

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio di materiali compositi a matrice
poliisocianurata resistenti in condizioni di
incendio**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessandro Franchini

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORE

Dott. Luigi Bertucelli

(Dow Italia)

Dott. Giorgio Zattini

Sessione II

Anno Accademico 2016-2017

SOMMARIO

Capitolo 1: Poliuretani e poliisocianurati.....	1
1.1 Poliuretani.....	1
1.1.1 Sintesi del poliuretano.....	2
1.1.2 Applicazioni dei poliuretani.....	4
1.2 Poliisocianurati	5
1.2.1 Sintesi del poliisocianurato	6
1.2.2 Applicazioni dei poliisocianurati	8
1.3 Materie prime e additivi per la preparazione di poliuretani e poliisocianurati.....	8
1.3.1 Poliolo.....	9
1.3.2 Isocianato	12
1.3.3 Catalizzatori	20
1.3.4 Ritardanti di fiamma	22
1.3.5 Riempitivi inorganici	23
1.3.6 Agenti espandenti.....	23
1.3.7 Tensioattivi	25
1.3.8 Agenti antistatici	25
1.3.9 Stabilizzanti UV.....	26
Capitolo 2: Comportamento al fuoco.....	27
2.1 Introduzione.....	27
2.1.1 Combustione	27
2.1.2 Incendio.....	28
2.2 Comportamento al fuoco dei polimeri.....	30
2.2.1 Generalità.....	30
2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma.....	32
2.2.3 Tipologie di ritardanti di fiamma.....	33

2.3 Comportamento al fuoco dei PIR.....	36
2.4 Normative vigenti.....	37
2.4.1 Normativa europea	37
Capitolo 3: Caratterizzazione dei materiali polimerici	43
3.1 Caratterizzazione del comportamento al fuoco.....	43
3.1.1 Indice di ossigeno (LOI).....	44
3.1.2 Calorimetro a cono	46
3.1.3 Piccola fiamma	52
3.1.4 Pannello radiante	55
3.2 Altre tecniche di caratterizzazione	57
3.2.1 Caratterizzazione meccanica: test di compressione	58
3.2.2 Caratterizzazione termica: TGA.....	60
3.2.3 Caratterizzazione termica: DSC	62
3.2.4 Caratterizzazione termica: SDT	64
3.2.5 Diffrazione ai raggi X (XRD).....	65
3.2.6 Caratterizzazione morfologica: microscopio elettronico a scansione (SEM)	68
Capitolo 4: Scopo.....	71
Capitolo 5: Risultati e discussione	76
5.1 Screening preliminare	76
5.2 Caratterizzazione meccanica dopo il trattamento termico: test di compressione.....	80
5.2.1 Prove di compressione dopo trattamento termico a 400°C	81
5.2.2 Test di compressione dopo trattamento termico a 700°C.....	84
5.2.3 Test di compressione dopo trattamento termico a 1000°C.....	86
5.2.4 Test di compressione dopo trattamento termico a 1200°C.....	88
5.3 Caratterizzazione termica: SDT	90
5.3.1 Caratterizzazione termica in atmosfera inerte	91

5.3.2 Caratterizzazione termica in atmosfera ossidativa (aria).....	93
5.4 SEM.....	94
5.5 Diffrazione ai raggi X (XRD).....	98
5.6 Test al fuoco in piccola scala.....	100
5.7 Calorimetro a cono	104
Capitolo 6: Conclusioni	108
Capitolo 7: Parte sperimentale	110
7.1 Sintesi dei campioni.....	110
7.1.1 Metodologia Ceram Polymerik.....	110
7.1.2 Metodologia ITRI	110
7.2 Strumenti utilizzati.....	111
7.2.1 Muffola	111
7.2.2 Dinamometro	111
7.2.3 SDT	112
7.2.4 Calorimetro a cono.....	112
7.2.5 SEM	112
7.2.6 Diffrattometro ai raggi X (XRD)	112
Bibliografia.....	113

Capitolo 1: Poliuretani e poliisocianurati

1.1 Poliuretani

Il termine poliuretano (PU) indica una famiglia di polimeri derivanti dalla poliaddizione fra un poliisocianato e un poliolo.

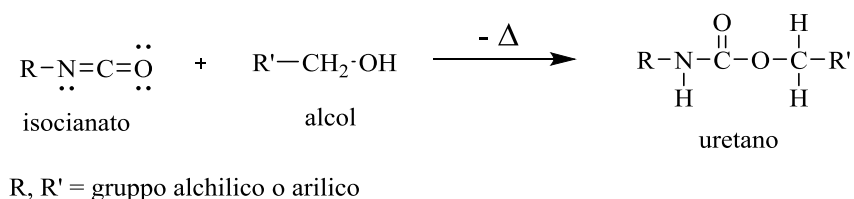
I PU sono noti per la loro versatilità, sia in termini di proprietà del prodotto finito, sia per quanto concerne le caratteristiche di lavorabilità, per la facilità di produzione e di applicazione. Attraverso l'appropriata selezione di isocianato e poliolo, le caratteristiche dei prodotti realizzati possono variare dalla soffice morbidezza di espansi flessibili, utilizzati per sedute di mobili e letti imbottiti, alla straordinaria resistenza alle sollecitazioni meccaniche di sistemi poliuretanicî compositi o a espansi e rigidi con eccellenti proprietà di isolamento termico.

La scoperta dei poliuretani, da parte di Otto Bayer e dei suoi collaboratori, risale al 1930. Anche se il brevetto di questa scoperta è datato 1937, lo sviluppo e la diffusione commerciale dei prodotti poliuretanicî iniziarono dopo la seconda guerra mondiale, con la disponibilità industriale del toluene diisocianato (TDI). Nate in Germania negli anni '50, le tecnologie per la produzione dei poliuretani si svilupparono subito dopo anche in America dove riscossero immediatamente interesse. Le prime polimerizzazioni furono condotte con polioli di tipo estere (poliesteri); dopo una decina di anni furono introdotti nel mercato i polioli di tipo etere (polieteri), che risultarono più vantaggiosi economicamente e qualitativamente. Le prime schiume poliuretanicî prodotte a partire dagli anni '60 erano di tipo flessibile, successivamente la disponibilità del difenilmetano diisocianato (MDI) e di agenti espandenti fluorurati favorirono lo sviluppo e l'inserimento nel mercato di schiume poliuretanicî rigide, utilizzate tutt'oggi per l'isolamento termico in molte applicazioni. Parallelamente allo sviluppo sulle conoscenze del chimismo dei poliuretani si sono sviluppate anche le tecnologie di processo, permettendo di introdurre nuove tecniche di fabbricazione, quali, per esempio, l'iniezione, l'innovativa tecnologia RIM (Reaction Injection Moulding) o il processo LFI. Lo studio dell'impatto ambientale negli ultimi anni sta influenzando molto lo sviluppo e la ricerca dei poliuretani: un esempio è lo sviluppo di tecnologie per il riciclo a fine vita di manufatti di scarto oppure l'eliminazione dei CFC utilizzati in passato come

espandenti. Negli anni '90 infatti, i CFC, furono soppiantati dagli idrofluorocarburi (HCFC), dieci volte meno dannosi per l'ozono, anch'essi però successivamente eliminati (2003) quando si iniziarono ad utilizzare altri agenti espandenti.

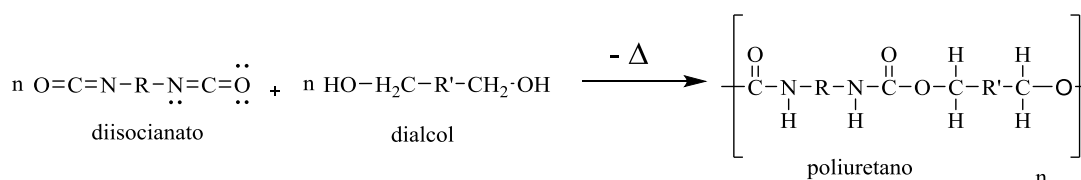
1.1.1 Sintesi del poliuretano

La reazione di formazione del legame uretanico consiste in una addizione fra un isocianato e un alcol come riportato nello Schema 1.1.



Schema 1.1: reazione di formazione dell'uretano.

Ricordando che per funzionalità (f) di una molecola si intende il numero di gruppi reattivi presenti, per ottenere un polimero i monomeri devono avere funzionalità pari a due (f = 2) se si vogliono ottenere catene lineari (Schema 1.2). Per avere catene ramificate è necessario che almeno uno dei due monomeri abbia funzionalità maggiore di due (f > 2) (Figura 1.1).



Schema 1.2: reazione di formazione del PU.

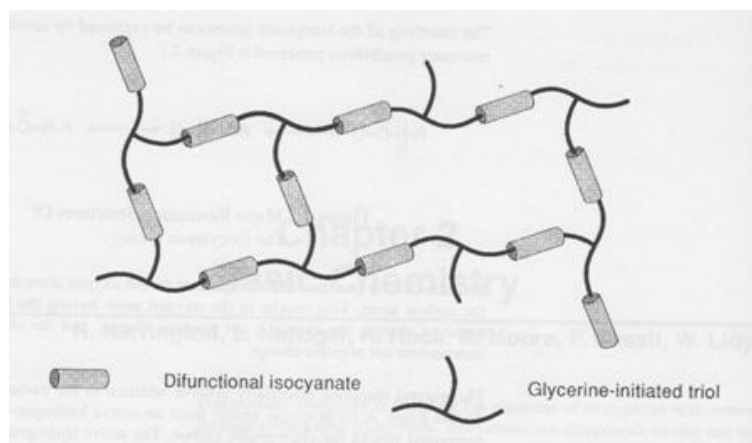
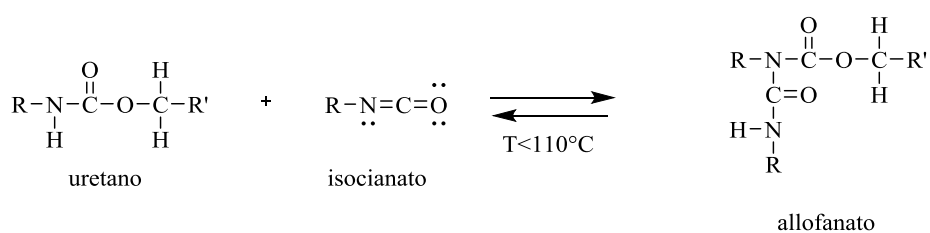


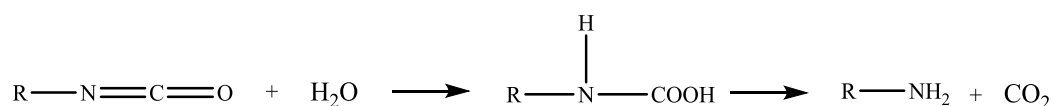
Figura 1.1: rappresentazione di catene ramificate.

La reazione è fortemente esotermica con calore di reazione rilasciato (Δ) approssimativamente di 24 kcal/mol di legame uretanico formato ^[1]. L'idrogeno ammidico del gruppo uretanico, in presenza di un eccesso di isocianato, può inoltre portare alla formazione dell'allofanato (Schema 1.3):



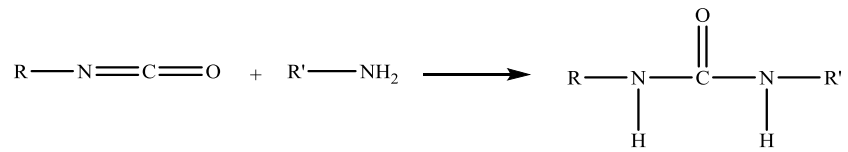
Schema 1.3: reazione di formazione dell'allofanato.

Un eventuale isocianato in eccesso può reagire anche con l'acqua, andando a formare un'ammina con coproduzione di anidride carbonica (Schema 1.4):



Schema 1.4: reazione tra isocianato e acqua.

L'ammina prodotta dalla reazione può a sua volta reagire con un'altra molecola di isocianato, dando luogo ad un'urea disostituita (Schema 1.5):



Schema 1.5: reazione tra isocianato e ammina per formare un'urea di sostituita.

1.1.2 Applicazioni dei poliuretani

I PU giocano tutt'ora un ruolo di vitale importanza in molti settori industriali, dall'edilizia alle calzature, fino in ambito automobilistico. Essi appaiono in una sorprendente varietà di forme.

Le schiume rigide PU sono uno dei materiali più efficaci nell'isolamento termico, per questo motivo vengono utilizzate in una vasta gamma di applicazioni che va dall'edilizia ai frigoriferi e a tutta la catena del freddo. Questi tipi di materiali, oltre ad essere eccellenti isolanti, sono leggeri, risultano essere strutturalmente resistenti grazie alla rigidità della schiuma e all'adesione a materiali di rivestimento. Possono essere soddisfatti anche gli standard energetici più rigidi, con vantaggi tangibili per il consumatore, tradotti in bollette energetiche inferiori per la riduzione di energia utilizzata.

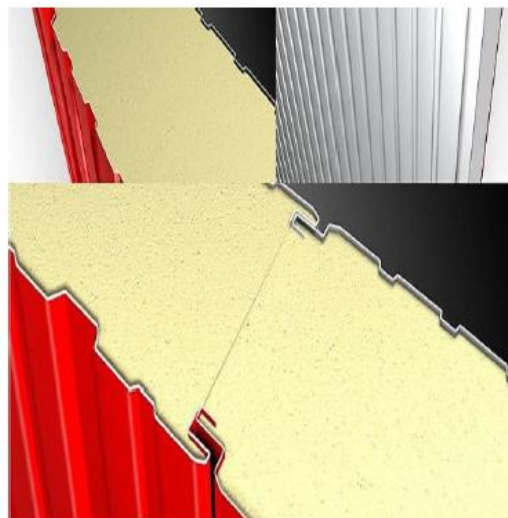


Figura 1.2: pannello usato per l'isolamento termico.

Le schiume flessibili in poliuretano sono morbide e, al contempo, offrono un supporto ottimale e duraturo. Vengono utilizzati nella realizzazione di imbottiture di vario tipo: materassi, poltrone, divani, sedili per auto e poggiatesta. Il vantaggio principale è sempre legato alla loro versatilità perché si possono variare, ad esempio, resilienza e lavorabilità. La *Memory foam* è una forma di PU a bassissima resilienza che si adatta alla conformazione del corpo della persona, molto utilizzata per la realizzazione di cuscini e materassi (Figura 1.3).



Figura 1.3: cuscini in poliuretano *Memory Foam*.

Alcune tipologie di schiume, solitamente accoppiate con altri materiali, vengono inoltre utilizzate nell'isolamento acustico.

Gli elastomeri poliuretanicici sono altamente resistenti all'abrasione, caratteristiche che li rendono ideali per la produzione di equipaggiamenti sportivi, robuste soles di scarpe. Per le solette intermedie e le soles esterne sono utilizzati sistemi in poliuretano da bassa densità fino a densità compatta.

I PU trovano applicazione anche nel rivestimento di cavi (isolandoli elettricamente), pavimenti, pareti, ponti, veicoli e strade.

1.2 Poliisocianurati ^[2]

I poliisocianurati (PIR) sono polimeri termoindurenti tipicamente prodotti sotto forma di schiume rigide, usati per l'isolamento termico. Chimicamente sono simili ai poliuretani (si ottengono sempre dalla reazione tra un polialcol e un poliisocianato), ad eccezione della quantità di poliisocianato usato che è superiore: i gruppi $-NCO$ in eccesso rispetto

al polialcol si legano in modo tale da formare la tipica struttura isocianurica, rappresentata in Figura 1.4.

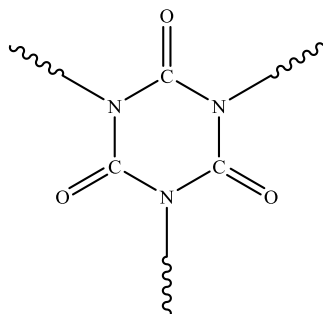
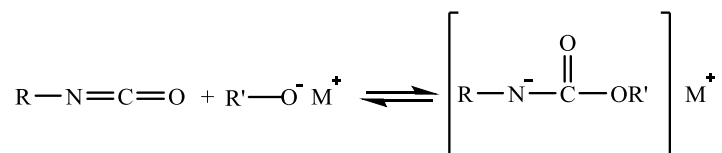


Figura 1.4: anello isocianurico.

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

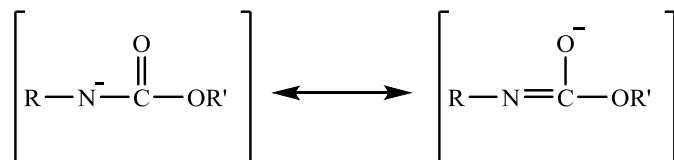
1.2.1 Sintesi del poliisocianurato

Nel meccanismo di trimerizzazione di un generico isocianato (R-NCO), il catalizzatore (R'O⁻M⁺) si somma al doppio legame azoto-carbonio dell'isocianato e forma un anione uretano, secondo la reazione dello Schema 1.6.



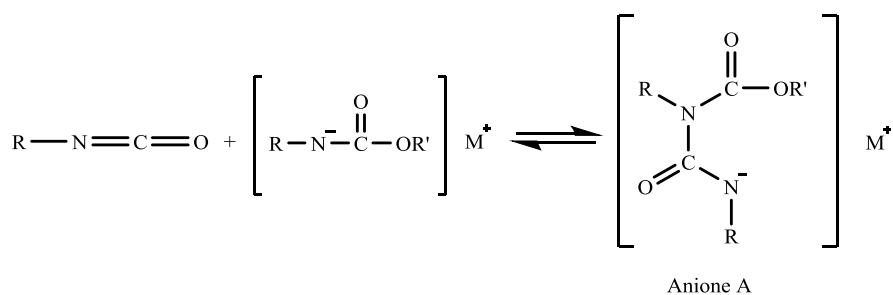
Schema 1.6.

Questo anione è stabilizzato dalla delocalizzazione della carica elettronica sull'ossigeno, come riportato nello Schema 1.7.



