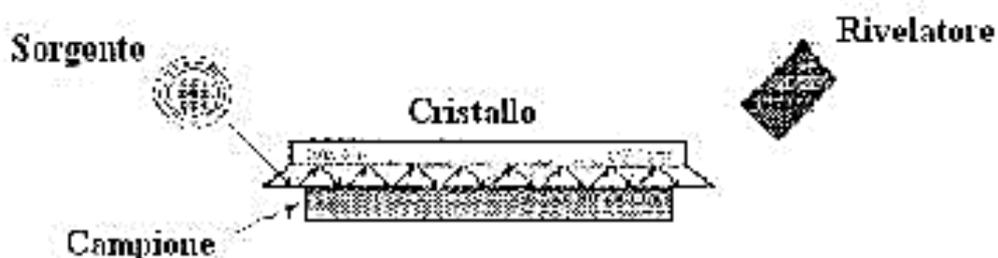


Figura 3.5 Rappresentazione di un dispositivo ATR FT-IR.

L'analisi spettrofotometrica viene per lo più utilizzata come tecnica qualitativa piuttosto che quantitativa, tuttavia può essere usata anche con quest'ultimo scopo.

L'analisi quantitativa sfrutta la legge di Lambert-Beer, che esprime la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.7)$$

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

Il coefficiente di estinzione molare viene calcolata mediante la retta di taratura, ottenuta misurando le assorbanza di campioni a concentrazione nota.

Nel presente lavoro di tesi si è studiato il contenuto di trimero all'interno di schiume, quest'ultimo è espresso in tutte le schiume utilizzate rispetto ad un composto preso come riferimento, tale per cui la concentrazione rimanga costante.

3.4 Analisi termogravimetrica (TGA)^[18]

Per la valutazione della stabilità termica sono state effettuate delle analisi termogravimetriche usando un termogravimetro riportato in Figura 3.6:



Figura 3.6 Termogravimetro SDT Q600.

L'analisi termogravimetrica permette di misurare la variazione di peso di un campione sottoposto ad un programma di riscaldamento, al fine di valutarne la stabilità termica. In Figura 3.7 viene riportata una schematizzazione dello strumento.

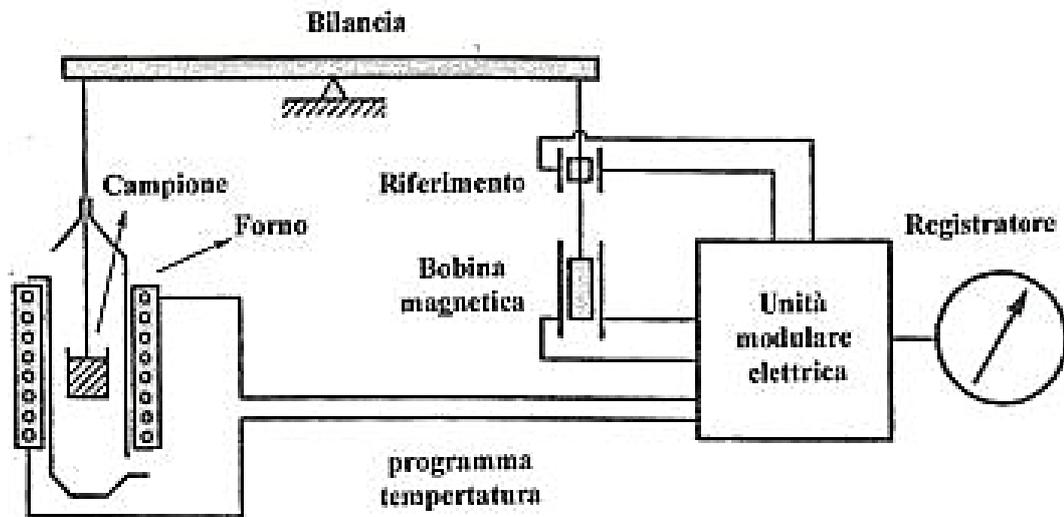


Figura 3.7 Rappresentazione schematica di un termogravimetro.

Lo strumento è composto da una bilancia di precisione posta in una fornace in atmosfera controllata: inerte con azoto o ossidante con ossigeno. Sulla bilancia vengono posti due *pan*, uno contenente il campione in esame e uno vuoto che funge da riferimento. I due porta campione possono, in base alle esigenze d'esame, essere riscaldati con una velocità programmata oppure essere mantenuti a temperatura costante durante l'analisi isoterma. Con il procedere del riscaldamento si ha la variazione della massa del campione e non del riferimento, la variazione segnalata dalla bilancia è compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è collegata una bobina magnetica percorsa da corrente che produce una forza relativa tale da riportare la bilancia allo zero. Si avrà quindi che la variazione di corrente necessaria per riportare la bilancia allo zero sarà direttamente proporzionale alla perdita di peso del campione.

La variazione di peso del campione può essere espressa in funzione della temperatura, se si utilizza un programma di riscaldamento variabile, oppure nel tempo, se invece si utilizzano analisi isoterme. Mediante la curva di decomposizione termica è possibile ricavare informazioni riguardo: al contenuto di sostanze volatili, la temperatura di decomposizione, il contenuto di sostanza organica, l'efficacia dei ritardanti di fiamma.

Molto importante è la risoluzione della curva termogravimetrica che viene influenzata da diversi fattori, quali:

- la velocità di riscaldamento, aumentando la velocità di riscaldamento si avrà la decomposizione del materiale a temperature maggiori, questo potrebbe sfalsare i dati finali;
- la massa del campione non deve essere eccessiva ma neanche troppo esigua per evitare problemi di trasporto di calore nel primo caso o di rappresentazione del campione nel secondo.
- Il flusso di gas non deve essere eccessivo per non causare disturbi nel processo degradativo, ma sufficiente per asportare i fumi prodotti.

3.5 Termocoppia

Il principio di funzionamento delle termocoppie si basa sulla giunzione di due diversi metalli, i quali generano una differenza di potenziale che è funzione della temperatura. Le termocoppie si basano su questo effetto chiamato *seebeck*. Per la loro produzione può essere utilizzato qualsiasi metallo, tuttavia vengono utilizzati metalli di tipo *standard* in quanto è possibile fare delle previsioni sulle tensioni ottenute e perché coprono larghi intervalli di temperatura.

La Figura 3.8 riporta la schematizzazione di una termocoppia:

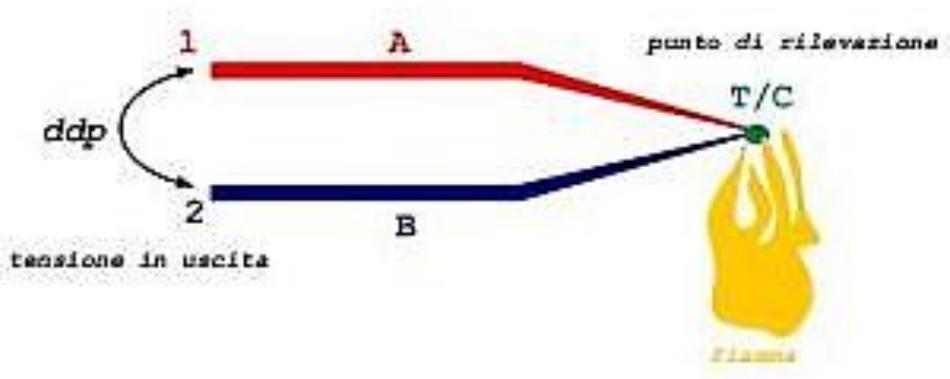


Figura 3.8 Rappresentazione schematica di una termocoppia tipo K.

Il punto di giunzione detto giunto caldo o giunzione calda è il punto nel quale viene applicata la temperatura da misurare. L'estremità opposta, ovvero la parte costituita dalle due estremità libere dei due conduttori, è generalmente chiamata giunto freddo o giunzione fredda. Quando esiste una differenza di temperatura tra il giunto freddo e quello caldo, si può rilevare una differenza di potenziale elettrico alle estremità libere.

Soprattutto industrialmente le termocoppie sono costituite da una morsettiera in porcellana al giunto freddo, da questo punto altri due conduttori, solitamente fili di rame, prolungano il collegamento elettrico fino ad una sala di controllo o ad uno strumento indicatore di temperatura. In tal maniera il giunto freddo si trova alla temperatura della morsettiera, questa temperatura viene misurata con un termistore ed usata per correggere il segnale in arrivo dalla termocoppia. In questa maniera, qualsiasi sia la temperatura in quella zona, è come se il giunto freddo si trovasse a 0°, quest'azione viene chiamata compensazione della temperatura ambiente e serve per assicurare la massima precisione allo strumento.

Si può affermare che in un intervallo di temperatura -200/600°C l'impiego di una termocoppia è una valida alternativa alla termoresistenza in quanto:

- presenta migliori caratteristiche dinamiche, i tempi di risposta sono nell'ordine dei decimi di secondo;
- minori costi.

L'utilizzo di termocoppie porta anche svantaggi pratici che possono sfalsare i risultati finali come l'effetto Petlier e l'effetto Thomson. Infatti se si lascia fluire della corrente all'interno per termocoppie si avranno dei processi di conversione dell'energia termoelettrica che provocherà effetti di raffreddamento o riscaldamento. L'effetto Peltier è concentrato nelle giunzioni mentre l'effetto Thomson lungo i fili. Tuttavia per metalli *standard* normalmente impiegati tali effetti sono trascurabili.

Esistono molte tipologie di termocoppie che si differenziano per il costo, per la sensibilità e per l'intervallo di temperatura letto. Viene riportato in Tabella 3.1 il *range* di operabilità delle termocoppie più comuni.

Tabella 3.1 Intervalli di temperatura e tipologie di termocoppie.

Tipo		Limiti di temperatura (°C)
Simbolo	Materiali	
S	Pt10%Rh - Pt	-50 / 1760
R	Pt13%Rh - Pt	-50 / 1760
B	Pt30%Rh - Pt6%Rh	0 / 1820
E	Cr - Co	-270 / 1000
J	Fe - Co	-210 / 1200
K	Cr - Al	-270 / 1370
T	Cu - Co	-270 / 400
N	Nicrosil - Nisil	-270 / 400 (1) 0 / 1300 (2)

Nel nostro caso è stata utilizzata una termocoppia di tipo K. Per la raccolta dei dati della termocoppia è stato usato il software PicoLog (PL). Inserendo la tipologia di termocoppia nel programma, selezionando l'intervallo utile di raccolta dati, nel nostro caso di 20 minuti e il tempo di campionamento (ogni secondo) è stato possibile rappresentare un grafico riportante l'andamento della temperatura in funzione del tempo.

3.6 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione-DSC è un metodo termico nel quale viene misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza dei flussi termici nella sostanza e in un riferimento, mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. La DSC permette quindi di misurare la quantità di calore assorbita o rilasciata da un campione quando questo viene riscaldato o raffreddato, fornendo informazioni qualitative e quantitative sui processi endotermici o esotermici. Questo metodo si presta per le misure di: Temperatura di fusione, Calore di fusione, Temperatura di reazione ed energia, Temperatura di transizione vetrosa (T_g), calore specifico, capacità termica, transizioni di fase.

Viene riportata in Figura 3.9 la strumentazione usata in laboratorio per le analisi.



Figura 3.9 Apparecchiatura DSC TA instrument.

I campioni da analizzare, solitamente non sostanze corrosive, vengono pesati all'interno di un porta campione (*pan*), in quantità comprese tra 0.5 e 100 mg, è importante sottolineare che minore sarà il peso e più facile e veloce sarà l'analisi dello strumento. Il porta campione viene adagiato con cautela all'interno dello strumento dove si trova un porta campione di riferimento vuoto. La macchina permette di arrivare a temperature

comprese tra -120 e 750°C. Le analisi, in base alle esigenze possono essere effettuate in azoto o ossigeno.

Nel seguente lavoro di tesi la DSC è stata utilizzata per il calcolo delle entalpie delle principali reazioni dell'isocianato e per il calcolo del calore specifico del poliolo.

Capitolo 4

Caratterizzazione del comportamento al fuoco

In questo capitolo verranno descritti i test adottati per la caratterizzazione del comportamento al fuoco dei polimeri.

Per la classificazione del comportamento al fuoco esistono diverse tipologie di prove. Ogni prova cerca di riprodurre i diversi scenari in cui potrebbe essere coinvolto il materiale, al fine di estrarre informazioni utili sul suo comportamento. Possono quindi essere valutate: l'infiammabilità del campione, la diffusione delle fiamme e il calore rilasciato oppure la penetrazione delle fiamme. I test di maggiore interesse, ed usati per la caratterizzazione al fuoco di questa tesi, sono l'indice di ossigeno (LOI) e il calorimetro a cono.

Vengono inoltre riportate le normative italiane ed europee per la classificazione.

4.1 Generalità

I test di infiammabilità possono essere distinti in due tipologie: test su vasta scala e su piccola scala.

I test su piccola scala vengono eseguiti su un campione del materiale e non sull'intero, inoltre i test necessitano di mettere in contatto il campione con una sorgente di calore in condizioni di sicurezza. I test su vasta scala presentano invece lo svantaggio di essere molto costosi, quindi vengono utilizzati solo in specifiche occasioni. Inizialmente si procede effettuando dei test su piccola scala, essendo meno onerosi, i quali permettono di ottenere informazioni utili sul comportamento al fuoco del materiale.

4.2 Normativa italiana

Il Decreto Ministeriale del 26 Giugno 1984^[19,20], con la successiva modifica del 2001, regola la classificazione delle reazioni al fuoco e l'omologazione dei materiali allo scopo della prevenzione di incendi. Ad ogni materiale possono essere assegnate delle classi di reazione al fuoco da 0 a 5: dove quelle di classe 0 sono incombustibili, mentre quelle di classe dalla 1 alla 5 combustibili. Il comportamento al fuoco peggiora all'aumentare della classe, quindi si avrà che la classe 1 sarà la migliore mentre la 5 la peggiore.

I test necessari alla classificazione si basano sulle seguenti normative:

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

Il valore di classe 0 viene attribuito solamente a quei materiali che hanno superato la prova di non combustibilità UNI ISO 1182. Gli altri materiali vengono invece sottoposti a delle prove combinate di piccola fiamma e pannello radiante.

Queste prove vengono usate per determinare, la propagazione della fiamma, la velocità di propagazione, la post-combustione e l'eventuale gocciolamento. La classe di reazione al fuoco, su una scala da 1 a 5, si ottiene seguendo la norma UNI 9176 ("Preparazione dei materiali per l'accertamento delle caratteristiche di reazione al fuoco") e la norma UNI 9177b ("Classificazione di reazione al fuoco di materiali combustibili").

Il Decreto Ministeriale del 10 Marzo 2005^[19,21] recepisce la classificazione contenuta dalla norma europea UNI EN 13501-1 che regola la classificazione europea, in Italia è tutt'ora necessaria l'omologazione nazionale secondo i decreti citati nel paragrafo precedente, tranne per i prodotti che presentano la marcatura CE per i quali esiste una normativa europea e per quei prodotti che non rientrano nel cosiddetto periodo di

coesistenza definito dalla Commissione Europea. Questi prodotti sono soggetti alla normativa europea che sta progressivamente subentrando a quella dei singoli Paesi Membri. Il Decreto Ministeriale del 10 Marzo 2005 introduce alcune tabelle che comparano le classi italiane a quelle europee, al fine di potere applicare le leggi che richiedono una determinata reazione al fuoco.

Ad esempio per impiego di materiali a parete si ricorre alla Tabella 4.1

Tabella 4.1 Comparazione tra classi italiane ed europee.^[20]

	Classe italiana	Classe europea
I	Classe 1	(A2-s1, d0), (A2-s2,d0),(A2-s3, d0), (A2-s1, d1), (A2-s2,d1), (A2-s3,d1), (B-s1,d0), (B-s2, d0), (B-s1,d1), (B-s2,d1)
II	Classe 2	(A2-s1, d2), (A2-s2,d2),(A2-s3, d2), (B-s3,d0), (B-s3, d1), (B-s1,d2), (B-s2,d2), (B-s3, d2), (C-s1, d0), (C-s2, d0), (C-s1, d1), (C-s2,d1)
III	Classe 3	(C-s3,d0), (C-s3,d1), (C-s1, d2), (C-s2, d2), (C-s3, d2), (D-s1, d0), (D-s2, d0), (D-s1, d1), (D-s2,d1)

Ad essa si aggiungono le comparazioni per impieghi a pavimento e a soffitto.

4.3 Normativa Europea

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

- EN ISO 1182: 2000 – prova di non combustibilità;
- EN SO 1716: 1998 – determinazione del potere calorifico superiore;
- EN ISO 11925-2: 1998 – misura di infiammabilità quando il materiale è soggetto al contatto diretto con la fiamma;
- EN 13823: 2000 – misura del comportamento del materiale soggetto all'attacco termico di un singolo elemento che brucia.

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

Per appartenere ad una classe i prodotti devono:

- Classe F: avere un comportamento non determinato o non classificabile nelle classi;
- Classe E: resistere per un breve periodo all'attacco di una piccola fiamma senza propagazione;
- Classe D: resistere per un periodo più lungo all'attacco di una piccola fiamma senza propagazione e in più subire un attacco termico SBI con rilascio di calore sufficientemente limitato e ritardato;
- Classe C: superare gli stessi test previsti per la classe D, ma con standard più severi;
- Classe B: superare sempre gli stessi test ma con standard più severi;
- Classe A2: comportarsi come i prodotti di classe B a test SBI e in più avere un ridotto potere calorifico;
- Classe A1: non contribuire a nessuno stadio dell'incendio.

Viene qui riportata la Tabella 4.2 che richiama le classi sopracitate

Tabella 4.2 *Classi di reazione al fuoco.*^[22]

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

Sia nel caso di pareti o soffitti si ha una prestazione decrescente delle caratteristiche di reazione al fuoco da A1 a F. In particolare si ha che l'euroclasse A1 è la migliore e riguarda materiali che non contribuiscono all'incendio. L'euroclasse E racchiude materiali con prestazioni al fuoco accettabili, ovvero che riescono a resistere per un determinato periodo all'esposizione di una piccola fiamma. L'euroclasse F invece delinea quei materiali per cui non è stata determinata alcuna prestazione al fuoco. I valori riportati in Tabella 4.3 stabiliscono in quale classe collocare i prodotti in base ai valori riportati

Tabella 4.3 Classificazione delle reazioni al fuoco.⁽¹⁹⁾

Classe *	Metodo di prova	Criteri di classificazione	Classificazione aggiuntiva
A1	EN ISO 1182 ⁽¹⁾	$\Delta T < 30^{\circ}\text{C}$ e; $\Delta m < 50\%$ e $t_f = 0$ (cioè incendio non persistente)	-
	EN ISO 1716	$\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ⁽¹⁾ e $\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ^{(2)(2a)} e $\text{PCS} \leq 1,4 \text{ MJ m}^{-2}$ ⁽³⁾ e $\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ⁽⁴⁾	-
A2	EN ISO 1182 ⁽¹⁾	$T \leq 50^{\circ}\text{C}$; e $\Delta m \leq 50\% \Delta$; e $t_f < 20\text{s}$	-
	EN ISO 1716	$\text{PCS} \leq 3,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ⁽¹⁾ e $\text{PCS} \leq 4,0 \text{ MJ m}^{-2}$ ⁽²⁾ $\text{PCS} \leq 4,0 \text{ MJ m}^{-2}$ ⁽³⁾ $\text{PCS} \leq 3,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ⁽⁴⁾	-
	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 120 \text{ W.s-1}$ e $\text{LFS} < \text{margine del campione}$; e $\text{THR}_{600\text{s}} \leq 7,5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
B	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 120 \text{ W/s}$; $\text{LFS} < \text{margine del campione}$; $\text{THR}_{600\text{s}} \leq 7,5 \text{ MJ}$	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ Esposizione- 30s	$F_5 \leq 150 \text{ mm}$ entro 60s	
C	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 250 \text{ W/s}$; $\text{LFS} < \text{margine del campione}$; $\text{THR}_{600\text{s}} \leq 15 \text{ MJ}$	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ Esposizione- 30s	$F_5 \leq 150 \text{ mm}$ entro 60s	
D	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 750 \text{ W/s}$;	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ Esposizione- 30s	$F_5 \leq 150 \text{ mm}$ entro 60s	
E	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ Esposizione- 15s	$F_5 \leq 150 \text{ mm}$ entro 20s	Gocce e particelle ardenti ⁽⁷⁾ .
F	Reazione non determinata		

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

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

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

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

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

⁽⁴⁾ Per il prodotto nel suo insieme.

⁽⁵⁾ s1 = $\text{SMOGR}_A \leq 30 \text{ m}^2/\text{s}^2$ e $\text{TSP}_{600\text{s}} \leq 50 \text{ m}^3$; s2 = $\text{SMOGR}_A \leq 180 \text{ m}^2/\text{s}^2$ e $\text{TSP}_{600\text{s}} \leq 200 \text{ m}^3$; s3 = non s1 o s2.

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

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

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

In Tabella 4.4 vengono riportati i parametri previsti dalla normativa

Tabella 4.4 Parametri Normativa Europea.^[19]

ΔT	Aumento di temperatura
Δm	Perdita di massa
t_f	Durata dell'incendio
PCS	Potenziale calorifico lordo
$FIGRA$	Tasso di incremento dell'incendio
THR_{600s}	Rilascio totale di calore
LFS	Propagazione laterale del fuoco
$SMOGRA$	Tasso di incremento del fumo
TSP_{600s}	Produzione totale di fumo
F_s	Propagazione del fuoco

4.4 Indice di ossigeno (LOI)

Per misurare l'indice di ossigeno (LOI; *Limiting Oxygen Index*) ci si attiene alla normativa ISO 4589. L'indice di ossigeno è definito come la minima concentrazione di ossigeno in una miscela ossigeno azoto, che viene espressa come volume percentuale, tale da garantire il sostenimento della fiamma in un provino, in determinate condizioni fornite dalla norma. Il valore viene calcolato con l'equazione 4.1.

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

in cui O_2 e N_2 rappresentano rispettivamente i flussi volumetrici di ossigeno e azoto, espressi in cm^3/s .

La norma prevede, l'utilizzo di provini a forma di parallelepipedo per i test. I campioni devono avere una larghezza pari a 10 ± 0.5 mm, uno spessore di 10 ± 0.5 mm e una lunghezza compresa tra gli 80 e i 150 mm, nel nostro caso sono stati utilizzati campioni di 100 mm.

Il campione viene bloccata nella ganascia all'interno della colonna di vetro, quando il flusso di miscela azoto ossigeno si stabilizza, viene acceso mediante una torcia a propano. In questo caso la procedura eseguita è quella relativa all'ignizione del campione, ovvero si avvicina la fiamma alla superficie del campione. Il flusso di ossigeno e azoto viene regolato fino a quando la combustione si sostiene, ovvero quando la fiamma sul provino ha una durata minima di tre minuti, oppure la combustione interessa più di 50

mm di lunghezza anche in tempi inferiori ai tre minuti. Il flusso totale di miscela fatta passare all'interno del cilindro in vetro è di $500 \text{ cm}^3/\text{s}$. Viene riportata in Figura 4.1 la schematizzazione della strumentazione usata

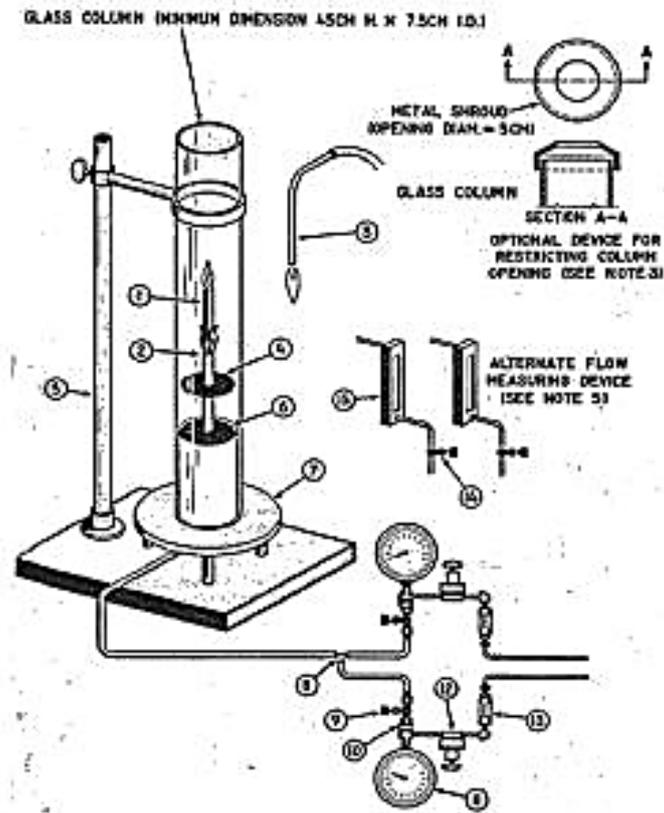


Figura 4.1 Apparecchiatura usata per il LOI.

Maggiore sarà il valore dell'indice di ossigeno e tanto migliore sarà il comportamento al fuoco del materiale. Se il valore supera il 21%, ovvero il contenuto di ossigeno in aria, la combustione non si autososterrà in aria. Per i materiali che hanno invece un valore inferiore al 21% la combustione si autososterrà in aria, e tali materiali vengono chiamati infiammabili. I materiali con una percentuale compresa tra 21-26 % sono definita bassa velocità di combustione, infine se la percentuale è maggiore del 27 % si definiscono ritardanti di fiamma.^[18]

Capitolo 5

Formulazioni e preparazioni PIR/PU

In questo capitolo verrà riportata la descrizione delle materie prima utilizzate per la preparazione degli espansi, la metodologia di preparazione con i relativi calcoli teorici per le formulazioni, fine verranno riportate le tabelle riportanti le composizione delle schiume espanse prodotte.

5.1 Materie prime

5.1.1 Poliolo

Per la produzione degli espansi PIR è stato utilizzato il poliolo Isoexter 4826. Questo poliolo è un poliesteri alifatico, con il 20% di anidride ftalica, caratterizzato da una bassa funzionalità, numero di ossidrilie uguale a 240 mg KOH/g e viscosità a 25°C di 4000 mPa·s. In Figura 5.1 viene riportato lo spettro FT-IR del poliolo e la Tabella 5.1 riportante i picchi caratteristici.

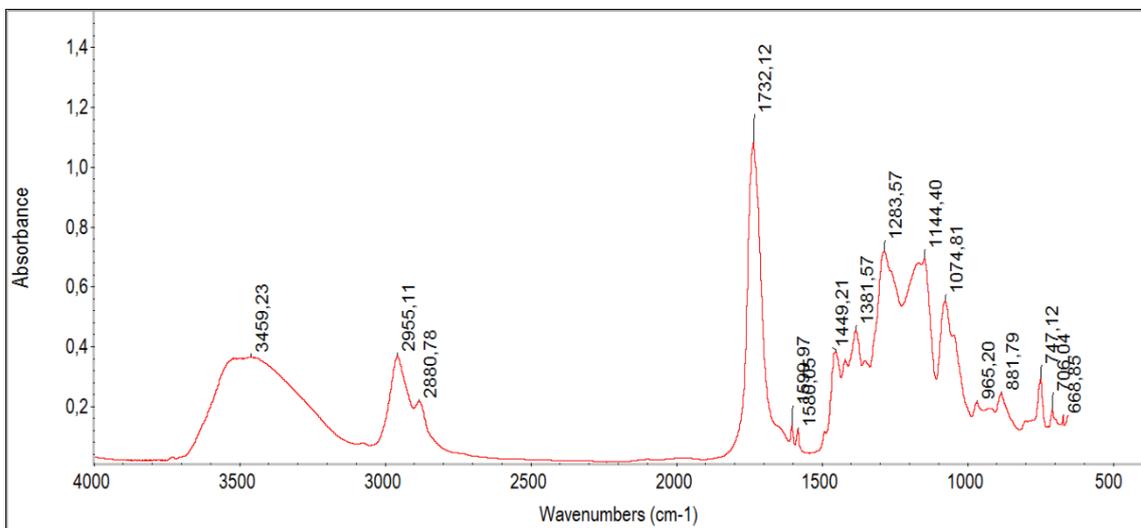


Figura 5.1 Spettro FT-IR poliolo Isoexter 4826.

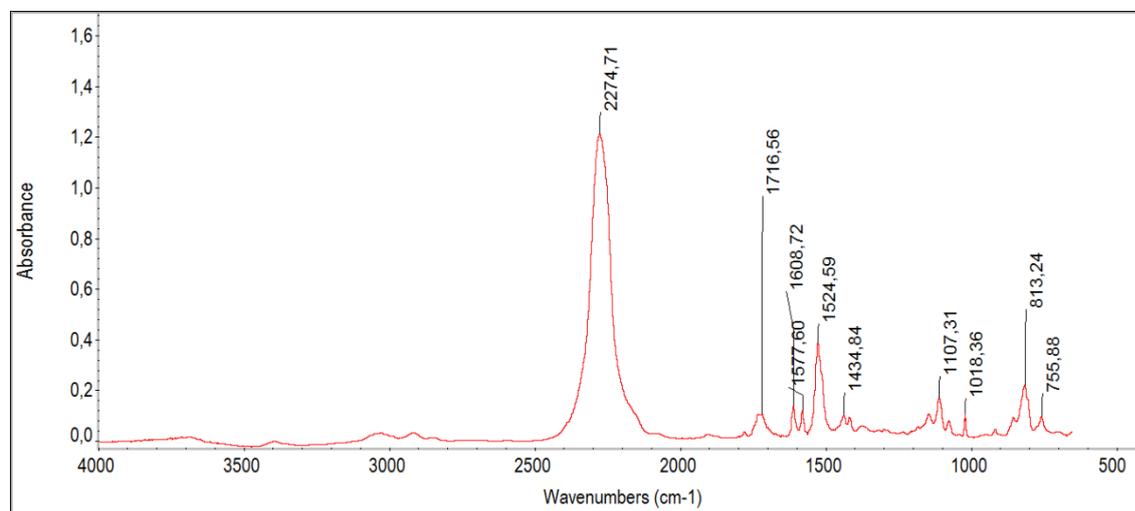
Tabella 5.1 Picchi caratteristici poliolo Isoexter 4826.^[24,25]

Numero d'onda [cm-1]	Legame interessato
3459	Stretching OH
2955	Stretching CH alifatici
1732	Stretching C=O carbonile
1283	Stretching CCO asimmetrico estere aromatico
1144	Stretching OCC simmetrico estere aromatico
1075	Bending COC
747	Bending CH aromatici

5.1.2 Isocianato

L'isocianato utilizzato è Isocom L, basato su difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) miscelato con isomeri ad alta funzionalità. È caratterizzato da un indice NCO di circa il 31 % e una viscosità compresa tra 150 e 260 mPa·s a 25°C. Inoltre questo isocianato presenta una funzionalità medio-alta di $f=2.7$.

Viene riportato in Figura 5.2 lo spettro FT-IR e la Tabella 5.2 dei picchi caratteristici per l'isocianato Isocom L.

**Figura 5.2** Spettro FT-IR Isocom L.**Tabella 5.2** Picchi caratteristici isocianato Isocom L.^[26-28]

Numero d'onda [cm-1]	Legame interessato
2272	Stretching N=C=O
1513	Stretching C=C anello aromatico
813	Bending CH

Per la preparazione di alcuni formulati è stato utilizzato anche l'isocianato Cosmonate M200. Questo isocianato come l'Isocom L presenta un indice NCO di circa 31%, una viscosità di 150-230 mPa·s a 25°C e una funzionalità media di $f=2.7$. Entrambi gli isocianati si presentano come dei liquidi di colore bruno.

5.1.3 Catalizzatori

Alle formulazioni sono stati aggiunti dei catalizzatori, per controllare le cinetiche di reazione degli espansi che influenzano significativamente le proprietà del materiale. I catalizzatori usati si differenziano a seconda del loro meccanismo di funzionamento in: catalizzatori che favoriscono la reazione tra isocianato e poliolo o acqua (catalizzatori di gel o blow, rispettivamente) e catalizzatori che invece favoriscono la reazione di trimerizzazione dell'isocianato.

Per favorire la reazione poliolo-isocianato sono stati utilizzati:

- DMCHA: N,N-dimetilcicloesilammina, è un'ammina terziaria che promuove la reazione dell'isocianato e presenta ottime caratteristiche di stabilità e capacità di gel.
- DABCO BL-11: è un'ammina terziaria che favorisce fortemente la reazione tra isocianato e acqua a dare urea. È composto per il 70% di bis(2-dimetilamminoetil) etere diluito con il 30% di glicole dipropilenico. Il BL-11 è un forte catalizzatore di *blow*.

Per favorire la reazione di trimerizzazione sono stati utilizzati:

- Catalyst LB: è una soluzione di acetato di potassio diluito al 60% in MEG, viene usato specialmente nella produzione di poliisocianurati ad elevato indice.
- Dabco K-15: è una soluzione di ottoato di potassio in dietilene glicole. Promuove la reazione di trimerizzazione e viene utilizzato ampiamente nella produzione di schiume rigide, inoltre presenta un ottimo rapporto qualità/prezzo.