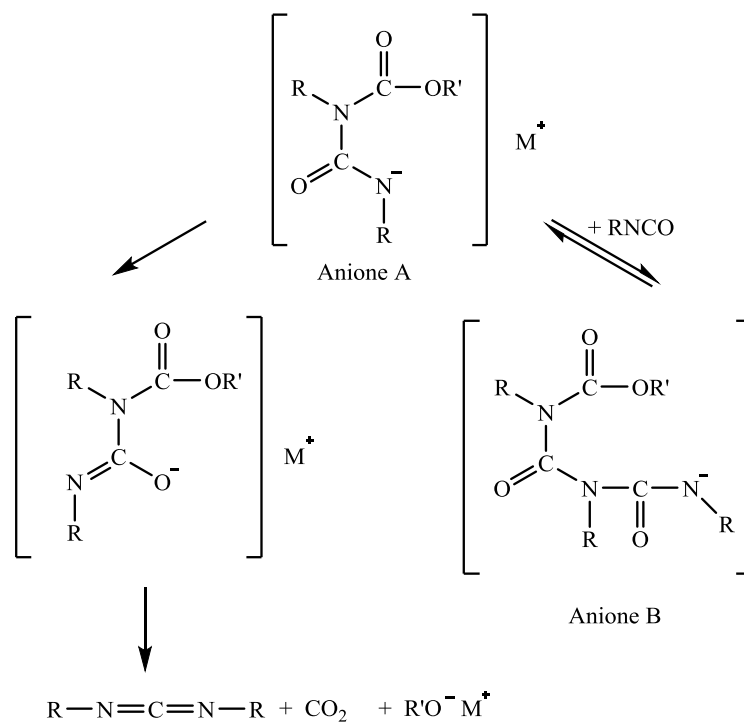
Schema 1.7.

L'anione uretano viene addizionato da una seconda molecola di isocianato e si forma il nuovo anione A (Schema 1.8):



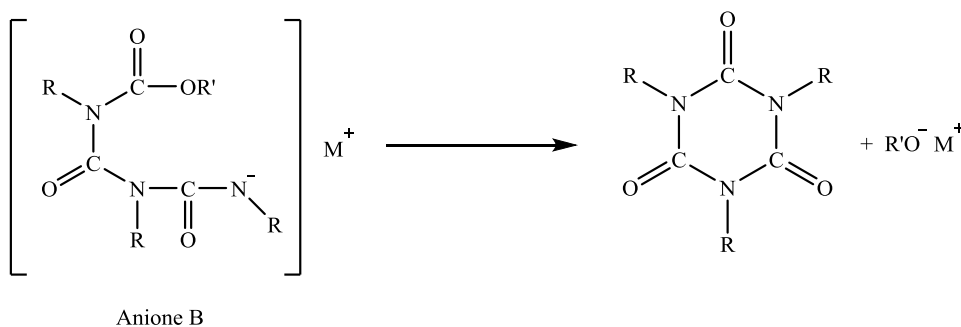
Schema 1.8.

L'anione A può convertirsi in carbodiimmide o reagire con una terza molecola di isocianato, formando l'anione B, secondo il seguente meccanismo (Schema 1.9):



Schema 1.9.

L'anione B a sua volta si converte nel più stabile anello isocianurico liberando il catalizzatore (Schema 1.10):



Schema 1.10.

Generalmente la quantità di carbodiimmide che si forma a partire dall'anione A è trascurabile, a meno che la reazione venga condotta ad alta temperatura oppure che il catalizzatore e/o l'isocianato siano stericamente impediti. In realtà il meccanismo sopra riportato è semplificato, dato che avvengono molte altre reazioni fra le sostanze che compongono la miscela reagente, portando alla sintesi di un polimero la cui composizione chimica è assai complessa.

1.2.2 Applicazioni dei poliisocianurati

I poliisocianurati trovano impiego principalmente nell'isolamento termico per edilizia. Il vantaggio di questi materiali è l'elevata prestazione in termini di reazione al fuoco e stabilità al calore. Un esempio pratico sono i pannelli sandwich metallo-PUR-metallo, i quali sono largamente usati nell'edilizia non residenziale: i materiali da costruzione devono ottemperare a requisiti stringenti di comportamento al fuoco. Le proprietà dei PIR sono determinate prevalentemente da poliolo, poliisocianato e dall'eccesso di quest'ultimo (oltre che dall'uso di agenti espandenti e ritardanti di fiamma).

1.3 Materie prime e additivi per la preparazione di poliuretani e poliisocianurati

In questo paragrafo verranno brevemente descritte le materie prime impiegate nella preparazione di poliuretani e poliisocianurati e la specifica funzione svolta da ognuna di esse.

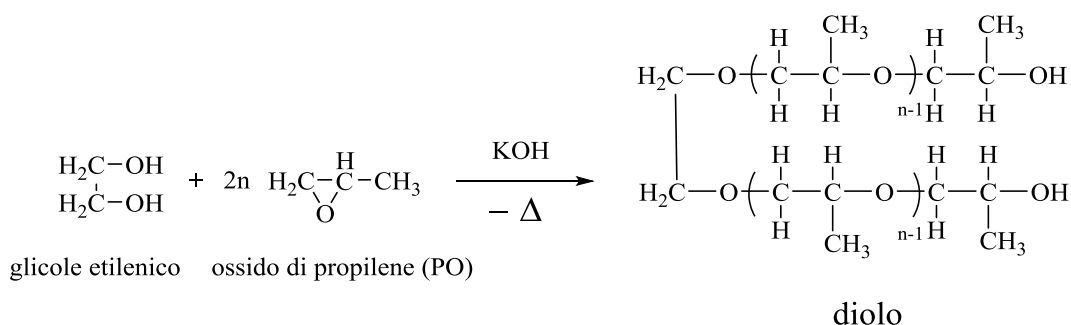
1.3.1 Poliolo

I polioli sono i principali modulatori delle caratteristiche finali del prodotto. Le due tipologie principalmente utilizzate sono i polioli polieteri e i polioli poliesteri.

Polioli polieteri

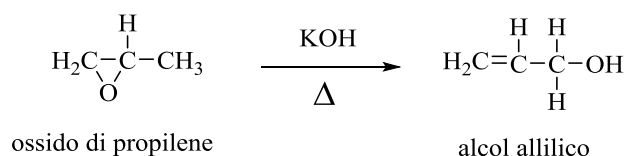
I polioli polieteri sono sintetizzati con una reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene e propilene) che reagiscono con iniziatori polifunzionali contenenti due o più atomi di idrogeno attivi in presenza di un catalizzatore basico, che ha la funzione di aprire l'anello epossidico (Schema 1.11).

Se l'iniziatore ha due idrogeni attivi si ottiene un diolo, se invece ne possiede tre si ottiene un triolo e così via. Queste reazioni sono tutte esotermiche con uno sviluppo di calore che, per il caso riportato nello Schema 1.11, equivale approssimativamente a 22 kcal/mole.



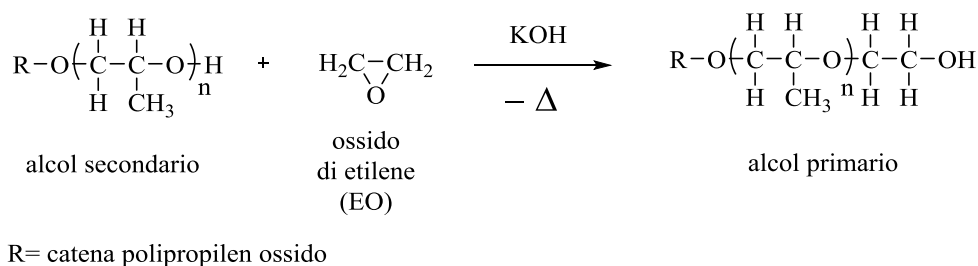
Schema 1.11: reazione generica di formazione di un poliolo a catena polipropilenica.

Una reazione secondaria che può ridurre le funzionalità ossidriliche è la quella di isomerizzazione dell'ossido di propilene in ambiente basico, con conseguente formazione di un alcol allilico ^{[3],[4]} (Schema 1.12).



Schema 1.12: isomerizzazione dell'ossido di propilene in ambiente basico.

Se la sintesi di polioli è condotta interamente con ossido di propilene si ottiene un poliolo con ossidrili secondari mentre se è condotta con ossido di etilene si ottiene un poliolo con ossidrili primari. Questo incide molto sulla reattività poliolo-isocianato: gli ossidrili primari sono circa tre volte più reattivi rispetto ai secondari. Per ottenere catene polimeriche più reattive da alcol secondari è possibile sintetizzare polioli etilenossidi cappati (se usiamo ossido di etilene) con un ossidrile terminare primario (Schema 1.13).



Schema 1.13: poliolo propilenossido cappato etilene.

I polioli a blocchi EO - PO sono ottenuti da una prima poliaddizione di solo ossido di etilene o solo ossido di propilene e successivamente da una seconda poliaddizione di solo ossido di propilene o solo ossido di etilene. Altri polioli di interesse sono i random, ottenuti da una miscela di ossido di etilene e ossido di propilene in cui la poliaddizione avviene generando una sequenza casuale EO - PO. Le varie casistiche sono idealmente rappresentate di seguito (Figura 1.5).

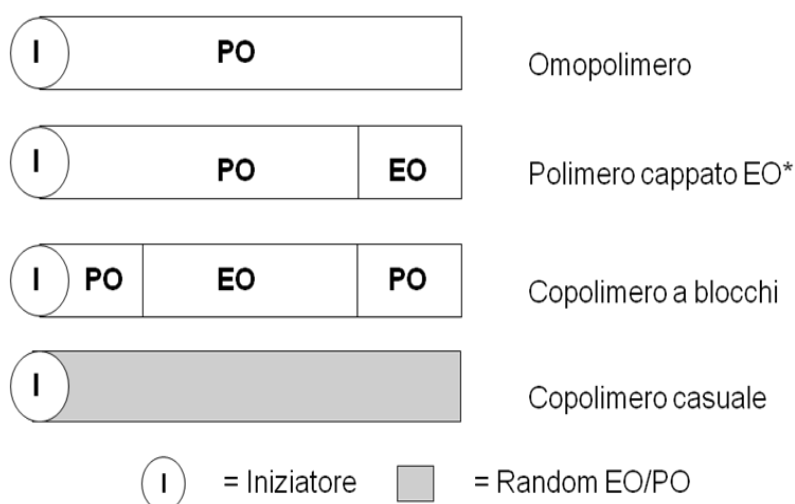


Figura 1.5: raffigurazione della sequenza di EO-PO in catena poliolica.

Polioli poliesteri

I polioli poliesteri sono stati i primi polioli usati per lo sviluppo dei poliuretani e sono prodotti dalla policondensazione di un diacido con un eccesso di diolo.

Si usano monomeri difunzionali per ottenere un polimero lineare, mentre monomeri con funzionalità maggiore di due (come trimetilol propano e glicerina) creano catene ramificate. Gli acidi più utilizzati sono adipico e ftalico. I polioli poliesteri a base di acido adipico vengono utilizzati nelle schiume flessibili e per gli elastomeri. Acidi ftalici (o anidride ftalica), invece, hanno catene rigide e vengono utilizzati in schiume rigide e in rivestimenti ad alte prestazioni (Tabella 1.1).

Tabella 1.1: proprietà tipiche dei polioli poliesteri

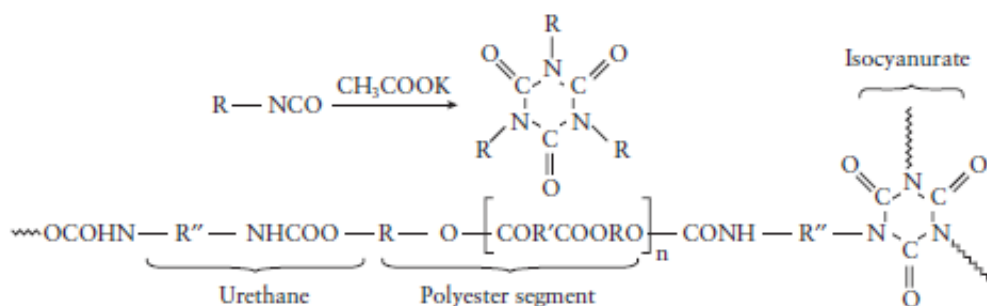
Application	Flexible foam	Semi-rigid foam	Rigid foam	Shoe soles	Elastomers	Coatings	
						soft	hard
Structure	adipic acid, diethylene glycol, trimethylol propane	adipic acid, phthalic acid, 1,2-propylene glycol, glycerine	adipic acid, phthalic acid, oleic acid, trimethylol propane	adipic acid, ethylene glycol, diethylene glycol	adipic acid, ethylene glycol, 1,4-butane diol	adipic acid, diethylene glycol	phthalic acid, maleic acid, trimethylol propane
Average MW	2400	1000	930	2000	2000	2750	2450
OH number (mgKOH/g)	57 - 63	205 - 221	350 - 390	58-62	52 - 58	38 - 45	250 - 270
OH content (meq/g)	1.1	3.8	6.6	1.1	1.0	0.7	4.6
Average functionality*	2.7	3.8	6.2	2.1	2.0	2.0	11.3
Viscosity at 75°C (mPa.s)	950 - 1100	570 - 750	1300 - 1550	500 - 700	500 - 600	700 - 800	17000 a 150°C
Pour point (°C)	-12	-12	7	17 to 56	49 to 52	-9	90 to 100
Acid number	1.2	2.8	1.0	0.4	1.0	1.0	4.0
Density, 75°C (g/cm)	1.15	1.15	1.1	1.15	1.17	1.12	1.24

*Average functionality = PM x OH content (meq/g) / 1000

Lo sviluppo di schiume rigide poliisocianurate fortemente reticolate ha aperto un'eccezionale area di applicazione per polioli poliesteri. I polioli non hanno bisogno di elevate funzionalità e l'effetto plastificante delle strutture in poliestere è estremamente vantaggioso per questi sistemi altamente reticolati.

I primi polioli poliesteri utilizzati per queste applicazioni erano prodotti di policondensazione a bassa viscosità di con etilene glicole o glicole dietilenico modificata con anidride ftalica o trioli. Le schiume PIR sono strutture ibride con entrambi i gruppi: gruppi uretani (risultanti dalla reazione di gruppi -NCO di isocianati con gruppi

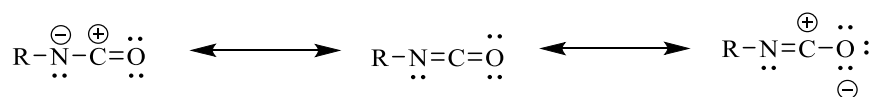
idrossilici di polioli) e anelli isocianurati derivanti dalla trimerizzazione di un eccesso di gruppi -NCO nei confronti dei gruppi idrossilici (Schema 1.14).



Schema 1.14: reazione per la formazione di PIR a partire da un poliolo poliesteri.

1.3.2 Isocianato

La reattività dell'isocianato può essere spiegata considerando le varie forme di risonanza del gruppo -NCO (Schema 1.15).



Schema 1.15: forme di risonanza dell'isocianato.

La densità elettronica tenderà ad essere maggiore sull'ossigeno ($\Delta X = 3,5$) e minore sull'atomo di carbonio ($\Delta X = 2,5$) provocando una distribuzione di probabilità delle forme di risonanza. Stesso discorso per quanto riguarda l'azoto, il quale avendo $\Delta X = 3,0$ tenderà ad attirare a sé la densità elettronica in maniera maggiore rispetto il carbonio. Generalmente le reazioni che coinvolgono questo reagente consistono in una addizione sul doppio legame carbonio-azoto. Un centro nucleofilo di una molecola dotata di un idrogeno attivo attacca il carbonio positivo del gruppo NCO e l'idrogeno attivo, quindi, si addiziona all'atomo di azoto. Nell'attacco all'isocianato, i gruppi elettron-attrattori aumentano la reattività dell'isocianato e gruppi elettron-donatori la riducono. In generale gli isocianati aromatici sono più reattivi degli alifatici.

Tra i numerosi isocianati disponibili, l'industria chimica del poliuretano si basa essenzialmente su due tipi di isocianati aromatici: toluene diisocianato (TDI), difenilmetano diisocianato (MDI) e loro miscele isomeriche e polimeriche. Sia l'MDI sia il TDI vengono derivati da intermedi della petrolchimica: il primo dal benzene e il secondo dal toluene. Nonostante l'MDI abbia un processo di produzione più complesso del TDI e il suo utilizzo sia stato introdotto successivamente, è ormai più diffuso, essenzialmente per due motivi. Il primo è la possibilità di estendere il campo delle funzionalità e conseguentemente di diversificare ed estendere notevolmente la gamma dei prodotti finiti. La seconda motivazione risiede nella minore volatilità dell'MDI rispetto al TDI che riduce la problematiche di igiene industriale.

Toluene diisocianato

Con il termine TDI generalmente si indicano il 2,4 - toluene diisocianato, il 2,6 - toluene diisocianato ma anche le miscele dei due isomeri. Nella fabbricazione dei poliuretani vengono impiegate essenzialmente miscele 80:20 degli isomeri 2,4 e 2,6 anche se, per alcune applicazioni, si fa uso di una miscela 65:35 e del 2,4 TDI puro.

Il TDI è principalmente usato per schiume flessibili.

In Figura 1.6 vengono riportati gli isomeri principali del TDI mentre in Figura 1.7 e nello Schema 1.16 è rappresentato il procedimento generale per la produzione del TDI e delle miscele suddette ^[5].

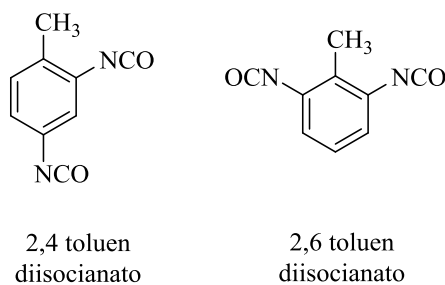


Figura 1.6: principali isomeri del TDI.

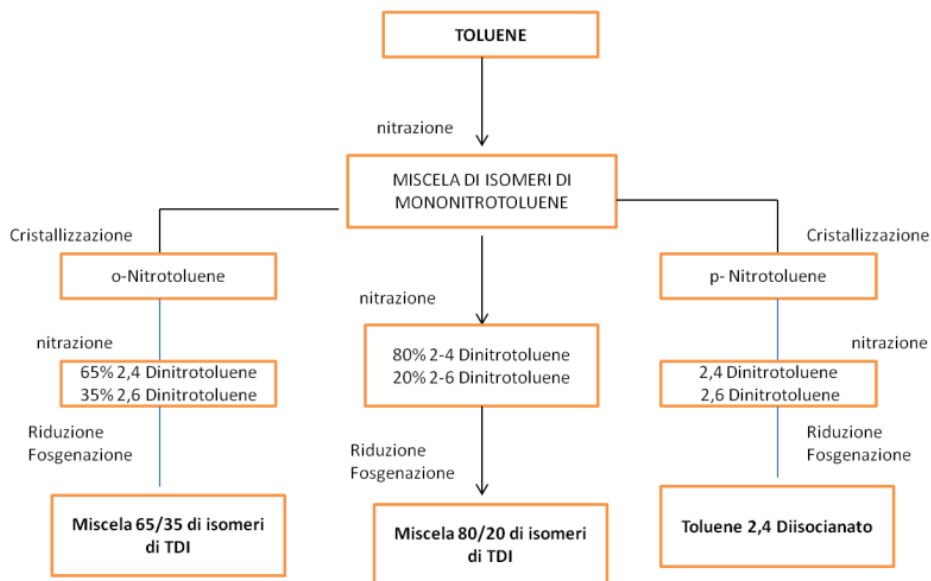
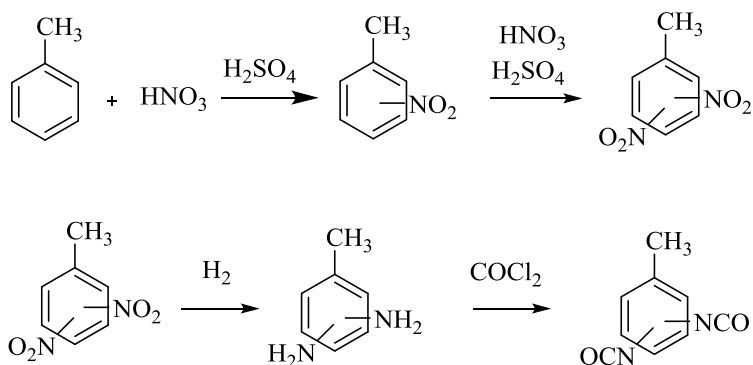
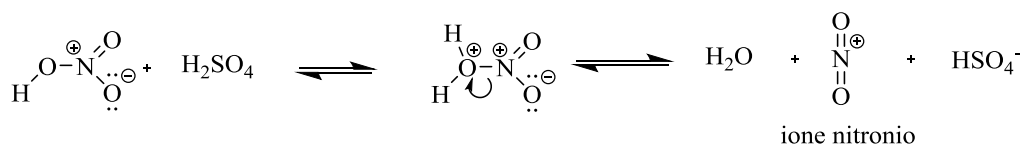


Figura 1.7: procedura di produzione del TDI.



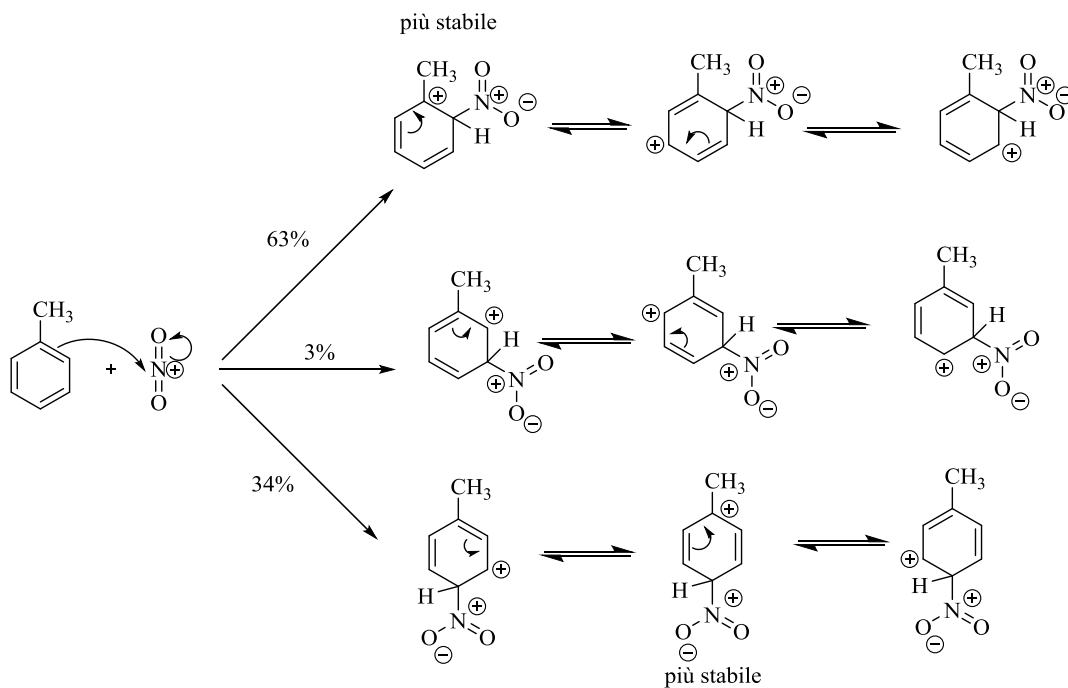
Schema 1.16: reazione di nitrazione, riduzione e fosgenazione per produrre il TDI.

Il gruppo metile del toluene, come tutti i gruppi alchilici, è un elettrone donatore per effetto induttivo e lo ione nitronio (NO_2^+), formato dal catalizzatore acido, è un gruppo fortemente elettrofilo (Schema 1.17).

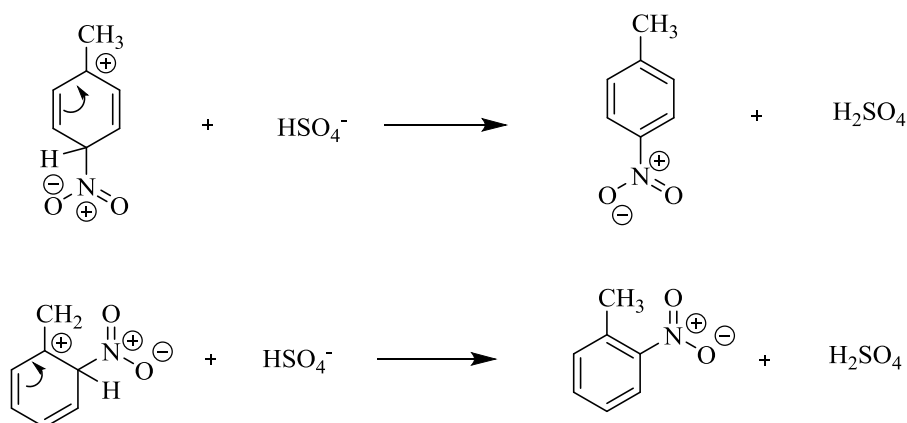


Schema 1.17: formazione dello ione nitronio per la reazione di nitrazione.

Il toluene è un attivante orto-para orientante nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Gli intermedi carbocationici orto e para sono più stabili del meta perché la carica positiva è dissipata maggiormente su un carbonio terziario piuttosto che secondario (Schema 1.18). Successivamente il protone in alfa all'azoto viene strappato dall' HSO_4^- per ripristinare il catalizzatore acido. Nello Schema 1.19 questo passaggio è mostrato soltanto per le forme più stabili.

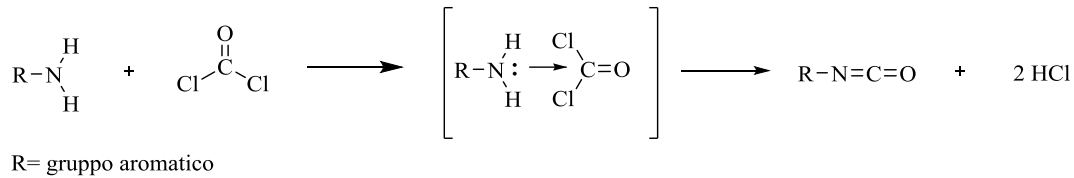


Schema 1.18: intermedi carbocationici nella reazione di nitrazione del toluene.



Schema 1.19: ripristino del catalizzatore di nitrazione.

La miscela 80:20 viene prodotta dalla doppia nitratura del toluene seguita da una riduzione ad ammina e quindi una fosgenazione (mostrata genericamente nello Schema 1.20) da cui si ottiene l'isocianato.

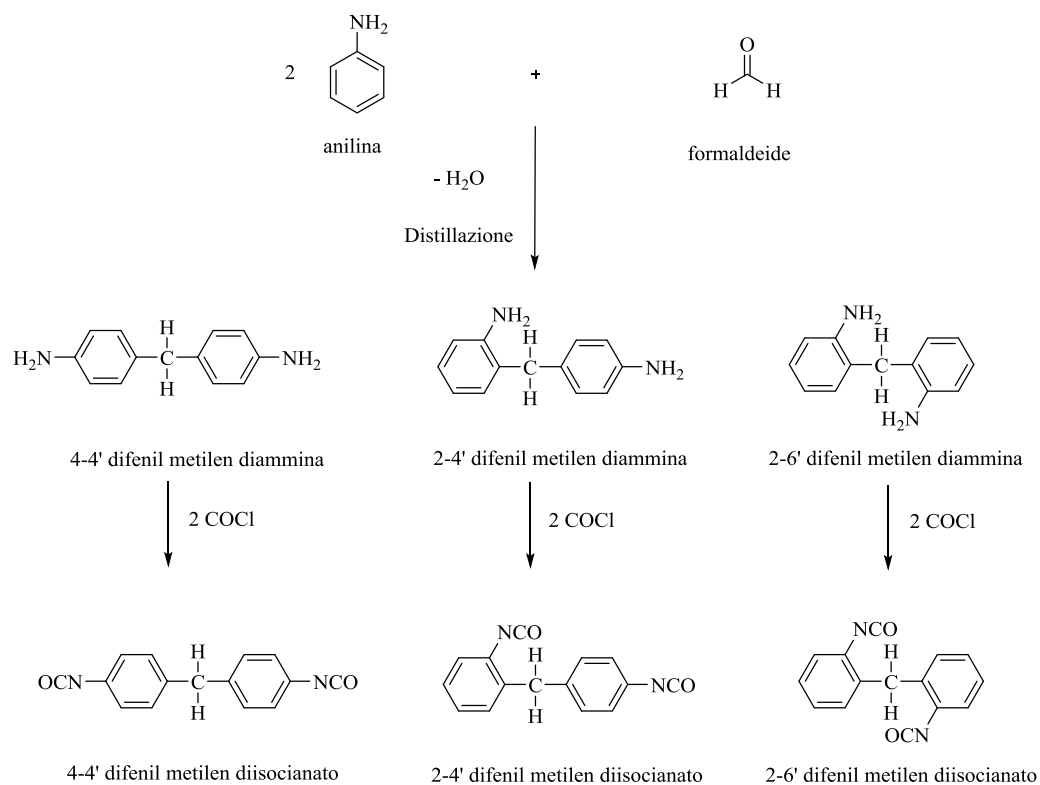


Schema 1.20: reazione generica di fosgenazione.

Se vogliamo ottenere solo l'isomero 2,4 o una miscela 65:35 di 2,4:2,6, la reazione deve essere stoppata alla mononitratura. L'orto e il para nitrotoluene vengono separati per cristallizzazione e sottoposti a successiva nitratura, riduzione e fosgenazione per ottenere rispettivamente la miscela 65:35 e l'isomero 2,4 puro. L'isomero 2,4 è molto più reattivo del 2,6 a causa dell'ingombro sterico; la funzionalità NCO più reattiva è quella più libera in posizione 4.

Difenilmetano diisocianato (MDI)

Il termine MDI viene comunemente utilizzato per indicare sia il monomero (monomeric MDI, MMDI) sia la forma polimerica (polymeric MDI, PMDI) del metilene diisocianato. Le varie forme di MDI ^[6] vengono generalmente utilizzate in schiume poliuretatiche flessibili. La sintesi di MDI è mostrata nello Schema 1.21 e come prodotti finali si ottengono tre isomeri: 4-4', 2,4', 2,6' difenil metilen di isocianato.



Schema 1.21: sintesi dell'MDI e dei suoi isomeri.

Il prodotto di reazione polimerico non distillato, riportato genericamente in Figura 1.8, contiene varie frazioni con funzionalità NCO superiori a due, derivanti da ammine polimeriche formatesi nella reazione di condensazione (Figura 1.9)

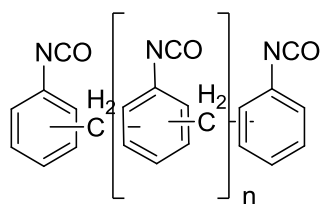


Figura 1.8: prodotto di reazione polimerico PMDI.

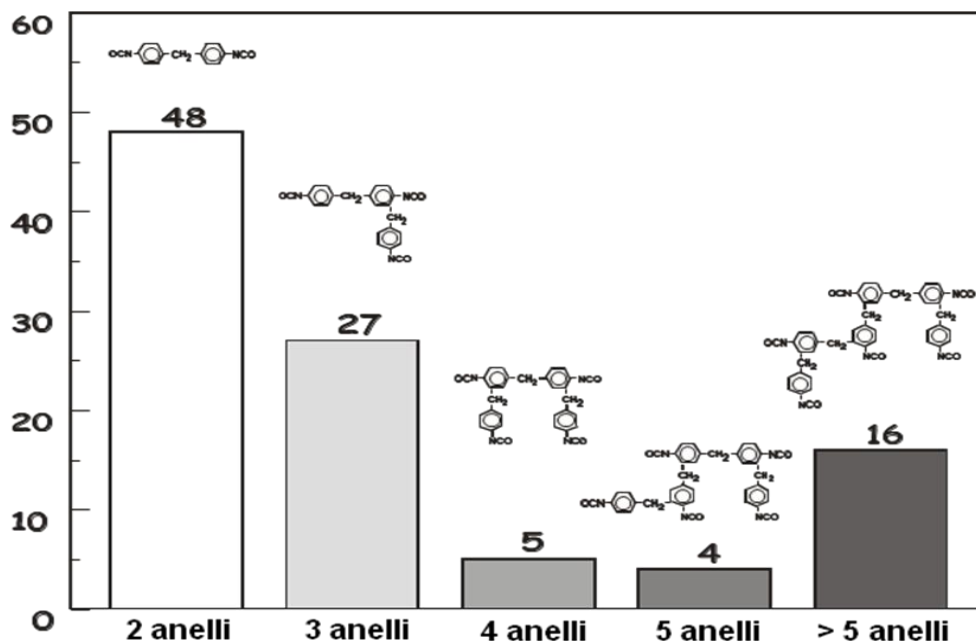
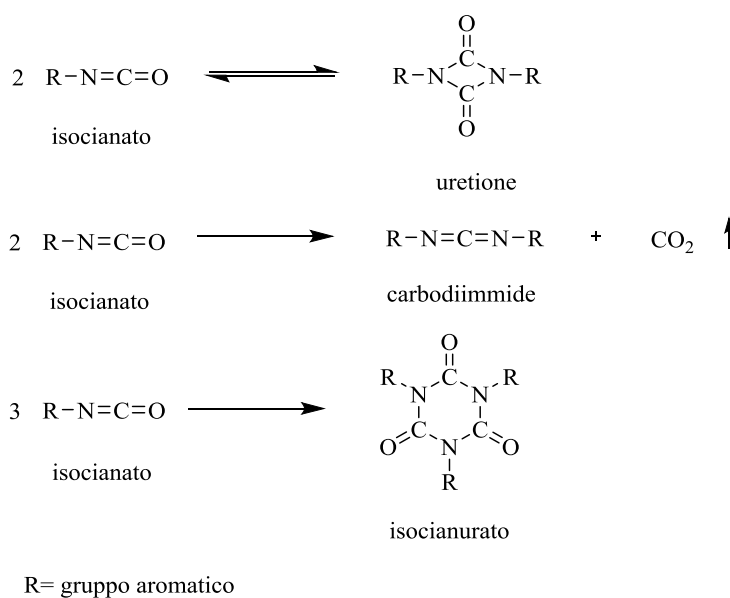


Figura 1.9: composizione di un MDI polimerico.

Polimerizzazione dei gruppi isocianici e sistemi bloccati

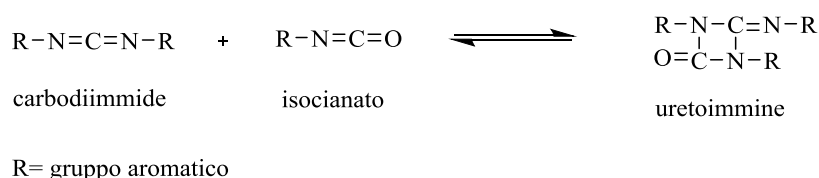
Gli isocianati aromatici presentano la caratteristica di poter reagire esotermicamente formando dimeri e trimeri. Le varie reazioni che possono verificarsi sono riportate nello Schema 1.22.



Schema 1.22: polimerizzazione di gruppi isocianici.

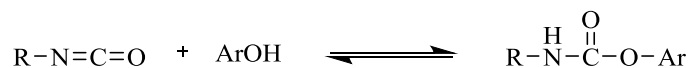
Alcuni di fenomeni sono normalmente indesiderati in quanto portano ad una diminuzione della funzionalità dell'isocianato. Tuttavia le reazioni di dimerizzazione e polimerizzazione vengono anche spesso sfruttate in alcune applicazioni in quanto possono conferire determinate proprietà al polimero finale. L'MMDI dimerizza facilmente anche in fase di stoccaggio per formare l'uretione: un composto poco solubile che provoca l'aumento di viscosità, torbidità, precipitazione e sedimentazione, aspetti che possono creare problemi in fase di stampaggio.

Il TDI dimerizza meno facilmente del MDI a causa del gruppo metilico che sfavorisce la reazione. L'unica reazione con sviluppo di gas con rischio di sovrappressione in contenitori chiusi è la formazione di carbodiimmidi che, in assenza di catalisi, si verifica ad alte temperature (circa 150 °C) e rappresenta il primo stadio della decomposizione termica dell'isocianato. La formazione di carbodiimmidi viene sfruttata, in particolari condizioni di catalisi, nella preparazione di intermedi isocianici. In presenza di un eccesso di isocianato, infatti, la carbodiimide instabile, attraverso una reazione reversibile, può portare alla formazione di uretoimmine. La reazione (Schema 1.23) è esotermica e in mancanza di un sufficiente eccesso di isocianato si blocca. Questo processo viene sfruttato per la produzione di MDI modificato.



Schema 1.23: reazione di formazione delle uretoimmine.