5.1.4 Agenti espandenti

Per la preparazione delle schiume è stato usato come espandente fisico l'HFO (idrofluorolefina). L'idrofluorolefina usata è Trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropene [(E)CF₃-CH=CClH], commercialmente denominata *Solstice® 1233zd*, con punto di

ebollizione a 19°C. Inoltre sono state prodotte schiume espanse a sola acqua o espanse con miscela acqua-HFO. Sono state utilizzate due tipologie diverse di miscele espandenti:

- miscela equimolare acqua-HFO;
- miscela con 2 grammi fissi di acqua.

5.1.5 Tensioattivi

I tensioattivi vengo introdotti nel formulato in quanto favoriscono la stabilità e regolarità della struttura cellulare, inoltre favoriscono l'emulsione della miscela reagente.

Per la preparazione sono stati usati due tensioattivi a base siliconica: SIL RT0073/02 e Tegostab B 84507. Gli agenti espandenti sono poco solubili nell'isocianato, tuttavia l'HFO mostra una solubilità accettabile nel poliolo e nell'isocianato.^[23]

La quantità di siliconi usata è stata perfezionata mediante diverse prove, poiché un a quantità insufficiente di tensioattivo porta alla formazione di una struttura cellulare non omogenea della schiuma; d'altro canto, aumentare considerevolmente il contenuto non porta alcun vantaggio alla struttura.

5.2 Preparazione dei sistemi poliisocianurici.

Per la preparazione delle schiume poliuretaniche la quantità di reagenti utilizzati deve rispettare precisi rapporti stechiometrici, in particolare, in base al contenuto di gruppi funzionali dei materiali si determinano le formulazioni. È importante ricordare che i gruppi isocianici reagiscono con un gruppo ossidrilico, ovvero un gruppo –NCO reagisce con un solo gruppo –OH. Le concentrazioni dei gruppi funzionali del poliolo e isocianato vengono fornite dalle rispettive schede tecniche.

Di seguito viene descritto il procedimento per la determinazione dell'isocianato in grammi da impiegare in relazione al poliolo utilizzato e all'indice di isocianato voluto.

Come precedentemente descritto nel Capitolo 1, il numero di ossidrilici viene determinato dall'Eq. 1.14:

$$nOH = \frac{56100 \cdot f}{PM} \quad (1.14)$$

dove f rappresenta la funzionalità del poliolo e PM il peso molecolare del poliolo.

Il peso equivalente viene definito come il rapporto tra il peso molecolare e la funzionalità del materiale stesso, come espresso dall'Eq. 5.1:

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

Sostituendo l'Eq. 1.15 nell'Eq. 5.1 si ottiene il peso equivalente dei gruppi ossidrilici:

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

In maniera analoga, partendo dalle Eq. 1.17 e 5.2, è possibile ottenere il peso equivalente dei gruppi isocianato:

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

Dove %NCO rappresenta la percentuale di gruppi –NCO nell'isocianato.

Si definisce il numero di equivalenti (n_{eq}), come il rapporto tra il peso in grammi (g) e il peso equivalente (P_{eq}):

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

I grammi di isocianato risultano essere quindi:

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

Come precedentemente detto i gruppi isocianato e ossidrilici reagiscono secondo un rapporto unitario, quindi è possibile esprimere la relazione 5.5 in termini di equivalenti ossidrilici. Considerando quindi un peso di 100 g di poliolo e usando l'equazione 5.4, la relazione 5.5 diventa:

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

Esprimendo il %NCO in termini frazionari:

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

e utilizzando l'equazione 5.2, si ottiene:

$$g_{MDI} = \frac{7.5}{31.5} \left(\frac{\sum_i (g_{poliolo,i} \cdot n_{OH,poliolo,i})}{100} + \frac{\sum_i (g_{catalizzatore,i} \cdot n_{OH,catalizzatore,i})}{100} + \frac{g_{acqua} \cdot n_{OH,acqua}}{100} \right) \cdot I \quad (5.8)$$

I indica l'indice di isocianato, e rappresenta la quantità in eccesso di isocianato, rispetto allo stechiometrico per la reazione con polioli e acqua immessa nel sistema. Per assicurare la completezza della reazione si utilizza un indice I pari ad almeno 110.

I numeri di ossidrilici usati nella formula 5.8 vengono riportati nella Tabella 5.3 per i materiali utilizzati in questo lavoro:

Tabella 5.3 Numero di ossidrilici reagenti.

Reagenti	nOH [mgKOH/g]
Isoexter 4826	240
Catalyst LB	1085
Dabco K15	265
BL11	251
Acqua	6233

In questo lavoro di tesi si sono considerati I=200,300 e 400.

La quantità di espandente utilizzata è stata calcolata in maniera tale da avere una densità di $\rho = 40 \pm 5$ [kg/m³].

La densità della schiuma è calcolata come il rapporto tra la massa totale della schiuma (m_{tot}), quest'ultima ottenuta come somma della massa dei reagenti (m_{PU}) e massa dell'espandente ($m_{espandente}$), e il volume (V) della schiuma espansa.

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

Il volume viene approssimato a quello del gas espandente, ovvero l'HFO e/o la CO₂ liberata nella reazione tra isocianato e acqua. Il volume di gas generato può quindi essere calcolato mediante l'equazione dei gas ideali 5.10:

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

dove moli rappresenta il numero di moli, R è la costante universale dei gas, T la temperatura e P è la pressione.

In condizioni standard, ovvero a $T_0 = 0^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$, il volume V_0 di una mole di gas è:

$$V_0 = R \cdot T_0 = 22,414 \left[\frac{L}{mol} \right] \quad (5.11)$$

Dal rapporto tra Eq. 5.10 e Eq. 5.11, si ottiene:

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

dove mol rappresenta il numero totale di moli di tutti gli agenti espandenti usati, quindi sia fisici che chimici.

Sostituendo l'Eq. 5.11 nella Eq. 5.12, si ottiene:

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

In cui $PM_{acqua}=18$ [kg/kmol], $PM_{HFO}=130$ [kg/kmol].

Riadattando l'equazione 5.13 è possibile ricavare la massa di agente espandente necessaria:

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

Il rapporto T/T_0 viene inizialmente scelto all'interno di un *range* compreso tra 1.5 e 2, e successivamente aggiustato in funzione della densità misurata per la schiuma. Se la schiuma non raggiunge il valore di densità richiesto, il valore T/T_0 verrà ricalcolato secondo la relazione:

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

utilizzando per ρ il valore di densità effettivamente misurato.

Le schiume di questo lavoro di tesi sono state preparate con la tecnica *one-shot*, ovvero aggiungendo l'isocianato alla miscela composta dagli altri reagenti. La metodologia usata è la seguente:

- In una prima caraffa vengono pesati i reagenti che compongono la miscela di partenza, a meno dell'espandente HFO e dell'isocianato. La miscela viene successivamente mescolata usando un mescolatore meccanico con girante radiale

a otto palette. L'obiettivo è quello ottenere una miscela omogenea per favorire la reazione con l'isocianato, che verrà aggiunto successivamente.

- Viene in seguito aggiunto l'HFO alla miscela; l'aggiunta dell'espandente fisico in un momento successivo si rende necessaria, in quanto, essendo molto volatile ($T_{eb}=19^{\circ}\text{C}$) se fosse aggiunto nella prima fase verrebbe parzialmente o quasi totalmente rimosso durante il mescolamento. L'espandente viene quindi aggiunto alla miscela e mescolato con un miscelatore meccanico, avendo l'accortezza di aggiungerne se evapora.
- L'isocianato viene aggiunto alla miscela di reagenti ed espandenti, e mescolato mediante agitatore meccanico per un tempo massimo di 10 secondi, in maniera tale da ottenere una formulazione omogenea ma allo stesso tempo di impedire che la reazione inizi in caraffa.
- La miscela viene colata in uno stampo, preriscaldato, con dimensione diversa in base alle proprie esigenze.

Viene schematizzata in Figura 5.3 la procedura di preparazione delle schiume poliuretatiche precedentemente illustrata

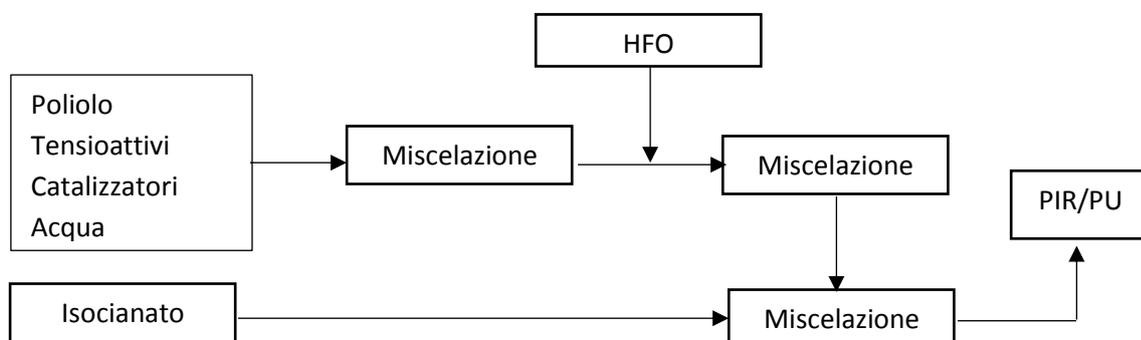


Figura 5.3 Rappresentazione schematica del processo di produzione di PU/PIR.

Dopo aver inserito la miscela nello stampo vengono presi tre tempi caratteristici per il sistema: *Cream time*, *Gel time* e *Tack free time*.

- *Cream time*: corrisponde al tempo in cui si osserva un cambiamento di colore nella schiuma, con uno schiarimento. In questo momento inizia l'espansione del sistema.
- *Gel time*: corrisponde al tempo in cui il polimero inizia a gelificare, ovvero inizia a formarsi un *network* del polimero mediante la formazione dei legami uretanici e la ramificazione dell'allofanato e del biureto. Mettendo a contatto un oggetto

con la superficie e allontanando quest'ultimo, si viene a formare un filamento polimerico.

- *Tack free time*: indica il tempo a cui la reazione ha raggiunto un 70-80% di completezza e la schiuma raggiunge un grado di indurimento tale per cui, toccandola con un dito non vi rimane l'impronta.

Infine la schiuma viene posta in stufa a 70°C per 24 ore al fine di completare le reazioni prima di essere analizzata.

5.3 Formulazioni schiume PIR

Vengono riportate in questo paragrafo le formulazioni usate per lo studio. Sono stati studiati espansi poliisocianurici con indici di isocianato pari a 200,300 e 400. Non sono stati valutati indici maggiori in quanto alcune formulazioni sono espansive esclusivamente acqua. L'acqua all'aumentare dell'indice genera notevoli problemi, dovuti al fatto che si necessita di grandi quantità di isocianato e piccole quantità di poliolo. Questo fa sì che le formulazioni siano buone fino a indice 400, con impossibilità di produzione per indici superiori.

Le prime formulazioni sono state prodotte con una miscela equimolare acqua-HFO, mentre altre fissando una quantità di 2 grammi di acqua. Questo è stato fatto per i motivi sopracitati, ossia poiché aumentando molto il contenuto di acqua nelle formulazioni risulta difficile ottenere campioni con le caratteristiche e proprietà desiderate. Inoltre per le formulazioni utilizzate per la misura del trimero formato si sono utilizzati sistemi catalitici atti a ottenere i tempi caratteristici simili. In particolare si sono prodotte schiume in cui il: *cream time* fosse circa 20-30 secondi, il *gel time*: 30-40 secondi e *tack free time*: 50-60 secondi. Infatti se il *cream time* è eccessivamente lungo, si ha che il calore rilasciato nella prima fase è rallentato e, questo ostacola le successive reazioni e soprattutto quella di trimerizzazione. Se invece il *cream time* è troppo breve il notevole calore sviluppato dalla reazione produce rapidamente una struttura reticolata che ne ostacola la successiva espansione della schiuma e la trimerizzazione dell'isocianato. Inoltre si è operato in modo da avere tempi caratteristici simili in maniera tale da poter confrontare le temperature di reazione dei vari sistemi, in quanto il calore rilasciato, e la velocità di crescita della schiuma, dipende fortemente dalla quindi le cinetica.

Infine nelle tabelle seguenti viene riportata la densità misurata, che varia da 35 a 45 kg/m³. Per le schiume caricate con antifiama (trietilfosfato, TEP) è stato necessario produrre schiume con densità maggiore (almeno 45 kg/m³), a causa del forte effetto plastificante del TEP stesso, a far collassare la schiuma espansa.

Formulazioni espanse ad acqua/ miscela equimolare/ HFO

In Tabella 5.4, Tabella 5.5 e Tabella 5.6 vengono riportate le formulazioni degli espansi, non caricati, usati per la caratterizzazione meccanica e fisica. All'aumentare dell'indice di isocianato sono state modificate di conseguenza anche le quantità di isocianato e agente/i espandente/i, oltre che è stato ottimizzato il sistema catalitico. Le formulazioni espanse a sola acqua sono risultate le più problematiche, sia dal punto di vista dei catalizzatori, sia sui tempi caratteristici. Talvolta è stato impossibile misurare i tempi di crescita delle schiume espanse ad acqua.

La serie H+h (miscela) è stata formulata con una miscela equimolare di acqua e idrofluoroolefine. La quantità di HFO aggiunta nella miscela è stata calcolata risolvendo il sistema 5.16:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{m_{acqua}}{PM_{acqua}} + \frac{m_{HFO}}{PM_{HFO}} \right) \cdot \rho \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_0 = m_{totale} - (m_{PU} + m_{HFO}) \\ \frac{m_{acqua}}{PM_{acqua}} = \frac{m_{HFO}}{PM_{HFO}} \end{array} \right. \quad (5.16)$$

E ottenendo quindi:
$$m_{HFO} = \frac{m_{totale}}{\frac{2}{130} \cdot \rho \cdot \frac{T}{T_0} \cdot V_0 + \frac{PM_{acqua}}{PM_{HFO}} + 1} \quad (5.17)$$

Tabella 5.4 Formulazioni schiume espanse con H+h.

Componente [g]	H+h NCO 200	H+h NCO 300	H+h NCO 400
Poliolo			
ISOEXTER 4826	100	100	100
Catalizzatori			
CATALYST LB	0,21	0,21	0,21
DABCO K-15	1,4	1,4	1,4
DMCHA	0,41	0,41	0,41
BL11	0,11	0,11	0,11
Tensioattivi			
SIL RT 0073	0,6	0,6	0,6
TEGOSTAB B 84507	1,2	1,2	1,2
Espandenti			
HFO	9,61	15,94	20,44
H ₂ O	1,33	2,21	2,83
Isocianato			
ISOCOM L	159,3	278,65	409,09
Indice NCO	200	300	400
Cream time [s]	17	29	19
Gel time [s]	43	60	44
Tack free time [s]	52	85	56
Densità [kg/m ³]	38,4	40,9	38,7

Tabella 5.5 Formulazioni schiume espanse con HFO.

Componente [g]	HFO NCO 200	HFO NCO 300	HFO NCO 400
Poliolo			
ISOEXTER 4826	100	100	100
Catalizzatori			
CATALYST LB	0,21	0,21	0,21
DABCO K-15	1,4	1,4	1,4
DMCHA	0,41	0,41	0,41
BL11	0,11	0,11	0,11
Tensioattivi			
SIL RT 0073	0,6	0,6	0,6
TEGOSTAB B 84507	1,2	1,2	1,2
Espandenti			
HFO	21,14	26,60	29,63
H2O	-	-	-
Isocianato			
ISOCOM L	119,16	178,74	238,32
Indice NCO	200	300	400
Cream time [s]	19	23	27
Gel time [s]	34	40	45
Tack free time [s]	50	54	58
Densità [kg/m³]	43,17	38,7	38,6

Tabella 5.6 Formulazioni schiume espanse con acqua.

Componente [g]	H2O NCO 200	H2O NCO 300	H2O NCO 400
Poliolo			
ISOEXTER 4826	100	100	100
Catalizzatori			
CATALYST LB	0,21	0,25	0,3
DABCO K-15	1,4	1,6	2
DMCHA	0,41	0,51	0,58
BL11	0,11	0,12	0,14
Tensioattivi			
SIL RT 0073	0,6	0,8	1
TEGOSTAB B 84507	1,2	1,6	2
Espandenti			
HFO	-	-	-
H2O	3,75	9,45	11,75
Isocianato			
ISOCOM L	232,35	607,16	949,26
Indice NCO	200	300	400
Cream time [s]	31	25	27
Gel time [s]	62	90	178
Tack free time [s]	80	-	-
Densità [kg/m ³]	38,4	47,19	48,47

Formulazioni espanse ad acqua/ miscela HFO+2g ACQUA/ HFO

Per il calcolo dei calori di reazione e della concentrazione di trimero, si sono prodotte schiume espanse con solo HFO, sola acqua o una miscela HFO-acqua utilizzando una quantità costante di acqua (2 grammi) e non più una miscela equimolare come in precedenza, per superare i problemi di cui si è detto in precedenza. A differenza delle formulazioni precedentemente riportate, qui si è cercato di far rientrare i tempi caratteristici all'interno degli intervalli precedentemente definiti.

Tabella 5.7 Formulazioni espansi usati per il calcolo del trimero.

Componente [g]	H2O NCO2	H2O NCO3	H2O NCO4	HFO NCO2	HFO NCO3	HFO NCO4	H+h NCO2	H+h NCO3	H+h NCO4
Poliolo									
ISOEXTER 4826	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Catalizzatori									
CATALYST LB	0,29	1,4	4,5	0,16	0,21	0,3	0,23	0,26	0,29
DABCO K- 15	1,5	7,7	30	1,12	1,3	1,6	1,3	2,35	3,3
DMCHA	0,55	1,06	2	0,41	0,5	0,6	0,4	0,6	0,7
BL11	0,13	0,37	0,63	0,11	0,15	0,2	0,16	0,18	0,2
Tensioattivi									
SIL RT 0073	0,6	0,8	1	0,6	0,8	1	0,6	0,8	1
TEGOSTA B B 84507	1,2	1,6	2	1,2	1,6	2	1,2	1,6	2
Espandenti									
HFO	-	-	-	21,05	26,65	33,31	7,66	18,33	25,38
H2O	3,77	8,39	16,91	-	-	-	2	2	2
Isocianato									
ISOCOM L	233,39	580,14	1377,83	118,54	178,63	240	179,52	271,57	364,89
Indice NCO	200	300	400	200	300	400	200	300	400
Cream time [s]	23	22	25	24	22	22	22	22	24
Gel time [s]	41	-	-	43	38	41	40	42	48
Tack free time [s]	47	59	80	50	47	50	48	50	53

Formulazioni espanse caricati con ritardanti di fiamma EG e TEP**Tabella 5.8** Formulazioni espansi caricati con TEP e EG.

Componente [g]	H+h NCO4	H+h NCO4 10% EG	H+h NCO4 20% EG	H+h NCO4 10% TEP	H+h NCO4 20% TEP
Poliolo					
ISOEXTER 4826	100	100	100	100	100
Catalizzatori					
CATALYST LB	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
DABCO K-15	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
DMCHA	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
BL11	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Tensioattivi					
SIL RT 0073	1	1	1	1	1
TEGOSTAB B 84507	2	2	2	2	2
Espandenti					
HFO	25,38	30,24	53,96	20,04	22,83
H2O	2	2	2	2	2
Ritardanti					
EG	-	56,07	132,09	-	-
TEP	-	-	-	54,94	124,30
Isocianato					
ISOCOM L	364,89	364,89	364,89	364,89	364,89
Indice NCO	400	400	400	400	400
Cream time [s]	24	20	22	20	20
Gel time [s]	48	44	44	42	45
Tack free time [s]	53	50	53	49	52
Densità [kg/m ³]	39,4	43,3	39	45	48

Capitolo 6

Risultati della caratterizzazione delle schiume PIR non caricate

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione fisico-meccanica (resistenza a compressione, conducibilità termica), della stabilità termica (mediante analisi termogravimetrica) e la valutazione del contenuto di trimero per le schiume poliisocianuriche (PIR) non caricate.

6.1 Caratterizzazione meccanica

Le schiume poliuretaniche o poliisocianuriche sono sistemi fortemente anisotropici, la cui resistenza a compressione varia notevolmente in direzione parallela o perpendicolare alla crescita. Secondo la norma, gli sforzi andrebbero misurati in entrambe le direzioni, ma con buona approssimazione si può dire che il valore di resistenza perpendicolare alla crescita è circa la metà di quello parallelo^[29], per questo motivo si è misurato soltanto quest'ultimo valore.

In Figura 6.1 viene riportato il confronto tra le schiume a indice NCO 200.

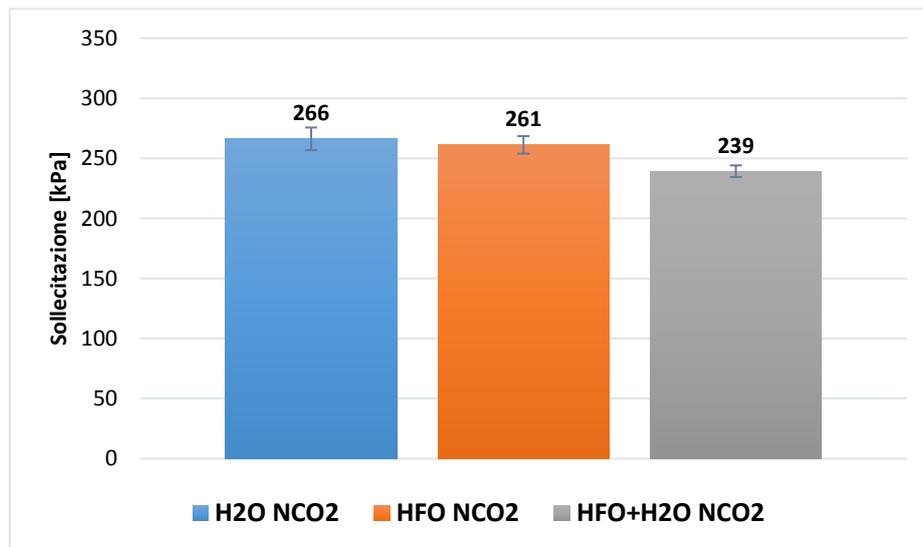


Figura 6.1 Resistenza a compressione schiume indice NCO 200.

La schiuma espansa ad acqua presenta una resistenza a compressione analoga a quella espansa ad idrofluorolefina (circa 5 kPa) e di poco maggiore a quella espansa a miscela (circa 27 kPa). La maggiore resistenza della schiuma ad acqua può essere dovuta al fatto che l'acqua dà una maggiore reticolazione, e quindi una struttura più rigida degli altri due espansi. Inoltre, la reazione tra acqua e isocianato, essendo fortemente esotermica, promuove la formazione dell'isocianurato che dovrebbe favorire la resistenza della schiuma in quanto aumenta ulteriormente la reticolazione.

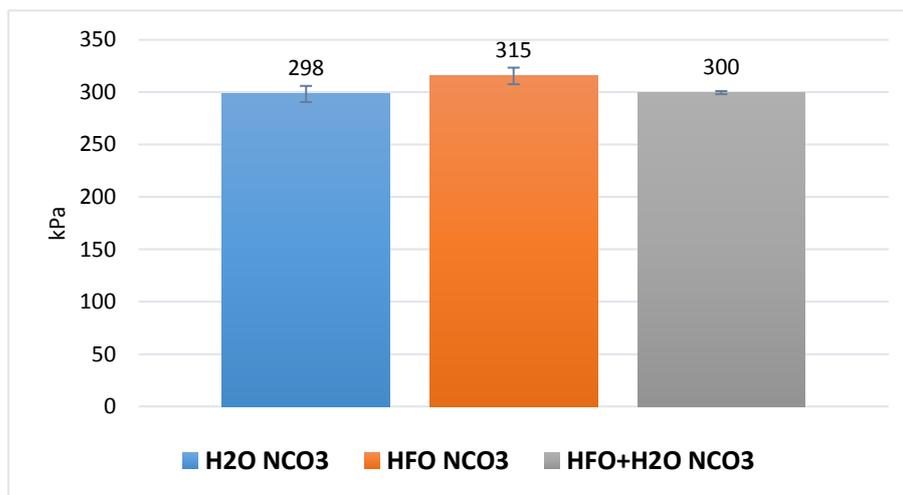


Figura 6.2 Resistenza a compressione indice NCO 300.

Dal grafico in Figura 6.2, che riporta il confronto tra le schiume con indice NCO 300, si nota come la resistenza a compressione della schiuma espansa ad acqua sia leggermente inferiore rispetto all'espanso con HFO e analoga a quella dell'espanso con la miscela HFO-acqua. Questo risultato si discosta da quello riportato in Figura 6.1 e dimostra che l'incremento dell'indice della schiuma espansa ad acqua né incrementa la resistenza a compressione in maniera meno rilevante rispetto agli altri espansi. A indice NCO 400 le prestazioni di resistenza diminuiscono rispetto all'indice 300 per i sistemi espansi con acqua o miscela HFO-acqua mentre restano circa costanti per l'espanso a solo HFO. L'assenza di acqua come espandente porta quindi alla formazione di strutture poliisocianuriche con migliori proprietà meccaniche. Questo comportamento può essere legato alla maggiore reticolazione dei sistemi espansi parzialmente o completamente con acqua che è dovuta sia alla formazione di uree che al maggior contenuto di trimero, come verrà illustrato in seguito.

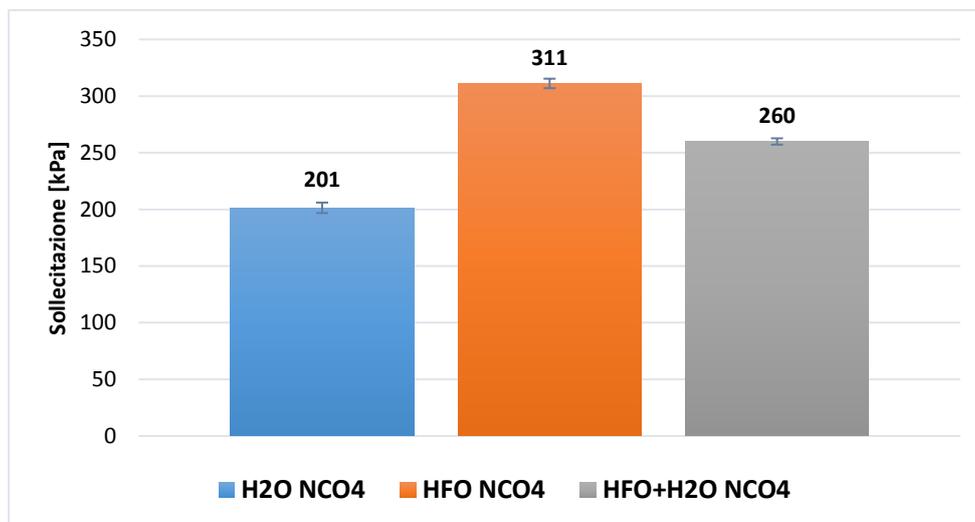


Figura 6.3 Resistenza a compressione indice NCO 400.

In Figura 6.4 vengono riportati i confronti tra le resistenze a compressione per i diversi indici e espandenti.

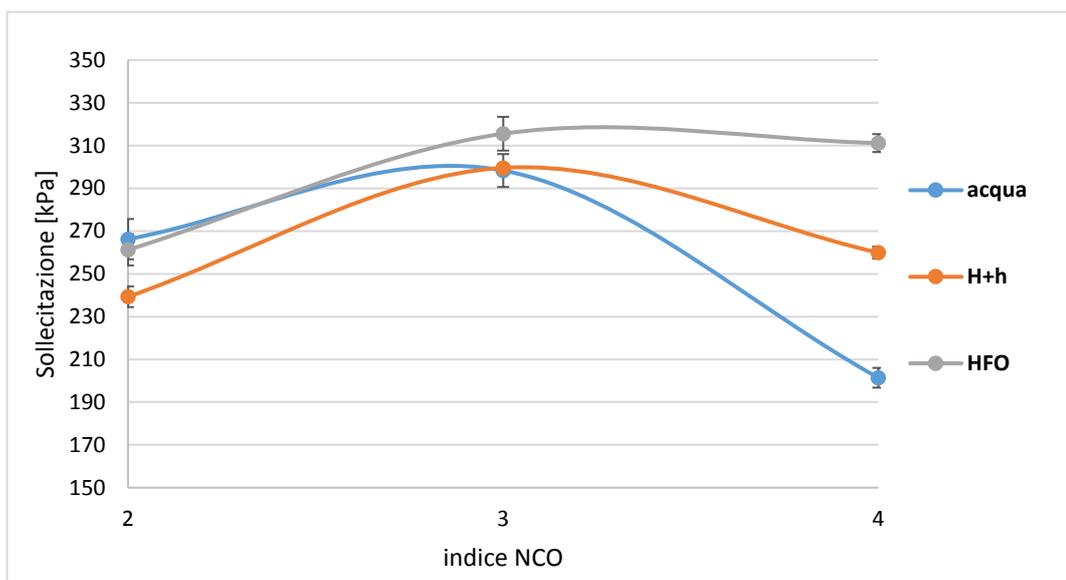


Figura 6.4 Resistenza a compressione schiume a stesso espandente.

Il grafico conferma che la resistenza degli espansi ad acqua e a miscela aumenta fino a raggiungere in massimo circa all'indice NCO 300, successivamente la curva decresce soprattutto per quelli ad acqua. Gli espansi ad HFO all'aumentare dell'indice di isocianato mantengono buone proprietà anche a indici maggiori di 300.

6.2 Caratterizzazione fisica

Per quanto riguarda la caratterizzazione fisica sono state studiate la densità e la conducibilità termica delle schiume. La densità per gli espansi è stata fissata a $40 \pm 5 \text{ kg/m}^3$ regolando la quantità di espandente impiegata.

La conducibilità termica è un parametro che va valutato in un breve lasso di tempo dalla produzione della schiuma, questo perché con il tempo la schiuma va incontro ad un fenomeno di invecchiamento, *aging*, che ne aumenta il coefficiente di conducibilità termica k . Il fenomeno dell'*aging* consiste nella diffusione dell'espandente dall'interno delle celle verso l'esterno della schiuma, e il conseguente ingresso di aria all'interno. La conducibilità dell'aria è maggiore rispetto a quella del gas originariamente presente all'interno delle celle e, di conseguenza si ha un aumento della conducibilità del materiale. L'errore sperimentale dello strumento è di $0,5 \text{ mW/mK}$.

In Figura 6.5 viene riportata la variazione di conducibilità termica degli espansi in funzione del tempo.

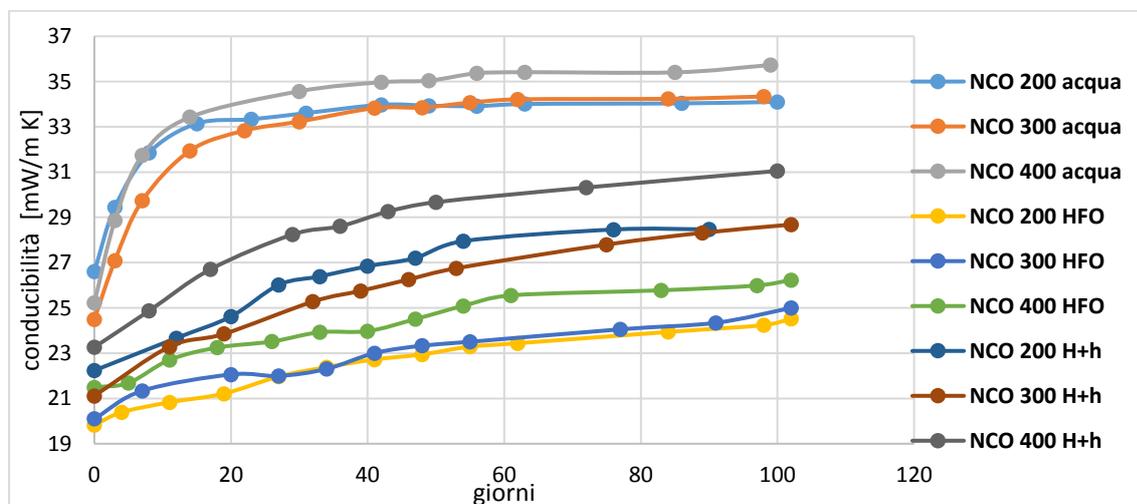


Figura 6.5 Conducibilità termica degli espansi.

Si osserva come la conducibilità degli espansi ad acqua ha già dall'inizio un valore di conducibilità maggiore rispetto a tutte le altre schiume a causa del fatto che la conducibilità termica della CO_2 , il gas espandente in questo caso, è più elevata di quella dell'HFO. Inoltre, all'aumentare dell'indice, per ogni schiuma la conducibilità termica tende ad aumentare, soprattutto ad indice 400. Poiché nei primi giorni di vita il valore di conducibilità è strettamente correlato alle dimensioni delle celle, l'aumento di conducibilità delle schiume a indice NCO 400 può essere dovuto all'aumento del diametro medio di cella del sistema. L'aumento della conducibilità nel tempo è

riconducibile alla diffusione del gas dalle celle all'esterno del sistema ed è riscontrabile in tutti gli espansi.

6.3 Analisi termogravimetrica

Le normali schiume poliuretaniche presentano buone proprietà meccaniche e una conducibilità termica bassa; tuttavia, avendo una bassa stabilità termica vengono limitatamente utilizzate ad alte temperature. I sistemi poliisocianurici, grazie alla presenza dell'anello isocianurico ovviano a tale inconveniente.

Per studiare la stabilità termica dei poliisocianurati prodotti è stata effettuata un'analisi termogravimetrica (TGA). I campioni, di circa 5-12 mg, sono stati riscaldati in ambiente ossidante (aria) con una velocità di 15°C/min fino alla temperatura di 900°C.