Le reazioni di trimerizzazione portano alla formazione di anelli isocianurati stabili attraverso processi esotermici, irreversibili, che avvengono in presenza di catalisi basica oppure, in assenza di catalizzatori, a seguito di un forte riscaldamento. Poiché gli isocianati sono instabili all'umidità o in presenza di composti aventi idrogeni attivi, è possibile preparare isocianati bloccati in cui il gruppo -NCO viene fatto reagire con un fenolo non volatile ad elevato peso molecolare e ripristinato al momento dell'uso per riscaldamento a 140 – 180°C (Schema 1.24).



R= gruppo aromatico

Ar= gruppo arilico

Schema 1.24: esempio di formazione di un generico isocianato bloccato.

Indice di isocianato

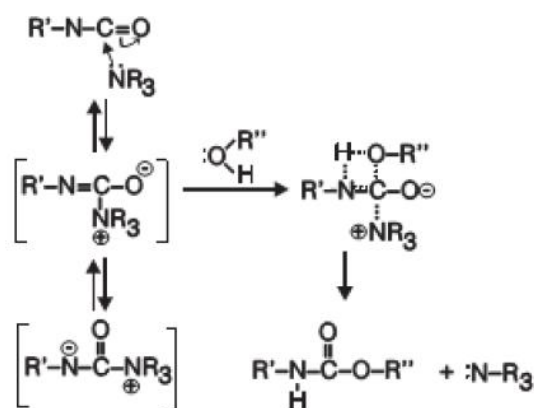
La quantità di isocianato richiesta per reagire con il poliolo o con altri additivi reattivi viene calcolata in termini di equivalenti. Il rapporto fra questi due reagenti può essere aumentato o diminuito a seconda delle proprietà finali richieste. La variazione apportata alla quantità stechiometrica viene indicata in termini di *Isocyanate index*:

$$\text{Isocyanate index} = \frac{\text{Numero equivalenti di isocianato utilizzato}}{\text{Numero equivalenti di isocianato stechiometrico}} * 100$$

La variazione dell'indice comporta una grande variazione di reticolazione del polimero che influenza le proprietà del prodotto finale. Un eccesso di isocianati, ad esempio, causa l'aumento di durezza poiché aumenta la formazione di crosslinking covalenti a catena corta.

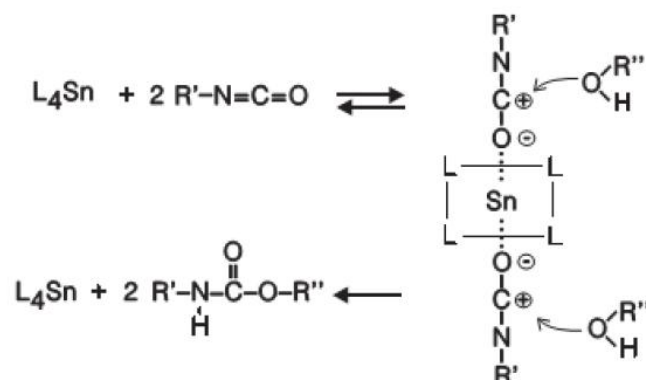
1.3.3 Catalizzatori

Attualmente esistono due principali classi di catalizzatori utilizzati industrialmente per la sintesi dei PU: i catalizzatori amminici, quelli organometallici (solitamente a base di stagno) e sali di metalli alcalini (sodio e potassio) ^[7]. La catalisi amminica si basa sull'utilizzo di ammine terziarie, dal momento che le ammine primarie e secondarie reagiscono con l'isocianato e quindi non si rigenerano (in questo caso non si tratta più di catalizzatori, ma di reagenti veri e propri): inoltre le ammine terziarie hanno un maggior carattere basico e di conseguenza una maggior tendenza ad interagire con l'isocianato (Schema 1.25).



Schema 1.25: meccanismo di azione proposto per un catalizzatore amminico.

I catalizzatori organometallici più diffusi per la produzione di poliuretani sono a base di stagno, ma vengono utilizzati anche altri organometalli. Questi catalizzatori, al contrario di quelli amminici, agiscono da acidi di Lewis indebolendo il legame C=O dell'isocianato e rendendo in questo modo l'atomo di carbonio più elettrofilo e quindi più disponibile a reagire con una molecola di poliolo (Schema 1.26).



Schema 1.26: meccanismo di azione proposto per un catalizzatore organo-stagno.

Per la reazione di polimerizzazione che porta alla formazione del poliisocianurato, è necessario focalizzarsi su un catalizzatore che sia in grado di rendere più efficiente la trimerizzazione dell'isocianato. Sali d'ammonio di acidi carbossilici, sali di potassio di acidi carbossilici, quali ammine terziarie acetati ed ottoati di potassio sono i migliori composti usati per catalizzare questa reazione ^[8]: inoltre, i gruppi uretani che si sono formati all'inizio della reazione, agiscono come catalizzatori secondari del processo di trimerizzazione.

Nella produzione di espansi i catalizzatori sono di fondamentale importanza perché servono a regolare la velocità di polimerizzazione e ad ottenere il completamento delle reazioni interessate nella formazione del materiale. Le principali reazioni coinvolte durante la realizzazione di un espanso poliuretano sono quella tra polioli ed isocianato (responsabile della formazione del reticolo del polimero) e quella tra isocianato ed acqua, che contribuisce sia all'espansione della schiuma che alla formazione del reticolo attraverso legami ureici.

1.3.4 Ritardanti di fiamma

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

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

1.3.5 Riempitivi inorganici

L'uso di riempitivi inorganici nelle formulazioni per la sintesi dei polimeri ha due scopi in particolare: ridurre i costi e modificare le proprietà. Con la giusta scelta del "filler" inorganico può essere incrementata la rigidità o durezza; è possibile inoltre ridurre il coefficiente di espansione termica. Il riempitivo inorganico più usato è il carbonato di calcio. Altri esempi di riempitivi inorganici molto diffusi sono silicati e alluminio triidrato (idrossido di alluminio): quest'ultimo è usato sia come riempitivo che come ritardante di fiamma.

1.3.6 Agenti espandenti

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

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

E' necessaria una precisazione sull'utilizzo di tali classi di espandenti.

CFC e HCFC, non infiammabili e non tossici e con ottime proprietà tecniche, sono stati vietati a causa del loro elevato impatto ambientale. Come stabilito da US EPA (*United*

States Environmental Protection Agency), anche l'utilizzo degli HFC sarà limitato ed infine messo al bando tra il 1 gennaio 2017 ed il 1 gennaio 2020, in base alle industrie interessate e alle applicazioni. Ad esempio, per i pannelli di poliuretani rigidi o poliisocianurati per l'isolamento di coperture e pareti la scadenza è fissata a gennaio 2017, mentre per le schiume poliuretatiche applicate all'isolamento dei sistemi frigoriferi il limite è posto al 2020. Le alternative disponibili sono, ad oggi, il pentano e gli HFO. Il pentano è già attualmente impiegato anche a livello industriale, mentre le idrofluoro olefine sono un espandente innovativo il cui uso è ancora limitato nell'industria in ragione del loro costo elevato ^[9].

Le proprietà relative all'ambiente di questi espandenti sono riportate in Figura 1.10, a confronto con quelle degli HFC e degli espandenti utilizzati in passato come HCFC e CFC, a dimostrazione del loro miglior profilo in termini di protezione dell'ambiente.

	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

Figura 1.10: fattori ambientali di diversi espandenti.

L'ODP (*Ozone Depletion Potential*) è un indice che quantifica la capacità di un fluido di danneggiare lo strato di ozono presente nella stratosfera.

Con GWP (*Global Warming Potential*) si intende l'indice che esprime in che misura un gas contribuisca all'effetto serra, basandosi su una scala relativa che confronta il gas considerato con una uguale massa di CO₂, il cui GWP è pari ad 1 per definizione. I valori del GWP sono calcolati per uno specifico intervallo di tempo indicato, mentre quando non riportato si intende l'arco temporale standard di 100 anni.

Gli HFO presentano, oltre al basso impatto ambientale, un ulteriore vantaggio rispetto al pentano, in quanto sono liquidi non infiammabili. I principali criteri per la scelta

dell'espandente sono la conducibilità termica, la solubilità nei componenti e la facilità di impiego, intesa come valutazione di infiammabilità e temperatura di ebollizione.

1.3.7 Tensioattivi

Alla formulazione degli espansi vengono generalmente aggiunti dei tensioattivi, prevalentemente per la loro capacità di ridurre la tensione superficiale del liquido. Questo favorisce una migliore emulsione della miscela reagente e consente la stabilizzazione delle celle nella fase di espansione, permettendo di ottenere una struttura cellulare più uniforme. La quantità generalmente impiegata di surfattanti varia tra lo 0,5% e l'1% sulla massa totale dei reagenti. L'utilizzo di una dose insufficiente comporterebbe una struttura cellulare irregolare con celle di grandi dimensioni, in casi estremi al collasso dell'espanso durante la crescita. Il tensioattivo utilizzato contribuisce a determinare la dimensione della struttura cellulare e il contenuto di celle chiuse. Oggi i tensioattivi più utilizzati in ambito industriale sono copolimeri polieteri-silossanici dove la parte silossanica abbassa la tensione superficiale e la parte polieterea permette la solubilizzazione nel poliolo formulato (Figura 1.11).

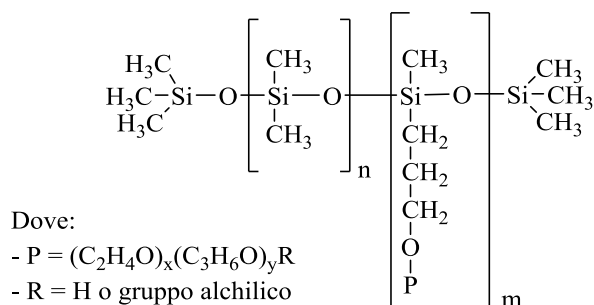


Figura 1.11: struttura generica di un tensioattivo polietereo.

1.3.8 Agenti antistatici

Le schiume poliuretaniche flessibili possono essere utilizzate negli imballaggi e in altre applicazioni in cui occorre minimizzare le cariche elettrostatiche accumulate. Per fare questo si possono aggiungere degli agenti antistatici a base di sali di metalli ionizzabili,

sali di acidi carbossilici e miscele di questi. Questi agenti basano il loro funzionamento sulle proprietà conduttive, riducendo le cariche elettriche sulla superficie.

1.3.9 Stabilizzanti UV

Tutti i poliuretani basati su isocianati aromatici tendono ad assumere colorazioni giallo scure se esposti alla luce: per molte applicazioni questo problema non è rilevante in quanto il materiale finale è rivestito ma esistono comunque additivi in grado di contrastare l'ingiallimento. Queste molecole a basso peso molecolare possono avere anche proprietà antiossidanti e quindi proteggere dalla degradazione fotossidativa. Alcuni esempi sono le HALS (Hindered Amine Light Stabilizers, ammine ingombrate stabilizzanti alla degradazione luminosa), fenoli sostituiti con gruppi ingombranti come il BHT (Butylated hydroxytoluene, diterbutil idrossitoluene), idrossibenzotriazoli e così via (Figura 1.12).

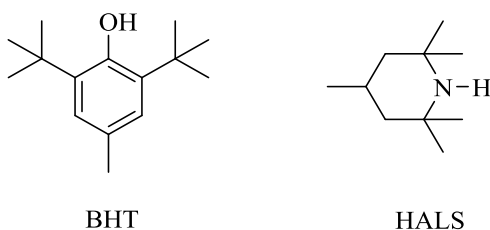


Figura 1.12: esempi di stabilizzanti fotossidativi.

Capitolo 2: Comportamento al fuoco

2.1 Introduzione

2.1.1 Combustione

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

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

L'insieme di queste tre componenti costituisce il cosiddetto triangolo del fuoco. La combustione avviene solo se sono contemporaneamente presenti tutti questi tre elementi. Solo in certi casi, per combustibili solidi, può anche essere assente la fonte di innesco, se si supera una certa temperatura, definita temperatura di autoaccensione o autoignizione: in tal caso è proprio il gradiente termico a servire da innesco. Durante la combustione si sviluppano numerosi composti, quali gas combustibili, gas non combustibili, particelle solide (fuliggine) e residui carboniosi (*char*)^[10].

È ora opportuno introdurre alcuni concetti relativi alla combustione:

- possono bruciare solo materiali in fase gas: per solidi o liquidi è necessario il previo passaggio in fase vapore;
- una miscela gassosa combustibile-comburente può bruciare solo se la concentrazione di gas combustibile è compresa nel cosiddetto intervallo di infiammabilità. Al di fuori di tale intervallo la combustione non si può mantenere, o per difetto di combustibile (sotto il limite inferiore di infiammabilità) o per difetto di comburente (sopra il limite superiore);
- esistono due temperature significative ai fini della combustione. La prima prende il nome di flash point e corrisponde alla minima temperatura a cui un solido sviluppa una quantità di gas tale da formare una miscela

infiammabile con l'aria: in presenza di innesco tale miscela dà luogo alla combustione. La seconda è definita temperatura di autoaccensione o ignizione o autoignizione ed è quella oltre la quale la combustione ha inizio anche senza innesco. All'interno dell'intervallo costituito da queste due temperature limite, la combustione è possibile solo in presenza di un innesco esterno, ad esempio una scintilla.

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

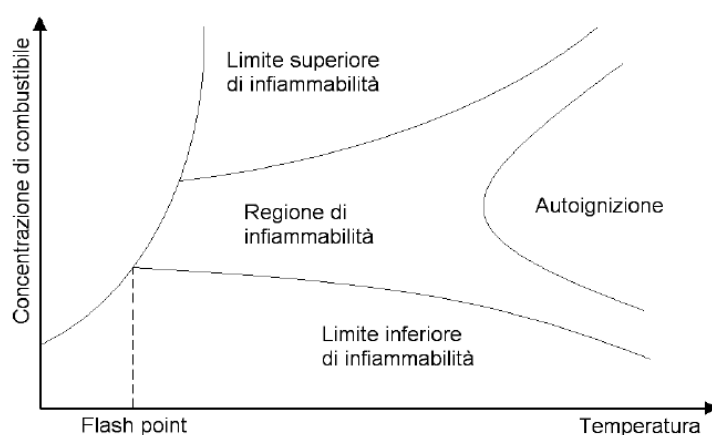


Figura 2.1: limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti ^[11].

2.1.2 Incendio ^[14]

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

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

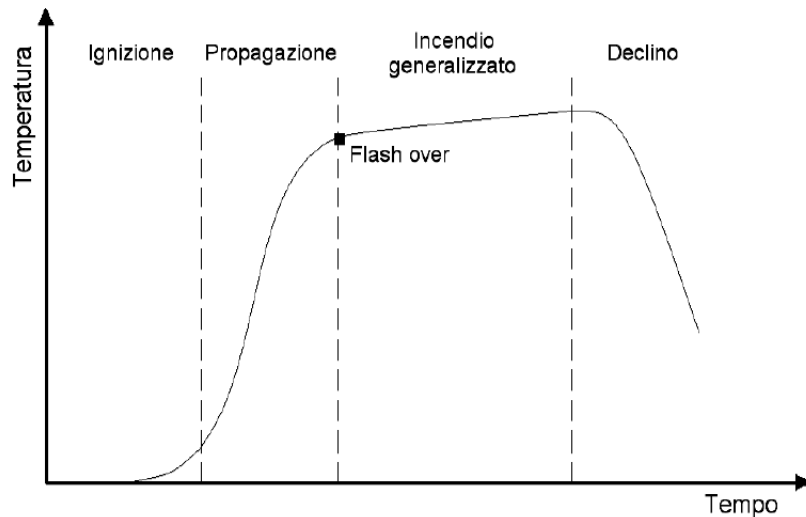


Figura 2.2: curva tipica di progressione di un incendio.

Nella fase di ignizione, una sorgente termica riscalda il combustibile in presenza del comburente. L'aumento di temperatura nel materiale ne innesca la degradazione termica, con il conseguente rilascio di sostanze gassose infiammabili (pirolisi). Come descritto nel paragrafo 2.1.1, in presenza di innesco e all'interno dei limiti di infiammabilità (o anche in assenza d'innesco se si raggiunge la temperatura di ignizione) si innesca la combustione. Nella fase di propagazione, il calore, liberato in breve tempo dalla fiamma prodotta, alimenta il fenomeno di degradazione con rilascio di gas, alimentando la fiamma: si assiste ad un incremento rapido della temperatura. Nelle due fasi iniziali, ignizione e propagazione dell'incendio, le fiamme sono localizzate e le temperature sono contenute, con picchi in prossimità delle fiamme: risulta quindi possibile intervenire per limitare i danni. Nella terza fase, detta incendio generalizzato o flash over, ha inizio lo stadio di massimo rilascio del calore e si registrano le temperature più alte, circa 1000°C. La miscela di gas infiammabili, infatti, causa la rapida propagazione delle fiamme. A questo punto la combustione coinvolge tutti gli oggetti in un ambiente chiuso, avendo essi raggiunto la temperatura di ignizione. La miscela di gas infiammabili, infatti, causa la rapida propagazione delle fiamme che, a loro volta, portano alla decomposizione del materiale solido, alimentando così ulteriormente l'incendio. Con l'esaurirsi del combustibile o del comburente, o in seguito ad operazioni di contrasto, la temperatura inizia a scendere, fino a che l'incendio si estingue (indicativamente sotto i 200°C): è la fase conclusiva, quella di declino o estinzione.

2.2 Comportamento al fuoco dei polimeri

2.2.1 Generalità

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

Per i polimeri il processo di combustione è più complesso di quanto non lo sia per i combustibili gassosi. Infatti, per questi ultimi, velocità e composizione del gas possono essere regolati, mentre nel caso di solidi il combustibile viene fornito dal materiale a mano a mano che esso si degrada. Velocità di produzione e composizione dei gas sono variabili in funzione di fattori come l'intensità del riscaldamento esterno e la cinetica della decomposizione. Una schematizzazione del meccanismo di combustione è riportata in Figura 2.3.

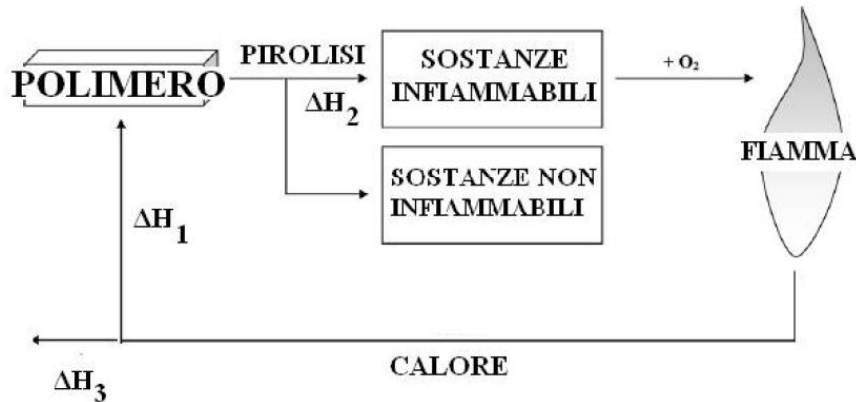


Figura 2.3: meccanismo di combustione dei polimeri ^[12].

Si osserva che, sottoposto ad una fonte di calore, il polimero inizia a pirolizzare, rilasciando sostanze infiammabili le quali liberano calore e combustibile, il quale reagisce con l'ossigeno e viene bruciato dalla fiamma. Quest'ultima, a sua volta, sviluppa calore radiante che può andare a scaldare il polimero, contribuendo alla pirolisi (ΔH_1) oppure disperdersi nell'ambiente (ΔH_3). Deve esserci equilibrio tra i processi coinvolti affinché la combustione possa sostenersi.

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

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

Preriscaldamento

Il polimero, soggetto ad una sorgente di calore, si riscalda con una velocità che dipende da fattori come l'intensità termica della sorgente, la conducibilità termica ed il calore specifico del materiale. Entro i 120-140°C vengono rilasciati umidità ed eventuali gas intrappolati. I polimeri cellulari mostrano bassa conducibilità termica, fattore che porta la temperatura ad aumentare rapidamente e a raggiungere in breve le condizioni critiche.

Decomposizione ^[13]

Raggiunta la temperatura di decomposizione, il polimero comincia a degradarsi, a partire dalla rottura dei legami più deboli, proseguendo con la depolimerizzazione e infine la pirolisi vera e propria. Quest'ultima produce sostanze gassose infiammabili, come idrogeno, metano, etano ed etilene: la velocità di sviluppo di queste sostanze dipende dall'intensità del calore esterno, dalla temperatura e dalla velocità di decomposizione ed anche dal tipo di sostanze prodotte dalla decomposizione stessa. La presenza di radicali, ad esempio, velocizza il processo. Se nell'ambiente è presente ossigeno, oltre alla pirolisi possono avere luogo anche reazioni di ossidazione del substrato e, in questo caso, la velocità di degradazione del polimero diventa funzione anche della diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esposta.

Ignizione

Quando la quantità di gas combustibili sviluppati dalla decomposizione è tale da far ricadere tra i limiti di infiammabilità la miscela che essi formano con il comburente

(generalmente aria), i gas possono essere infiammati. L'ignizione dipende anche dalla temperatura e, in base alla presenza o assenza dell'innesco, saranno significativi il flash point o la temperatura di autoignizione.

Combustione e propagazione

In questa fase la combustione si estende a nuove regioni del materiale che sono state riscaldate fino alla temperatura di degradazione. Dopo la rimozione dell'innesco esterno, sono possibili due vie. Il primo caso è che il calore sviluppato sia sufficiente a far proseguire il processo, alimentando sia la pirolisi che l'ignizione, ed in questa alternativa la combustione viene definita autopropagante. Nel secondo caso, invece, lo sviluppo di calore è insufficiente e la combustione cessa, a meno che non venga sostenuta da una sorgente esterna di calore. Il processo di combustione è influenzato dalla velocità di generazione e di trasferimento del calore, dalla natura della superficie (in termini di struttura chimica e geometria) e dalla velocità di decomposizione. L'estensione della fiamma dipende anche dal calore di combustione del polimero: più esso è alto, maggiore sarà la quantità di calore liberato nella fiamma per sostenere il ciclo di combustione. La rappresentazione della propagazione della fiamma è schematizzata in Figura 2.4.

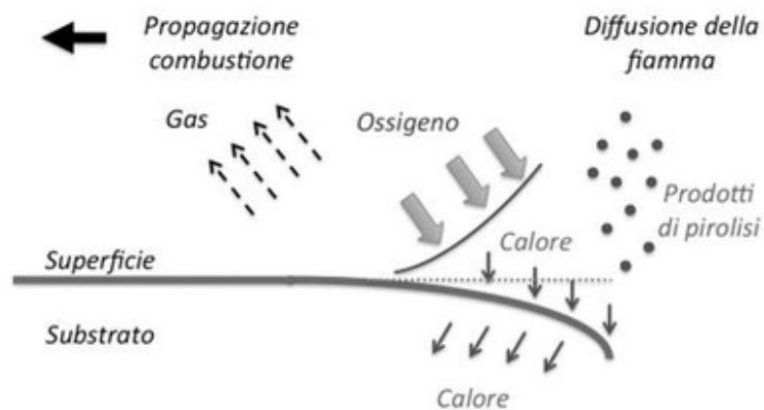


Figura 2.4: rappresentazione schematica della propagazione della fiamma lungo una superficie.

2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma

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

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

Inibizione in fase condensata

Il meccanismo di inibizione di fiamma in fase condensata si basa sulla riduzione della quantità di gas combustibile sviluppato dal polimero in decomposizione, diminuendo così anche ΔH_2 , con riferimento alla Figura 2.3. In pratica, per alcuni polimeri questo effetto viene ottenuto attraverso la formazione del *char*, che ricoprendo il materiale sottostante ne limita la degradazione, ostacola la diffusione di tali gas verso la fiamma e del comburente in direzione della parte sottostante del materiale. Tra le caratteristiche che deve avere il *char*, c'è in primo luogo il fatto di essere coeso e di non sfaldarsi, che altrimenti esporrebbe continuamente nuovo materiale alla fiamma.

Inibizione in fase gas

L'inibizione in fase gas agisce direttamente sulla fiamma e non sulla pirolisi dei substrati, lasciando cioè inalterato ΔH_2 e riducendo ΔH_1 , con riferimento alla Figura 2.3, in modo da rallentare la decomposizione del polimero. Le reazioni che avvengono nella fiamma sono radicaliche in fase gas e dunque è necessario, affinché il ritardante sia efficace, che esso possa passare in fase gas e, raggiunta la fiamma, dissociarsi, agendo appena inizia la decomposizione del polimero.

2.2.3 Tipologie di ritardanti di fiamma

I ritardanti di fiamma possono agire con diversi meccanismi, che spesso si influenzano tra loro. Il meccanismo prevalente dipenderà dalla natura del ritardante di fiamma, dalla tipologia di polimero, dalla presenza di altri materiali e dalle condizioni di combustione. In alcuni casi l'uso combinato di diversi ritardanti di fiamma può avere effetti additivi, antitetici o sinergici. La sinergia è un risultato positivo che consiste nel dare un'efficacia superiore alla somma degli effetti che si avrebbero dall'applicazione dei singoli ritardanti [14].

Si riconoscono tre principali categorie di antifiamma, ossia quelli a base di alogeni, quelli a base di fosforo e gli inorganici. Le reazioni alla base della propagazione della combustione sono radicaliche:



I ritardanti a base alogeni agiscono in fase gas e inibiscono la combustione rallentando le reazioni (2.1) e (2.2) e, di conseguenza, limitando la formazione di radicali $\text{OH}\cdot$, anche la reazione (2.3) ^[15]. Quest'ultima, essendo fortemente esotermica, è la responsabile del maggior contributo di energia che alimenta le fiamme. Il meccanismo è costituito da più stadi, nel primo dei quali si assiste alla dissociazione dell'antifiamma e alla liberazione di radicali alogeni, secondo la reazione:



Tuttavia, se nel ritardante sono presenti atomi di idrogeno, può formarsi direttamente l'idracido HX , che è il reale inibitore di fiamma. È importante che il ritardante si dissocia ad una temperatura lievemente inferiore a quella di ignizione del polimero, affinché i radicali alogeni o gli idracidi possano agire nel momento opportuno. Nel secondo stadio, quando non già avvenuta, si ha la formazione dell'idracido, per reazione con il gas combustibile:



L'idracido così generatosi reagisce con i radicali $\text{H}\cdot$ e $\text{OH}\cdot$ in modo competitivo rispetto alle reazioni (2.1) e (2.2):



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



Il legame C-F è troppo forte per essere effettivamente scisso quindi, non essendo il radicale fluoro direttamente disponibile, i ritardanti fluorurati sono scarsamente efficaci. Al contrario, il legame C-I è troppo debole e quindi il radicale iodio viene liberato troppo presto. Sono invece efficaci i ritardanti a base di cloro e bromo, tra cui il migliore è il bromo. Infatti, il legame C-Br è più debole del legame C-Cl, per cui esso risulta più facilmente disponibile.

I ritardanti a base fosforo possono operare con diversi meccanismi, che interessano sia la fase condensata che quella gassosa, attraverso meccanismi sia chimici che fisici ^[15]. In fase condensata, essi promuovono efficacemente la formazione di *char*, soprattutto nei polimeri contenenti ossigeno, come i poliuretani.

Nell'azione in fase condensata, i ritardanti a base di fosforo si convertono in acido fosforico che a sua volta forma acido metafosforico, che polimerizza e si decompone ad elevate temperature ^[15]. Disidratando la matrice polimerica, favorisce la formazione del *char*. La presenza del fosforo, inoltre, inibisce l'ossidazione completa del carbonio, ritardando la fiamma. In alcuni polimeri, ad esempio la cellulosa, si registra una sinergia tra fosforo e composti dell'azoto, quali melammina ed uree ^[16]. I ritardanti a base fosforo possono anche dare origine a sistemi intumescenti ^[17]. Esempi di tali composti sono:

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

La sinergia ottenuta con questo tipo di sistema è dovuta al fatto che si ottiene uno strato carbonioso a struttura cellulare, che limita maggiormente il riscaldamento del polimero rispetto al *char* non cellulare.

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

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

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

2.3 Comportamento al fuoco dei PIR ^[18]

La stabilità termica ed il comportamento al fuoco dei poliisocianurati è migliore rispetto a quella dei poliuretani. I vantaggi dell'uso dei PIR in luogo dei PUR sono ^{[19],[20]}:

- più elevata temperatura operativa dovuta alla alta temperatura di decomposizione;

- ridotta propensione all'innesco;
- ridotta velocità di propagazione della fiamma e/o rilascio di calore.

Tali vantaggi possono essere spiegati valutando la particolare struttura dei poliisocianurati. Il trimero presente nei poliisocianurati consente la formazione di uno strato carbonioso coerente e coeso (*char*), più stabile rispetto a quello che si forma nei poliuretani. Il *char* agisce come barriera protettiva, riduce la propagazione della fiamma, decomponendosi solo in atmosfera riducente sopra i 1200°C. Infine, la minor velocità di degradazione rispetto ai poliuretani determina anche lo sviluppo di una minore quantità di fumi.

I polimeri cellulari hanno un comportamento al fuoco particolarmente critico in quanto essendo caratterizzati da bassa densità e bassa inerzia termica ed elevata area superficiale, raggiungono rapidamente alte temperature ed elevate velocità di degradazione.

2.4 Normative vigenti

Il comportamento al fuoco può essere valutato sotto due diversi aspetti:

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

Si riporta ora la Normativa Europea in merito ai test di caratterizzazione sul comportamento al fuoco.

2.4.1 Normativa europea

Al fine di proporre un linguaggio tecnico-normativo comune per i prodotti da costruzione, l'Unione Europea ha emanato una serie di disposizioni, recepite a livello

italiano con il D.M. 15 marzo 2005: la Direttiva 89/106/CEE, le Decisioni 2000/147/CE e 2003/632/CE. Essa si propone di fornire agli Stati Membri gli stessi criteri di rischio, nonché la possibilità di esprimere le prestazioni al fuoco dei loro prodotti con una modalità europea comune.

Questo linguaggio, con particolare riferimento alla classificazione della reazione al fuoco dei materiali, si è tradotto nella norma UNI EN 13501-1. La classificazione descritta da tale norma si basa sui risultati ottenuti da una serie di test normati e stabiliti dalla Commissione Europea di Normalizzazione (CEN) quali:

- EN ISO 1182: 2000 - prova di non combustibilità, già citata;
- EN ISO 1716: 1998 - determinazione del potere calorifico superiore;
- EN ISO 11925-2:1998 - misura di infiammabilità quando il materiale è soggetto al contatto diretto con la fiamma;
- EN 13823: 2000 - misura del comportamento del materiale soggetto all'attacco termico di un singolo elemento che brucia (*Single Burning Item*, SBI, Figura 2.5).



Figura 2.5: esempio di SBI.

Sulla base dei risultati ottenuti in questi test, la norma UNI EN 13501-1 suddivide i materiali in sette possibili euroclassi, ulteriormente suddivise in sottoclassi, come mostrato in Tabella 2.1.

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	

Tabella 2.1: Classi di reazione al fuoco e metodi di prova secondo la UNI EN 13501-1^[21].

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

Per stabilire in quale classe collocare un prodotto si fa quindi riferimento ai valori riportati nella Tabella 2.2.

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	$\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, ⁽¹⁾ e $\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, ^{(2)(2a)} e $\text{PCS} \leq 1,4 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$, ⁽³⁾ e $\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, ⁽⁴⁾	-
A2	EN ISO 1182 ⁽¹⁾	$T \leq 50^{\circ}\text{C}$; e $\Delta m \leq 50\% \Delta$; e $t_f \leq 20\text{s}$	-
	EN ISO 1716	$\text{PCS} \leq 3,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, ⁽¹⁾ e $\text{PCS} \leq 4,0 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$, ⁽²⁾ $\text{PCS} \leq 4,0 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$, ⁽³⁾ $\text{PCS} \leq 3,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, ⁽⁴⁾	-
	EN 13823 (SBI)	$\text{FIGRA} \leq 120 \text{ W}\cdot\text{s}^{-1}$ 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⁾ <i>Esposizione- 30s</i>	$F_s d \leq 150 \text{ mm}$ 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⁾ <i>Esposizione- 30s</i>	$F_s \leq 150 \text{ mm}$ 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⁾ <i>Esposizione- 30s</i>	$F_s \leq 150 \text{ mm}$ entro 60s	
E	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ <i>Esposizione- 15s</i>	$F_s \leq 150 \text{ mm}$ entro 20s	Gocce e particelle ardenti ⁽⁷⁾ .
F	Reazione non determinata		

Tabella 2.2: Classificazione della reazione al fuoco secondo la normativa europea. ^[22]

(*) 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 $\text{PCS} \leq 2,0 \text{ MJ}/\text{m}^2$, purchè 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 s_1 ; e d_0 .

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

(4) Per il prodotto nel suo insieme.

(5) $s_1 = \text{SMOGR} \leq 30 \text{ m}^2/\text{s}^2$ e $\text{TSP}_{600\text{s}} \leq 50 \text{ m}^2$; $s_2 = \text{SMOGR} \leq 180 \text{ m}^2/\text{s}^2$ e $\text{TSP}_{600\text{s}} \leq 200 \text{ m}^2$; $s_3 = \text{non } s_1 \text{ o } s_2$.

(6) $d_0 = \text{assenza di gocce/particelle ardenti in EN 13823 (SBI) entro } 600\text{s}$; $d_1 = \text{assenza di gocce/particelle ardenti di durata superiore a } 10\text{s in EN 13823 (SBI) entro } 600\text{s}$; $d_2 = \text{non } d_0 \text{ o } d_1$; la combustione della carta in EN ISO 11925-2 dà luogo a una classificazione in d_2 .

(7) Superamento della prova = assenza di combustione della carta (non classificato). Mancato superamento della prova = combustione della carta (classificato in d_2).

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

I parametri e la simbologia prevista dalla norma si riportano in Tabella 2.3.

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

Tabella 2.3: parametri e simbologia. ^[26]

I test di resistenza al fuoco danno informazioni, per esempio, sull'abilità di un elemento da costruzione (espressa in termini temporali) di contenere un incendio all'interno dell'ambiente in cui l'evento è iniziato. Le prove sono eseguite utilizzando una fornace di grandi dimensioni all'interno della quale viene riprodotto un determinato profilo di riscaldamento rappresentativo delle condizioni di un incendio.

Le normative europee (EN 1363-1, EN 1364) prevedono diversi criteri prestazionali, di cui i più importanti sono la tenuta meccanica (richiesto per elementi strutturali), la tenuta al passaggio di fiamme e la tenuta dell'isolamento termico (previene il raggiungimento di certe temperature critiche sulla faccia non esposta). Le Figure 2.6 e 2.7 mostrano l'esecuzione di prove di resistenza al fuoco per due tipologie di manufatti: pannelli metallici coibentati e serramenti per superficie vetrate.



Figura 2.6: pannelli metallici coibentati.

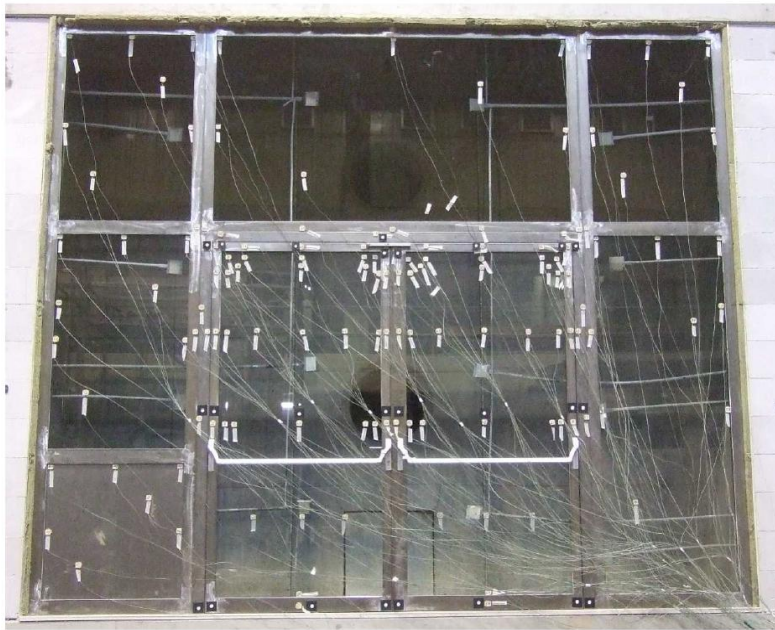


Figura 2.7: serramenti per superficie vetrate.

Capitolo 3: Caratterizzazione dei materiali polimerici

Verranno descritti in questo capitolo vari test di caratterizzazione dei compositi polimerici oggetto di questo studio: nella prima parte saranno trattati i test relativi al comportamento al fuoco, mentre nella seconda parte saranno trattate le tecniche di caratterizzazione meccanica, termica e morfologica.