L'analisi termogravimetrica permette di valutare la perdita in peso del campione in funzione della temperatura. Il reale inizio del processo di degradazione si ha quando il campione ha perso circa il 5% del proprio peso. Per i campioni polisocianurici analizzati, si distinguono due fasi di perdita di peso: nella prima fase si ha un leggero flesso ad una temperatura di circa 250°C attribuibile alla rottura dei legami più labili (ovvero i legami uretano e le catene dei polioli alifatici); il secondo flesso si ha ad una temperatura di circa 500-550 °C ed è imputabile alla rottura dei legami termicamente stabili quali gli anelli aromatici e il trimero. A 900°C il residuo è nullo dato che i sistemi espansi analizzati non sono caricati con composti inorganici.

Oltre alle curve di decomposizione sono riportate le DTG, ovvero le derivate delle curve TGA rispetto alla temperatura; tali curve permettono di ricavare la temperatura alla quale corrisponde la massima diminuzione in peso, ovvero la massima velocità di degradazione del materiale.

Dato che la presenza del trimero aumenta la stabilità del sistema, si ha un aumento della stabilità degli espansi all'aumentare dell'indice di isocianato.

In Figura 6.6 viene riportato il confronto fra le schiume espanse ad acqua con diversi indici NCO.

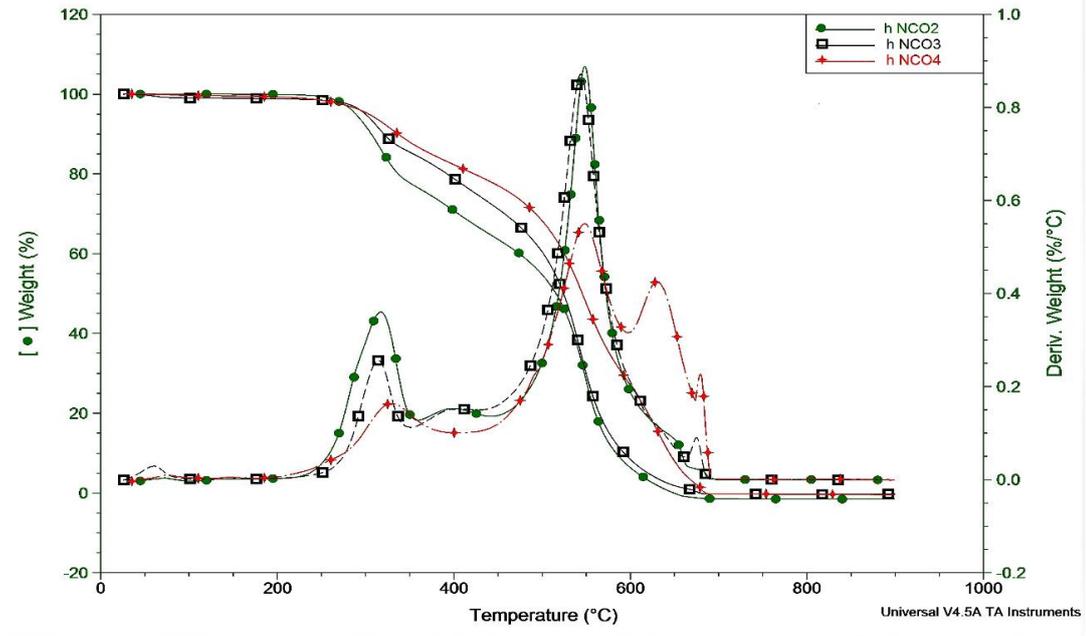


Figura 6.6 TGA espansi acqua ai diversi indici.

Non si osserva nessuna variazione sensibile della temperatura di massima velocità di degradazione del sistema al variare dell'indice; vi è una significativa differenza tra le velocità di degradazione. La DTG dell'indice 400 è notevolmente più bassa rispetto agli altri due indici, segno di un significativo aumento della stabilità termica, imputabile alla maggior quantità di trimero nel sistema; tali strutture termicamente stabili portano anche a ottenere un residuo non nullo ad alta temperatura (600°C; Tabella 6.1).

Tabella 6.1 Percentuali residuo espansi acqua.

ACQUA	RESIDUO a 600°C
NCO 200	6,41 %
NCO 300	8,51 %
NCO 400	28,71 %

In Figura 6.7 viene riportato il confronto per sistemi HFO ai diversi indici.

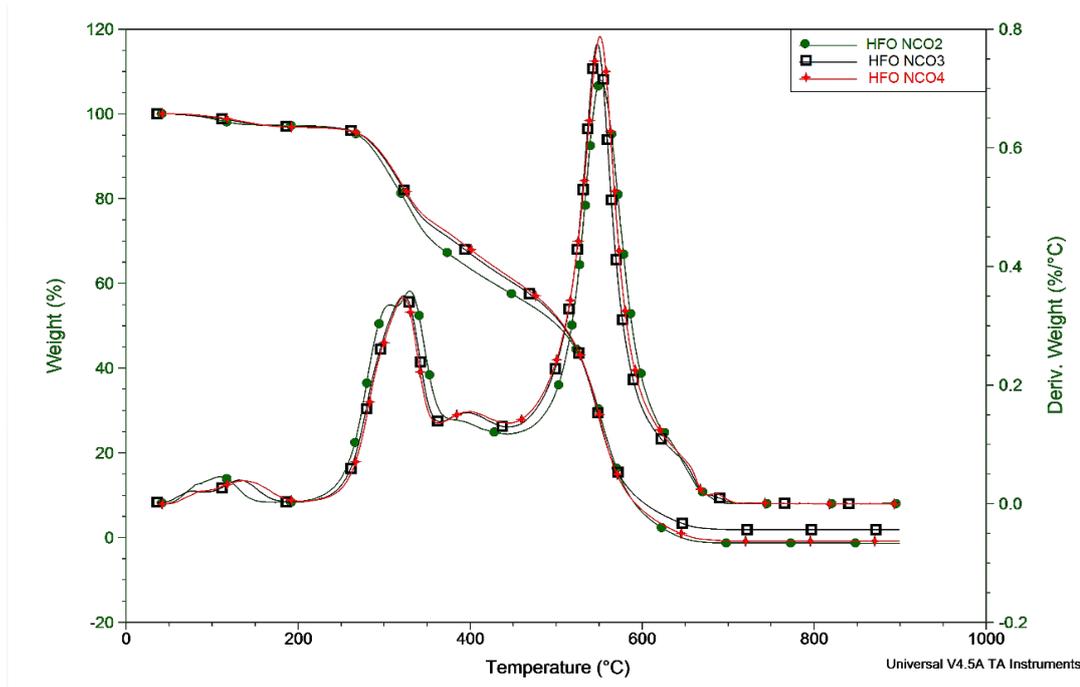


Figura 6.7 TGA espansi HFO a diversi indici.

Le curve presentano un inizio di degradazione simile a circa 280°C, tuttavia la curva relativa all'indice NCO 200 cala in misura maggiore rispetto agli altri indici i quali hanno un andamento pressoché simile. Dalle DTG non si riscontra un grande cambiamento, con temperature molto simili. Viste le piccole differenze tra gli indici in termine di degradazione, ci si aspetta un valore residuo a 600°C circa uguale per i tre campioni (Tabella 6.2).

Tabella 6.2 Percentuali residuo espansi HFO.

HFO	RESIDUO a 600°C
NCO 200	6,06 %
NCO 300	6,69 %
NCO 400	6,56 %

Infine viene riportata in Figura 6.8 la TGA per la serie espansi con miscela HFO-acqua ai diversi indici.

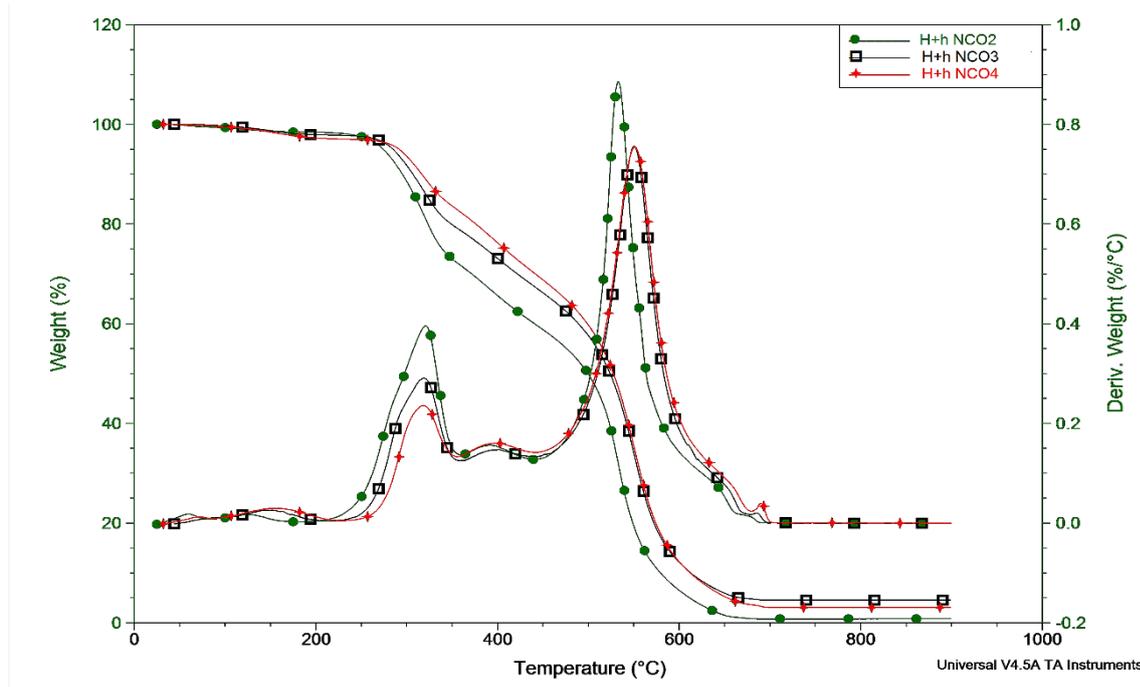


Figura 6.8 TGA espansi a miscela acqua+HFO a diversi indici.

Gli espansi con indice 200 presentano una velocità di degradazione maggiore rispetto a casi precedenti, segno di una minore formazione di trimero nel sistema, inoltre si vede un calo della percentuale in peso maggiore sia a 290°C che a 550°C. Meno marcata è la differenza fra le temperature massime di degradazione per gli indici maggiori con una differenza di solo 1°C. In Tabella 6.3 è riportato il residuo a 600°C per la schiuma espansa ad acqua a diversi indici.

Tabella 6.3 Percentuali residuo espansi a miscela H+h.

HFO+ACQUA	RESIDUO a 600°C
NCO 200	6,66 %
NCO 300	12,35 %
NCO 400	12,31 %

Dopo aver studiato la stabilità termica dei vari sistemi con lo stesso espandente, si è valutata la velocità di degradazione dei sistemi con lo stesso indice di isocianato. In Figura 6.9, Figura 6.10 e Figura 6.11 vengono riportati i termogrammi di confronto riferiti agli indici NCO 200, 300 e 400 con i diversi espandenti.

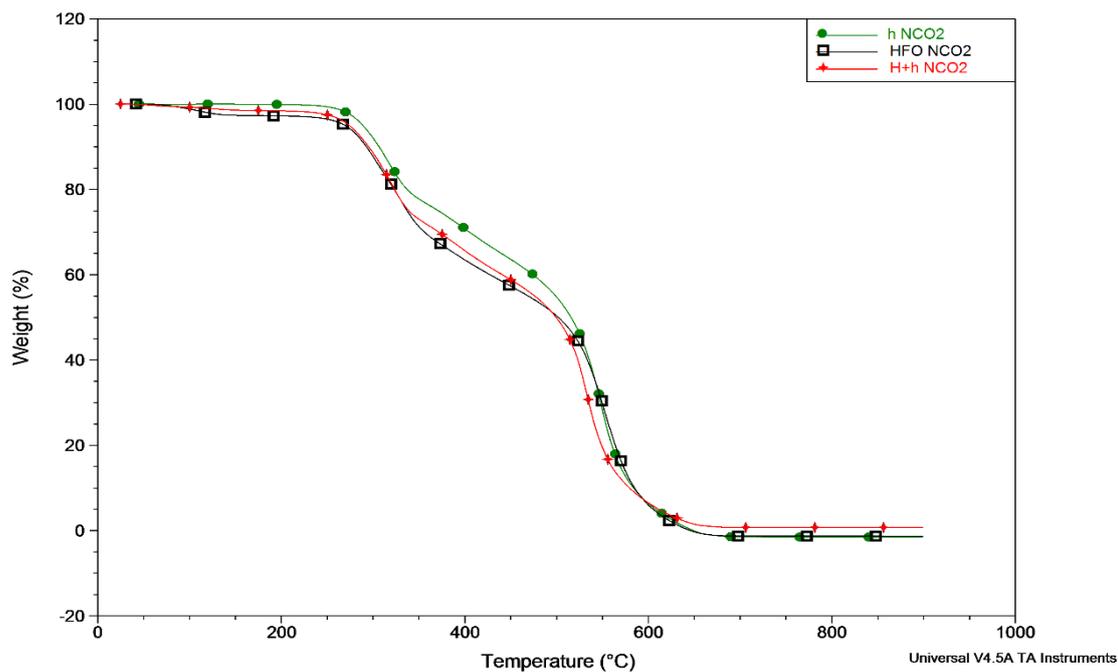


Figura 6.9 Ternogramma indice 200 con diversi espandenti.

A indice 200 la minor stabilità termica è ottenuta con i sistemi ottenuti a miscela e a idrofluoroolefine. Il sistema espanso ad acqua presenta una maggiore stabilità a temperatura basse e successivamente si assesta su valori simili alle altre due schiume. In Figura 6.10, viene riportato l'andamento per schiume a indice 300. Come per l'indice 200 l'espanso ad acqua presenta un comportamento migliore alla basse temperature, mentre a temperature più alte si nota un lieve miglioramento nelle schiume espanso a miscela. Il miglioramento può essere dovuto alla formazione di un maggior quantitativo di trimero, tuttavia è opportuno sottolineare che la differenza, in termini di residuo finale a 600°C con le altre schiume, è di pochi punti percentuali.

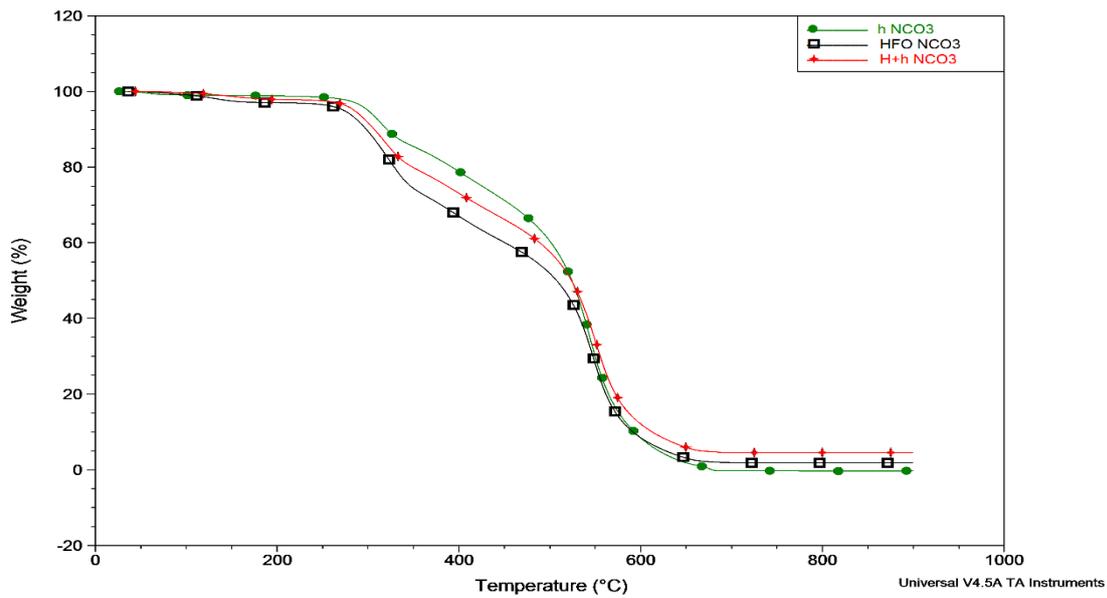


Figura 6.10 Termogramma indice 300 con diversi espandenti.

Concludendo, viene riportato in Figura 6.11 il termogramma relativo all'indice 400. Rimangono valide le considerazioni fatte fino ad ora riguardo le migliori proprietà termiche osservate negli espansi ad acqua. La schiuma espansa ad acqua presenta, all'indice maggiore, una netta differenza di prestazioni rispetto agli altri campioni. La presenza di un maggior quantitativo di residuo e una maggiore temperatura di degradazione suggeriscono che il sistema espanso ad acqua presenti un maggior quantitativo di isocianurato.

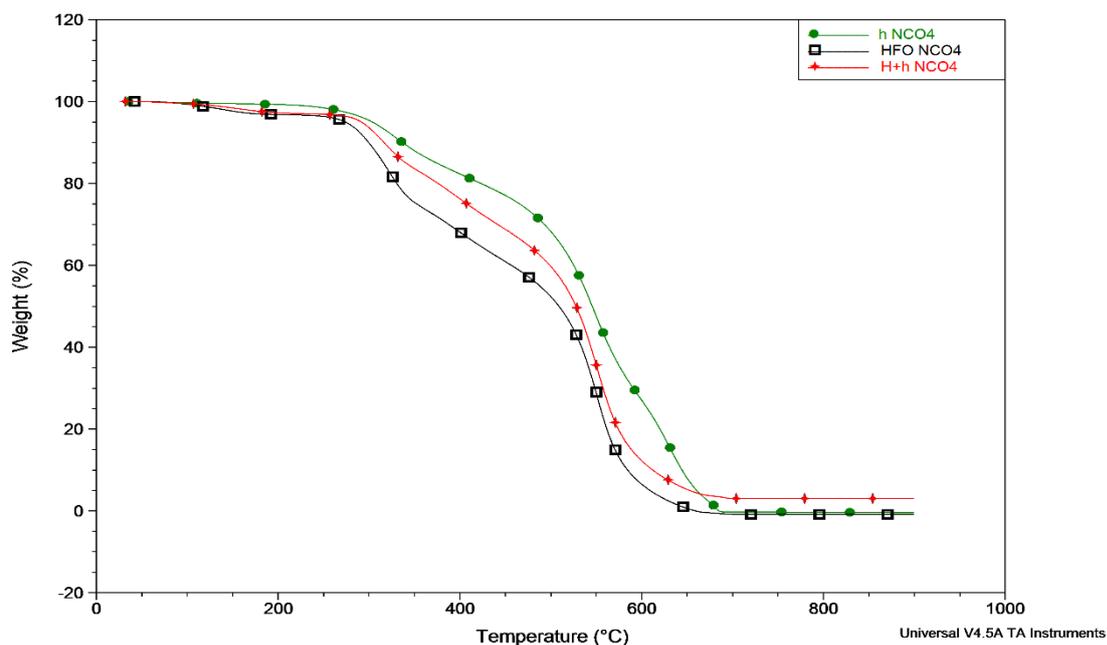


Figura 6.11 Termogramma indice 400 con diversi espandenti.

6.4 Caratterizzazione del contenuto di trimero

Per valutare il contenuto di trimero delle schiume prodotte si sono utilizzati due metodi: un primo metodo, basato sull'analisi FT-IR, e un secondo metodo che si basa sulle temperature di reazione, detto modello adiabatico^[30].

6.4.1 Determinazione delle concentrazioni di trimero: metodo FT-IR

Per la quantificazione del contenuto di trimero mediante FT-IR si è resa dapprima necessaria la calibrazione del metodo. Allo scopo si è fatto riferimento ad un composto modello per il trimero, ossia il trifenilisocianurato di cui si riporta la struttura in Figura 6.12.

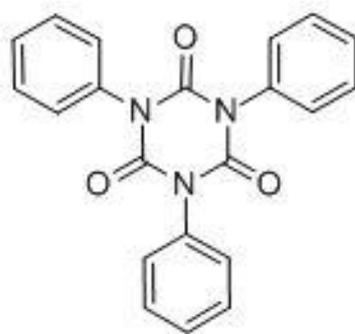


Figura 6.12 Struttura molecolare del trifenilisocianurato.

La molecola di trifenilisocianurato è stata scelta vista la forte analogia nella struttura con la struttura poliisocianurica presente negli espansi.

In Figura 6.13 si riporta uno spettro FT-IR caratteristico della molecola di trifenilisocianurato.

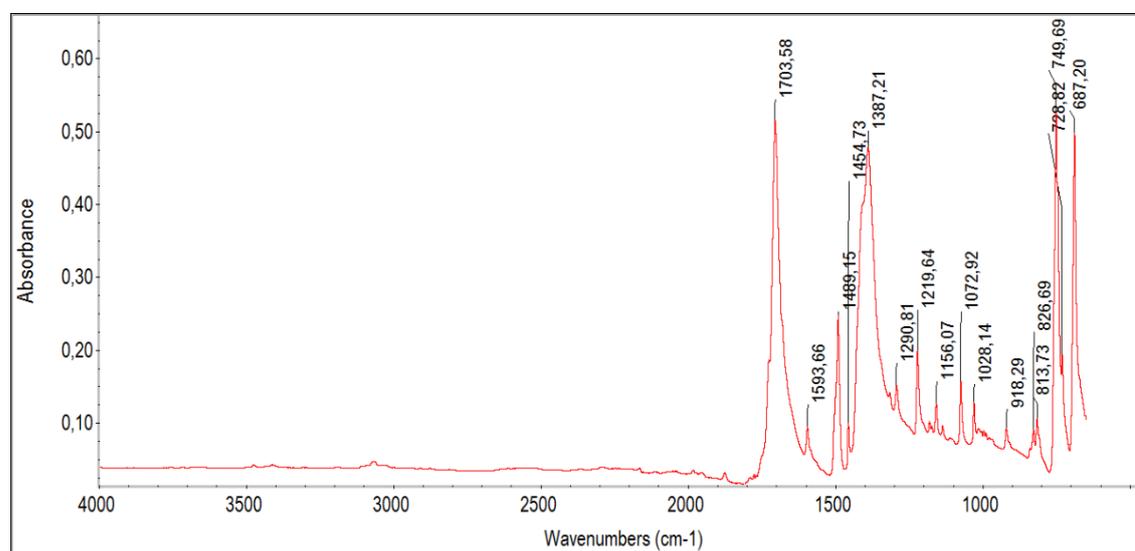


Figura 6.13 Spettro FT-IR del trimero puro.

In Tabella 6.4 sono riportati i picchi principali trovati in letteratura per il trifenilisocianurato

Tabella 6.4 Principali picchi del trifenilisocianurato.^[31]

Numero d'onda [cm-1]	Legame interessato
1710	Stretching C=O carbonile trimero
1496	Stretching C=C anello aromatico
1414	Deformazione anello isocianurico
754	Bending CH
690	Bending CH
590	Stretching ammidine terziaria

Il picco a 1410 cm⁻¹ del trifenilisocianurato, non è visibile negli spettri FT-IR dei composti puri di partenza, riportati nei paragrafi §5.1.1 e §5.1.2, tuttavia, viene riportato in Figura 6.14 lo spettro caratteristico della schiuma HFO-acqua NCO 400, nella quale si osserva la presenza di tale picco, ciò sottolinea la presenza di tale molecola all'interno delle schiume.

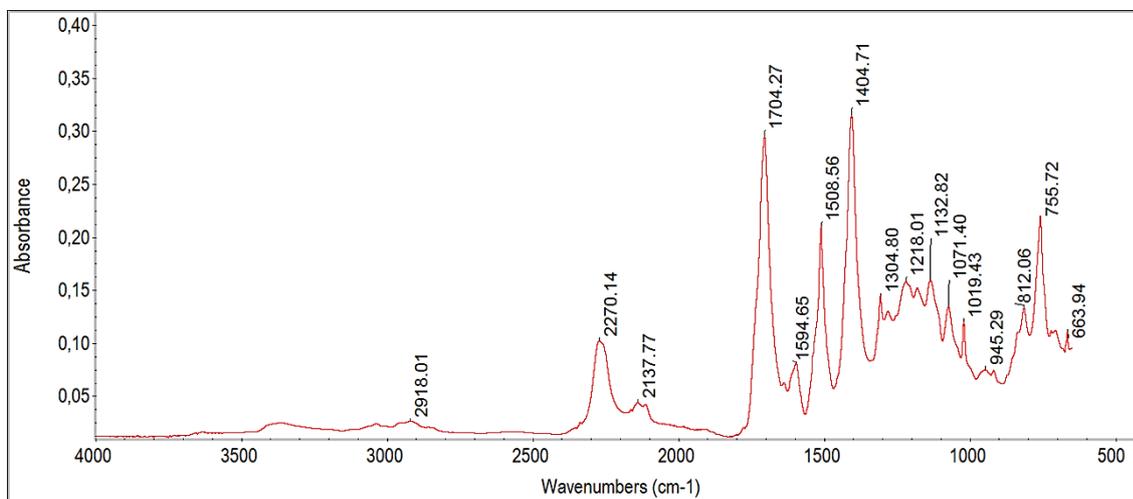


Figura 6.14 Spettro FT-IR schiuma HFO-acqua NCO 400.

L'analisi qualitativa non permette di ottenere informazioni riguardo alla concentrazione di trifenilisocianurato formatosi all'interno delle diverse schiume. Le concentrazioni di trimero all'interno delle schiume è stata calcolata, con un metodo innovativo; si è effettuata un'analisi FT-IR e i risultati sono stati verificati con un modello termico.

Per ricavare la concentrazione di trimero con la legge di Lambert-Beer si è trovato un picco di riferimento negli spettri IR dato dal segnale di un legame che non concorre in

nessuna reazione che avviene in fase di sintesi della schiuma, e un picco caratteristico della struttura isocianurica. Successivamente facendo il rapporto tra le assorbanze dei picchi considerati si è eliminata la variabile del cammino ottico. Come picchi di interesse sono stati scelti:

- 1510 cm^{-1} : picco corrispondente allo stretching CC dell'anello aromatico. Non viene coinvolto in alcuna reazione del sistema durante la sintesi;
- 1410 cm^{-1} : picco caratteristico dell'isocianurato.

La relazione di Lambert-Beer esprime la proporzionalità fra assorbanza e concentrazione.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (6.1)$$

dove A esprime l'assorbanza, ε è il coefficiente di estinzione molare, b il cammino ottico e c la concentrazione del campione.

Se si effettua il rapporto tra le assorbanze relative a due diverse vibrazioni di due gruppi generici nel campione in analisi, si ottiene

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\varepsilon_1 \cdot b \cdot c_1}{\varepsilon_2 \cdot b \cdot c_2} \quad (6.2)$$

che può essere riscritta come:

$$C_1 = \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \cdot C_2 \quad (6.3)$$

Questo permette quindi di semplificare il cammino ottico. Conoscendo quindi il rapporto fra le assorbanze, il rapporto dei coefficienti di estinzione e la concentrazione del gruppo di riferimento sarà possibile ottenere la concentrazione del gruppo in esame.

La determinazione del rapporto tra i coefficienti di estinzione viene effettuata mediante la calibrazione del metodo. In pratica, utilizzando un composto modello (il trifenilisocianurato nel nostro caso), per cui sono noti i valori di C_1 e C_2 nella (6.3), dalla misurazione del rapporto tra le assorbanze A_1 e A_2 è possibile determinare il valore del rapporto dei coefficienti di estinzione.

Nel nostro caso si otterrà:

$$C_{trimero} = \frac{A_{1410}}{A_{1510}} \cdot \frac{\varepsilon_{aromatico}}{\varepsilon_{trimero}} \cdot C_{aromatici} \quad (6.4)$$

L'unica incognita dell'equazione 6.4 è il rapporto fra i coefficienti di estinzione. Tale rapporto è stato precedentemente calcolato^[32]. Per i dati relativi alla retta di calibrazione

si rimanda al precedente lavoro, verrà qui riportato solamente il risultato sperimentale ottenuto.

$$\frac{\varepsilon_{\text{trimero}}}{\varepsilon_{\text{aromatico}}} = 6,7 \pm 0,3 \quad (6.5)$$

L'equazione 6.4 può essere usata solamente se si conosce la concentrazione di anelli aromatici miscela di reagenti usati. Conoscendo quindi la concentrazione degli anelli aromatici, misurando il rapporto delle assorbanze dei diversi picchi ottenute mediante analisi FT-IR è possibile ricavare la concentrazione di trifenilisocianurato nel sistema.

La concentrazione di aromatici, per le formulazioni utilizzate in questo lavoro, può essere calcolata come:

$$C_{\text{aromatici}} = \frac{\text{moli}_{\text{diolo}} \cdot 2 + \text{moli}_{\text{isocianato}} \cdot 2,7}{g_{\text{tot, formulato}}} \quad (6.6)$$

dove $\text{moli}_{\text{diolo}}$ sono le moli di poliolo aromatico usato per la miscela, (nel nostro caso è stato utilizzato un poliolo Isoexter 4826 alifatico con un contenuto del 20% in peso di anidride ftalica), $\text{moli}_{\text{isocianato}}$ sono le moli di isocianato aromatico e 2 e 2,7 rappresentano le funzionalità del poliolo e dell'isocianato rispettivamente. Il tutto viene diviso per la quantità totale di formulato.

Infine dopo aver misurato le assorbanze dei due picchi precedentemente descritti è possibile ricavare la concentrazione di isocianurato nei campioni prodotti. La concentrazione di trimero ottenuta dalla formula 6.4 è stata moltiplicata per il PM isocianurato = 406.5 [g/mol], ottenuto dal prodotto del $\text{PM}_{\text{equivalente, isocianato}}$, ricavato dall'equazione 5.1, e le moli interessate nella reazione (3 moli). In Tabella 6.5, Tabella 6.6 e Tabella 6.7 vengono riportati i risultati ottenuti per i diversi espansi:

Tabella 6.5 Concentrazione trimero serie espansa ad H₂O.

NOME SCHIUMA	INDICE	A1410	A1510	Caromatici [mol/g]	Ctrimero % in peso
H ₂ O NCO 200	200	0,162	0,158	$5,3 \cdot 10^{-3}$	33±2
H ₂ O NCO 300	300	0,235	0,199	$6,1 \cdot 10^{-3}$	43,8±0,8
H ₂ O NCO 400	400	0,279	0,211	$6,8 \cdot 10^{-3}$	54

Tabella 6.6 Concentrazione trimero serie espansa a miscela H+h..

NOME SCHIUMA	INDICE	A1410	A1510	Caromatici [mol/g]	Ctrimero % in peso
H+h NCO 200	200	0,121	0,115	$4,8 \cdot 10^{-3}$	31±1
H+h NCO 300	300	0,150	0,112	$5,3 \cdot 10^{-3}$	43,5±0,4
H+h NCO 400	400	0,245	0,160	$5,7 \cdot 10^{-3}$	53±1

Tabella 6.7 Concentrazione trimero serie espansa a HFO.

NOME SCHIUMA	INDICE	A1410	A1510	Caromatici [mol/g]	Ctrimero % in peso
HFO NCO 200	200	0,181	0,180	$3,9 \cdot 10^{-3}$	24±4
HFO NCO 300	300	0,225	0,174	$4,5 \cdot 10^{-3}$	36±2
HFO NCO 400	400	0,192	0,131	$5 \cdot 10^{-3}$	42±1

Dalle tabelle precedenti si nota come all'aumentare dell'indice cresca notevolmente la quantità di trimero. Si osserva inoltre che la quantità di trimero negli espansi contenenti acqua è maggiore rispetto agli espansi con HFO, in accordo con l'analisi termogravimetrica precedentemente effettuata.

In Figura 6.15 è rappresentato l'andamento della quantità massima teorica di trimero ottenibile al variare dell'indice, ossia la quantità che si formerebbe considerando che tutto l'eccesso di isocianato introdotto inizialmente vada a formare trimero, escludendo la formazione di prodotti secondari.