3.1 Caratterizzazione del comportamento al fuoco

Esistono diverse tipologie di prove sviluppate per studiare il comportamento al fuoco dei polimeri. Generalmente ognuna di esse cerca di ricreare diversi scenari a cui l'oggetto potrebbe essere esposto, al fine di dare utili informazioni sul contributo del materiale in caso d'incendio. Si possono valutare vari fenomeni, come l'infiammabilità del campione (ignizione) oppure la diffusione delle fiamme ed il calore rilasciato (propagazione).

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

Nel caso in cui si voglia studiare il comportamento al fuoco, i test più utilizzati sono l'indice di ossigeno (LOI) e il calorimetro a cono. Per accertare il grado di combustibilità e la capacità di propagare l'incendio vengono inoltre eseguiti due test, ossia la prova di piccola fiamma e quella di pannello radiante. Solo alcuni di questi sono stati eseguiti nel corso di questo progetto.

3.1.1 Indice di ossigeno (LOI)

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

Si calcola come:

$$\text{LOI} = \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{N}_2} * 100 \text{ [\%]} \quad (3.1)$$

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

La norma prevede, per le materiali cellulari, di effettuare il test su provini a forma di parallelepipedo di larghezza pari a $10 \pm 0,5$ mm, spessore $10 \pm 0,5$ mm e lunghezza da 80 a 150 mm, mediante la strumentazione schematizzata in Figura 3.1.

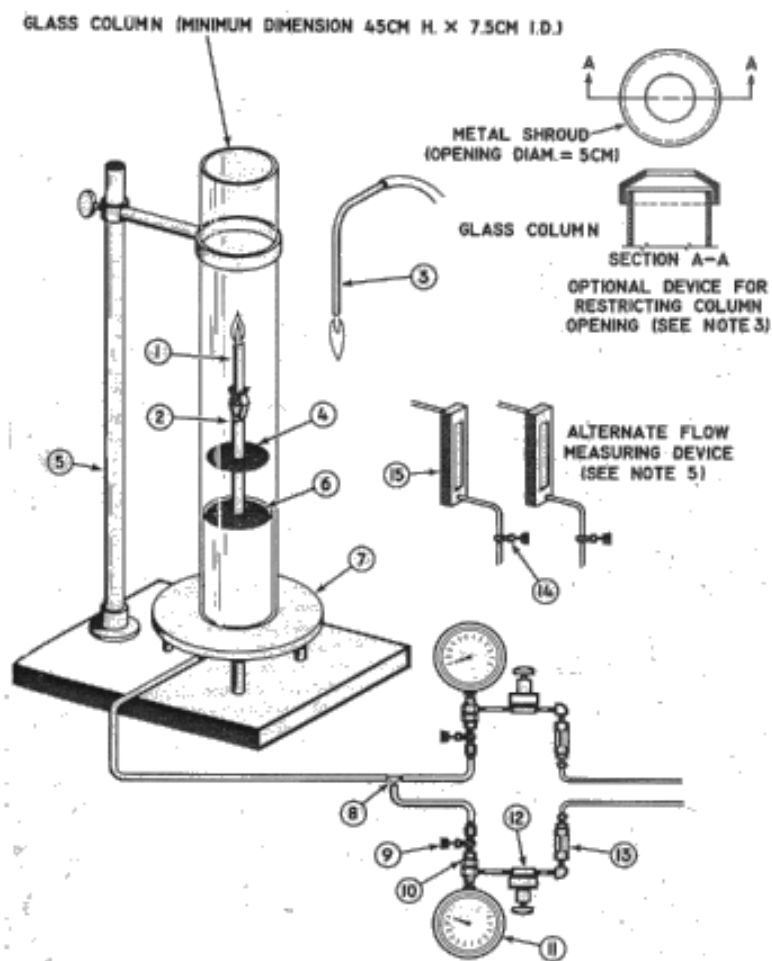


Figura 3.1: apparato per la misura dell'indice di ossigeno.

Il provino (1) viene bloccato nella ganascia (2) all'interno della colonna in vetro e, una volta stabilizzatosi il flusso dei gas, viene acceso per mezzo di una torcia a propano (3). In questo caso la procedura seguita è quella relativa all'ignizione della superficie del campione, ossia avvicinando l'estremità visibile della fiamma alla superficie superiore del provino. Si ripete la prova con diverse concentrazioni di ossigeno, fino a quando la combustione si sostiene, vale a dire che la fiamma ha durata minima di tre minuti e/o, in un tempo inferiore, la combustione oltrepassa i 50 mm dal punto di applicazione della fiamma. Il flusso totale della miscela ossigeno-azoto che viene fatto passare nel cilindro in vetro è di $500 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Maggiore è il valore del limite di ossigeno e migliore risulta il comportamento al fuoco del materiale. Se il valore è superiore al 21% (contenuto di ossigeno in aria) la combustione non si autosostiene in aria. I materiali per cui il valore è inferiore al 21%

sono definiti facilmente infiammabili, quelli per cui è compreso tra 21% e 26% sono definiti a bassa velocità di combustione ed infine oltre il 27% sono detti ritardanti alla fiamma ^[23]. Questa grandezza fornisce indicazioni non esaustive sul comportamento al fuoco del materiale e dunque è generalmente affiancata da altre metodologie di analisi per avere una caratterizzazione più accurata.

3.1.2 Calorimetro a cono

Il calorimetro a cono è attualmente la migliore tecnologia per la valutazione del comportamento alla fiamma di un materiale. È stato sviluppato dal NIST (*National Institute of Standards and Technology*) per rispondere alla necessità di avere uno strumento di laboratorio per studiare la reazione alla fiamma dei materiali. Esso consente inoltre di ricavare informazioni sull'emissione dei fumi, in particolare sulla loro opacità. Nelle prove al cono calorimetrico a consumo di ossigeno, effettuate secondo la norma ISO 5660, il campione è sottoposto ad un flusso di calore generato da una resistenza elettrica: il materiale, degradando, rilascia prodotti volatili che vengono innescati da uno scintillatore elettrico. I prodotti della combustione sono raccolti in un condotto di aspirazione ed analizzati. La misura della percentuale di O₂ consumato è utilizzata per ricavare la curva del tasso di rilascio di calore (*Heat Release Rate, HRR*) che è tra i parametri fondamentali utilizzati nella valutazione delle prestazioni del materiale.

Descrizione dello strumento

Una rappresentazione schematica dello strumento è riportata in Figura 3.2.

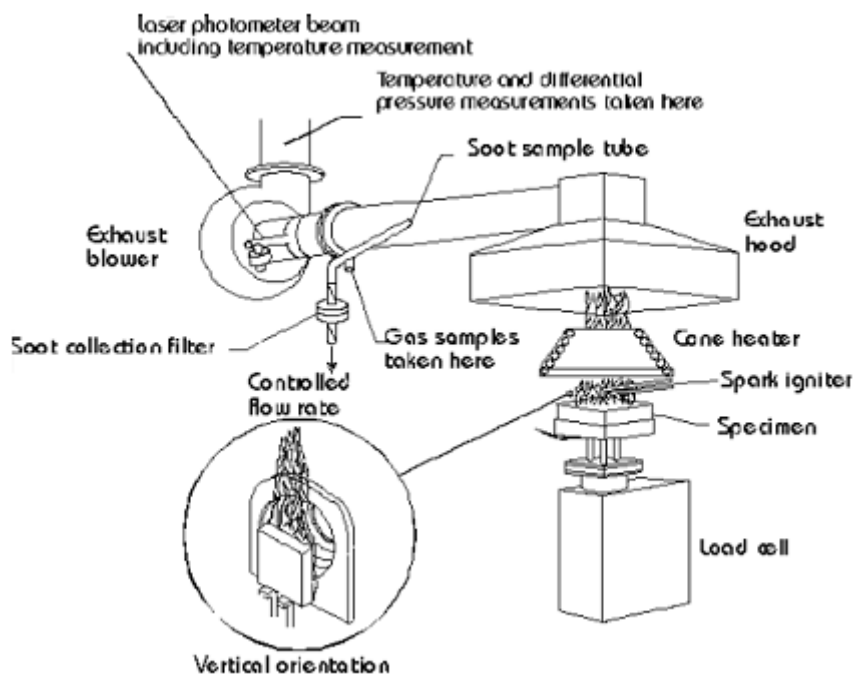


Figura 3.2: rappresentazione schematica del calorimetro a cono a consumo di ossigeno.

Le principali costituenti del calorimetro a cono sono: la sorgente termica, il portacampione, la bilancia, il sistema di accensione ed il sistema di aspirazione e analisi dei fumi. È necessario che la sorgente irraggi uniformemente l'intera superficie esposta, non sia influenzata dalla fiamma dovuta alla combustione del campione, abbia spettro di emissione ed intensità simili a quelli di un incendio ed un flusso termico facilmente regolabile. La sorgente che soddisfa questi requisiti è composta da un elemento filiforme in materiale ceramico, avvolto su un tronco di cono e riscaldato elettricamente, con un flusso termico regolato generalmente tra 15 e 75 kW/m², in base ai materiali da testare. Il campione è posto orizzontalmente a una distanza fissa di 25 mm su un portacampione avente come fondo uno strato di materiale ceramico refrattario. Il portacampione è avvolto inferiormente con un foglio di alluminio o acciaio, per evitare che durante la misura i materiali che tendono a liquefare possano fuoriuscire colando verso il basso, alterando la misura e sporcando il supporto sottostante. Il portacampione è inoltre collegato ad una bilancia per valutare le variazioni di peso durante la prova. L'accensione del campione avviene generalmente mediante scintilla esterna. Il sistema di rimozione dei fumi, che consta di un ventilatore collegato ad un condotto che termina nella cappa, dotato di una flangia tarata, una termocoppia ed alcuni orifizi per la misura dell'opacità

dei fumi e l'analisi dei gas. La portata di aria comburente deve essere sufficiente per impedire l'uscita di fumi dalla cappa, ma non troppo elevata, per non diluire eccessivamente e rimuovere troppo rapidamente i gas di pirolisi. Generalmente si impiega aria atmosferica, con una portata di 24 L/s, ossia circa il doppio di quanto sia necessario perché non ci siano fuoriuscite dei fumi dalla cappa.

Le dimensioni del campione da analizzare sono state fissate in 100 x 100 mm, ma lo spessore può variare da 6 a 50 mm. La riproducibilità delle misure è moderata a causa della complessità dello strumento e alle molte variabili che influiscono sul processo di combustione.

Parametri determinabili dal calorimetro a cono

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

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

- CO e CO₂ yield (Carbon monoxide and dioxide yield): produzione di monossido di carbonio e anidride carbonica per unità di massa persa dal campione durante la pirolisi, in [kg/kg].

Heat Release Rate (HRR)

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

- il valore della costante di proporzionalità di 13,1 MJ/kg è un valore medio ma nella realtà potrebbe variare lievemente in base al materiale;
- si assume che tutti i gas seguano un comportamento ideale;
- l'aria comburente è considerata una miscela ideale di ossigeno, azoto e vapore;
- tutte le reazioni che non siano di ossidazione sono trascurate.

L'*HRR* è fornito come una curva in funzione del tempo per l'intera durata della prova. Esso rappresenta la reazione al fuoco in funzione delle proprietà specifiche del materiale, delle caratteristiche fisiche del campione (es. spessore e deformazione), dei meccanismi chimico-fisici che si manifestano nella combustione (rottura del *char* e pirolisi del campione). Per semplificare l'informazione, dunque, spesso si utilizzano solo dei valori caratteristici della funzione, come il valore medio (*HRR_{av}*) o il valore di picco (*pHRR*), che tuttavia, essendo valori riassuntivi, non descrivono completamente il fenomeno ^[24].

Il valore medio di HRR si esprime come:

$$\begin{aligned}
HRR_{av} &= \chi(1-\mu) \frac{n_c}{h_g} \dot{q}_{net} = \chi(1-\mu) \frac{n_c}{h_g} (\dot{q}_{net} + \dot{q}_{flame} - \dot{q}_{loss}) = \\
&= \chi(1-\mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{flame} - \dot{q}_{loss}) + \chi(1-\mu) \frac{h_c^0}{h_g} \dot{q}_{ext} = \\
&= HRR_0 + HRP \cdot \dot{q}_{ext}
\end{aligned} \tag{3.2}$$

in cui μ è il peso residuo del campione [%], χ l'efficienza della combustione, h_c^0 il calore di combustione effettivo, h_g il calore di gassificazione, q_{loss} la perdita di calore dovute al calore trasmesso per conduzione attraverso il campione e al calore re-irradiato dalla superficie del campione, q_{flame} il calore prodotto dalla fiamma e q_{ext} il flusso di calore applicato.

Si osserva dipendenza lineare dell'HRR dal flusso di calore applicato nel test: la pendenza della retta che interpola i punti (HRP) è un parametro collegato alla risposta al fuoco, mentre l'intersezione HRR_0 è relativa all'infiammabilità. Questi valori possono essere considerati caratteristiche intrinseche, in quanto sono basati su proprietà del materiale ^[28].

Total Smoke Release (TSR)

TSR rappresenta l'area della superficie che le particelle che costituiscono il fumo oppongono alla penetrazione di un fascio di luce, misurata dall'attenuazione di un fascio di luce di un laser He-Ne quando questo attraversa il condotto di scarico dei fumi. Tale fascio viene suddiviso in un fascio che attraversa il campione ed uno che non viene attenuato e funge da riferimento.

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

$$k = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I} \tag{3.3}$$

in cui L è la lunghezza [m] percorsa dal fascio luminoso attraverso il fumo, I_0 l'intensità del fascio luminoso non attenuato ed I quella del fascio attenuato dai fumi. Si definisce SPR (*Smoke Production Rate*) come il prodotto tra il coefficiente di estinzione e la portata volumetrica dei gas di combustione V , espressa in m^3/s :

$$SPR = k \times V \quad (3.4)$$

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

$$TSR = \int_0^t SPR \, dt \quad (3.5)$$

Dalle curve descritte precedentemente, si possono ricavare degli indici che possono dare delle indicazioni utili sulla pericolosità di un incendio che coinvolga i materiali in analisi, tenendo conto anche dell'evoluzione della combustione nel tempo. L'indice FIGRA (*Fire Growth Rate*) esprime la velocità di aumento dell'intensità di combustione. Esso è definito come il massimo del rapporto tra i valori della funzione HRR ed i tempi corrispondenti (Eq. 3.6), che generalmente coincide con il rapporto tra il pHRR (*Peak of heat release rate*) ed il tempo a cui esso si presenta. È espresso in W/s.

$$FIGRA = 1000 * \max \left(\frac{HRR(t)}{t} \right) \quad (3.6)$$

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

$$SMOGRA = 10000 * \max \left(\frac{SPR(t)}{t} \right) \quad (3.7)$$

Questi indici sono utili per dare informazioni di massima sul comportamento al fuoco del materiale, tuttavia è da tenere presente che, condensando molte informazioni in un unico valore, potrebbe diminuire la precisione. Questi indici sono basati solo su HRR e SPR e non includono invece dati sulla diffusione della fiamma, poiché essa non può essere misurata con il calorimetro a cono ^[28]. Essa è comunque fortemente correlata alla funzione di rilascio del calore da parte della zona infiammata.

3.1.3 Piccola fiamma

Il test è svolto secondo la norma ISO EN-11925-2. Il metodo fornisce un'indicazione orientativa sulla reazione al fuoco nella fase di innesco dell'incendio e può essere eseguito sullo spigolo o sulla parete, in base alla posizione di innesco del provino.

Descrizione dello strumento

L'apparecchiatura utilizzata per la prova è raffigurata in Figura 3.3 ed è identica sia per la prova a parete che sullo spigolo.

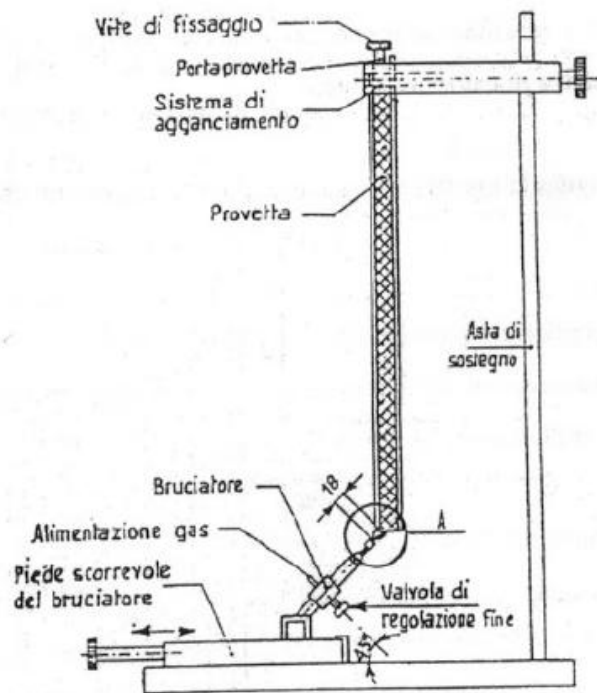


Figura 3.3: apparecchiatura per il test a piccola fiamma.

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

esposto in un caso lo spigolo inferiore del campione e nell'altro la superficie ad una determinata distanza dallo spigolo. Il bruciatore deve poter essere inclinato di 45° rispetto al campione ed essere posto su un supporto che possa essere fatto scorrere in orizzontale sulla base su cui si trova l'asta di supporto del campione, per avvicinarlo o allontanarlo, mantenendosi sull'asse del provino.

Procedura di prova

Il test deve essere effettuato, per ognuna delle modalità di esposizione alla fiamma, su 6 provini. I campioni hanno larghezza 90 ± 2 mm e lunghezza 250 ± 2 mm, con spessore minore o uguale a 60 mm. Il bruciatore viene acceso in posizione verticale e l'alimentazione viene regolata fino a che la fiamma si stabilizza ad una altezza di 20 mm. A questo punto esso viene inclinato di 45° e spinto in direzione del campione, fino a che l'estremità della fiamma raggiunge il punto di contatto prestabilito. La durata dell'applicazione della fiamma può essere 15 o 30 secondi. Per la prova a parete (Figura 3.4 a), la fiamma deve essere applicata sull'asse verticale del campione a 40 mm dall'estremità inferiore del campione, mentre per la prova sullo spigolo, la fiamma viene posta a 1,5 mm dal margine inferiore del provino (Figura 3.4 b).



(a)



(b)

Figura 3.4: prova di piccola fiamma a parete (a) e a spigolo (b).

Parametri determinabili dalla prova su piccola fiamma

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

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

3.1.4 Pannello radiante

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

Descrizione dello strumento

Lo strumento consiste in un setto poroso di materiale refrattario, con una superficie radiante di dimensioni 300 mm x 450 mm, alimentato con una miscela di gas e aria. Il portacampione in acciaio deve consentire il montaggio di provini di lunghezza 800 mm, larghezza 155 mm e spessore inferiore a 120 mm ed ha una lastra di supporto a cui far aderire il campione. La fiamma di innescò, ottenuta con un bruciatore con caratteristiche normate dotato di una microvalvola per la regolazione del gas di alimentazione (generalmente propano), deve avere lunghezza di 80 mm, misurata con il bruciatore disposto verticalmente. Il pannello è posizionato verticalmente o orizzontalmente in base alla modalità di prova: le posizioni relative di campione e pannello radiante previste sono riportate in Figura 3.5.

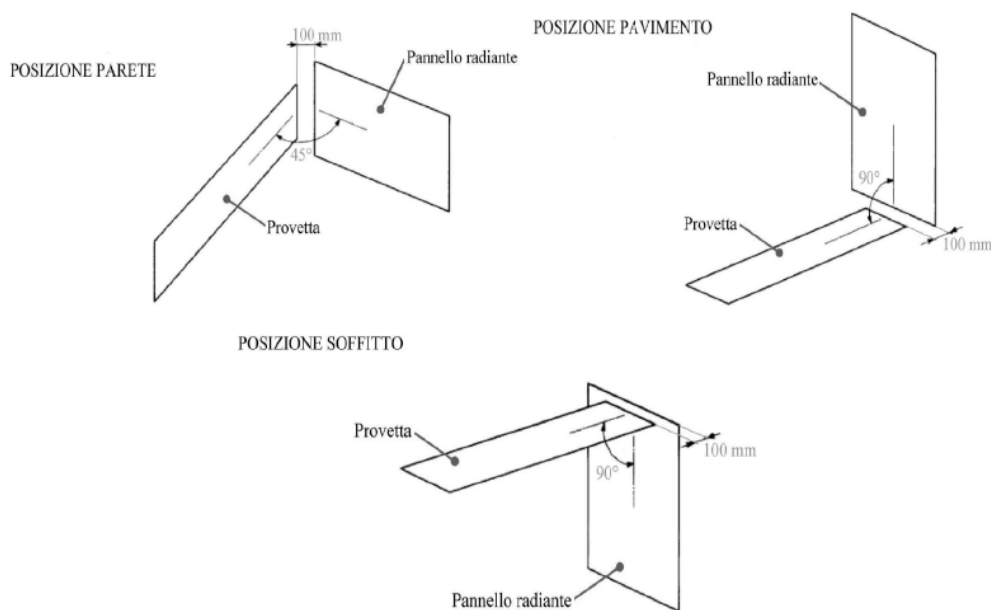


Figura 3.5: posizioni relative di pannello radiante e campione.

In Figura 3.6 si riporta una rappresentazione schematica della strumentazione nella configurazione a parete, in cui la superficie di prova del campione è rivolta verso il pannello radiante in posizione verticale e a 45° rispetto a quest'ultimo.

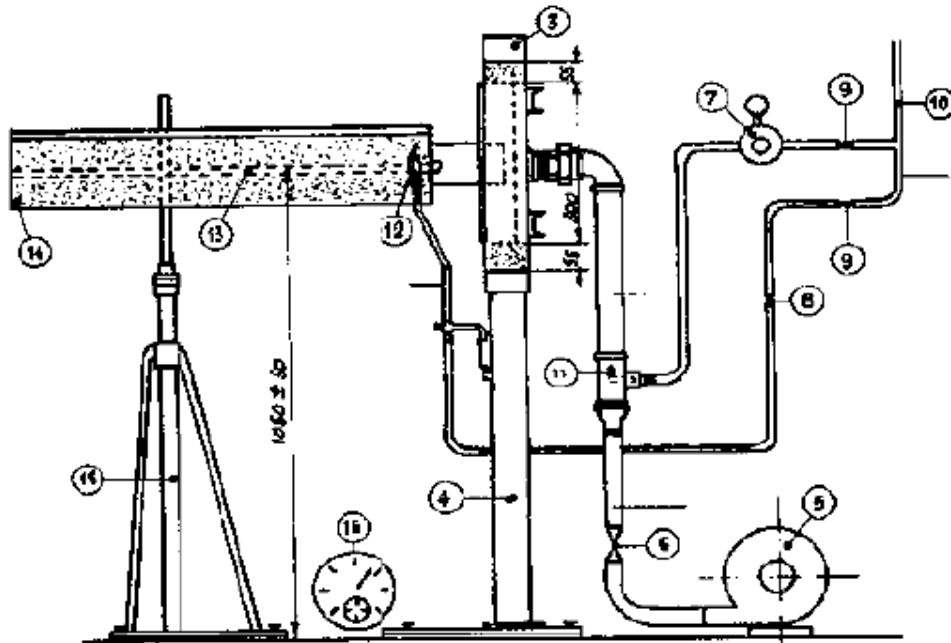


Figura 3.6: rappresentazione schematica del pannello radiante.

Procedura di prova

Si stabilizza il pannello radiante ad una intensità media di emissione di $6,2 \text{ W/cm}^2$ e successivamente si sistema il campione nella posizione di prova, applicandovi contemporaneamente la fiamma di innesco. Si valutano i tempi impiegati a superare i traguardi segnati ogni 50 mm, da cui si ricavano le relative velocità sui singoli tratti. La prova si considera conclusa quando si verifica almeno una tra le seguenti possibilità: la fiamma e/o incandescenza cessa spontaneamente per almeno 6 minuti, il fronte di fiamma raggiunge l'ultimo traguardo, il materiale non si è incendiato dopo 20 min oppure ha bruciato per oltre 60 minuti.

Parametri determinabili dal pannello radiante

Utilizzando il test del pannello radiante si possono ricavare:

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

Ad ogni parametro si attribuisce un livello da 1 a 3 che, moltiplicato per specifici fattori e sommato, definisce la classe di appartenenza del materiale, secondo la Tabella 3.1. I valori in essa riportati rappresentano, per diverse tipologie di applicazione, la somma dei prodotti ottenuti da ognuno dei livelli per il rispettivo fattore moltiplicativo.

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

Tabella 3.1: determinazione delle classi di appartenenza di un materiale.

3.2 Altre tecniche di caratterizzazione

Verranno descritte di seguito le tecniche utilizzate per la caratterizzazione meccanica, termica e morfologica dei materiali studiati.

3.2.1 Caratterizzazione meccanica: test di compressione

È fondamentale conoscere le caratteristiche meccaniche del materiale per poterne valutare l'impiego finale. Le principali grandezze che caratterizzano il comportamento meccanico dei materiali sono :

- rigidità (modulo elastico);
- resistenza (sforzo a rottura);
- tenacità (energia a rottura);
- duttilità (allungamento a rottura).

La rigidità di un materiale, definibile anche come la sua resistenza alla deformazione, è solitamente espressa attraverso una proprietà definita modulo (elastico, a taglio, a seconda del tipo di sollecitazione) misurato in Pascal (N/m^2). Il valore tipico di materiali plastici rigidi è di alcuni GPa mentre quello di un elastomero è di pochi MPa.

La resistenza di un materiale è definita come la massima tensione o sforzo di rottura (forza/superficie) che il materiale può sopportare senza rompersi quando è sottoposto ad un carico crescente. Si misura anch'essa in Pascal e la resistenza tipica di materie plastiche varia nell'ordine di qualche decina di MPa.

La tenacità o la duttilità di un materiale sono legate alla sua capacità di deformarsi molto prima di rompersi; generalmente è espressa in allungamento percentuale al momento della rottura (allungamento a rottura) rispetto alla lunghezza iniziale.

Un'altra proprietà meccanica importante è la resistenza all'urto (tenacità e/o resilienza): è generalmente espressa in J/m^2 e rappresenta l'energia che un materiale può dissipare prima di rompersi sotto l'azione di un carico impulsivo (elevato e veloce).

Lo strumento usato per la caratterizzazione meccanica è il dinamometro, il quale ci permette di ottenere le curve dello sforzo rispetto alla deformazione (in Figura 3.7 è rappresentato un dinamometro INSTRON modello 5566).



Figura 3.7: dinamometro INSTRON modello 5566.

Con questa apparecchiatura è possibile fare diverse analisi meccaniche perché è uno strumento molto versatile.

Per le prove di compressione si seguono le seguenti linee guida:

- i campioni possono essere di varie dimensioni, solitamente di forma cilindrica o cubica;
- la velocità di compressione è il 20 % dell'altezza del provino ma può essere regolata secondo le esigenze;
- il valore percentuale di deformazione per compressione necessario per terminare la prova è, solitamente, il 10 %;
- le celle di carico più usate sono quella da 1 kN e da 10 kN.

Lo sforzo di compressione è calcolato dividendo il carico massimo di compressione per la sezione trasversale del provino. Questa tecnica ci permette di individuare quali siano i

campioni più rigidi e quelli più tenaci grazie ai valori di modulo e ai valori dello sforzo rispetto la deformazione.

I vantaggi di questa tecnica sono numerosi tra cui la possibilità di caratterizzare materiali fragili, la facilità della prova e i bassi costi.

3.2.2 Caratterizzazione termica: TGA ^[20]

L'analisi termogravimetrica (TGA) misura la variazione di peso di un campione sottoposto ad un programma di riscaldamento. In Figura 3.8 è riportata una rappresentazione schematica dello strumento.

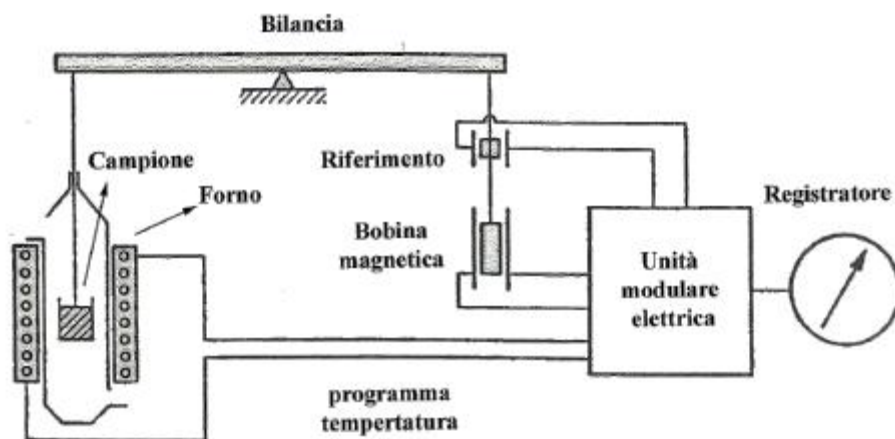


Figura 3.8: rappresentazione schematica di un apparato per TGA.

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

di decomposizione termica. La risoluzione della curva termogravimetrica è influenzata da vari fattori, fra cui:

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

La TGA è utilizzata per valutare numerosi parametri, tra cui la stabilità termica del materiale simulando le condizioni di utilizzo e il meccanismo di degradazione (ossidativo o sotto azoto).

La stabilità termica è espressa come la massima temperatura a cui si può scaldare un campione prima che questo subisca delle modificazioni chimiche irreversibili con alterazione delle sue proprietà. La valutazione della stabilità termica mediante TGA viene fatta in presenza di gas inerte per avere solo degradazione termica ed evitare l'interferenza di processi ossidativi. Per confrontare la stabilità termica di diversi prodotti si può usare la temperatura a cui si ha una perdita definita di peso (generalmente del 50 %, definendo una temperatura di decomposizione) o la temperatura a cui si ha il massimo di variazione di peso del campione (picco della DTGA, cioè la derivata della curva della TGA).

Per studiare il processo degradativo termo ossidativo di un materiale si effettuano prove solitamente in atmosfera di aria o di ossigeno. Nonostante questa analisi ci fornisca indicazioni utili, per avere un quadro più completo sul processo di degradazione occorre combinare la TGA con altre tecniche come, ad esempio, l'analisi FT-IR per lo studio dei prodotti di degradazione.

Modificazioni strutturali e chimiche indotte dalla temperatura che non portano ad una variazione di massa non sono rilevate dalla TGA.

3.2.3 Caratterizzazione termica: DSC

La calorimetria differenziale a scansione (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) permette di evidenziare la presenza di reazioni endotermiche o esotermiche, di osservare i passaggi di stato e le transizioni vetrose [25],[26].

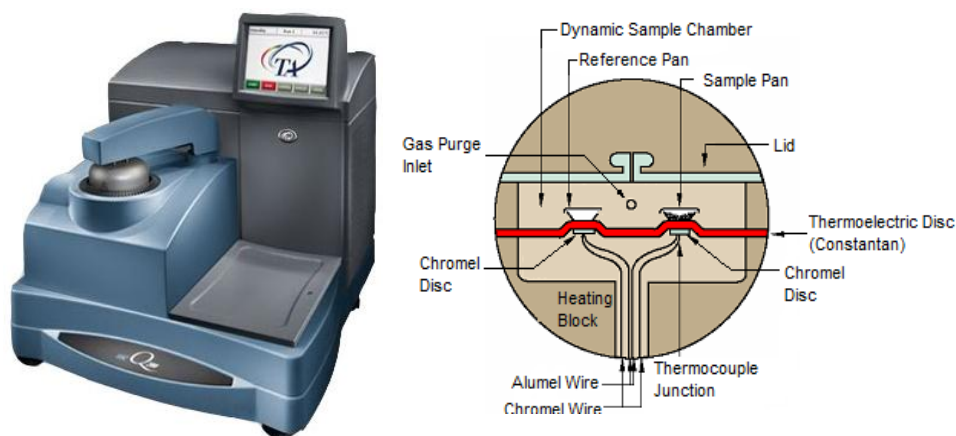


Figura 3.9: apparecchiatura DSC TA Instrument Q200. A destra la sezione del forno.

La DSC è un metodo termico nel quale viene misurata la differenza tra i flussi termici nella sostanza in esame ed in un riferimento mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura.

Esistono due tipologie di strumentazioni DSC: quella *a compensazione di potenza* e quella *a flusso di calore*. Nella prima il campione e il riferimento sono posti in due fornelli separati e, tramite un circuito di controllo, viene regolata la potenza di alimentazione dei due forni in modo da eguagliare le loro temperature. Nella DSC a flusso di calore (Figura 3.9) il campione ed il riferimento sono posti nello stesso forno; il calore in questo caso fluisce all'interno di entrambi attraverso una piattaforma termoelettrica di costantana (o *disco di costantana*). La differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento viene misurata dalle termocoppie poste sotto i campioni. Il flusso di calore differenziale è direttamente proporzionale alla differenza tra i segnali in uscita dalle termocoppie.

Con questa tecnica è possibile valutare due tipi di fenomeni: fisici e chimici. Le caratteristiche fisiche più rilevanti sono la temperatura di fusione, di cristallizzazione e, in particolare per i polimeri, la temperatura di transizione vetrosa.

Nel diagramma flusso termico rispetto alla temperatura, il punto di flesso (apprezzabile maggiormente con la derivazione della curva) indica il valore di temperatura di transizione vetrosa (Figura 3.10).

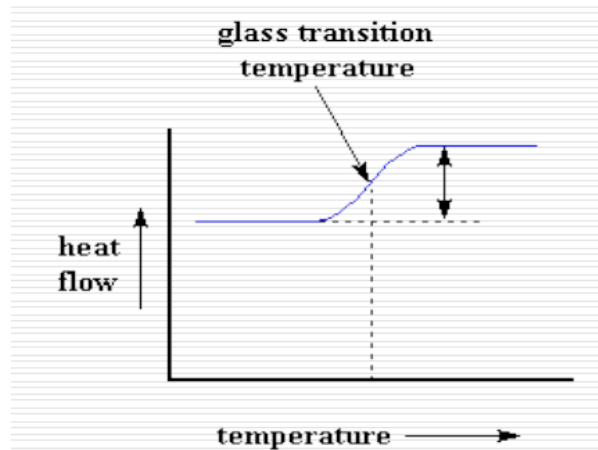


Figura 3.10: termogramma in cui è presente una transizione vetrosa.

Il valore di T_g si può determinare anche in altri due modi: punto di flesso della curva (come già detto), temperatura estrapolata ad inizio transizione (onset) o punto intermedio della transizione (Figura 3.11).

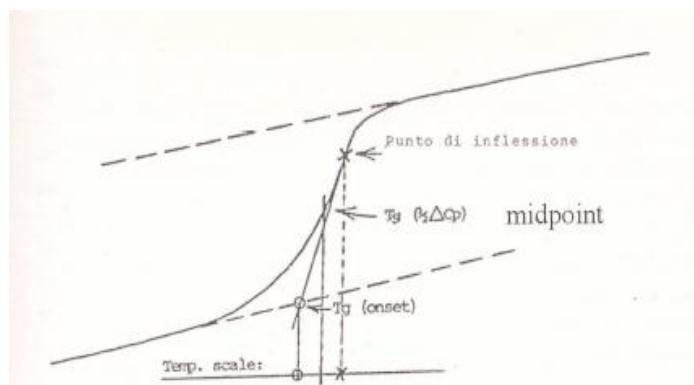


Figura 3.11: valutazione della T_g con 3 metodologie.

Occorre sempre specificare quale sia il sistema che si adotta nell'identificazione della T_g perché, in base ad esso, cambia significativamente il risultato.

La transizione vetrosa viene definita transizione del secondo ordine perché è rappresentata da un flesso dovuto alla variazione del calore specifico (la sua derivata presenta discontinuità). Le transizioni come fusione e cristallizzazione, invece, sono definite transizione del primo ordine perché vi è una variazione di calore latente (ΔH). In Figura 3.12 si può osservare il termogramma DSC di un polimero semicristallino in cui sono presenti le temperature di cristallizzazione, di fusione e di transizione vetrosa.