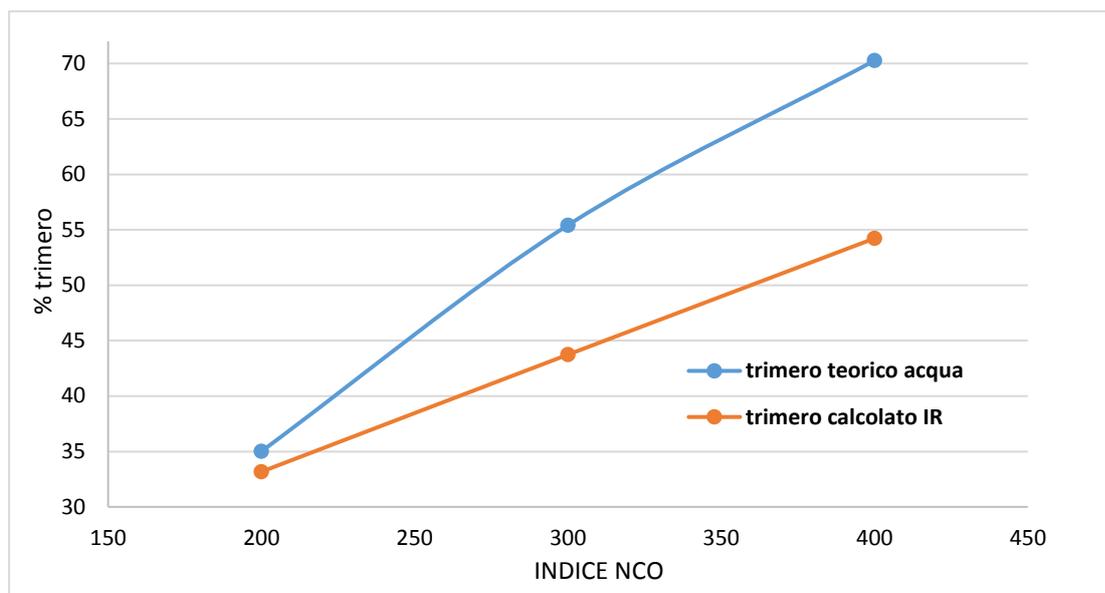
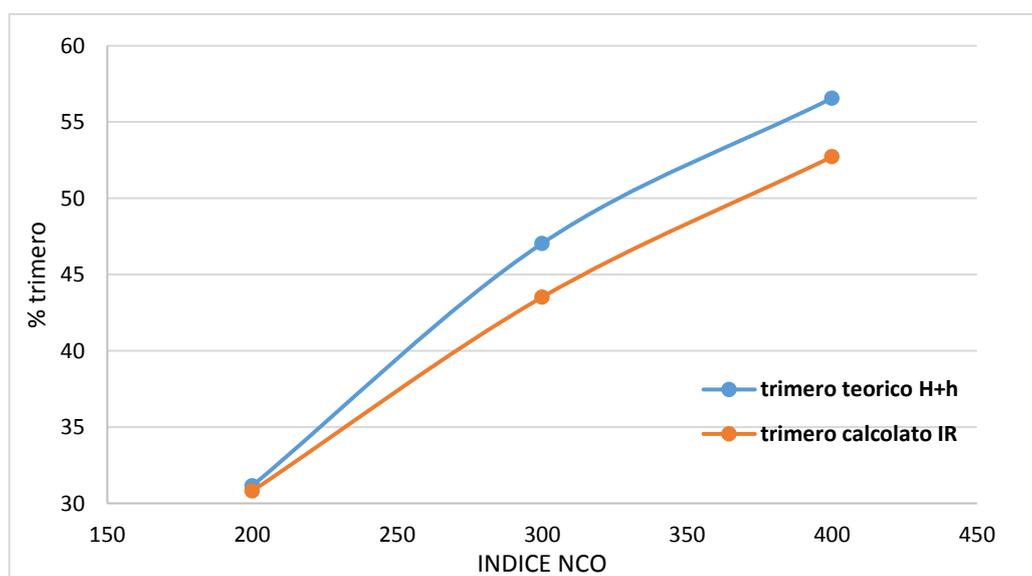


Figura 6.15 Andamento concentrazioni trimero nella serie espansa ad acqua.

Come precedentemente detto la quantità di trimero ottenuta aumenta all'aumentare dell'indice di isocianato. Le concentrazioni di trimero calcolate usando il metodo IR si allontanano dal valore teorico all'aumentare dell'indice. Lo scostamento delle due curve può essere ricercato nel *network* formato dall'isocianato. All'aumentare dell'indice, ossia all'aumentare del contenuto di trimero, la reticolazione del sistema impedisce all'isocianato di reagire completamente a formare isocianurato, favorendo probabilmente la formazione di altri prodotti secondari come ad esempio i dimeri.

Vengono riportati in Figura 6.16 gli andamenti per gli altri espansi.



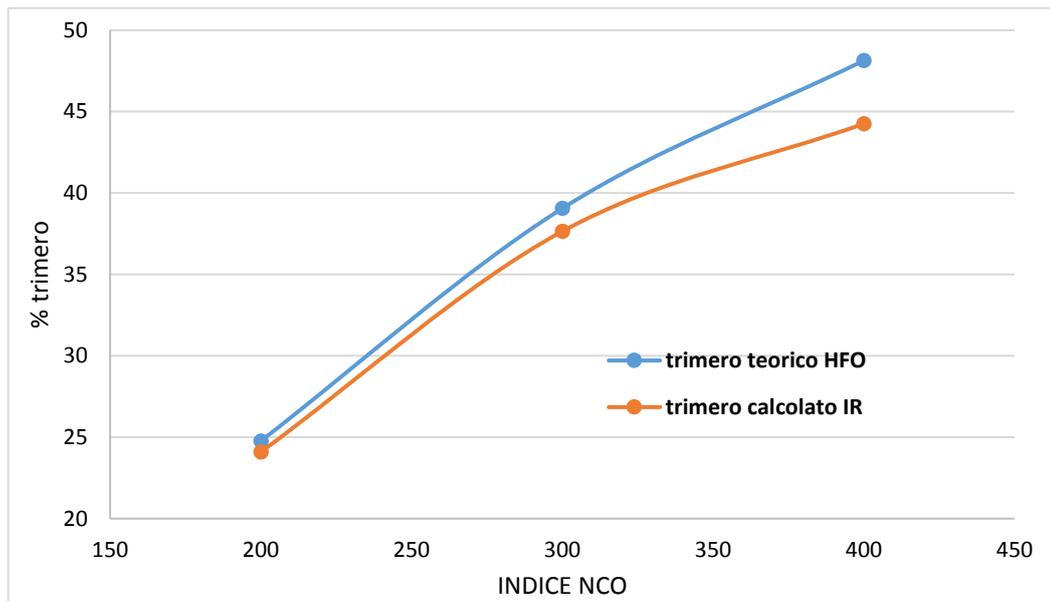


Figura 6.16 Concentrazioni trimero espansi a HFO+acqua (sopra) e a HFO(sotto).

Come riportato per gli espansi ad acqua, la concentrazione aumenta all'aumentare dell'indice, inoltre le concentrazioni rimangono al di sotto della massima teorica, tuttavia si nota un minore scostamento dal trimero teorico con una differenza di circa 4% a indice 400 per serie miscela e HFO e del 16% per la serie ad acqua. Questa differenza può essere giustificata calcolando la resa del trimero, la quale è definita come il rapporto fra la quantità di trimero reale calcolata e quella teorica massima possibile. In Tabella 6.8, Tabella 6.9 e Tabella 6.10 sono riportate le rese per le diverse schiume.

Tabella 6.8 Resa in trimero serie espanso H_2O .

SERIE	RESA TRIMERO [%]
ACQUA NCO 200	98,4
ACQUA NCO 300	81,3
ACQUA NCO 400	77,2

Tabella 6.9 Resa trimero serie espanso miscela.

SERIE	RESA TRIMERO [%]
H+h NCO 200	98,9
H+h NCO 300	93,5
H+h NCO 400	92,2

Tabella 6.10 Resa trimero serie espanso HFO.

SERIE	RESA TRIMERO [%]
HFO NCO 200	97,2
HFO NCO 300	96,4
HFO NCO 400	91,9

Come si osserva dalle tabelle, la resa in trimero degli espansi ad acqua è paragonabile alle altre schiume all'indice NCO 200; inoltre all'aumentare di quest'ultimo si nota negli espansi a sola acqua un consistente calo della resa, come riportato in letteratura^[33]. Nonostante la resa sia considerevolmente inferiore agli altri espansi, per indici superiori a 200, si ha un notevole quantitativo di trimero formato dovuto dell'ingente quantità di isocianato introdotta nella formulazione iniziale.

6.4.2 Determinazione delle concentrazioni di trimero: modello termico

Dopo l'analisi delle concentrazioni di trimero nei diversi espansi mediante il metodo con FT-IR, si è valutata la concentrazione di trimero nei diversi campioni usando un modello termico (*adiabatic temperature method*, ATM^[30]). I risultati ottenuti nei due casi sono poi stati confrontati tra loro.

Per l'applicazione di tale modello è necessaria la misurazione delle temperature durante la formazione dei diversi espansi, con l'uso di una termocoppia. Il modello, infatti, determina la quantità di trimero formata andando a considerare i calori di reazione delle diverse reazioni coinvolte: formazione di uretano, urea e trimero. Il modello termico, a differenza dell'analisi FT-IR che misura la reale formazione di trimero, considera che tutto l'isocianato in eccesso disponibile vada a isocianurato. Dall'analisi delle concentrazioni del modello termico ci si aspetta quindi un valore di concentrazione finale maggiore rispetto a quella ottenuto con il metodo FT-IR.

Usando una termocoppia di tipo K, e posizionata a circa 2,5cm dal fondo della schiuma ed in centro ad essa, è stato possibile misurare la temperatura durante la crescita degli espansi. I dati di temperatura sono stati campionati ogni secondo per 20min, in maniera tale da ottenere il profilo di raffreddamento dei campioni, utile per i successivi calcoli. Gli espansi sono stati considerati come sistemi ideali adiabatici, perciò sono trascurabili le perdite di calore nella fase iniziale di campionamento. Molto importante è il

posizionamento della termocoppia al centro della schiuma, in quanto una posizione periferica di quest'ultima, genera una differenza apprezzabile di temperatura.

In Figura 6.17, Figura 6.18 e Figura 6.19 vengono riportati i confronti fra gli andamenti delle temperature ai diversi indici a parità di espandente.

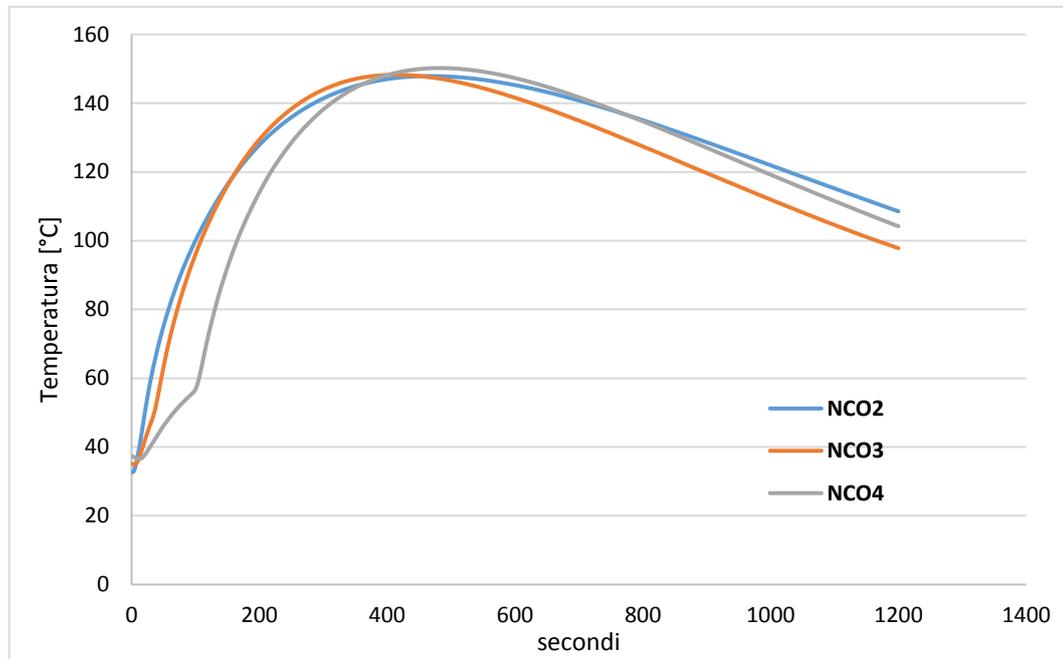


Figura 6.17 Profili temperatura schiume espanse ad H₂O diverso indice.

Osservando il profilo di temperatura si nota come all'aumentare dell'indice aumenti la temperatura di reazione registrata. Inoltre per l'espanso a indice 400 con acqua a circa 58°C si osserva un cambio repentino di pendenza dovuto all'inizio della reazione di trimerizzazione, la quale è fortemente esotermica.

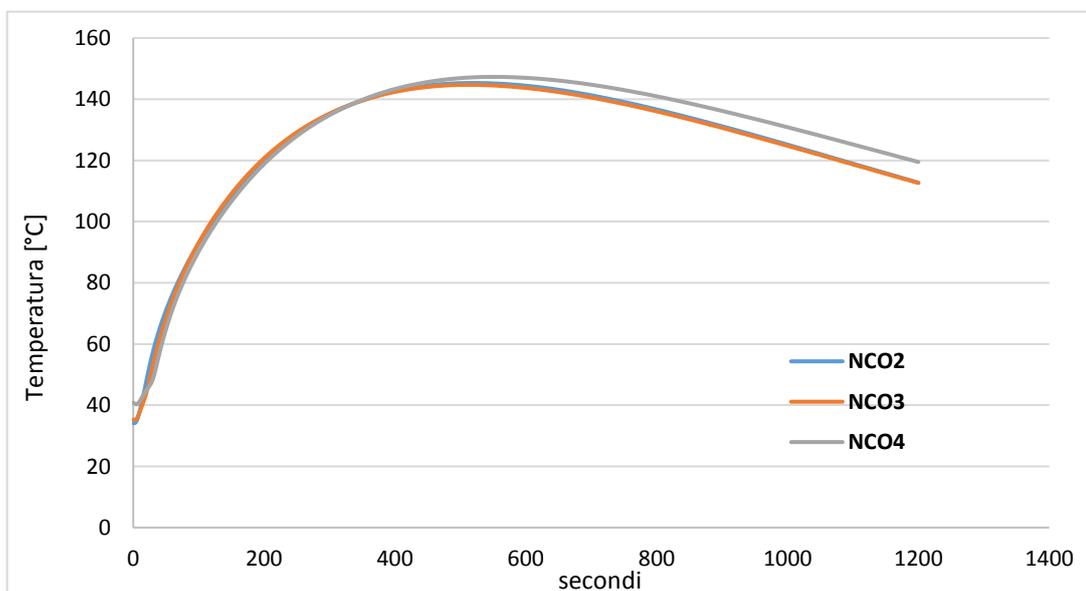


Figura 6.18 Profili temperatura schiume espanse a HFO+acqua a diverso indice.

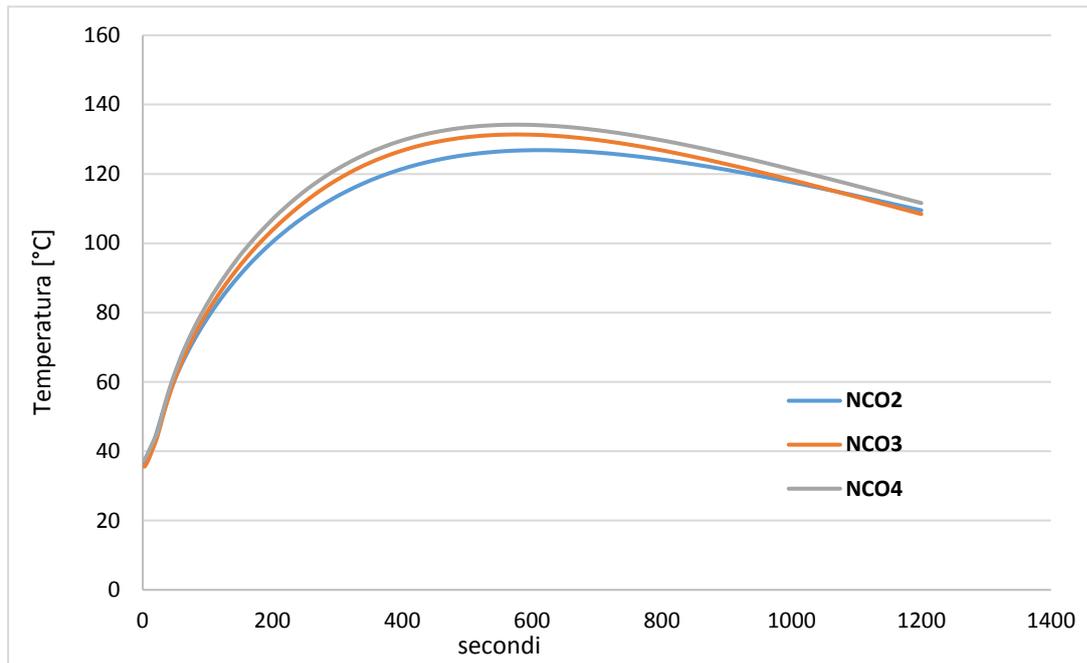


Figura 6.19 Profili temperatura espansi ad HFO a diverso indice.

Il modello termico di temperatura adiabatica (ATM) prevede tre *steps*^[30]:

1. Calcolo delle temperatura di reazione adiabatica teorica, ΔT_{ad}^{total} , per ogni formulazione, considerando una conversione completa dei reagenti e una completa evaporazione dell'agente espandente;
2. Calcolo delle temperatura massima adiabatica sperimentale, ΔT_{ad}^{exp} , raggiunta sperimentalmente sulla base del profilo di temperatura ottenuto;
3. Calcolo della resa in trimero.

1 – Calcolo della temperatura di reazione massima teorica (ΔT_{ad}^{total})

Il calcolo delle temperatura di reazione adiabatica teorica, deriva dal bilancio di energia delle reazioni che avvengono durante lo schiumaggio, includendo l'evaporazione dell'agente espandente.

$$\Delta T_{ad}^{total} = -\frac{V_{mix}}{c_{mix}} \left[\sum_i H_{ri} \cdot \Delta C_{NCO,i} + H_{vap} \cdot C_{ABA} \right] \quad (6.7)$$

dove V_{mix} indica il volume totale della miscela, c_{mix} è la capacità termica della miscela, H_{ri} è l'entalpia di reazione della *i*-esima reazione, $\Delta C_{NCO,i}$ indica la concentrazione di NCO che reagiscono completamente nella *i*-esima reazione a dare prodotti, H_{vap} è

l'entalpia di vaporizzazione dell'agente espandente usato e C_{ABA} è la concentrazione dell'agente espandente nella miscela.

Il termine in parentesi esprime il calore rilasciato dalle diverse reazioni che avvengono durante la crescita della schiuma.

Il volume della miscela, V_{mix} , è calcolato come:

$$V_{mix} = \sum_i m_i \cdot \rho_i \quad (6.8)$$

dove m_i è la massa di reagente aggiunta alla miscela e ρ_i la densità dell'i-esimo reagente.

La capacità termica, c_{mix} , è calcolata come:

$$c_{mix} = \sum_i m_i \cdot c_{pi} \quad (6.9)$$

dove c_{pi} è il calore specifico [J/mol K] del singolo reagente. In Tabella 6.11 sono riportati i c_p dei reagenti usati.

Tabella 6.11 Valori calore specifico reagenti usati.

REAGENTE	c_p [J/mol K]
Isocianato ^[34]	1,8
Poliolo	1,69
Acqua	4,18
HFO (l)	1,25
HFO (g)	0,83

Essendo la formulazione del poliolo specifica per il singolo prodotto, e non essendoci quindi dati in letteratura relativi al calore specifico, si è usata un'analisi DSC. L'analisi è stata effettuata a tre diverse temperature: 25°C, 85°C e 120°C. In Figura 6.20 viene riportato l'andamento del calore specifico al variare della temperatura per il poliolo.

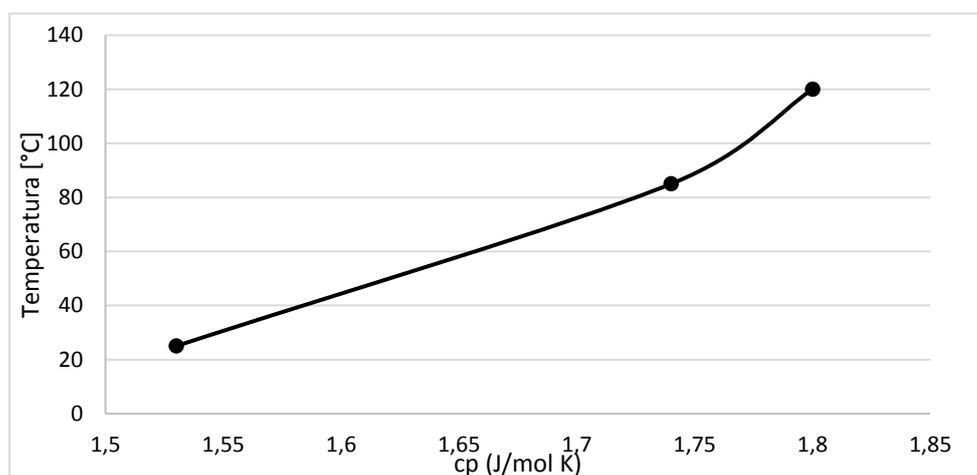


Figura 6.20 Andamento c_p poliolo.

In Figura 6.21, sono riportati i grafici prodotti dallo strumento alle diverse temperature:

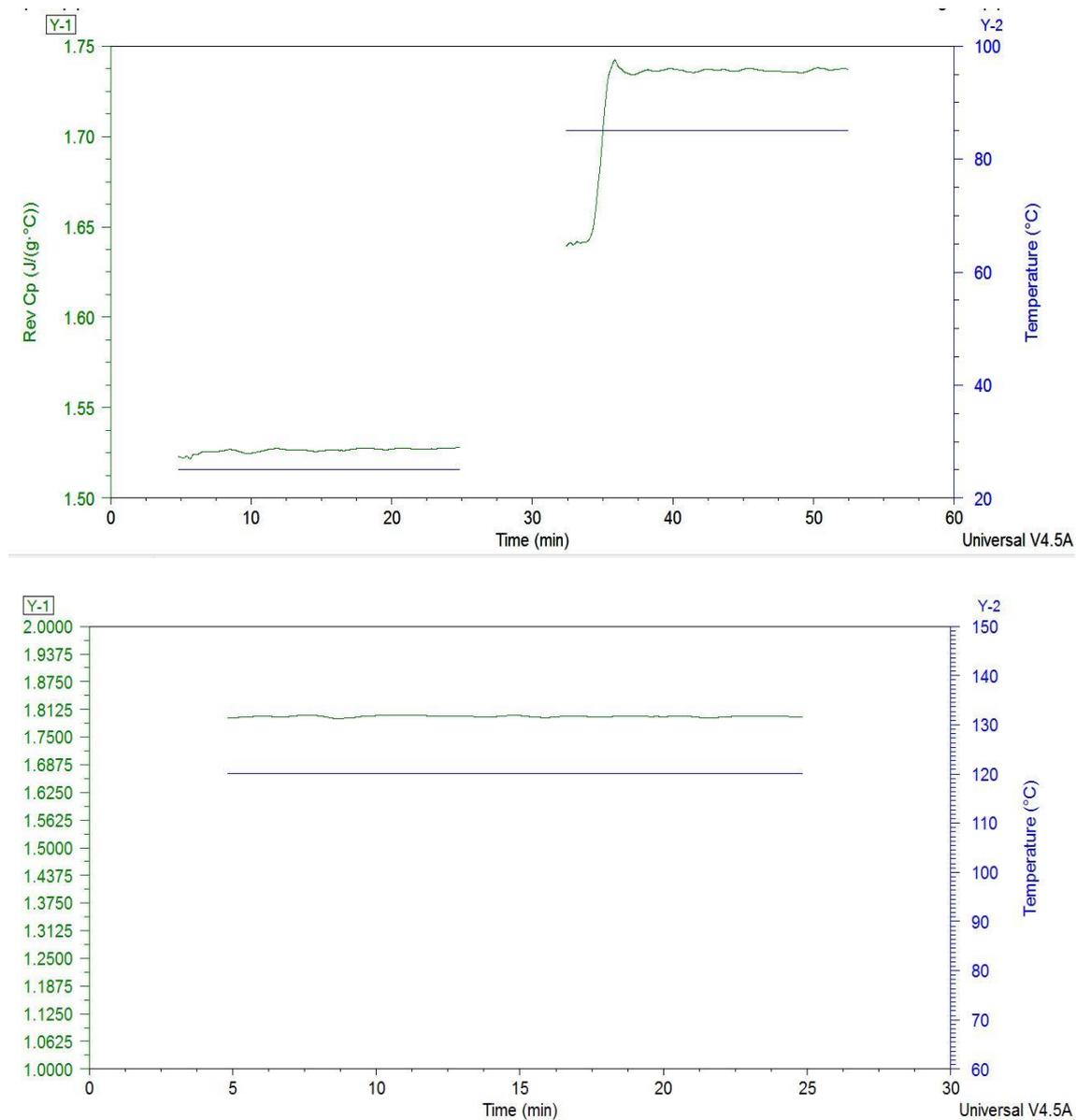


Figura 6.21 *cp poliolo a 25°C e 85°C(sopra) e a 120°C (sotto).*

Per il poliolo si è usato un cp medio fra i tre valori di cp alle diverse temperature. Il calore specifico dell'isocianato è stato ricavato in letteratura.

Le concentrazioni, $\Delta C_{NCO,i}$, sono state calcolate come il rapporto fra gli equivalenti di isocianato per ogni reazione di ogni schiuma e il volume totale della miscela. Le entalpie di reazione, H_{ri} , usate sono riportate nella Tabella 6.12.

Tabella 6.12 Entalpie di reazione^[34,35].

PRODOTTO	ENTALPIA REAZIONE [J/mol]
Uretano (mole isocianato + mole acqua)	90000
Urea (2 moli isocianato + mole acqua)	81100
Trimerico (3 moli isocianato)	175000

L'entalpia di reazione tra isocianato e poliolo è stato calcolato mediante analisi DSC. Viene riportata in Figura 6.22 la curva ottenuta dall'analisi.

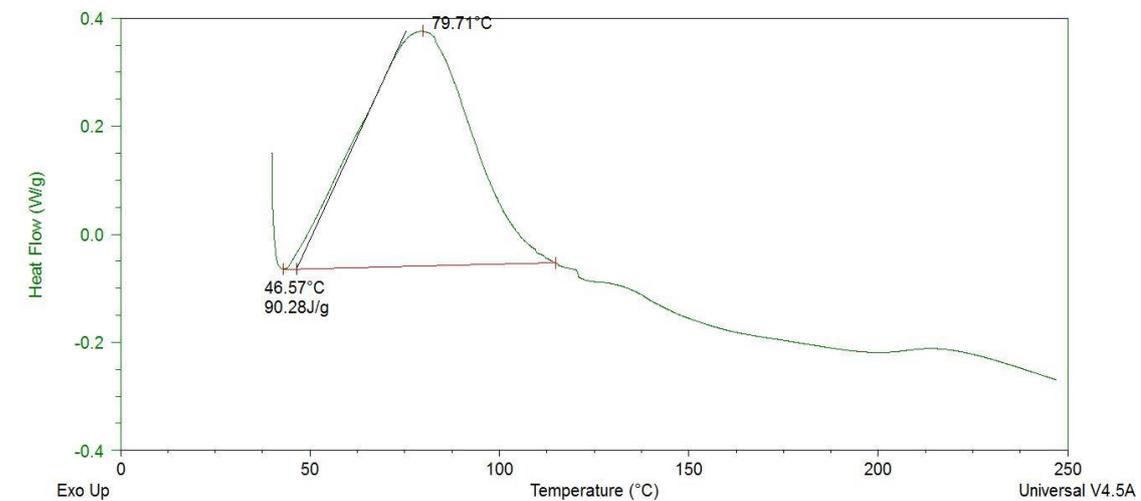


Figura 6.22 Curva analisi DSC della reazione isocianato-poliolo.

Considerando che la massa di campione usata per l'analisi di 6,3 mg è possibile calcolare l'entalpia della reazione:

$$W = 90,28 \frac{J}{g} \cdot 6,3 \cdot 10^{-3} g = 0,569 J \quad (6.10)$$

Sapendo ora che il 36,71% di $6,3 \cdot 10^{-3} g$ è costituito da isocianato, è possibile calcolare l'entalpia della reazione a uretano.

$$mol_{isocianato} = \frac{mg_{isocianato} \cdot 0,3671}{PM_{isocianato}} = 90 \frac{kJ}{mol} \quad (6.11)$$

Le entalpie di reazione per la formazione di uretano e isocianurato sono difficilmente misurabili mediante analisi DSC, in quanto la reazione a formare urea genera anidride carbonica che pressurizza la capsula in analisi, inoltre la reazione tra isocianato e acqua presenta un'elevata rapidità ed è quindi difficilmente misurabile con questo strumento, infine la reazione a isocianurato porta alla formazione di innumerevoli specie oltre al trimero, di conseguenza non si sarebbe potuta ottenere un'entalpia specifica per quella

reazione. I valori di entalpia della reazione a urea e trimero sono stati raccolti in letteratura.

Nella (6.7) il prodotto fra la concentrazione di agente espandente HFO e l'entalpia di vaporizzazione dell'agente espandente esprime la sottrazione di calore al sistema, dovuta alla vaporizzazione dell'espandente. Infine all'equazione 6.7 è stato sottratto il contributo di riscaldamento dell'espandente da temperatura ambiente sino alla temperatura massima misurata nel sistema.

L'equazione 6.7 è usata seguendo delle assunzioni semplificative:

- reazione adiabatica;
- reazione completa dell'isocianato con poliolo e acqua;
- l'isocianato in eccesso può andare esclusivamente a isocianurato;
- non ci sono reazioni secondarie;
- la capacità termica del sistema è considerata costante;
- non si considera un riscaldamento della miscela;
- non si considera evaporazione dell'acqua;
- il calore di vaporizzazione dell'HFO è indipendente dalla temperatura e pari a: -25220 J/mol.

2 – Calcolo della temperatura massima sperimentale (ΔT_{ad}^{exp})

La temperatura raggiunta in una reazione a formare la schiuma dipende dal calore di reazione rilasciato e dal calore perso verso l'ambiente circostante. Allo scopo di semplificare il metodo, è stato utilizzato il bilancio di energia semplificato riportato in equazione 6.12, senza tenere conto della quantità di energia immessa dal processo di miscelazione.

$$dT = -cost \cdot dC_{NCO} - b \cdot (T - T_a) \cdot dt \quad (6.12)$$

Il primo termine sulla destra esprime il riscaldamento della miscela nell'intervallo dt dovuto alla diminuzione della concentrazione in NCO nella miscela, ossia alla reazione. Il secondo termine sulla destra esprime il raffreddamento del campione nell'intervallo dt . La perdita di calore nella schiuma è proporzionale alla differenza di temperatura interna al sistema (T) e quella dell'ambiente (T_a). La costante di raffreddamento b descrive gli effetti che contribuiscono al raffreddamento del sistema quali radiazione, conduzione

attraverso la schiuma e le pareti del contenitore, e la perdita di calore dovuta alla termocoppia. I due contributi non sono facilmente separabili, tuttavia nella fase di raffreddamento il primo termine è trascurabile rispetto al secondo e, fittando le curve di temperatura ottenute, si ottiene il valore della costante b di raffreddamento. In fase di raffreddamento è possibile quindi semplificare l'equazione 6.12 ottenendo:

$$dT = -b \cdot (T - T_a) \cdot dt \quad (6.13)$$

Per eliminare quindi l'effetto del raffreddamento, e avere quindi un sistema adiabatico, per ogni intervallo dt , la variazione dT_{ad}^{exp} nella temperatura adiabatica è ottenuta aggiungendo il raffreddamento alla variazione di temperatura misurata:

$$dT_{ad}^{exp} = dT + b(T - T_a) \cdot dt \quad (6.14)$$

Per il *fitting* delle curve di temperatura è stata usata una funzione polinomiale del tipo:

$$T = f(t) = x_0 t^2 + x_1 t + x_2 \quad (6.15)$$

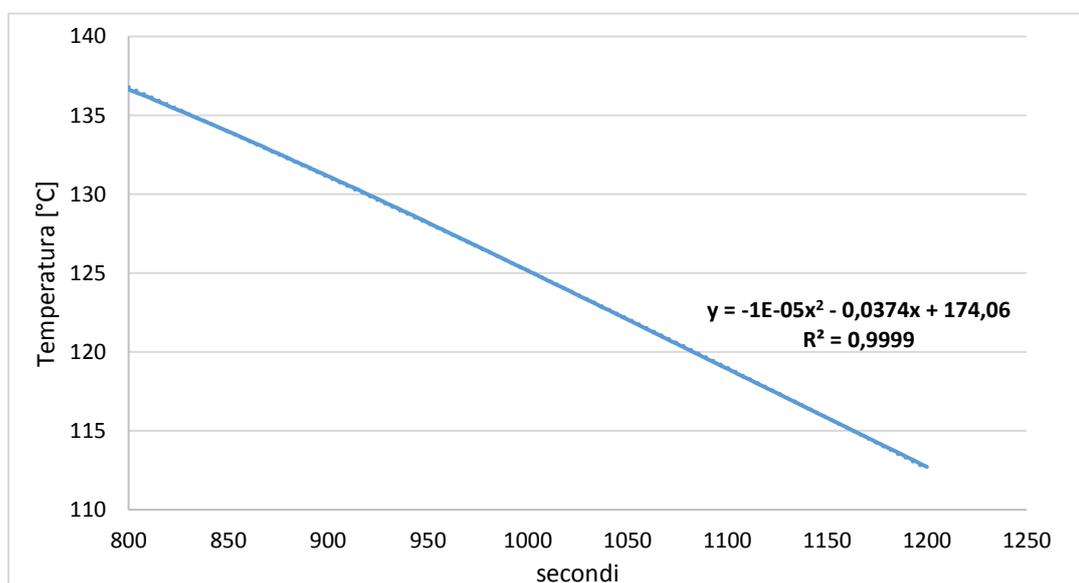
Derivando l'equazione 6.15 rispetto al tempo si ottiene:

$$\frac{dT}{dt} = -b(T - T_a) \cdot dT = 2x_0 + x_1 \quad (6.16)$$

Rielaborando l'equazione 6.16 è possibile ottenere il valore della costante di raffreddamento, b :

$$b = -\frac{2x_0 t + x_1}{(T - T_a)} \quad (6.17)$$

Considerando la parte finale della misurazione della temperatura, equivalente al tratto di raffreddamento, e applicando l'equazione 6.17 si ottiene il valore della costante b per ogni espanso. In Figura 6.23 sono riportati gli andamenti della temperatura nel tempo nella fase di raffreddamento delle schiume.



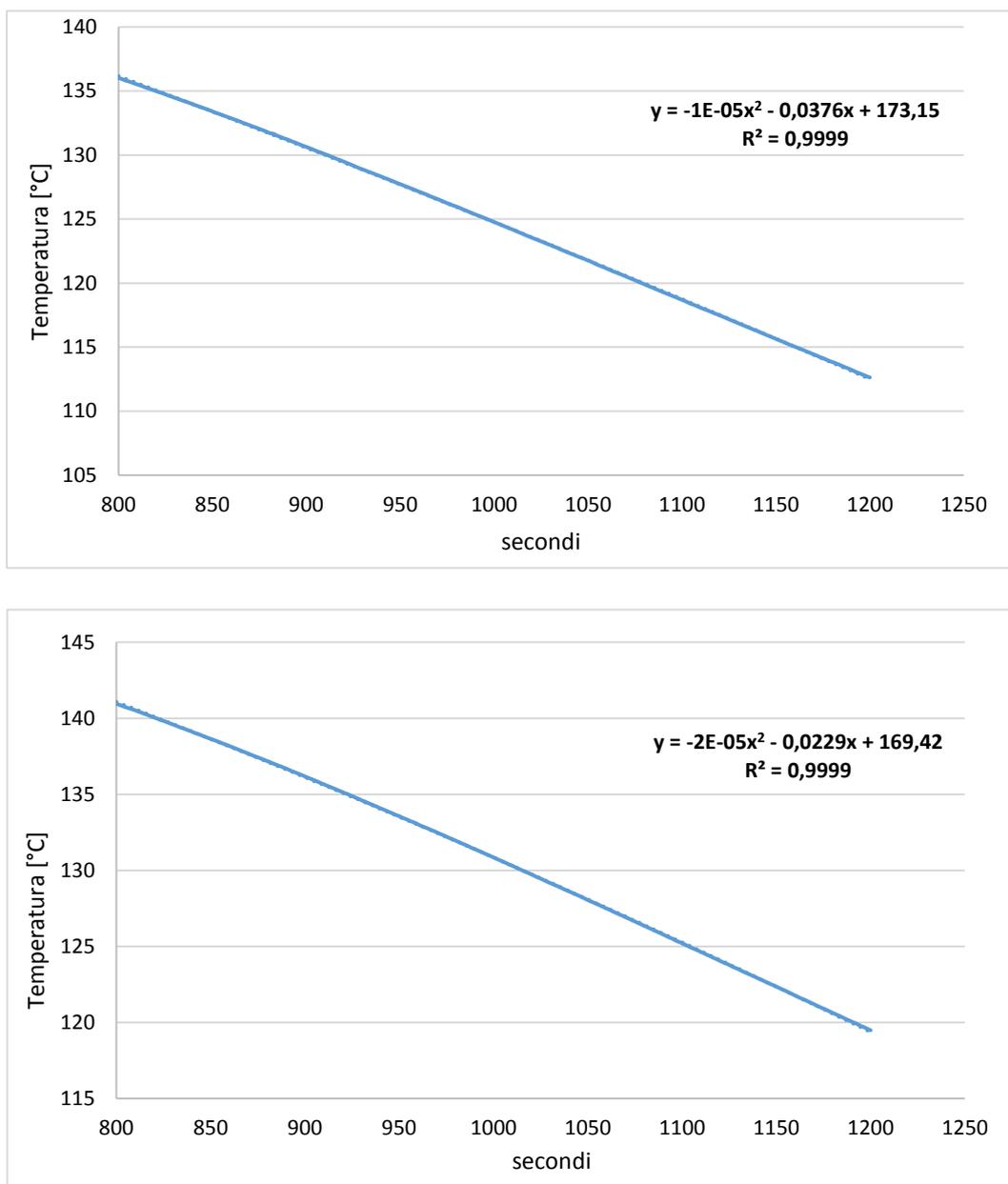


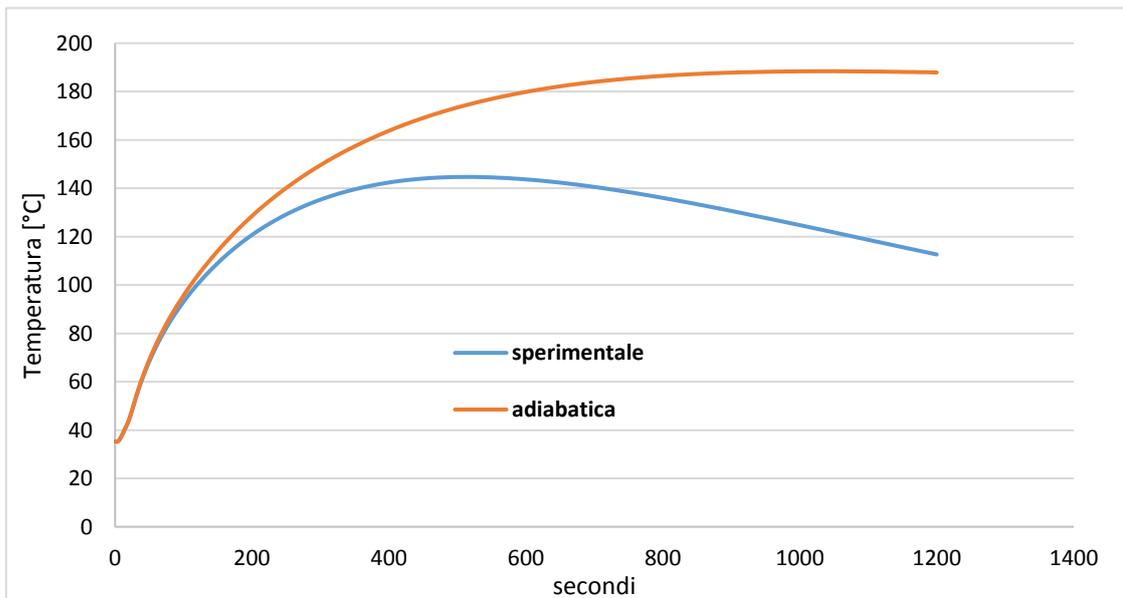
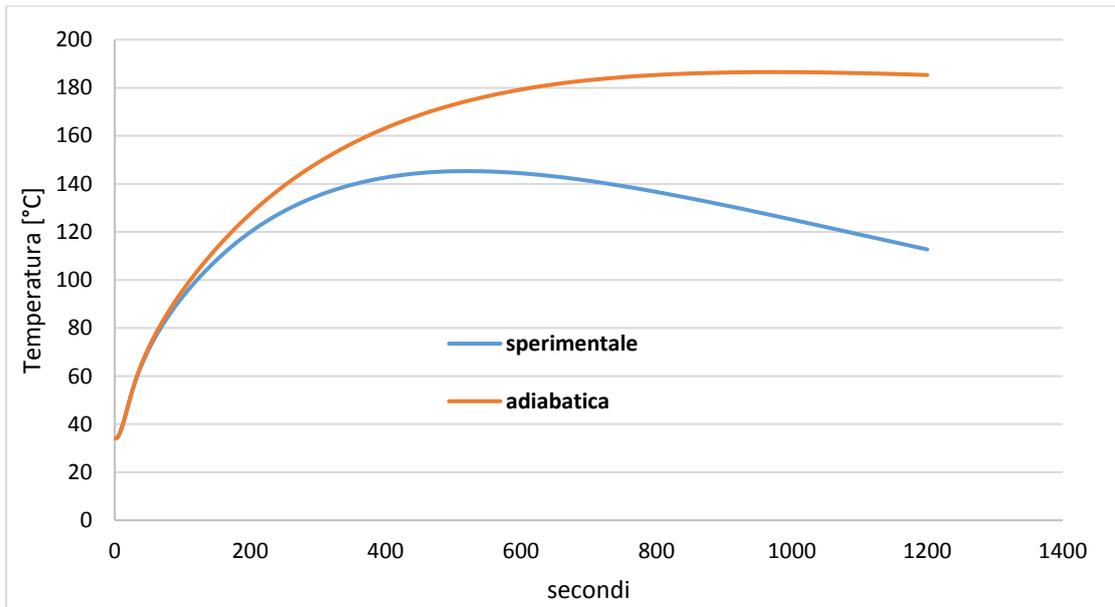
Figura 6.23 Rappresentazione e fitting delle curve di raffreddamento dei sistemi espansi a miscela acqua +HFO a indice 200 (sopra), indice 300 (intermezzo) e indice 400(sotto).

In Tabella 6.13 sono riportati i valori di b ottenuti:

Tabella 6.13 Valori della costante b per gli espansi a miscela ai vari indici.

NOME ESPANSO	b [1/s]
H+h NCO 200	0,0006
H+h NCO 300	0,000602
H+h NCO 400	0,000594

Usando il valore della costante di raffreddamento ottenuto in equazione 6.17 per ognuna delle schiume è possibile ottenere il valore della temperatura adiabatica massima sperimentale, ossia la temperatura che si avrebbe sperimentalmente in un sistema perfettamente adiabatico. In Figura 6.24 sono confrontate le temperature adiabatiche sperimentali e quelle misurate sperimentali per le schiume espansive a miscela HFO+acqua, in funzione del tempo.



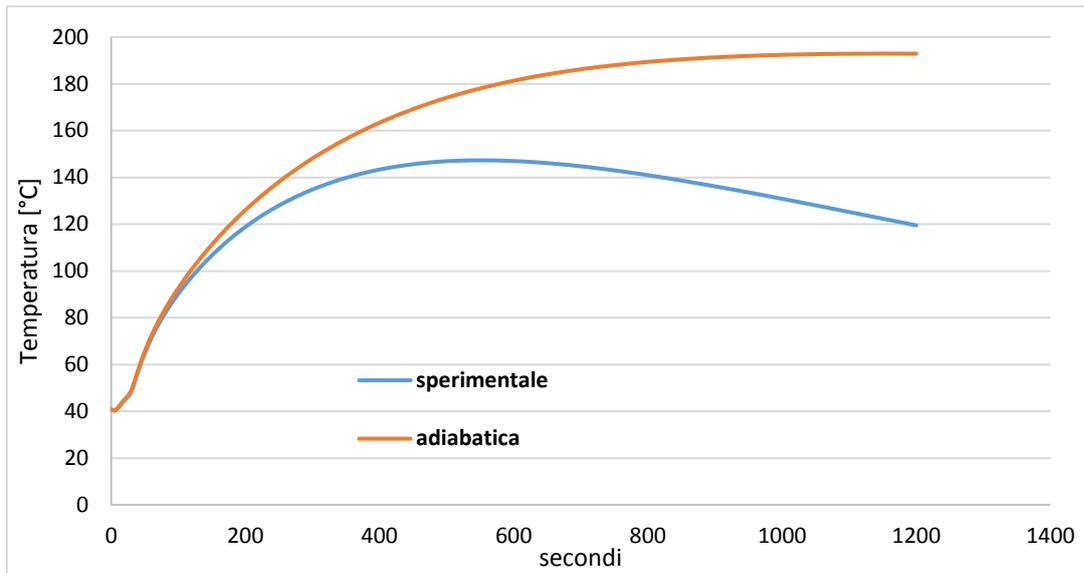


Figura 6.24 Andamento delle temperatura adiabatica sperimentale contro andamento temperatura misurata per schiume espanse ad acqua+HFO indice 200 (sopra), indice 300 (intermezzo) e indice (400) sotto.

3 – Determinazione della resa in trimero

Nel terzo *step* del modello termico, viene calcolata la resa in trimero mediante la comparazione della temperatura adiabatica raggiunta sperimentalmente e quella teorica massima calcolata. Il calcolo inizia considerando che in una schiuma PIR, la formazione di urea, uretano e trimero avvengano consecutivamente; inizialmente avvengono le reazioni a urea e uretano, le quali grazie alla loro natura esotermica prevalgono nella fase iniziale di formazione della schiuma e successivamente la reazione a isocianurato. Si assume inoltre che l'agente espandente usato evapori completamente nella prima fase. Se viene usato un agente espandente con un basso punto di ebollizione come per l HFO, l'assunzione risulta plausibile.

L'aumento di temperatura nella prima fase consiste nel contributo, $\Delta T_{ad}^{react,1}$, della reazione ad urea e uretano, e nel contributo negativo, ΔT_{vap} , dovuto all'evaporazione dell'agente espandente. L'equazione 6.18, $\Delta T_{fase 1}$, considera la somma dei contributi all'aumento di temperatura dovuto alle sole reazioni ad urea e uretano e evaporazione dell'espandente.

$$\Delta T_{fase 1} = \Delta T_{ad}^{react,1} + \Delta T_{vap} \quad (6.18)$$

La temperatura adiabatica finale sperimentale può essere maggiore o minore di quella relativa alle sole reazioni a uretano e urea. In base al suo valore si possono ottenere due scenari:

- $\Delta T_{ad}^{exp} < \Delta T_{fase\ 1}$: la temperatura sperimentale rimane sotto il valore della temperatura dovuta ai contributi a urea e uretano, di conseguenza non si avrà formazione di isocianurato. Questo caso non è quello in studio durante questa tesi.
- $\Delta T_{ad}^{exp} > \Delta T_{fase\ 1}$: in linea con l'assunzione che le reazioni a urea e uretano avvengano per prime, la differenza $\Delta T_{ad}^{exp} - \Delta T_{fase\ 1}$ sarà interamente dovuta alla formazione di isocianurato. La resa in trimero sarà quindi calcolata come:

$$Y = \frac{\Delta T_{ad}^{exp} - \Delta T_{fase\ 1}}{\Delta T_{ad}^{total} - \Delta T_{fase\ 1}} \quad (6.19)$$

Il valore della resa in trimero corrisponde alla percentuale di isocianato disponibile che può teoricamente reagire a dare isocianurato.

Risultati ottenuti dal modello termico (ATM)

Viene di seguito riportata la tabella relativa alla temperatura massima adiabatica teorica, la temperatura massima adiabatica sperimentale e il contributo alla temperatura dovuto alle reazioni a urea e uretano e evaporazione dell'espandente per le schiume analizzate:

Tabella 6.14 Temperature calcolate per le diverse schiume.

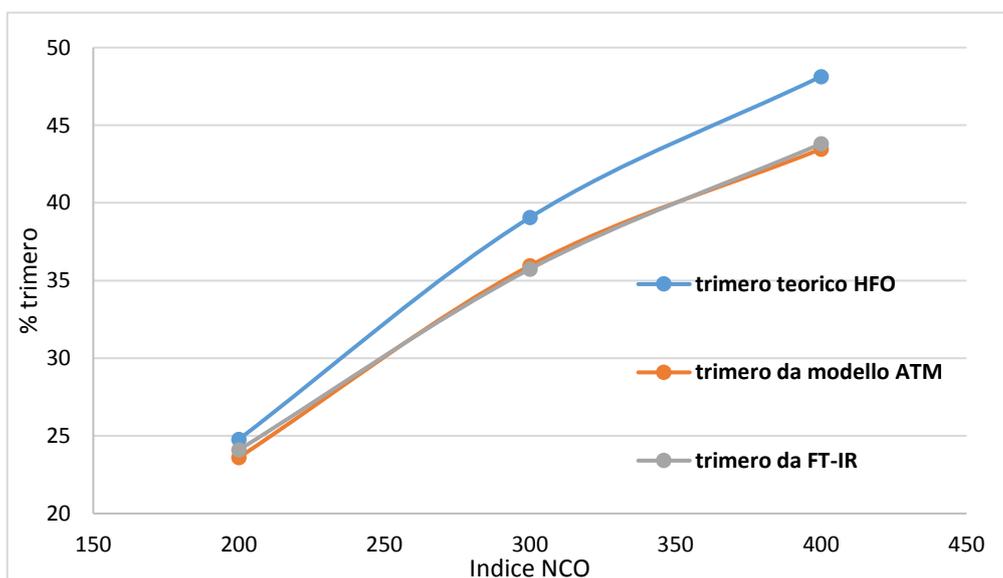
NOME SCHIUMA	ΔT_{ad}^{total} [°C]	ΔT_{ad}^{exp} [°C]	$\Delta T_{fase\ 1}$ [°C]
Acqua NCO 200	204	195	120
Acqua NCO 300	228	200	91
Acqua NCO 400	239	202	70
H+h NCO 200	185	185	108
H+h NCO 300	193	189	78
H+h NCO 400	197	192	60
HFO NCO 200	148	145	84
HFO NCO 300	163	155	64
HFO NCO 400	172	160	50

Considerando le temperature in Tabella 6.14 è possibile ricavare la resa in trimero:

Tabella 6.15 Rese e percentuale di trimero ottenuto per ogni espanso.

NOME SCHIUMA	Y [%]	% trimero su grammi totali di schiuma	% trimero su grammi di isocianato usato
Acqua NCO 200	89	31	45
Acqua NCO 300	80	44	54
Acqua NCO 400	78	55	60
H+h NCO 200	99	31	51
H+h NCO 300	96	45	65
H+h NCO 400	95	54	73
HFO NCO 200	95	23	42
HFO NCO 300	92	36	62
HFO NCO 400	90	44	68

Il modello termico conferma quanto precedentemente visto con il metodo FT-IR in quanto riporta gli stessi *trend*. L'espanso ad acqua presenta il maggior quantitativo di trimero rispetto agli altri espansi con il medesimo indice, tuttavia è importante sottolineare che gli espansi ad acqua presentano una resa in trimero minore. La resa in trimero nelle schiume ad acqua risulta essere la più bassa fra tutte. Le schiume espanse a miscela presentano una percentuale di trimero rispetto la schiuma comparabile a quelle ad acqua ma con una resa nettamente maggiore. Dall'analisi effettuata risultano essere quest'ultime le schiume con le caratteristiche migliori. I grafici riportati in Figura 6.25 esprimono il confronto fra la quantità di trimero teorica massima contro quella ottenuta con il metodo FT-IR e quella ottenuta con il modello termico ATM:



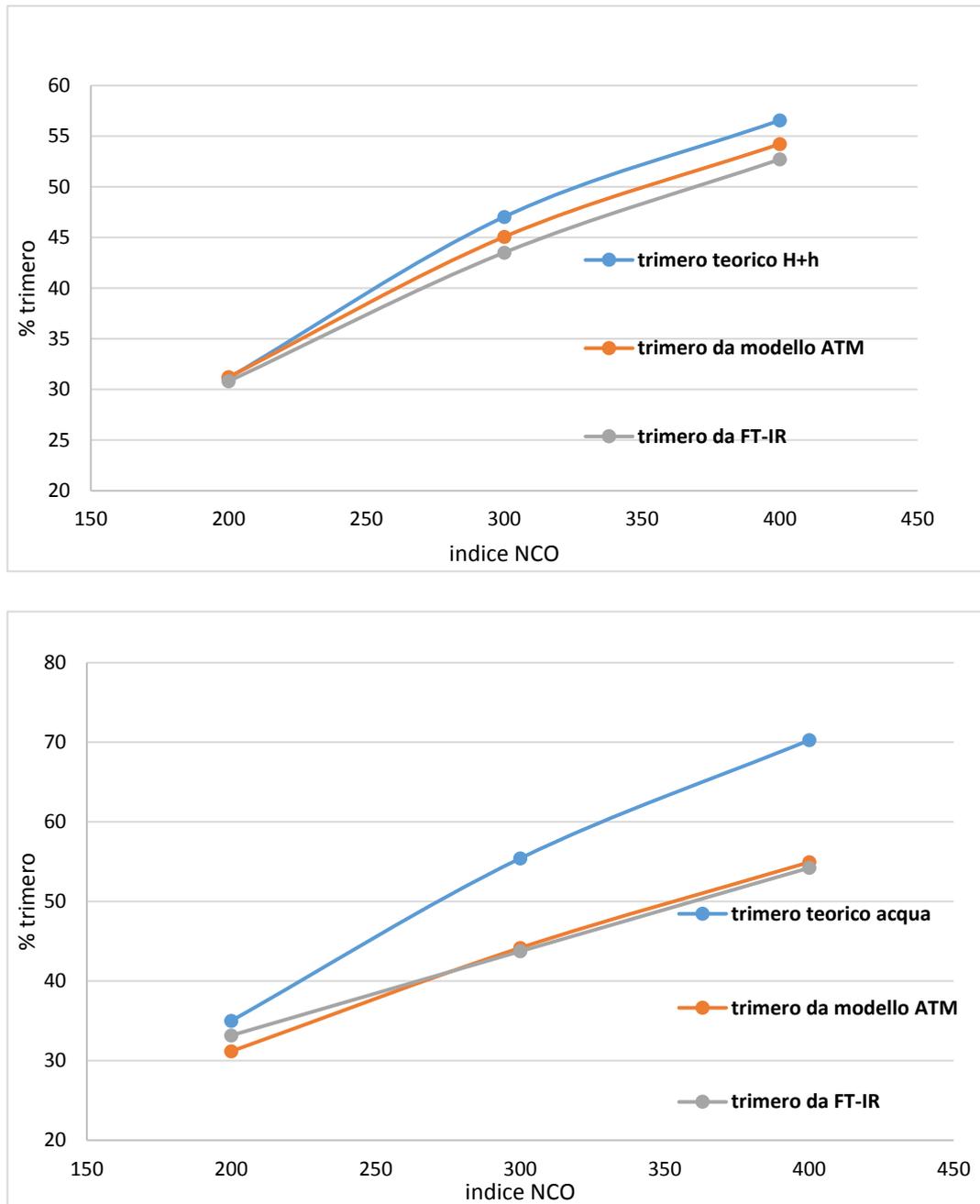


Figura 6.25 Andamento delle % di trimero teorica (blu), FT-IR(grigio) e modello ATM (arancio) per schiume espanse ad HFO (sopra) miscela (intermezzo) e acqua (sotto).

La concentrazione di trimero calcolata, è in accordo con quanto ricavato con il metodo dell'FT-IR. I risultati ottenuti con il metodo FT-IR sono maggiori di quelli ottenuti con il modello termico solo all'indice 200, e considerando l'errore sperimentale del modello termico, si può affermare che i risultati non presentano discrepanze e sono quindi comparabili.

Avendo quindi ottenuto la concentrazione di isocianurato all'interno di ogni schiuma, è possibile ora calcolare la composizione finale di ogni espanso. Si assume che il poliolo

presente reagisca completamente con l'isocianato a dare uretano, come anche l'acqua a dare urea. Vengono di seguito riportati in Figura 6.26, Figura 6.27 e Figura 6.28 i diagrammi che riassumono le composizioni degli espansi a miscela:

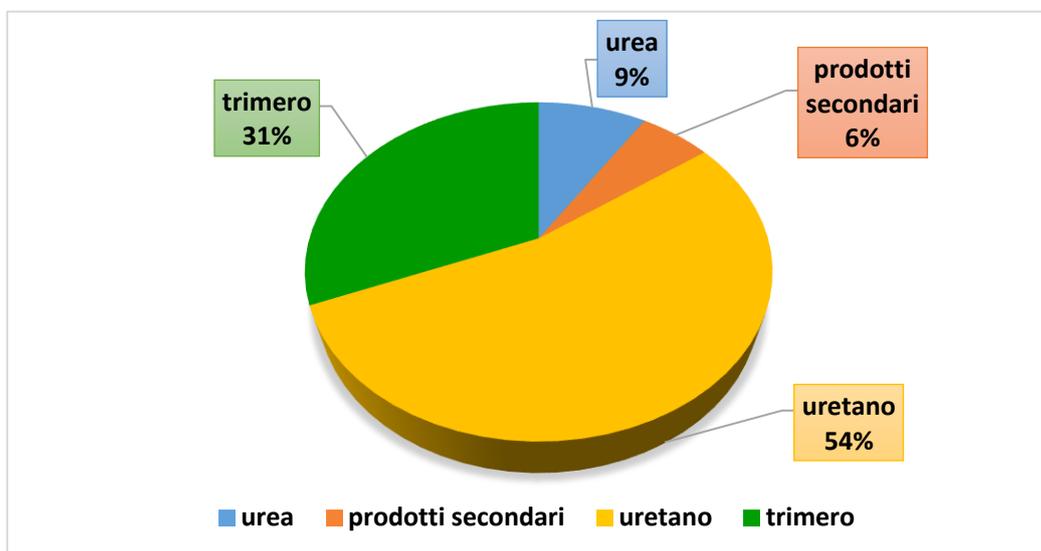


Figura 6.26 Distribuzione dei composti in PIR espansi a miscela indice NCO 200.

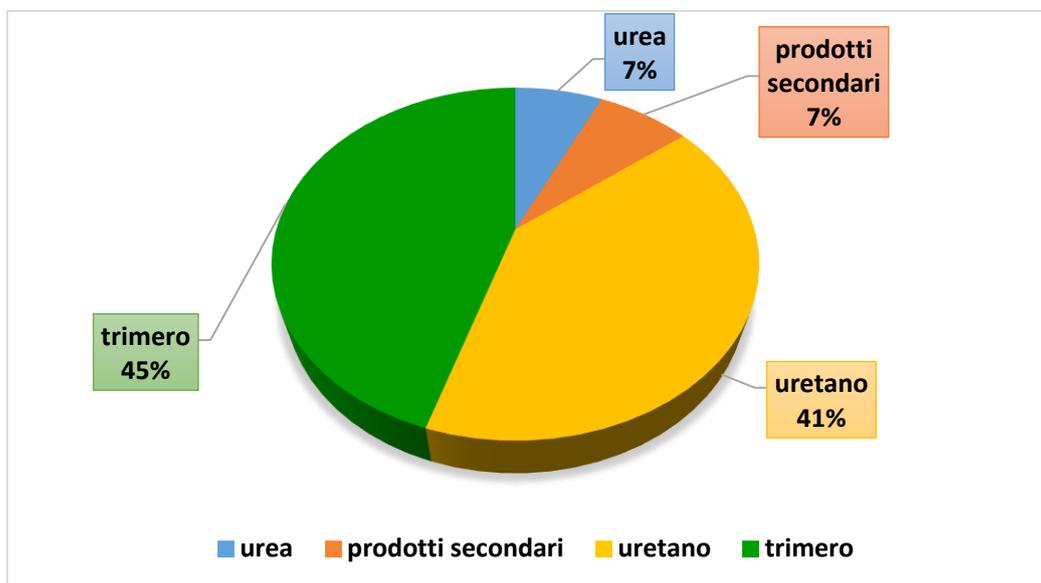


Figura 6.27 Distribuzione dei composti in PIR espansi a miscela indice NCO 300.

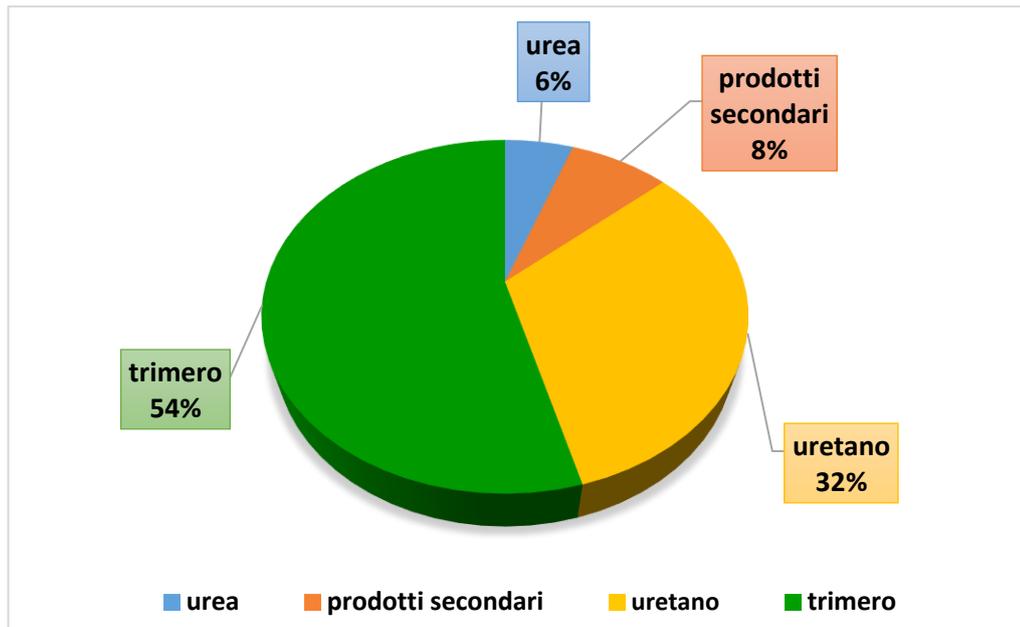


Figura 6.28 Distribuzione dei composti in PIR espansi a miscela indice NCO 400.

La composizione delle schiume varia, come atteso, al variare dell'indice NCO usato. Si osserva come all'aumentare dell'indice la concentrazione di uretano diminuisca e aumenti quella di trimero, in accordo con l'aumento delle quantità di isocianato e la diminuzione di poliolo. Inoltre la quantità di urea diminuisce leggermente all'aumentare dell'indice e conseguentemente la concentrazione di prodotti secondari aumenta, come conseguenza di un maggior quantitativo di isocianato in diverse reazioni per produrre prodotti indesiderati. L'aumento di prodotti secondari è maggiormente visibile nelle schiume espanse ad acqua dove l'isocianato aumenta considerevolmente all'aumentare dell'indice NCO. Tutti i grafici relativi al modello termico, riguardanti le schiume espanse ad acqua e quelle ad HFO, come anche i grafici delle composizioni, vengono riportati in Appendice A.

Capitolo 7

Risultati della caratterizzazione delle schiume caricate

In questo capitolo verrà trattata la caratterizzazione meccanica, fisica e termica dei sistemi caricati con additivi antifiamma, a differenti concentrazioni. Verrà inoltre calcolata la percentuale di trimero presente nelle schiume caricate come fatto per i sistemi espansi non caricati. Infine verranno riportati i risultati relativi all'indice di ossigeno.

7.1 Additivi antifiamma

Nella formulazione degli espansi caricati è stata considerata solamente la formulazione espansa con miscela idrofluorolefina + acqua a indice NCO 400, in quanto, come visto nelle analisi precedenti, risulta essere la formulazione che porta ad ottenere l'espanso con caratteristiche migliori. Usando tale formulazione, sono state prodotte schiume additivate con i due prodotti antifiamma con diverse concentrazioni (10% e 20% in peso rispetto i grammi totali di schiuma), in maniera tale da confrontare l'effetto delle differenti concentrazioni sulle proprietà della schiuma. I due additivi antifiamma usati sono:

- grafite espandibile (EG) tipo PX98HE;
- trietil fosfato (TEP).

7.2 Caratterizzazione meccanica

7.2.1 serie EG

Di seguito si riporta in Figura 7.1 il confronto fra la resistenza a compressione delle schiume caricate con il 10% e il 20% di grafite espandibile, rispetto alla schiuma non caricata usata come riferimento.

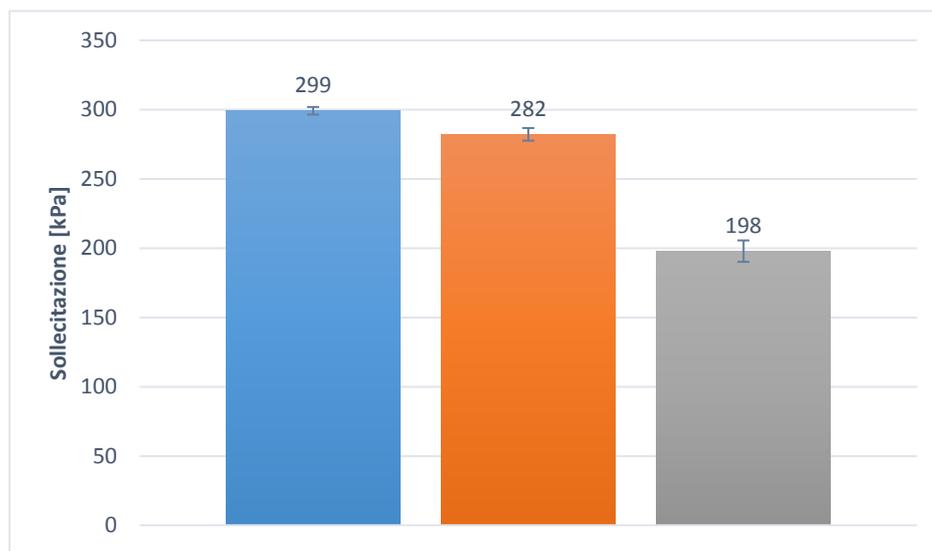


Figura 7.1 Confronto resistenza a compressione riferimento (blu), 10%EG (arancione) e 20%EG (grigio).

Si osserva per le schiume caricate un peggioramento delle proprietà meccaniche rispetto alla schiuma di riferimento, tanto più marcato quanto più elevato è il contenuto di carica. Tale risultato è dovuto al fatto che, avendo la EG ha una dimensione media dell'ordine del diametro medio di cella ($150\mu\text{m}$), la sua presenza comporta un notevole peggioramento della struttura cellulare.

7.2.2 serie TEP

Viene riportato in Figura 7.2 il confronto fra la schiuma di riferimento e i sistemi caricati al 10% e 20% in TEP.

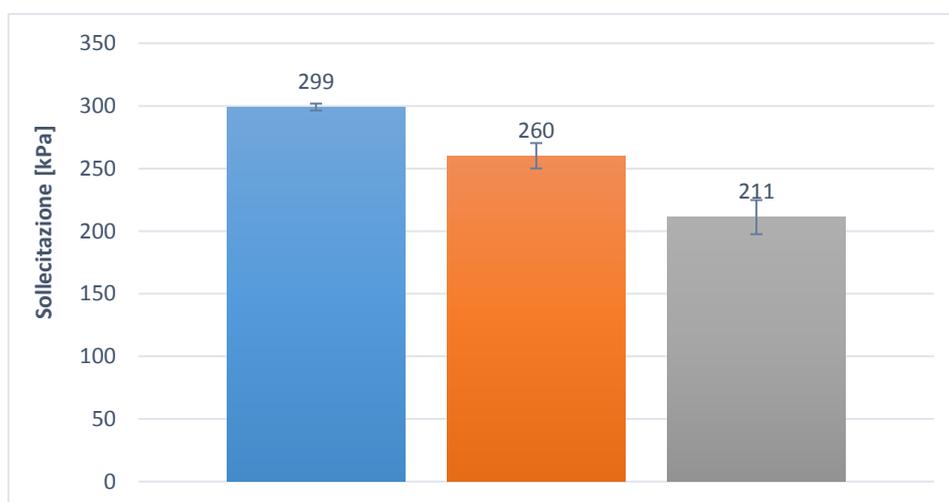


Figura 7.2 Confronto resistenza a compressione riferimento (blu), 10%TEP (arancione) e 20%TEP (grigio).

Nella serie TEP si osservano gli stessi peggioramenti precedentemente visti nella serie EG, sebbene gli espansi contenenti TEP abbiano una densità leggermente superiore rispetto agli altri analizzati finora. In questo caso il peggioramento delle proprietà meccaniche non è dovuto ad un'alterazione della struttura cellulare quanto ad un forte effetto plastificante del TEP che riduce significativamente le proprietà meccaniche del polimero. Infine viene riportato in Figura 7.3 il grafico di confronto degli espansi con EG e TEP.

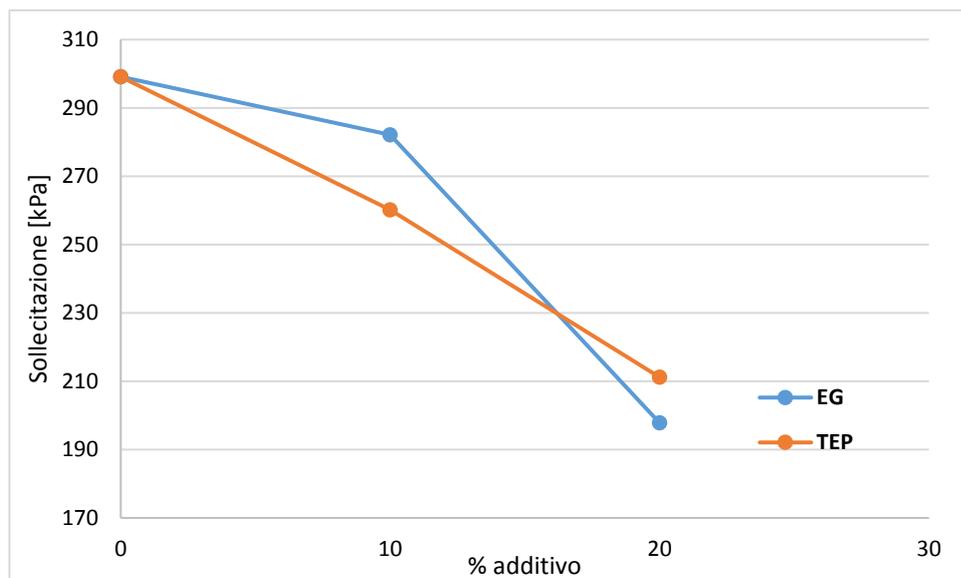


Figura 7.3 Confronto resistenza a compressione di schiume caricate con TEP e EG.

7.3 Caratterizzazione fisica

In Figura 7.4 sono rappresentati gli andamenti delle conducibilità delle schiume caricate con gli additivi antifiamma e della schiuma di riferimento.

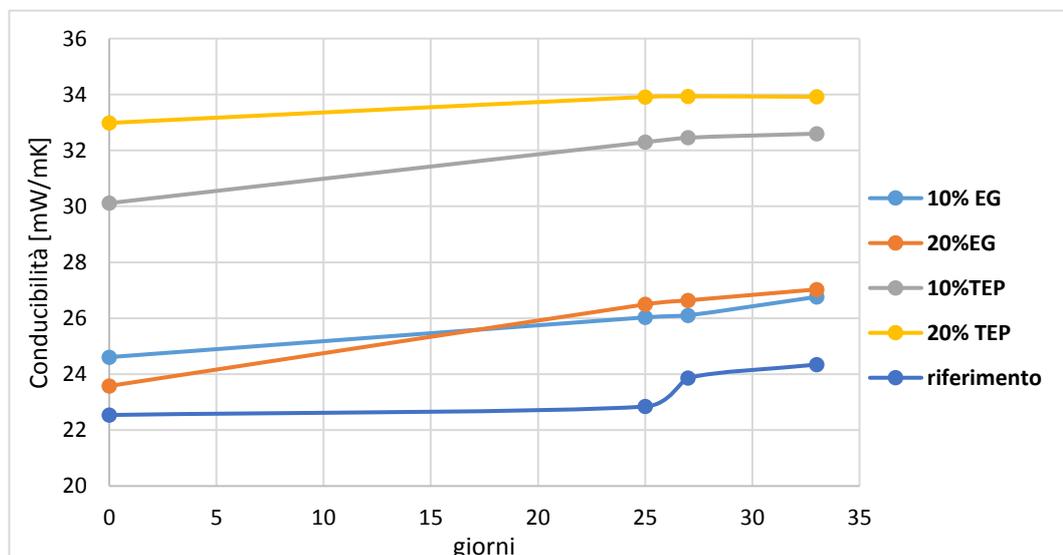


Figura 7.4 Profilo conducibilità in funzione del tempo per gli espansi caricati e riferimento.

Come già mostrato nel capitolo 6 la conducibilità delle schiume aumenta con il tempo, tuttavia la conducibilità delle schiume additivate risulta sensibilmente superiore rispetto all'espanso di riferimento anche nel valore iniziale. All'aumentare del contenuto di ritardante aumenta la conducibilità della schiuma. L'aumento della conducibilità termica in presenza di EG è dovuta alla formazione di una struttura cellulare con celle di maggiori dimensioni rispetto al riferimento, come spiegato in precedenza. Per quanto riguarda la serie con trietilfosfato (TEP), analizzando i valori di conducibilità termica iniziale si può ipotizzare la presenza di un elevato numero di celle aperte, a causa dell'azione plastificante del TEP di cui si diceva sopra. Infatti tale valore è molto prossimo al valore della conducibilità termica dell'aria, indice questo di una struttura cellulare piuttosto aperta.

7.4 Analisi termogravimetrica

Per lo studio della stabilità termica dei materiali le schiume additivate sono state analizzate mediante TGA. In Figura 7.5 si riportano le analisi termogravimetriche della serie TEP.

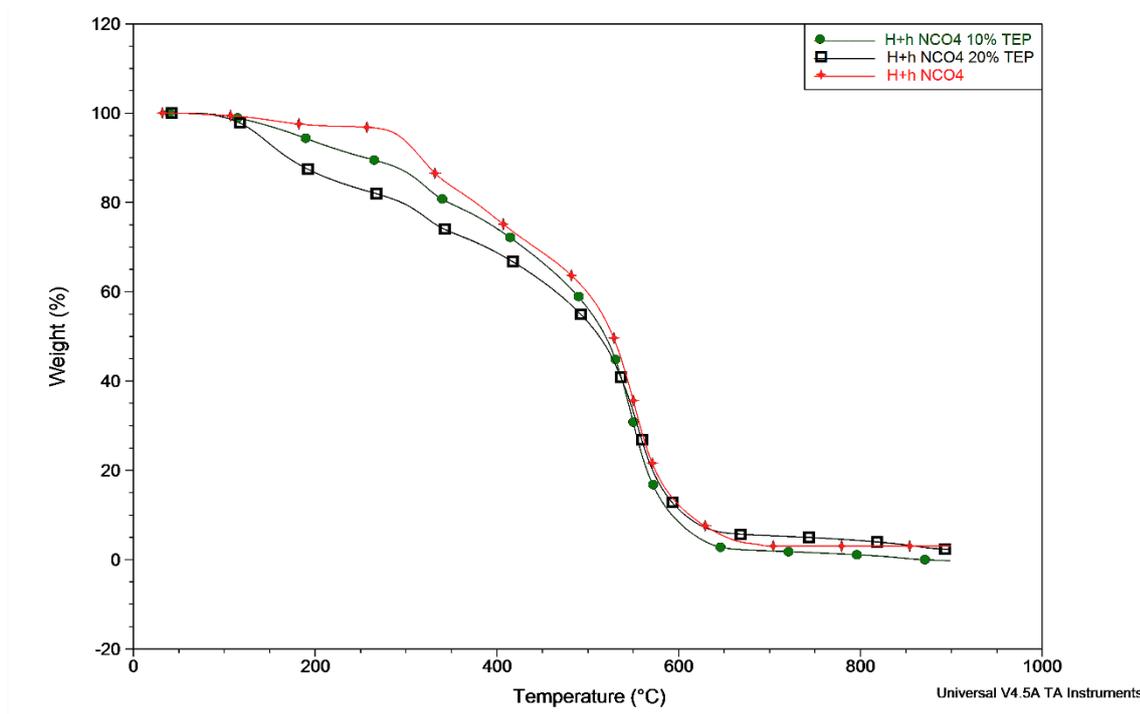


Figura 7.5 Analisi termogravimetrica serie TEP contro riferimento.

A basse temperature si osserva un comportamento peggiore per le schiume con TEP, in particolare il peso residuo del materiale diminuisce all'aumentare del contenuto di TEP. Tuttavia a temperature maggiori di 500°C l'andamento delle tre schiume è simile.

Questo è dovuto al fatto che il TEP evapora a temperature intorno ai 200°C, causando una riduzione del peso residuo nelle schiume additivate; a temperature superiori, la degradazione procede nello stesso modo per le tre schiume e non si evidenziano quindi differenze.

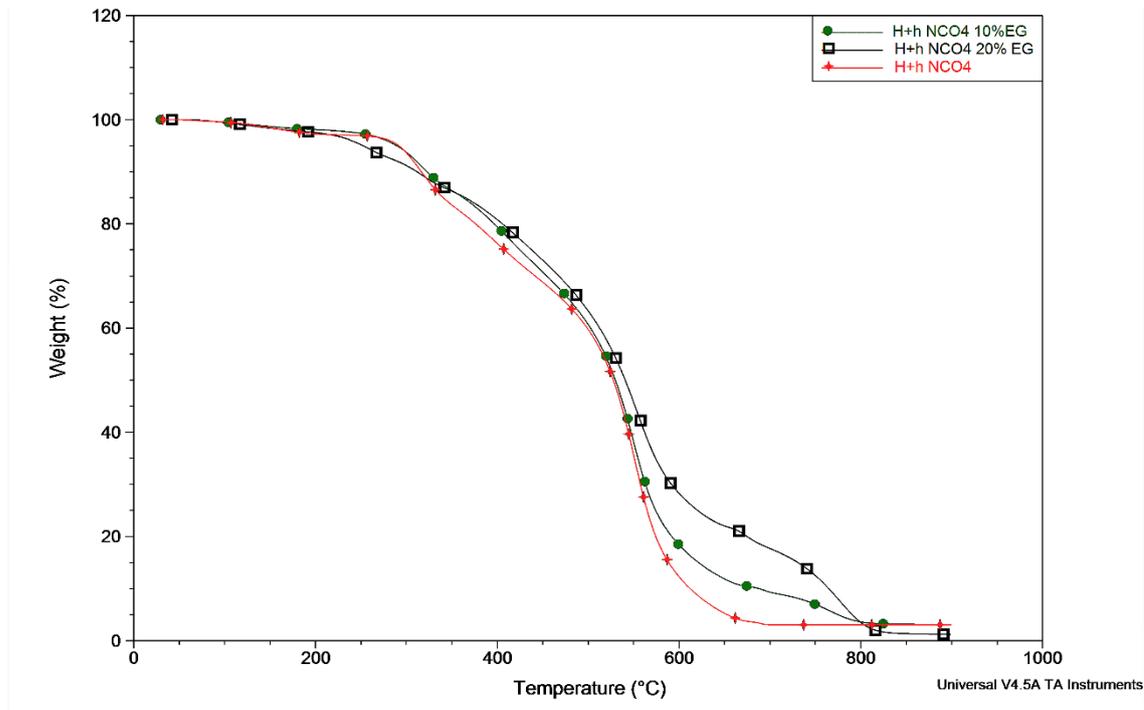


Figura 7.6 Analisi termogravimetrica serie EG contro riferimento.

I profili rappresentati mostrano un andamento opposto rispetto alla serie TEP. A basse temperature le schiume si comportano nel medesimo modo, mentre a temperature superiori a 550°C si nota una netta differenza in termini di prestazioni. La schiuma caricata al 20%EG mostra una minore tendenza a decomporsi rispetto a quella al 10% che assume un andamento intermedio tra quest'ultima e quella di riferimento il cui peso residuo diminuisce repentinamente al di sopra dei 500°C. L'aumento del quantitativo di EG aumenta le proprietà termiche della schiuma. Questo miglioramento si osserva anche nel residuo a 600°C riportato in Tabella 7.1. Questo andamento è dovuto al fatto che in presenza di EG si forma, all'aumentare della temperatura, uno strato di char intumescente, efficace nello stabilizzare il polimero fino a circa 750°C. A temperature superiori tale strato di char si degrada e pertanto a temperature di circa 900°C le tre schiume presentano residui molto simili.

Tabella 7.1 Residuo schiume caricate.

NOME SCHIUMA	RESIDUO A 600°C [%]
H+h NCO 400 riferimento	9,11
H+h NCO4 10%EG	18,39
H+h NCO4 20%EG	28,31
H+h NCO4 10%TEP	8,44
H+h NCO4 20%TEP	11,3

7.5 Determinazione delle concentrazioni di trimero: metodo FT-IR

Come fatto precedentemente con gli espansi non caricati, sono stati calcolate le concentrazioni di trimero contenute nelle schiume additivate sia con il metodo basato sull'FTIR che con il metodo termico (ATM).

Inizialmente la concentrazione di trimero è stata analizzata usando il metodo FT-IR. Di seguito viene riportata la Tabella 7.2 riportante i valori usati per il calcolo del trimero e la concentrazione finale ottenuta.

Tabella 7.2 Concentrazione trimero negli espansi caricati con EG e TEP.

NOME SCHIUMA	INDICE	A1410	A1510	Caromatici [mol/g]	Ctrimero % in peso
H+h NCO 400	400	0,245	0,160	$5,7 \cdot 10^{-3}$	53
H+h NCO 400 10% EG	400	0,230	0,171	$4,96 \cdot 10^{-3}$	41
H+h NCO 400 20%EG	400	0,243	0,219	$4,21 \cdot 10^{-3}$	28
H+h NCO 400 10% TEP	400	0,225	0,147	$5,06 \cdot 10^{-3}$	47
H+h NCO 400 20% TEP	400	0,268	0,180	$4,47 \cdot 10^{-3}$	40

I dati riportati in tabella confermano quanto detto inizialmente. La minore formazione di trimero dovrebbe quindi portare ad una minore temperatura delle schiume caricate rispetto al riferimento non caricato. La schiuma con il contenuto in trimero più basso, H+h NCO 400 20% EG, è quella dovrebbe presentare il più basso profilo di temperatura. La schiuma con TEP alla stessa concentrazione presenta tuttavia una maggiore quantità in trimero. Tutte le schiume prodotte con additivi presentano una concentrazione in trimero inferiore rispetto a quella di riferimento non caricata. Vengono riportati in Figura 7.9 e Figura 7.10 gli andamenti reali delle concentrazioni di isocianurato per le schiume caricate, rispetto all'andamento teorico.

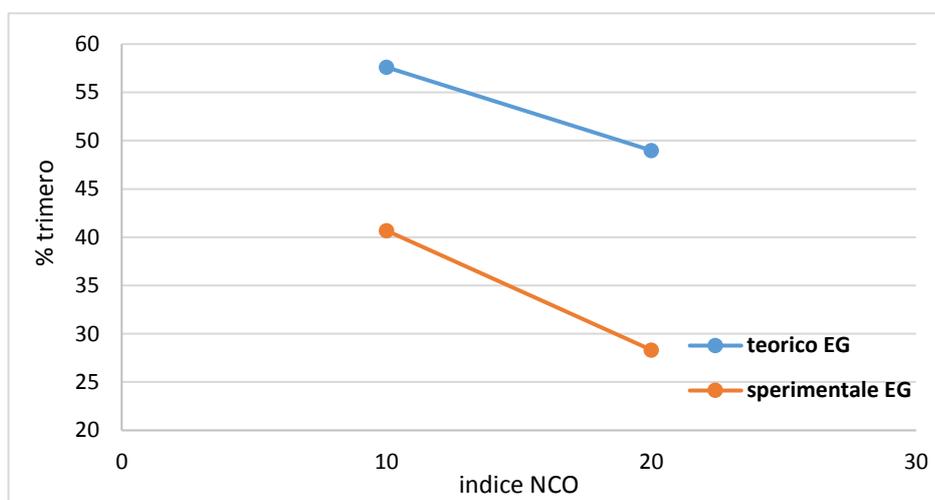


Figura 7.9 Andamento concentrazione trimero teorico contro sperimentale in schiume caricate con EG.

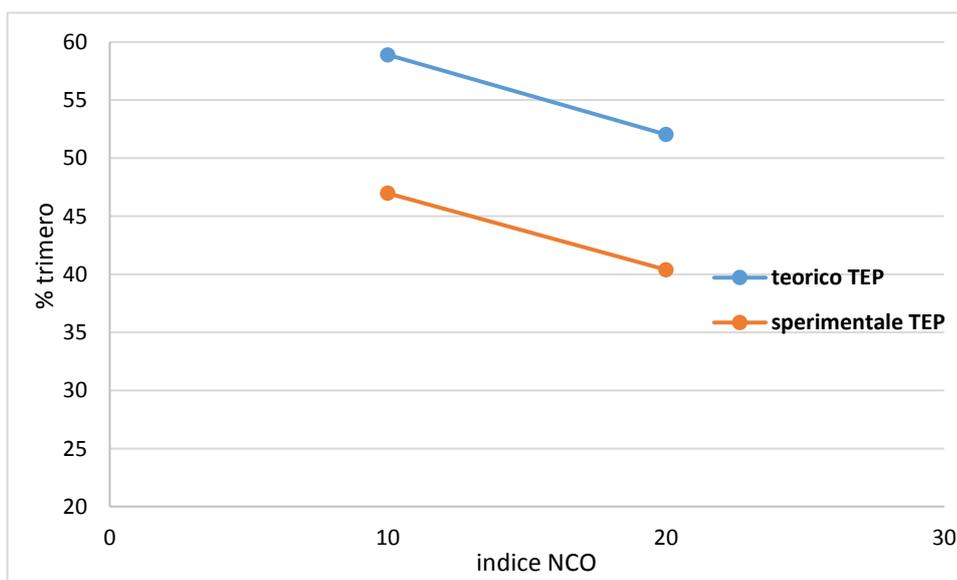


Figura 7.10 Andamento concentrazione trimero teorico contro sperimentale in schiume caricate con TEP.

Si nota come l'andamento della concentrazione di trimero misurata sperimentalmente è inferiore rispetto alla massima ottenibile con entrambe le cariche (EG e TEP).

7.6 Determinazione delle concentrazioni di trimero: modello termico

Il modello termico per il calcolo della concentrazione di isocianurato, è stato applicato anche alle schiume caricate e confrontato con i risultati ottenuti dall' FT-IR. Vengono di seguito riportati in Figura 7.11 e Figura 7.12 i profili di temperatura per le schiume additivate.

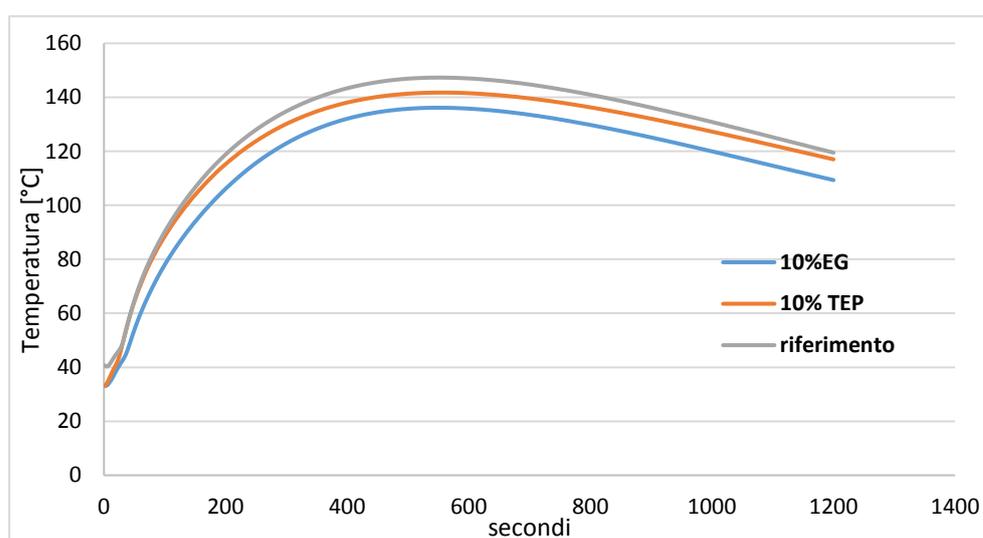


Figura 7.11 Profilo temperatura espansi con carica al 10% e riferimento.

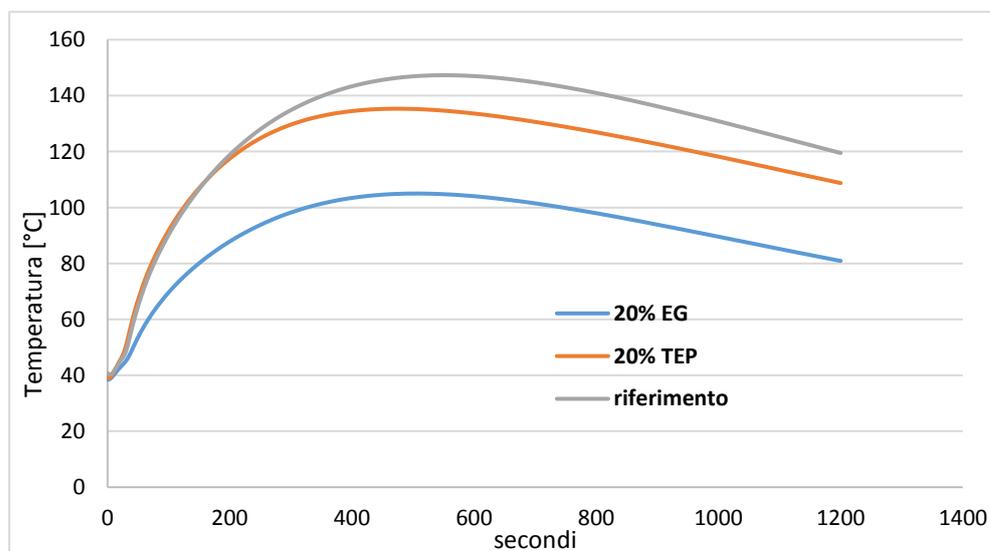


Figura 7.12 Profilo temperatura espansi con carica al 20% e riferimento.

1 – Calcolo della temperatura di reazione massima teorica (ΔT_{ad}^{total})

Come per le schiume non caricate il primo *step*, consiste nel calcolo della temperatura massima adiabatica teorica usando l'equazione 6.7. La densità e il calore specifico del TEP (“pubchem.ncbi.nlm.nih.gov”) sono stati ricavati dalla letteratura, mentre per la grafite espandibile sono stati calcolati. Il cp della grafite^[37] è stato calcolato usando la formula 7.1:

$$cp = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^{-6}T^2 \left[\frac{J}{gK} \right] \quad (7.1)$$

Dove a=-0,28 b=4.3 e c=-2,66, T è la temperatura espressa in Kelvin. Si ottiene quindi un valore di 0,76 J/gK. Per il calcolo della densità della grafite, è stato utilizzato un matraccio graduato con un volume di 10 cc. Considerando il peso ottenuto e sapendo il volume occupato, è stato possibile calcolare la densità della grafite: $\rho=517 \text{ kg/m}^3$.

Avendo a disposizione tutte le informazioni necessarie, è stato possibile calcolare le temperature adiabatiche massime teoriche.

Tabella 7.3 Temperature massime adiabatiche teoriche per gli espansi caricati.

NOME SCHIUMA	ΔT_{ad}^{total} [°C]
H+h NCO 400 10% EG	186
H+h NCO 400 20% EG	165
H+h NCO 400 10% TEP	187
H+h NCO 400 20% TEP	172

2 – Calcolo della temperatura massima sperimentale (ΔT_{ad}^{exp})

Successivamente al calcolo della temperatura teorica adiabatica è stato possibile calcolare il valore della temperatura massima adiabatica sperimentale. Necessario per il calcolo il valore della costante di raffreddamento di ogni sistema espanso. Vengono riportati in Figura 7.11 gli andamenti degli espansi caricati con il 10% di EG e TEP rispettivamente. (i grafici di b per i caricati al 20% in TEP e EG sono riportati in appendice A).

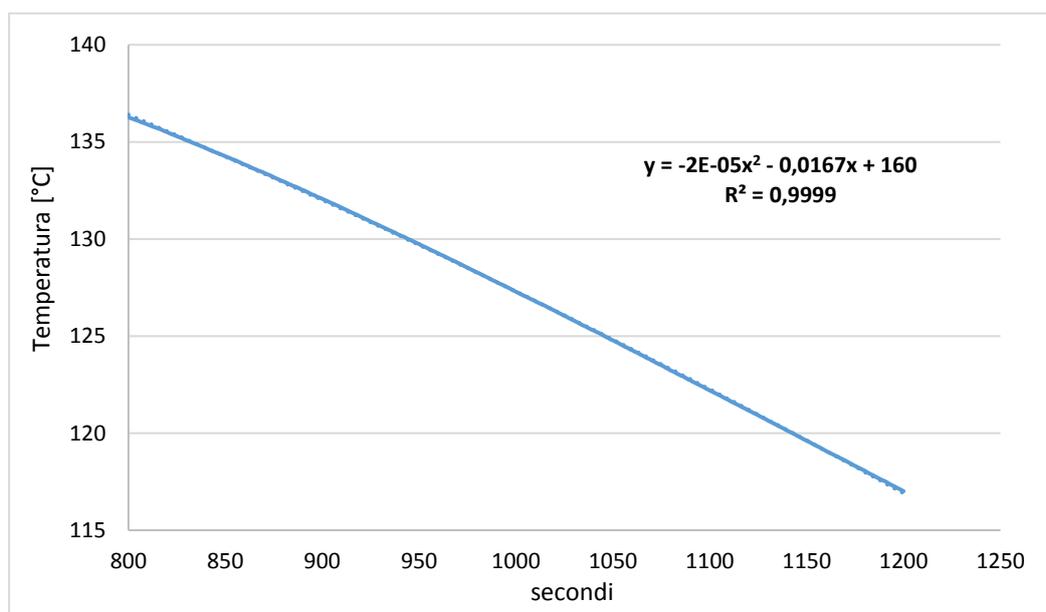
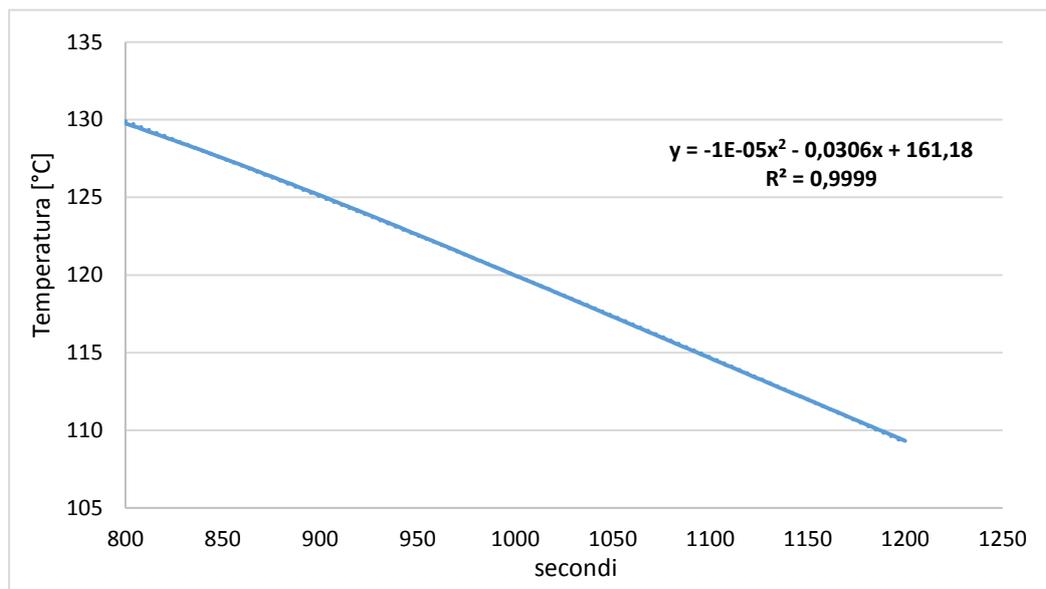


Figura 7.11 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma caricata al 10% EG (sopra) e in quella al 10% TEP (sotto).

Vengono riportati in Tabella 7.4 i risultati ottenuti per le quattro schiume caricate.

Tabella 7.4 Valori della costante di raffreddamento per gli espansi caricati.

NOME SCHIUMA	b [1/s]
H+h NCO 400 10% EG	0,000543
H+h NCO 400 20% EG	0,000454
H+h NCO 400 10% TEP	0,000572
H+h NCO 400 20% TEP	0,000440

Avendo i valori della costante di raffreddamento è possibile tracciare il profilo di temperatura misurato rispetto a quello adiabatico ottenuto, per ogni espanso.

Vengono riportati in Figura 7.12 i profili relativi alle schiume caricate al 10% in EG e TEP.

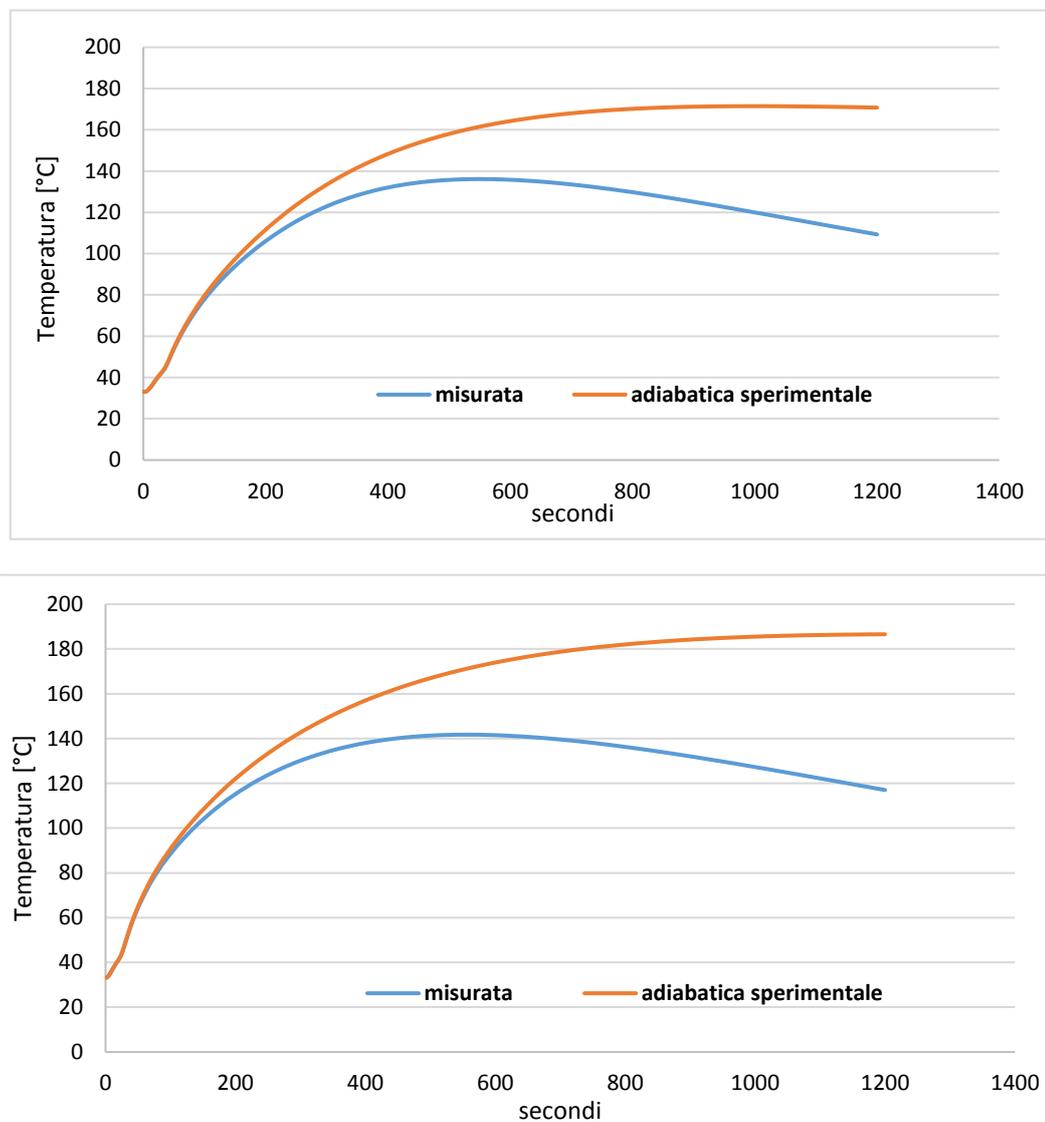


Figura 7.12 Profilo di temperatura adiabatico sperimentale vs misurata per schiume con 10% EG (sopra) e 10% TEP (sotto).

Tabella 7.5 Temperature massime adiabatiche sperimentali per gli espansi caricati.

NOME SCHIUMA	ΔT_{ad}^{exp} [°C]
H+h NCO 400 10% EG	171
H+h NCO 400 20% EG	128
H+h NCO 400 10% TEP	186
H+h NCO 400 20% TEP	159

3 – Determinazione della resa in trimero

Infine si è calcolato l'aumento di temperatura dovuto al contributo delle sole reazioni a uretano e urea.

Tabella 7.6 Temperatura dovuta alla reazione a uretano e urea per gli espansi caricati.

NOME SCHIUMA	$\Delta T_{fase\ 1}$ [°C]
H+h NCO 400 10% EG	56,2
H+h NCO 400 20% EG	43,1
H+h NCO 400 10% TEP	57,8
H+h NCO 400 20% TEP	50,8

Considerando l'equazione 6.19, ed avendo a disposizione tutti i dati delle temperature, è possibile calcolare la resa in trimero dei quattro espansi caricati.

Tabella 7.7 Concentrazione di trimero calcolato nelle schiume caricate.

NOME SCHIUMA	Y [%]	% trimero su grammi totali di schiuma
H+h NCO 400 riferimento	95	54
H+h NCO 400 10% EG	88	44
H+h NCO 400 20% EG	69	29
H+h NCO 400 10% TEP	98	50
H+h NCO 400 20% TEP	91	41

I risultati riportati in tabella confermano, come già visto con il metodo FT-IR, che la presenza dei ritardanti diminuisce la formazione di trimero. All'aumentare della concentrazione degli additivi il sistema si riscalda meno, a seguito del fatto che i ritardanti introdotti assorbono parte del calore sviluppato nelle reazioni di formazione di uretano e urea. La minor temperatura raggiunta ha come conseguenza di una minore formazione di isocianurato. Si nota un netto calo in trimero nella schiuma con il 20% EG, essendo quest'ultima l'espanso con la minore temperatura di reazione. Vengono riportati in Figura 7.12 il confronto fra i risultati ottenuti con il metodo FT-IR e con il modello termico.

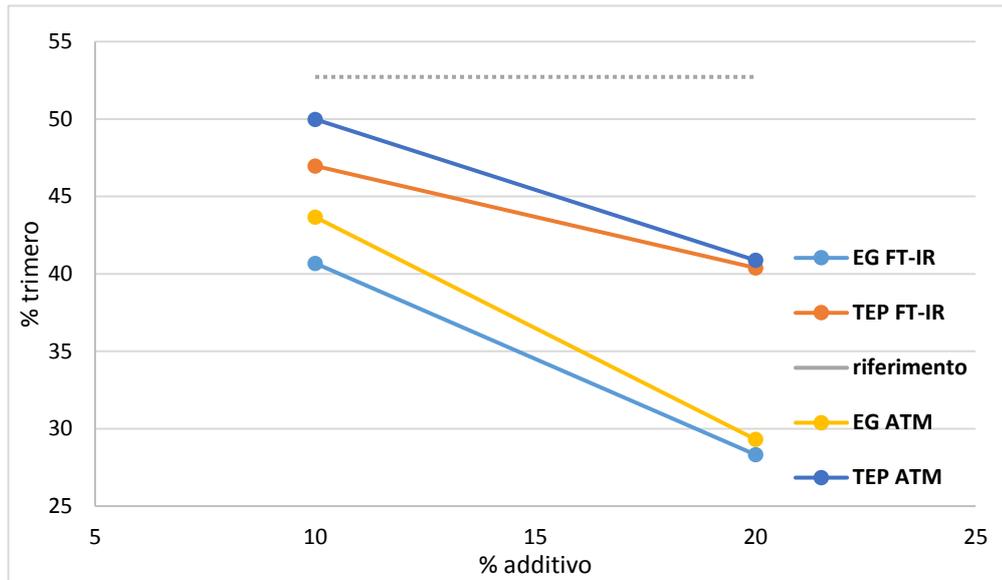
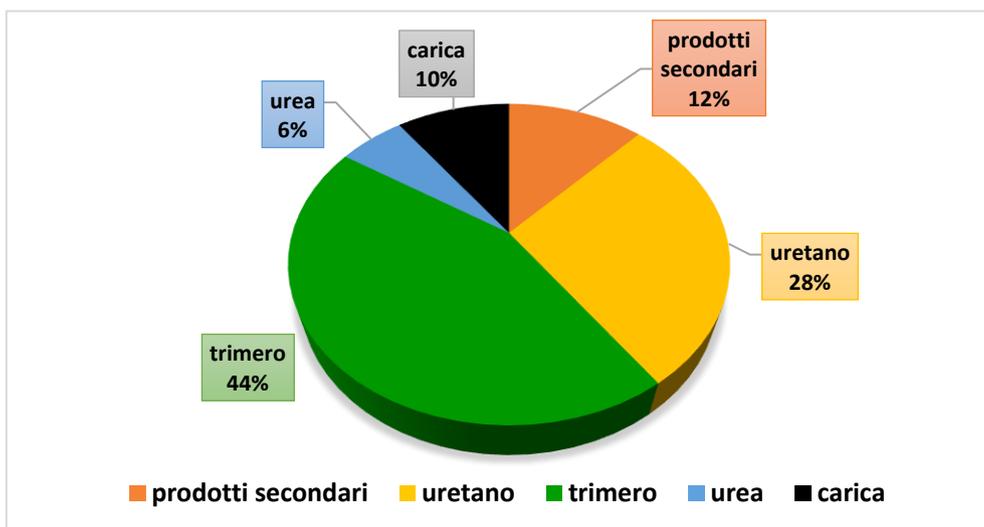


Figura 7.12 Confronto risultati FT-IR e ATM.

La concentrazione di isocianurato calcolata con il modello termico (ATM) è sempre maggiore rispetto a quella ottenuta dal metodo FT-IR; tuttavia all'aumentare della concentrazione di additivo i profili tendono ad avvicinarsi sia per i carichi con TEP che EG

Infine sono state calcolate le composizioni delle schiume caricate. I grafici riportati in Figura 7.13 riportano le concentrazioni dei prodotti formati nelle schiume caricate a TEP.



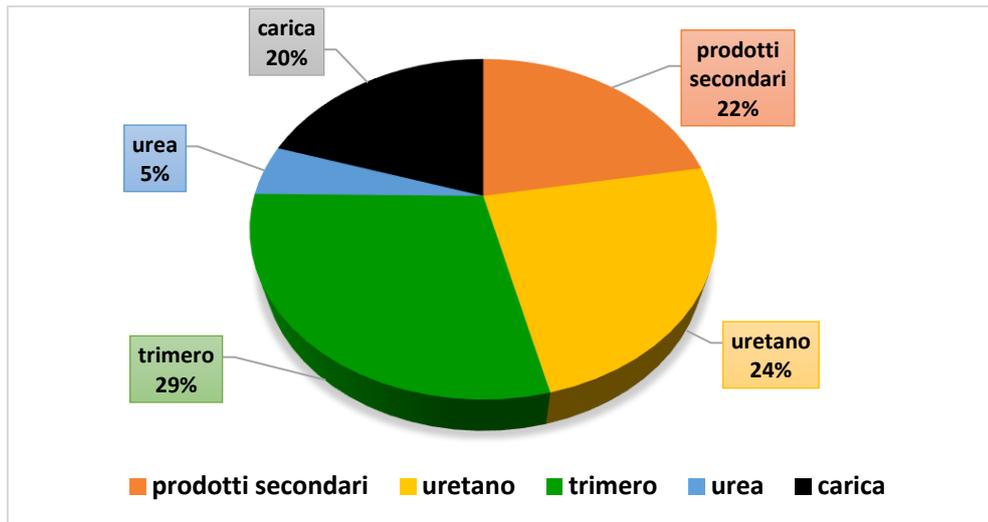
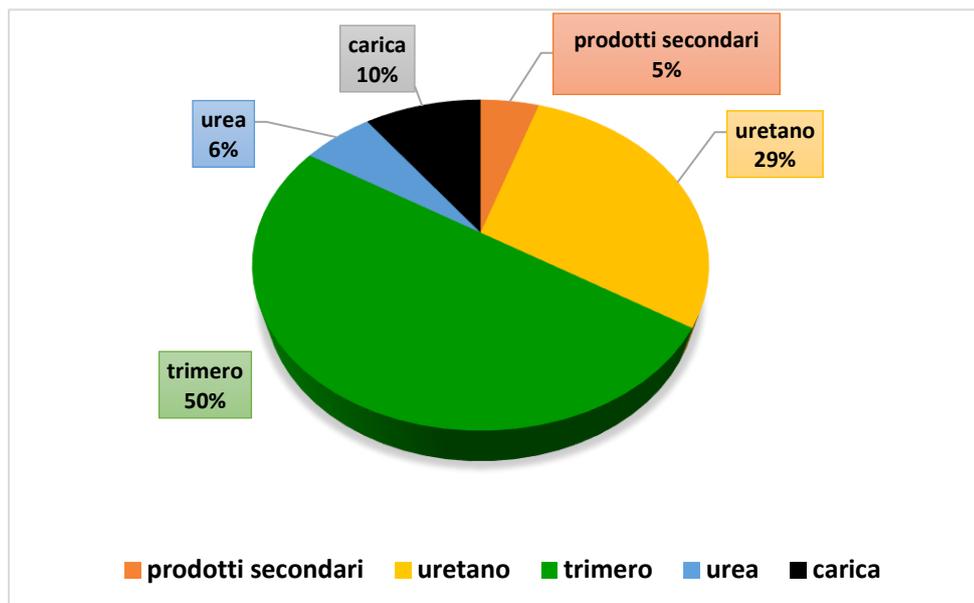


Figura 7.13 *Composizione espansi con 10% TEP(sopra) e 20%TEP (sotto).*

Vengono riportati in Figura 7.14 le composizioni delle schiume additivate con 10% EG e 20% EG.



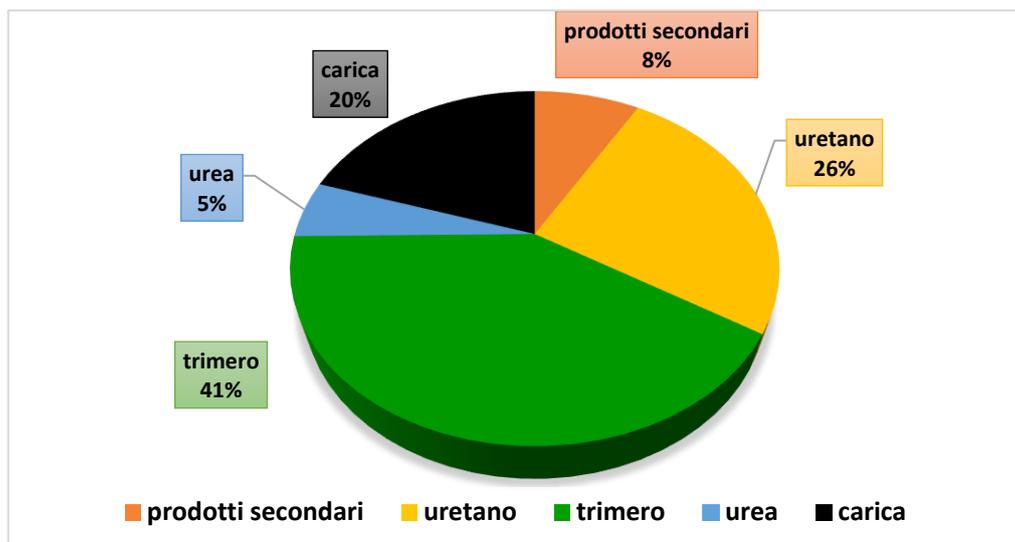


Figura 7.14 Composizione espansi con 10% EG(sopra) e 20%TEP (sotto).

7.7 Indice di ossigeno (LOI)

L'indice di ossigeno non fornisce informazioni sul contributo della schiuma nella fase iniziale dell'incendio ma sulla fase iniziale dell'ignizione. Quindi, all'aumentare dell'indice di ossigeno, diminuisce la probabilità che il materiale in analisi sia l'elemento scatenante dell'incendio stesso. In Tabella 7.8 sono riportati i valori ottenuti per i sistemi caricati e la schiuma di riferimento.

Tabella 7.8 Valori LOI per sistemi additivati.

NOME SCHIUMA	LOI [%]
Riferimento	25,4
H+h NCO 400 10% EG	31,3
H+h NCO 400 20% EG	37
H+h NCO 400 10% TEP	35
H+h NCO 400 20% TEP	39,8

Per evidenziare meglio, al variare della percentuale di additivo aggiunto la variazione dell'indice di ossigeno, vengono schematizzati in Figura 7.15 gli andamenti delle diverse schiume.

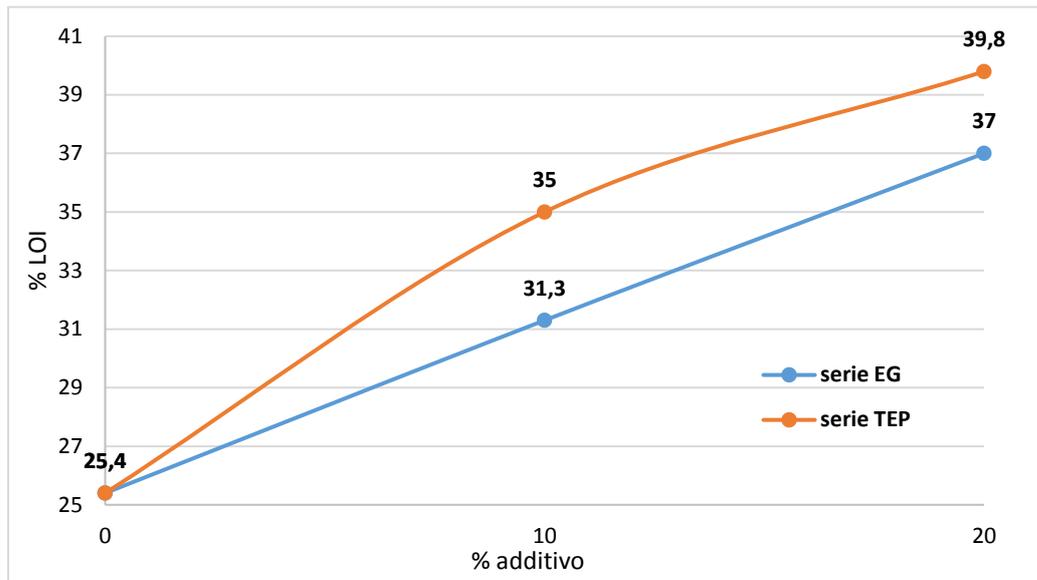


Figura 7.15 Andamento indice di ossigeno all'aumentare della % carica per sistemi con EG e TEP.

Si nota come per entrambi i ritardanti si abbiano buoni miglioramenti dell'indice di ossigeno; tali miglioramenti sono tanto più marcati quanto più elevato è il contenuto di additivo.

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato lo sviluppo e la caratterizzazione di espansi rigidi poliisocianurici (PIR), a diverso indice di isocianato, espansi con i nuovi agenti espandenti idrofluoroolefinici (HFO), da soli o in miscela con acqua, dotati di proprietà ottimali dal punto di vista fisico-meccanico e di reazione al fuoco. Poiché tutte le proprietà degli espansi PIR sono fortemente condizionate dal contenuto di isocianurato, in questo lavoro di tesi è stato applicato un metodo recentemente sviluppato basato sull'analisi FTIR per la quantificazione del contenuto di isocianurato nelle schiume prodotte. I risultati ottenuti sono stati confrontati con un metodo, basato su un modello termico, già disponibile in letteratura. Entrambe le metodologie di analisi, che hanno fornito risultati concordi, hanno mostrato che il contenuto di trimero aumenta all'aumentare dell'indice di isocianato, e risulta essere pressoché equivalente per i sistemi a indice NCO 400 espansi ad acqua e miscela HFO-acqua. Si è inoltre osservato che, all'aumentare dell'indice, la quantità di trimero reale si discosta da quella (teorica) attesa a causa della maggiore formazione di sottoprodotti nelle reazioni secondarie dell'isocianato, probabilmente a causa dell'elevato grado di reticolazione dei sistemi ad alti indici. Infine, si è visto che la quantità di trimero ottenuta per i sistemi caricati con ritardanti di fiamma (EG e TEP) diminuisce all'aumentare della quantità di additivo immesso nel sistema ed è sempre minore di quella ottenuta dalla schiuma di riferimento.

Dalla caratterizzazione meccanica è emerso che l'aumento del contenuto di isocianurato infragilisce le strutture a indici NCO maggiori di 300 per gli espansi a miscela HFO-acqua e solamente acqua, mentre gli espansi a solo HFO mantengono buone proprietà anche a indici maggiori di NCO 300. Per le schiume caricate, l'aumento della carica a parità di indice di isocianato, diminuisce le proprietà meccaniche del sistema.

La conducibilità termica dei sistemi aumenta con l'indice NCO. Le schiume espanse con HFO presentano una conducibilità nettamente migliore rispetto a quelle espanse ad acqua. Nelle schiume caricate la conducibilità aumenta all'aumentare della carica introdotta ed è nettamente maggiore rispetto alla schiuma di riferimento non caricata. L'indice di ossigeno (LOI) aumenta all'aumentare della quantità di ritardante introdotto nel sistema, ed è migliore per le schiume caricate con trietilfosfato piuttosto che grafite espandibile.

Bibliografia

1. Conte, G. (2014). Utilizzo di materie prime sostenibili per la preparazione di espansi poliisocianurici a migliorata reazione al fuoco. *Tesi di laurea in Ingegneria Chimica e dei processi industriali*, DPCI. Università di Padova.
2. Levchik, S. V. e E. D. weil (2004) Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes-a review of recent literature. *Polymer International*, 53, 1585-1610.
3. Chattopadhyayl, D. K. E D.C. Webster (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 34, 1068-1133.
4. Randall, D. e S. Lee (2002). *The polyurethanes Book*. Wiley & Sons Ltd., New York (U.S.A)
5. Ionescu, M. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Smithers Rapra.
6. Cecchetto, M. (2004). Miglioramento del comportamento al fuoco e della stabilità termica dei sistemi poliisocinurati modificati con inorganici. *Tesi di laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI. Università di Padova.
7. David Eaves (2004). *Handbook of polymer foams*. Rapra Technology limited.
8. Dournel P. e Lothar Zipfel (2003). Analysis of the Evolution of PIR Foams in the Context of the PhaseOut of HCFC's. *Journal of Cellular Plastic*, 39, 211-227.
9. Santarpia, L. (2005). *Dispense del corso di "Sistemi e Impianti Antincendio"*, Facoltà di Ingegneria per l'ambiente ed il Territorio, Università di Roma "La Sapienza".
10. Singh, H. e A.K. Jain (2008). Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1115-1143.
11. Kiliars, P. e C.D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35, 902-958.
12. Tosato, A. (2012). Sviluppo di espansi poliuretanicici da materie prime rinnovabili con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei processi industriali*, DPCI, Università di Padova.

13. Buist, J.M. (1990), Development in polyurethane-1, *Applied Science Publisher*, pag 178-183.
14. Dick, C., E. Dominguez-Rosado. B. Eling, J.J. Liggat, C.I Lindsay, S.C Martin, M.H Mohammed, G. Seeley, C.E. Snape (2001). The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry. *Polymer*, 42, 913-923.
15. Lewin, M., E.D. Weil (2000). *Fire Resistance Materials*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, pag 1.
16. Piovesan, F. (2016), Studio delle proprietà strutturali e del comportamento al fuoco di espansi poliisocianurici ad elevato indice di -NCO. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei processi industriali*, DPCI, Università di Padova.
17. Ashida, K., J. Kashiname (1992). Open Cell Isocyanurate Foams: a Novel Route to High Performance Thermal Insulation Panels. Presentato a Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, 21-24 ottobre.
18. 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.
19. Associazione Italiana Polistirene Espanso (2006). Il comportamento al fuoco e la classificazione dei materiali nella direttiva europea CPD 89/106. Decreti, norme e classificazione dell'EPS. *Pubblicazione online*.
20. Ministero dell'interno (1984). *D.M. 26 Giugno 1984. Classificazione di reazioni al fuoco ed omologazione dei materiali ai fini di prevenzione degli incendi*. Pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.
21. Bari, L. (2005). Reazione al fuoco. Le pareti Poroton[®] e la normativa italiana. *Pubblicazione online*.
22. Stefani, A. (2005). I nuovi poliuretani: Presentato al *Convegno sull'efficienza energetica in edilizia*. Venezia (Italia), 7-9 Aprile.
23. Frisch, K.C., V. Sendjarevic, A. Sendjarevic, H. Lekovic (1992). New Heat Resistant Isocyanate Based Foams for Structural Applications, *Journal of Cellular Plastic*, 28, 316-329.
24. Lobo, H., J.V. Bonilla (2003). *Handbook of plastic analysis*. Marcel Dekker inc, 268-270.
25. Smith, B., (1999). Infrared spectral interpretation – A systematic approach. *CRC Press*, 230-234.

26. Stoyko, F., (2005). *Handbook of condensation thermoplastic elastomers*. Wiley, 368-370.
27. Smith, B., (1999). Infrared spectral interpretation – A systematic approach. *CRC Press*, 53-55.
28. Sharma, B.K., (2007). *Spetroscopy*. *Goel Publishing House*, 290-293.
29. Modesti, M., A. Lorenzetti (2000) An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. *European Polymer Journal*, 37, 949-954
30. Bolko, R., C. J. Loevenich (2006). High Throughput Screening of Rigid Polyisocyanurate Foam Formulations: Quantitative Characterization of Isocyanurate Yield via the Adiabatic Temperature Method. *Journal of Cellular Plastics*, 42, 17-47. Daimay, L.V., B.C. Norman, G.F. William, G.G. Jeanette, (1991). The Handbook of infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. *Accademic Press*, 169-171.
31. Daimay, L.V., B.C. Norman, G.F. William, G.G. Jeanette, (1991). The Handbook of infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. *Accademic Press*, 169-171.
32. Meneghetti, M., (2016). Sintesi e caratterizzazione di espansi poliisocianurici ad elevata stabilità termica e migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Scienze dei Materiali*, Università di Padova.
33. Bolko, R., C. J. Loevenich (2006). A Quantitative Investigation of the Effect of the Recipe on the Trimer-yield in Polyisocyanurate Foams. *Journal of Cellular Plastics*, 42, 289-305
34. Dow Plastics. Product information.
35. Yusheng, Z. (2015). Modeling and experimental study of polyurethane foaming reactions. University of Missouri-Columbia.
36. Welte, R.E. (1984). *Journal Cellular Plastics*, September-October, 351-356.
37. Alfer, S.A., A.S. Skoropanov, A.A. Vecher, L.S. Malei, M.D. Malei (1985). High-Temperature investigation of raw material for thermally exfoliated graphite (TEG) production and study of the thermophysical properties of TEG products. *Thermochimica Acta*, 489-492.

SITOGRAFIA

www.polymertechnology.it

www.andersonmaterials.com

www.epcb.it

www.honeywell-refrigerants.com

pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

www.virtualchemistry.org

APPENDICE A

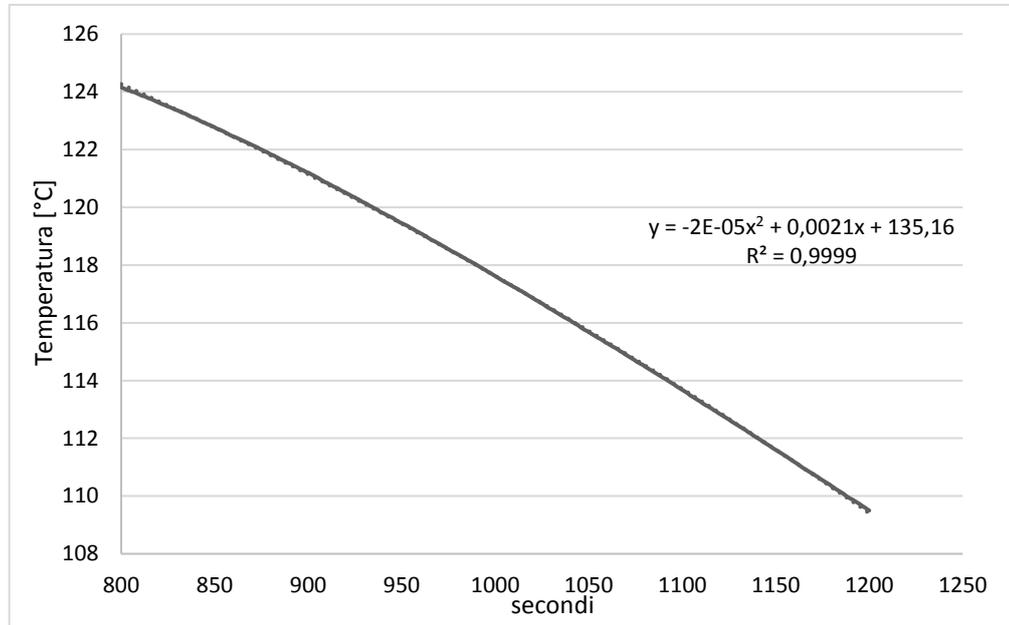


Figura A.1 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma espansa a HFO indice 200.

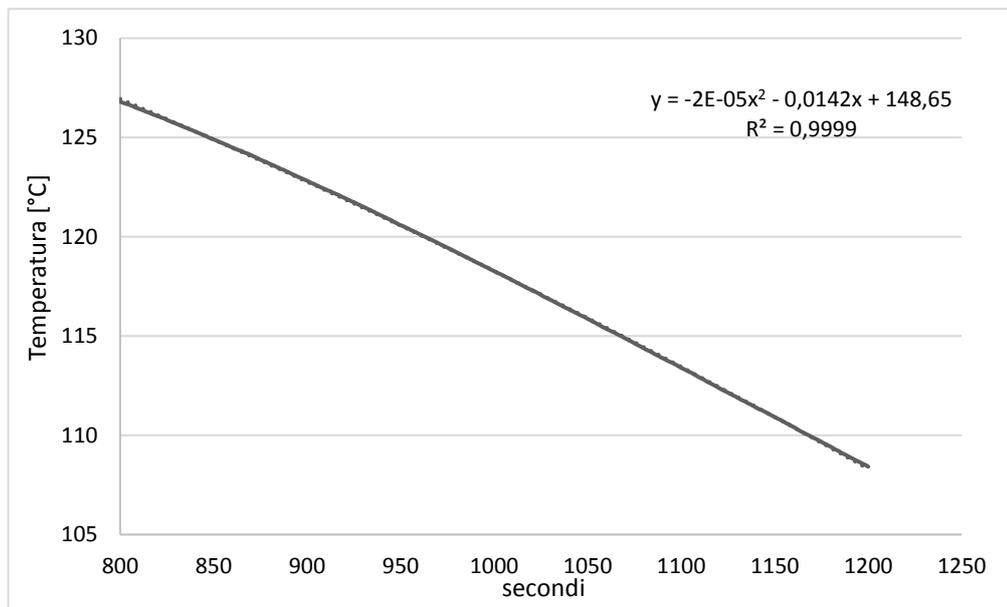


Figura A.2 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma espansa a HFO indice 300.

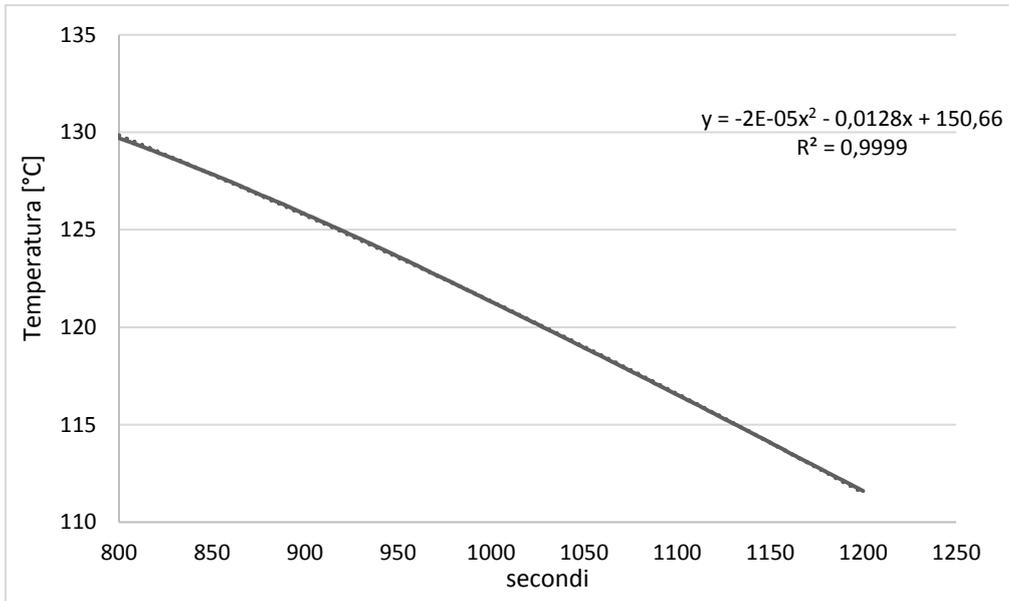


Figura A.3 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma espansa a HFO indice 400.

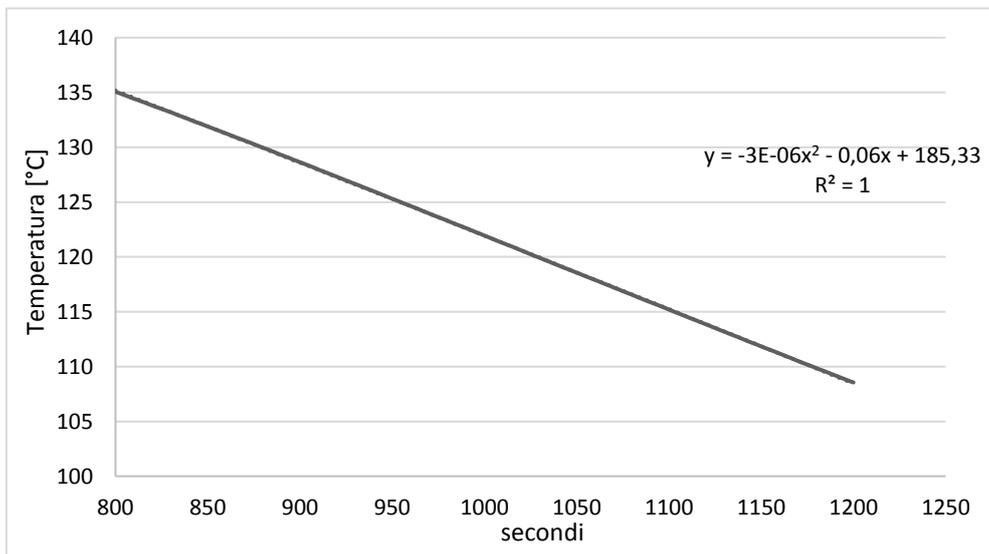


Figura A.4 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma espansa ad acqua indice 200.

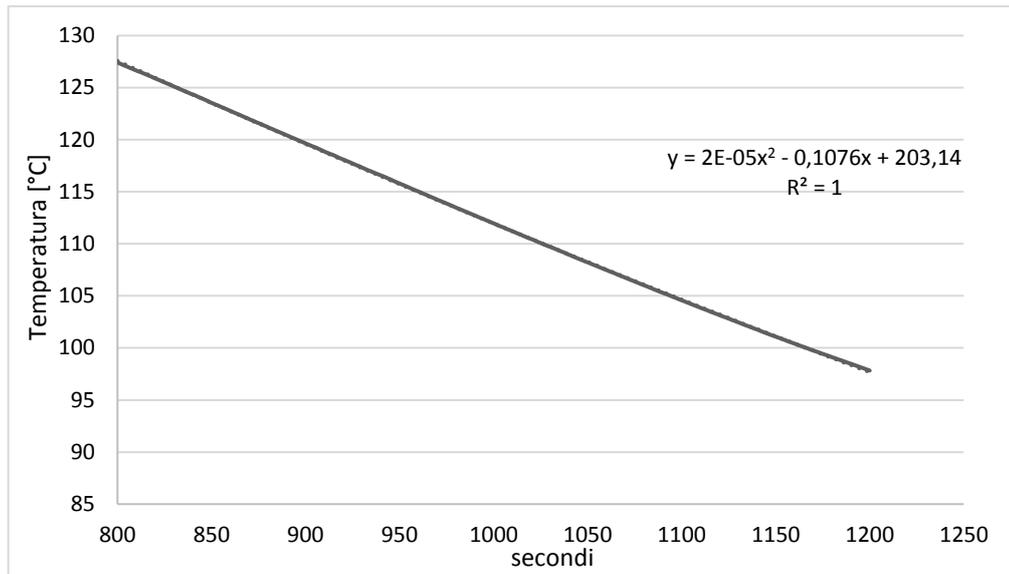


Figura A.5 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma espansa ad acqua indice 300.

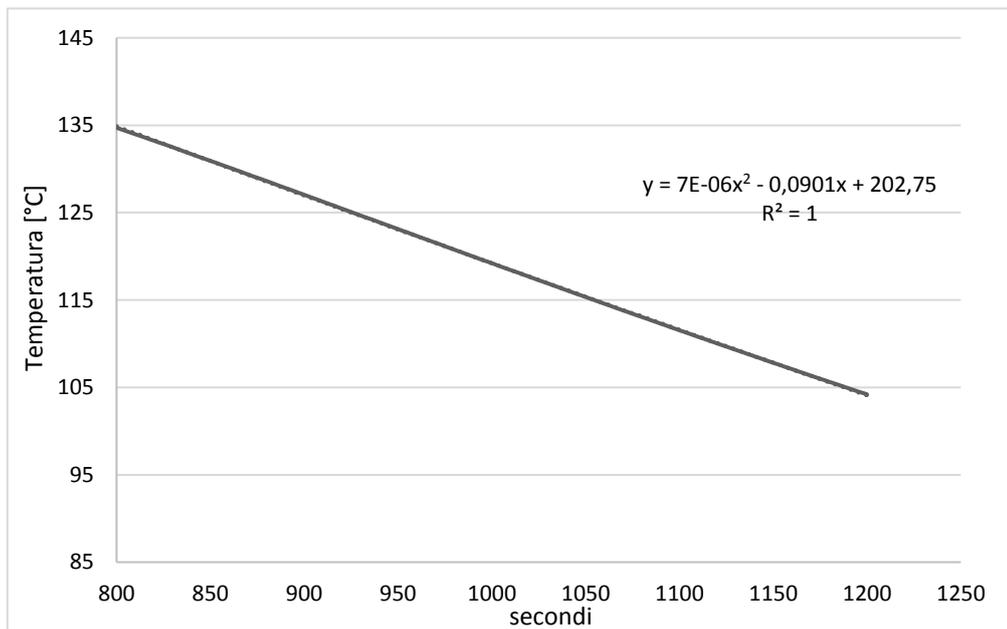


Figura A.6 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma espansa ad acqua indice 400.

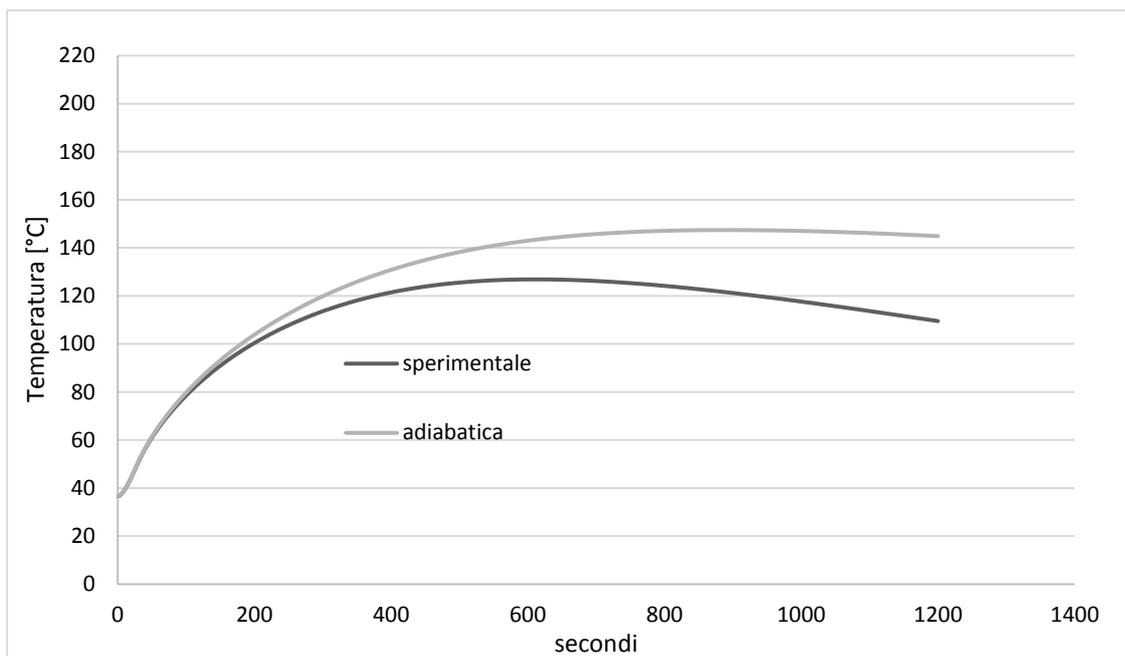


Figura A.7 Andamento delle temperatura adiabatica sperimentale contro andamento temperatura misura per schiume espanse a HFO indice 200.

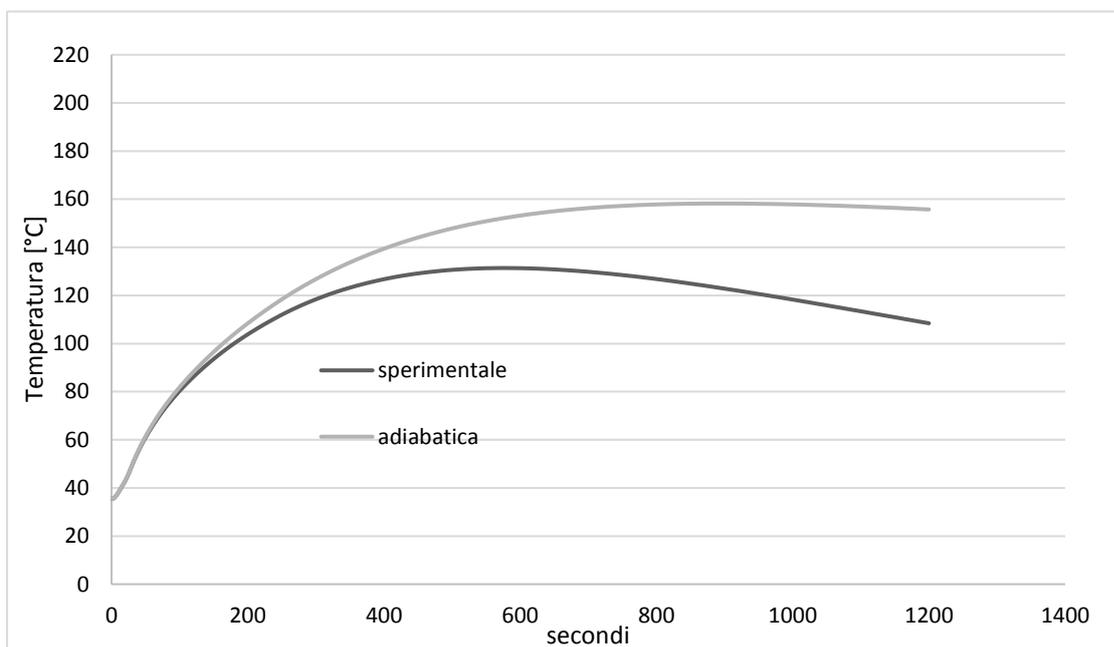


Figura A.8 Andamento delle temperatura adiabatica sperimentale contro andamento temperatura misura per schiume espanse a HFO indice 300.

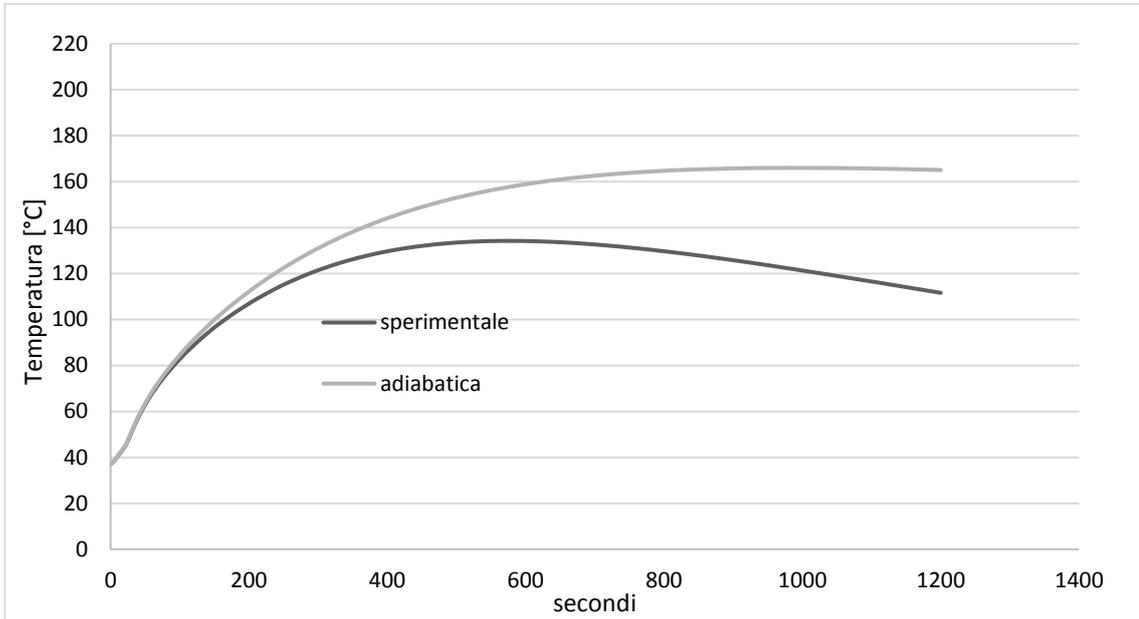


Figura A.9 Andamento delle temperatura adiabatica sperimentale contro andamento temperatura misura per schiume espanse a HFO indice 400.

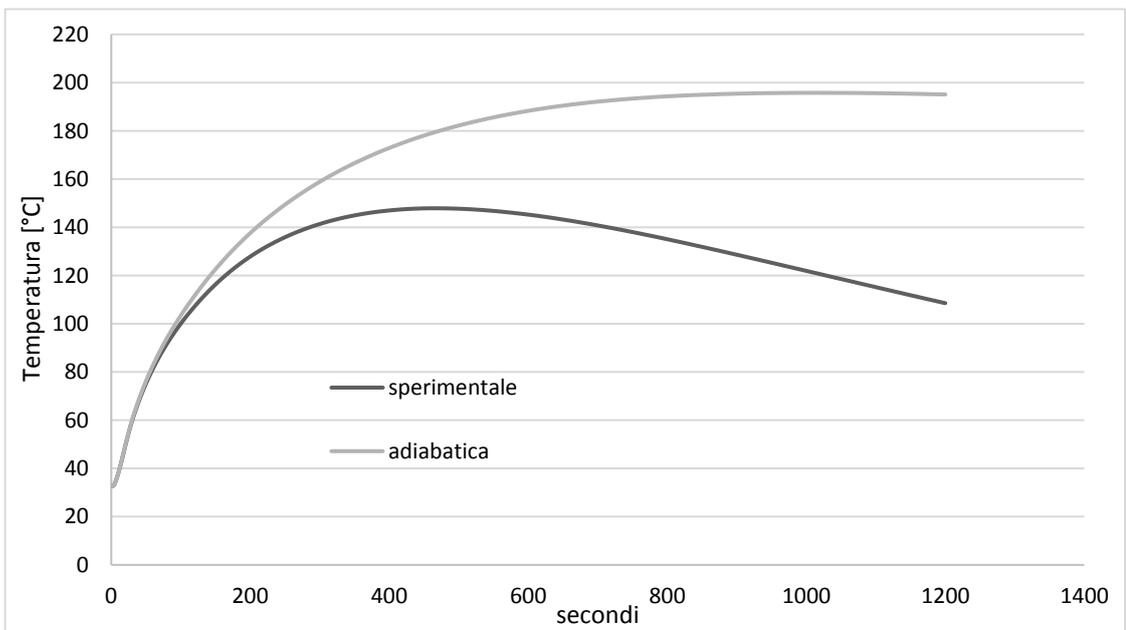


Figura A.10 Andamento delle temperatura adiabatica sperimentale contro andamento temperatura misura per schiume espanse ad acqua indice 200.

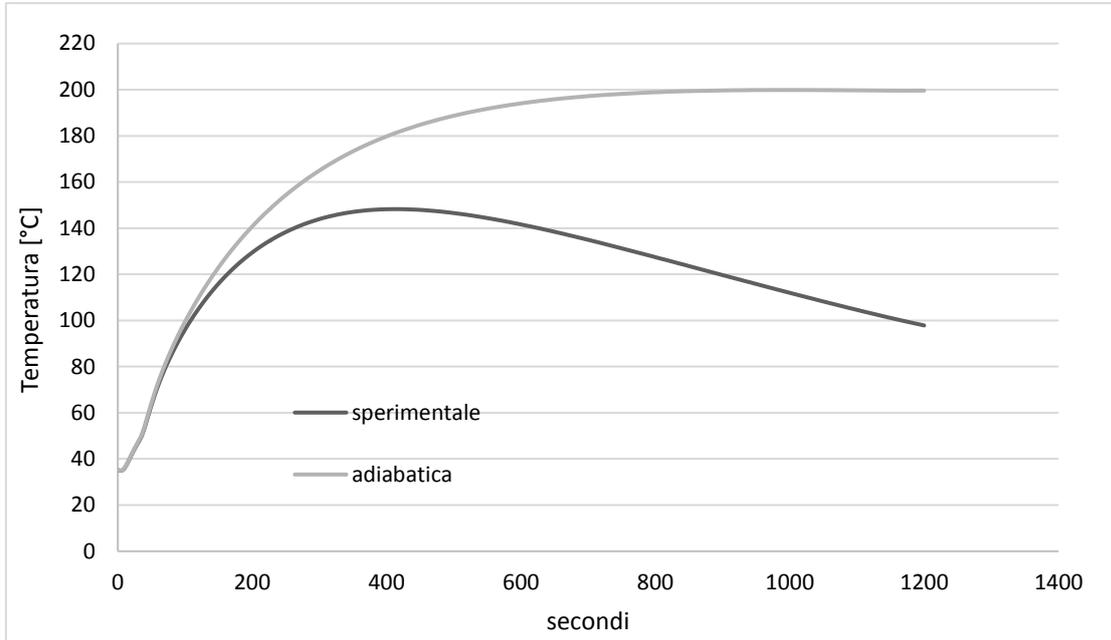


Figura A.11 Andamento delle temperatura adiabatica sperimentale contro andamento temperatura misura per schiume espanse ad acqua indice 300.

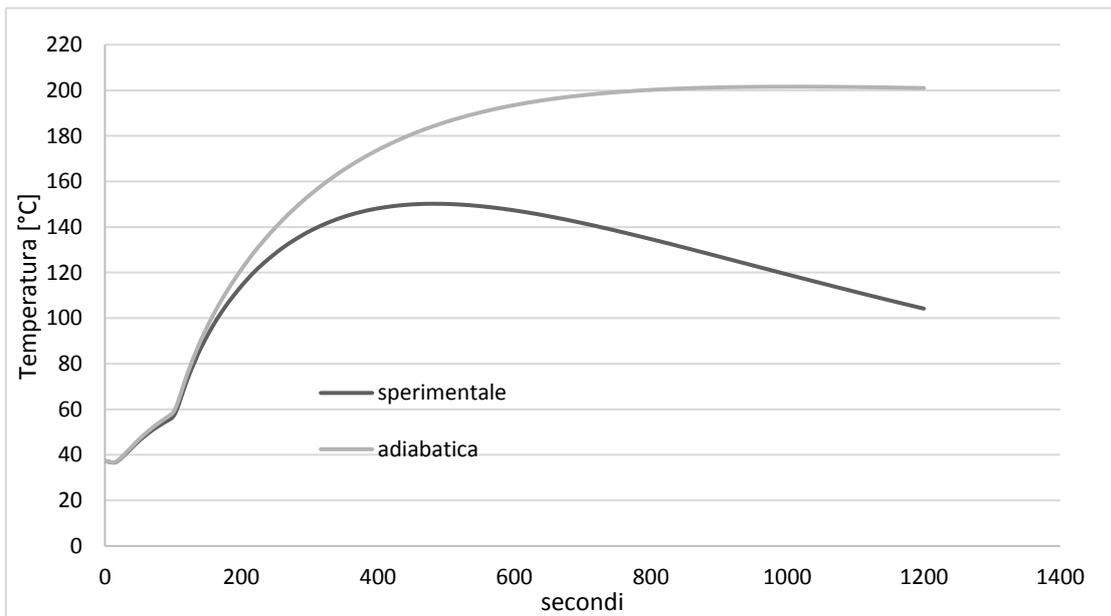


Figura A.12 Andamento delle temperatura adiabatica sperimentale contro andamento temperatura misura per schiume espanse ad acqua indice 400.

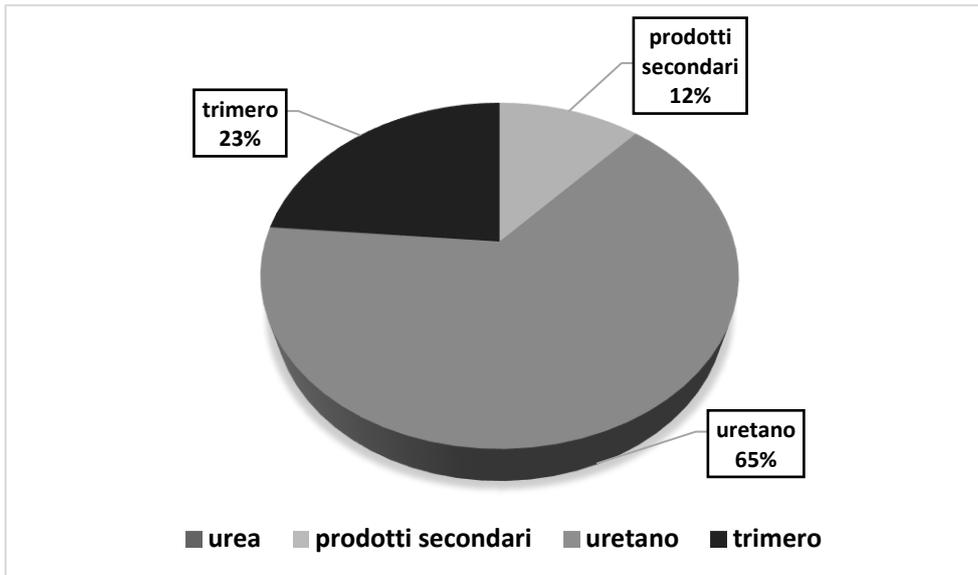


Figura A.13 Distribuzione dei composti in PIR espansi a HFO indice NCO 200.

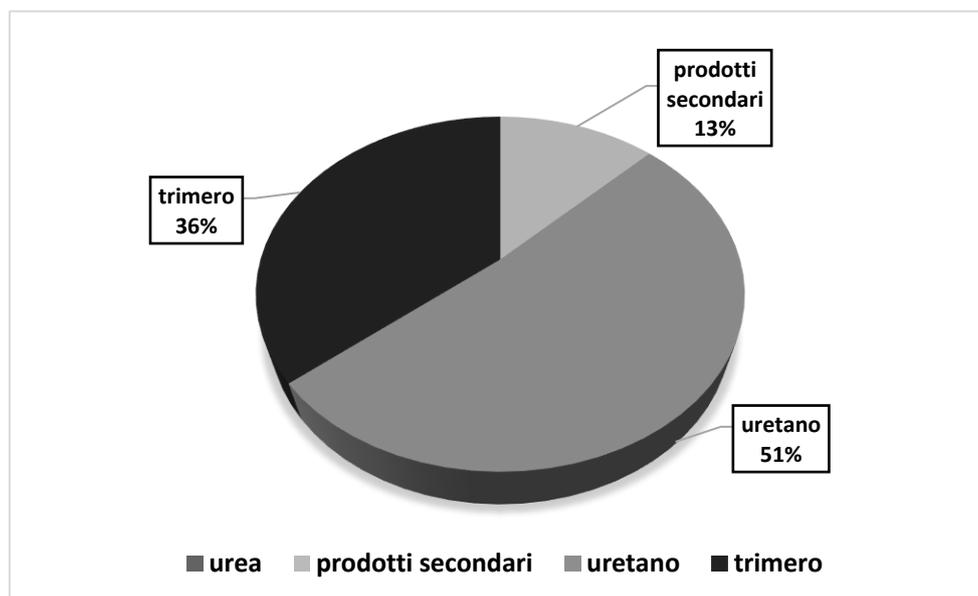


Figura A.14 Distribuzione dei composti in PIR espansi a HFO indice NCO 300.

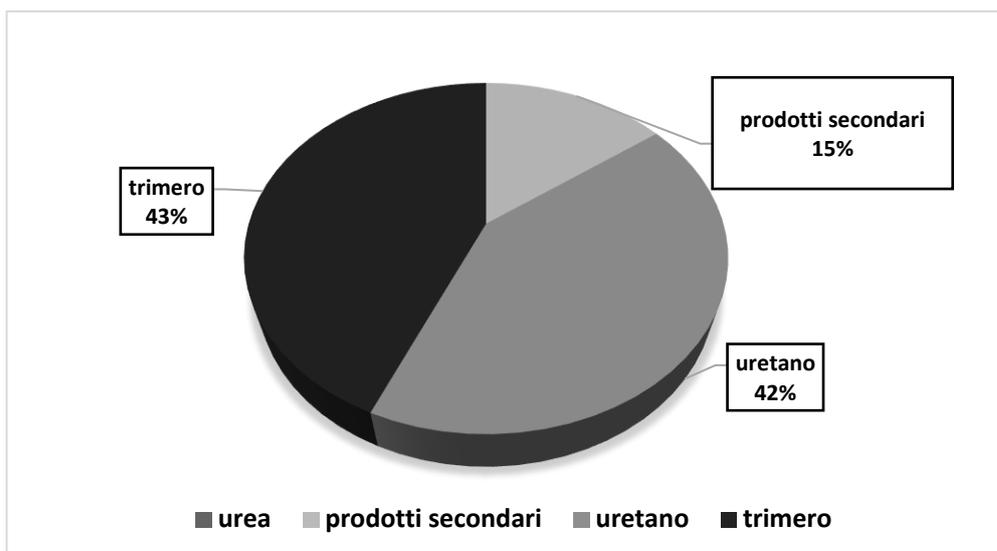


Figura A.15 Distribuzione dei composti in PIR espansi a HFO indice NCO 400.

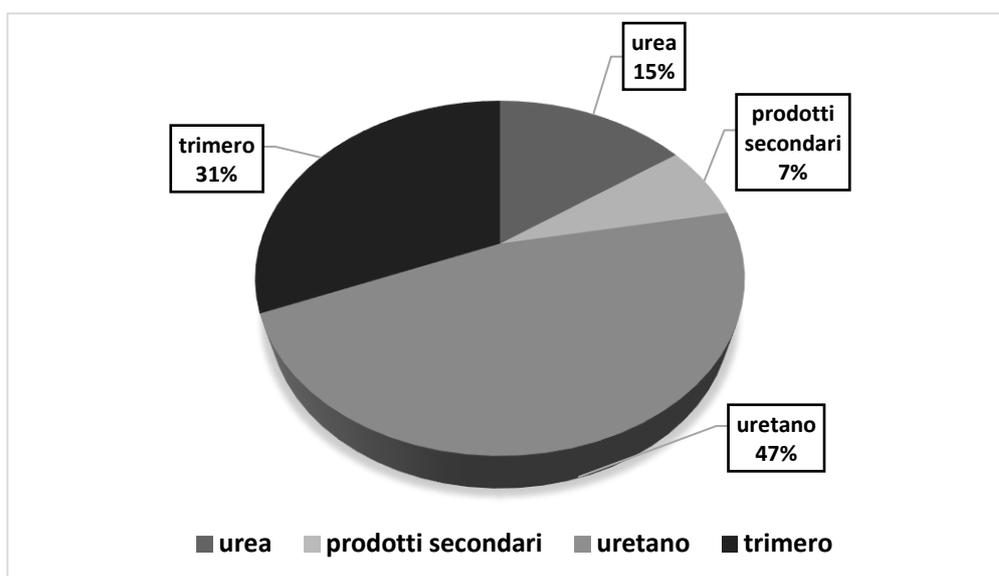


Figura A.16 Distribuzione dei composti in PIR espansi ad acqua indice NCO 200.

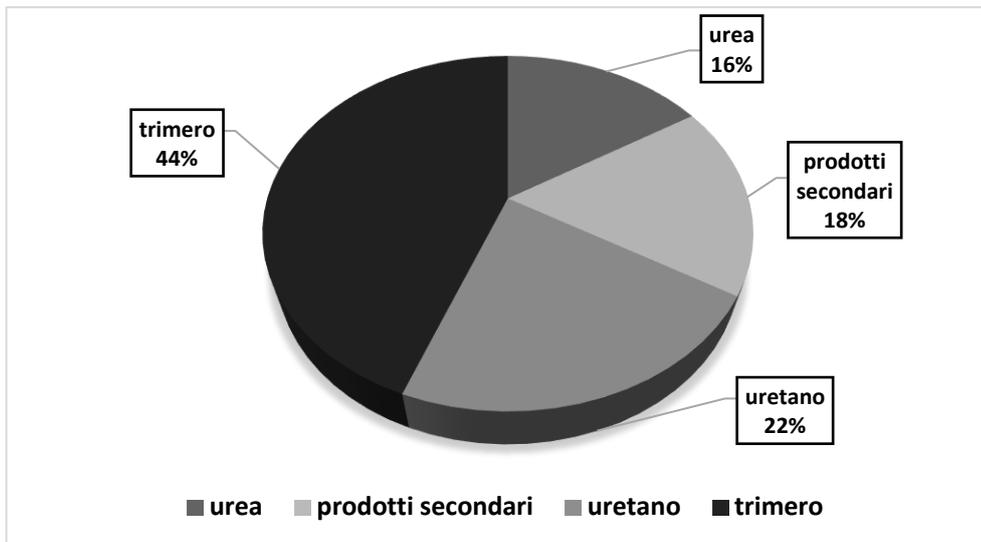


Figura A.17 Distribuzione dei composti in PIR espansi ad acqua indice NCO 300.

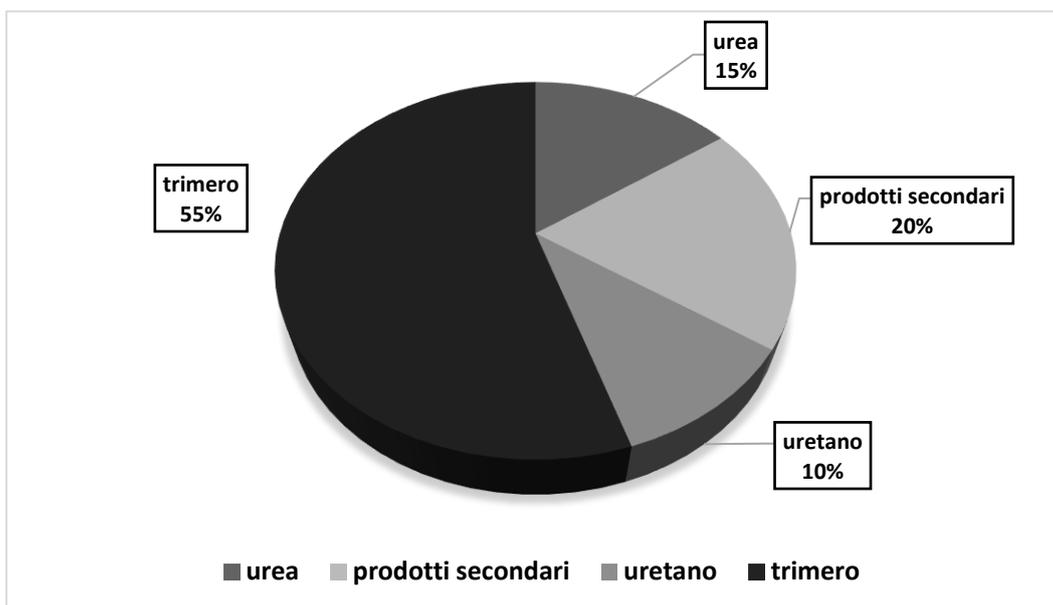


Figura A.18 Distribuzione dei composti in PIR espansi ad acqua indice NCO 400.

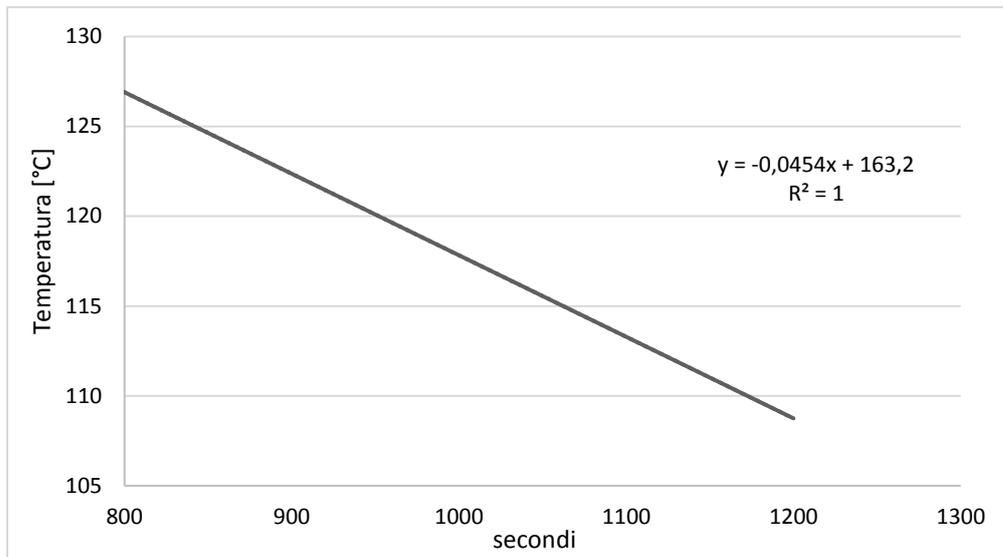


Figura A.19 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma caricata al 20% TEP.

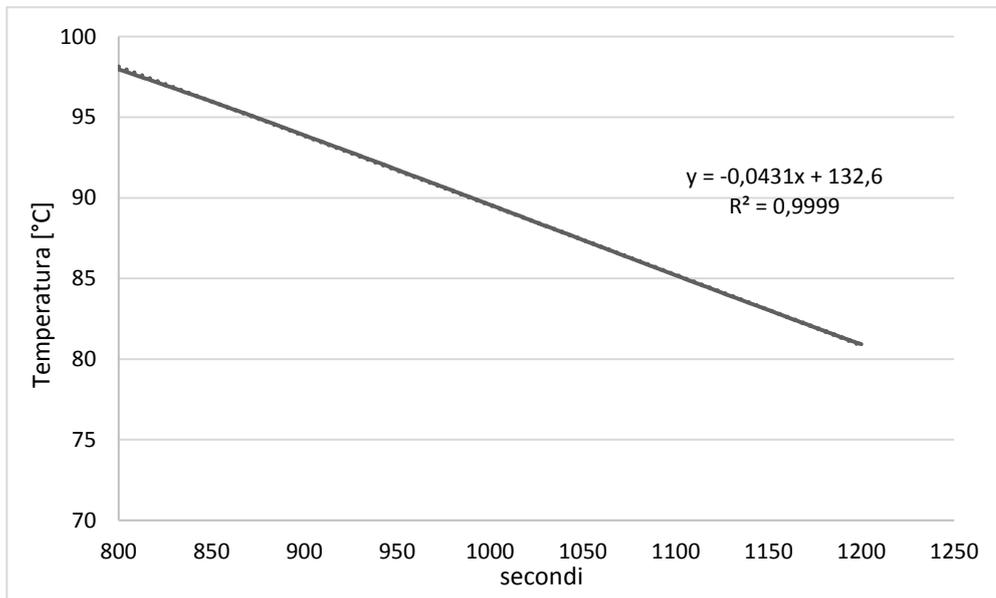


Figura A.20 Fitting retta di raffreddamento per il calcolo del coefficiente b nella schiuma caricata al 20% EG.

Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il Prof. Michele Modesti per la grande opportunità datami, e la Prof.ssa Lorenzetti per avermi seguito, supportato e sopportato lungo l'intero cammino di tesi, dandomi sempre ottimi consigli e suggerimenti.

Voglio inoltre ringraziare tutte le persone che in questi lunghi e difficili anni mi sono state accanto, e che mi hanno ascoltato e aiutato.

Un sentito grazie va a miei genitori che mi hanno sempre sostenuto e incoraggiato anche e soprattutto nei momenti difficili.

Infine, desidero ringraziare la mia ragazza, che mi è sempre stata accanto e mi ha sempre aiutato a risolvere ogni tipo di problema con la calma e la professionalità che la contraddistinguono.