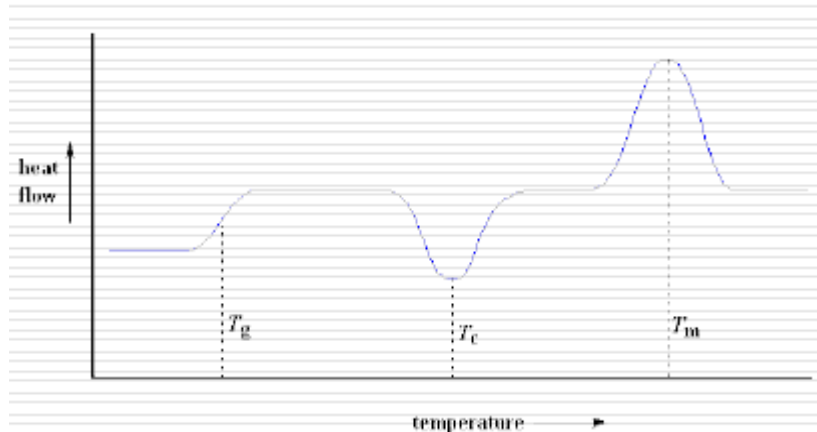


Figura 3.12: termogramma DSC di un polimero semicristallino.

Altri fenomeni fisici rilevanti sono la percentuale di cristallinità o amorficità iniziale, il grado di purezza, la capacità termica e il polimorfismo.

I fenomeni chimici più importanti sono il calore e la cinetica di reticolazione (vulcanizzazione), la stabilità ossidativa e lo studio di fenomeni di foto reticolazione.

3.2.4 Caratterizzazione termica: SDT

La tecnica SDT (Simultaneous DSC and TGA) consente di acquisire contemporaneamente il segnale TGA e il segnale DSC. È possibile associare ad ogni variazione di peso il calore associato, facilitando così in molti casi l'interpretazione del dato sperimentale. È inoltre possibile osservare fenomeni non associati a perdite di peso e tipicamente investigati con la tecnica DSC, ma con la simultanea è possibile espandere la tecnica fino a temperature di 1500°C (transizioni, calori di fusione e reazione, punti di fusione ed ebollizione).

3.2.5 Diffrazione ai raggi X (XRD)

La tecnica della diffrazione di raggi X (XRD) è una tecnica molto diffusa per lo studio di materiali cristallini allo stato solido.

Una radiazione elettromagnetica può interagire con la materia mediante due fenomeni: l'assorbimento e la diffusione. Durante l'assorbimento la radiazione cede la propria energia portando a transizioni che sono funzione della lunghezza d'onda utilizzata e facendo aumentare la temperatura del campione. Nel caso dei raggi X l'energia associata è molto alta quindi la radiazione è capace di provocare transizioni elettroniche ed espellere elettroni. La diffusione (*scattering*) si ha quando la radiazione viene diffusa dalla materia, cioè le onde elettromagnetiche cambiano direzione. Se accompagnato da uno scambio di energia si parla di *scattering anelastico*, se non lo si ha si parla di *scattering elastico*. La diffrazione dei raggi X si basa sullo scattering elastico coerente: il fenomeno nasce dalla somma di tutte le radiazioni elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo piani reticolari quindi, per verificarsi, necessita della presenza di un ordine a lungo raggio come quello presente nei cristalli.

I raggi X si producono generando sottovuoto un fascio di elettroni, accelerandoli mediante l'applicazione di un forte campo elettrico e andandoli a fare collidere con un metallo puro. Durante l'urto si ha una parziale trasmissione di energia che porta alla perdita di elettroni interni (ionizzazione). Gli elettroni dei livelli energetici superiori decadono a livello inferiore per coprire la vacanza e, contemporaneamente, emettono un quanto di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda:

$$\lambda = hc/E \quad (3.8)$$

Il valore di E dipende dal metallo impiegato quindi, cambiando il metallo, è possibile cambiare la lunghezza d'onda della radiazione emessa. Per avere un urto efficace tra elettroni e metallo è necessario che l'energia cinetica dell'elettrone possa promuovere la ionizzazione, quindi che sia sufficientemente accelerato con una differenza di potenziale superiore al rapporto E/e .

Per spiegare l'interferenza dei raggi x diffusi dai cristalli si utilizza la legge di Bragg. In generale, una radiazione monocromatica che incide su un cristallo dà luogo ad una onda diffusa solo nel caso in cui sia soddisfatta la legge di Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.9)$$

dove d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo, λ è la lunghezza d'onda del raggio incidente, θ è l'angolo tra la superficie del cristallo e il raggio incidente ed n un numero intero.

I raggi incidenti sono riflessi specularmente (angolo di incidenza uguale a quello di riflessione, diffrazione di ordine 0). Ogni piano di atomi riflette inoltre la frazione di radiazione che riesce a penetrare il materiale (diffrazione di ordine n). Le figure di diffrazione si osservano solo nel caso in cui i raggi si sommano in modo costruttivo (Figura 3.13).

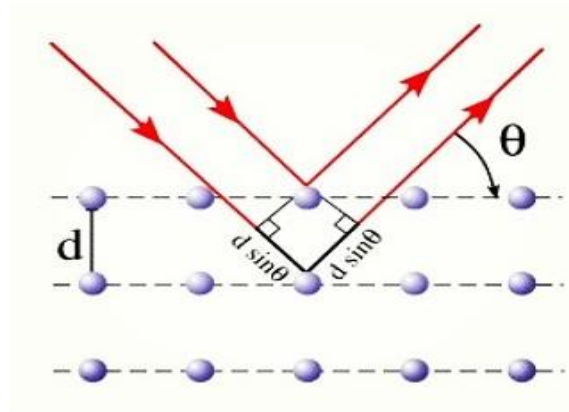


Figura 3.13: rappresentazione grafica della legge di Bragg.

La differenza di cammino ottico tra un raggio riflesso ed uno che è penetrato è data da $2d \sin \theta$. Quando questa differenza è pari ad un numero intero di lunghezza d'onda si ha interferenza costruttiva. Essendo $\sin \theta \leq 1$ occorre che λ sia $\leq 2d$: questo fissa il valore massimo di lunghezza d'onda della radiazione che provoca questo fenomeno. Si possono utilizzare soltanto radiazioni aventi lunghezza d'onda nel campo dei raggi X (o minori) ma non maggiori. Per $n = 2$ (corrispondente ad un successivo piano cristallografico) si avrà un valore di angolo di Bragg maggiore che nel caso in cui $n = 1$:

$$\lambda = 2d' \sin \theta \quad (3.10)$$

dove $d' = d/n$ è la spaziatura tra famiglie di piani cristallografici. In Figura 3.14 è rappresentato lo schema di un tipico rifrattometro.

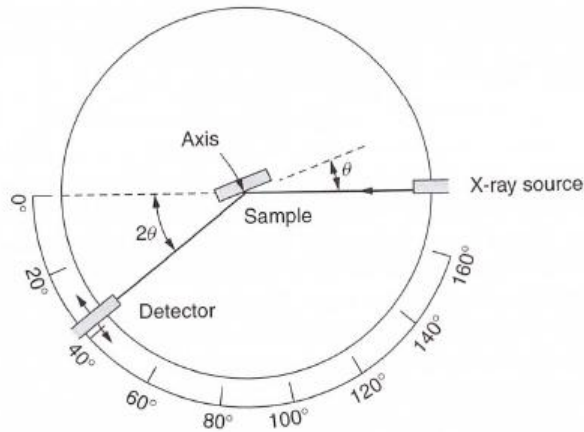


Figura 3.14: schema di un diffrattometro.

Il campione può essere fatto ruotare di un determinato angolo. Le intensità dei raggi diffratti sono rivelate da un contatore che scorre lungo una guida circolare. La sua posizione angolare viene espressa in termini di 2θ . Il contatore si muove a velocità angolare costante fornendo un andamento grafico dell'intensità di diffrazione in funzione dell'angolo 2θ .

Le tecniche di diffrazione dei raggi X possono dare informazioni su:

- struttura;
- polimorfismo;
- grado di cristallinità;
- proporzione tra le diverse fasi cristalline presenti;
- tipi di disordine nelle fasi cristalline;
- dimensioni medie dei cristalli;
- tipi di orientazione dei cristalli nel sistema.

Nei materiali polimerici il fenomeno della diffrazione si evidenzia solo per sistemi ordinati.

3.2.6 Caratterizzazione morfologica: microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il SEM (*Scanning Electron Microscope*) permette di visualizzare l'aspetto microscopico della superficie di un materiale.

In questa tecnica un sottile fascio di elettroni di 5-10 mm (elettroni primari) viene inviato sulla superficie del campione: la superficie del materiale in esame produce degli elettroni "scatterati" che possono essere rilevati da un detector. Si produce un'immagine in cui viene evidenziata la profondità di campo, che appare in versione tridimensionale: la profondità di campo è maggiore di quella ottenibile con un sistema a trasmissione. L'immagine è 300-6000 volte migliore di quella ottenuta con un microscopio ottico (gli ingrandimenti vanno da x20 a x100000).

Per avere delle immagini ben risolte, soprattutto ad elevato ingrandimento, è necessario che i campioni siano elettroconduttori; non essendolo, i polimeri devono essere resi conduttori compiendo una metallizzazione superficiale tramite sublimazione di metalli come l'oro.

Le radiazioni che emergono dal materiale a seguito dell'urto di elettroni primari sono di 3 tipologie:

- elettroni retro riflessi, elettroni del raggio incidente che rimbalzano con energie diverse a seconda delle caratteristiche del campione nel punto d'incidenza;
- elettroni secondari, elettroni dello stato di valenza degli elementi costituenti il materiale strappati dagli elettroni primari che, durante l'impatto, cedono energia;
- raggi X, radiazioni emesse dagli elementi del campione a seguito dell'eccitazione degli elettroni interni prodotta dall'impatto del raggio incidente.

Le 3 radiazioni possono essere utilizzate per formare le immagini dell'oggetto osservato. In Figura 3.15 una rappresentazione dei fenomeni appena descritti.

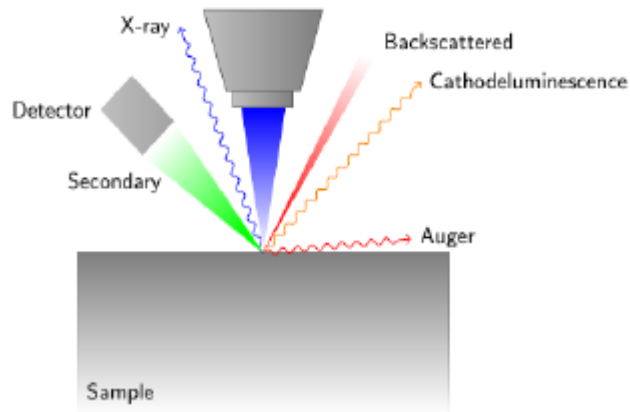


Figura 3.15: rappresentazione schematica delle 3 radiazioni.

Le componenti dello strumento sono:

- sistema d'illuminazione - un filamento di tungsteno riscaldato sottovuoto emettendo elettroni che vengono focalizzati da lenti magnetiche;
- sistema di formazione dell'immagine - si forma sulla superficie del tubo a raggi catodici che segue il sistema di illuminazione durante la scansione del campione. Il contrasto dipende dall'intensità degli elettroni secondari, l'intensità varia nei diversi punti del campione e dipende fortemente dall'angolo di incidenza;
- sistema di vuoto - lo strumento opera in alto vuoto ($10^{-4} - 10^{-6}$ torr) ottenuto accoppiando pompe meccaniche e pompe a diffusione a pompe turbo molecolari.

Le dimensioni del campione vanno da pochi mm^2 fino ad alcuni cm^2 ; essendo una tecnica non di trasmissione non è necessario avere un campione di basso spessore tale da potere essere attraversato dalla radiazione incidente.

Una schematica rappresentazione del SEM è riportata in Figura 3.16.

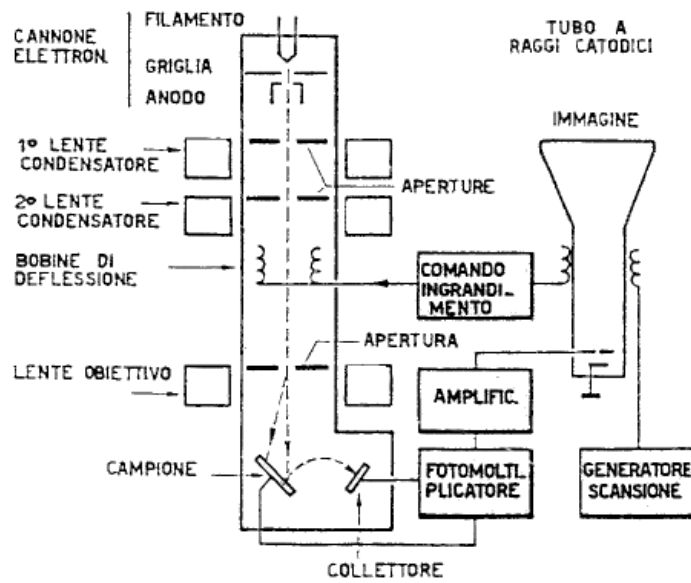


Figura 3.16: rappresentazione schematica di un microscopio SEM.

La microscopia SEM permette di evidenziare la rugosità superficiale di un materiale, di studiare il comportamento di un adesivo, il fenomeno della frattura, i fenomeni interfacciali e il legame tra i componenti di una lega.

Capitolo 4: Scopo

Il progetto alla base della presente tesi di laurea, sviluppato presso la Dow Chemical di Correggio (RE), riguarda lo studio di formulazioni di materiali compositi con matrice polimerica a base di isocianurato, al fine di preparare manufatti con migliorato comportamento in condizioni d'incendio. In particolare si cerca di migliorare il parametro di tenuta isolamento nei test di resistenza al fuoco di serramenti.

In bibliografia sono presenti numerosi esempi di matrici polimeriche usate per lo sviluppo di questi materiali, principalmente a base di silicio, mentre la matrice organica che è stata utilizzata in questo progetto è a base di poliisocianurato (PIR) rigido, scelto per la sua elevata stabilità termica.

Sono stati analizzati nel dettaglio i vari approcci che sono stati affrontati al fine d'individuare la formulazione più adeguata per lo scopo che ci si è prefissati di seguire.

Metodologia Ceram Polymerik

Attraverso la ricerca bibliografica e la consultazione di vari brevetti, il primo approccio che è stato analizzato è stato dell'azienda australiana Ceram Polymerik. Il metodo è basato sulla presenza, all'interno di una matrice polimerica, di una serie di componenti inorganici i quali, in un determinato intervallo di temperatura tipico di un incendio, formano uno strato ceramico coerente in grado di garantire stabilità al materiale. In letteratura sono stati riscontrati numerosi esempi di applicazioni, tutte incentrate in campi in cui sia necessario una protezione dalle alte temperature o dal fuoco, come per isolare strutture metalliche di un edificio per garantirne l'integrità o per creare pannelli isolanti [27].

Per quanto riguarda la composizione chimica [28], si possono individuare vari elementi chiave:

- matrice polimerica;
- minerali refrattari (minerali a base di silicio come argille, talco e wollastonite in grado *ceramizzare* dopo trattamento termico);

- “*flux particles*” o “*fluxing agent*” (composti che producono una fase liquida loro stessi oppure tramite reazione con altri costituenti);
- additivi (ritardanti di fiamma come ATH, agenti espandenti, ecc.).

Il minerale refrattario è indispensabile perché è la spina dorsale della nuova struttura ceramica formatasi dopo una situazione d’incendio. Questo componente può essere presente in quantità varie, dal 10 % al 40 % del peso totale. I minerali più usati includono allumino-silicati (argille), alcali allumino-silicati (mica), silicati a base di magnesio (talco) e silicati a base di calcio (wollastonite): a volte questi componenti sono utilizzati in miscele per ottimizzare le proprietà del campione finale ^[31].

Il *fluxing agent*, in una situazione di incendio, lega le varie particelle di minerale refrattario nello stesso momento in cui si ha la perdita della parte organica, gettando le basi per la formazione della nuova fase cristallina. Il processo generale è schematizzati in Figura 4.1.

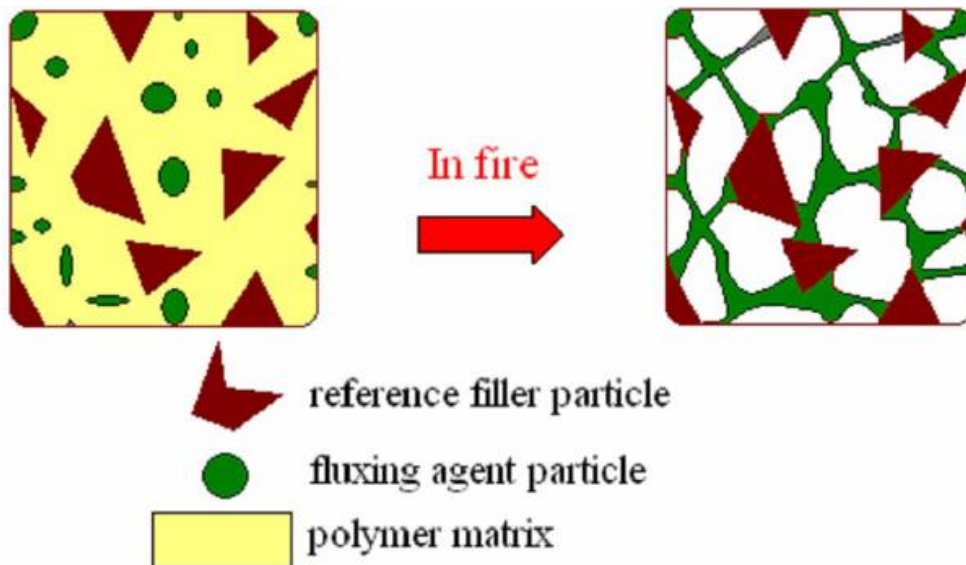


Figura 4.1: schema del meccanismo fisico di *ceramizzazione* coinvolgente l’azione del *fluxing agent*.

Si può notare come, in caso di incendio, la matrice polimerica (gialla) scompare mentre il *fluxing agent* (verde) genera una quantità sufficiente di fase liquida da legare le varie particelle del minerale refrattario (marrone). Il prodotto finale è quindi poroso, caratterizzato dalla presenza di vuoti (zona bianca) all’interno della nuova struttura ceramica.

Lo stadio chiave di questo processo è il controllo della fase liquida (detta anche *fase liquida transiente*), che deve iniziare a formarsi durante la degradazione del polimero (Figura 4.2). La quantità di fase liquida deve essere sufficiente per legare le varie particelle solide, ma non troppo elevata in quanto si perderebbe la stabilità del prodotto dovuta allo sgocciolamento dello stesso.

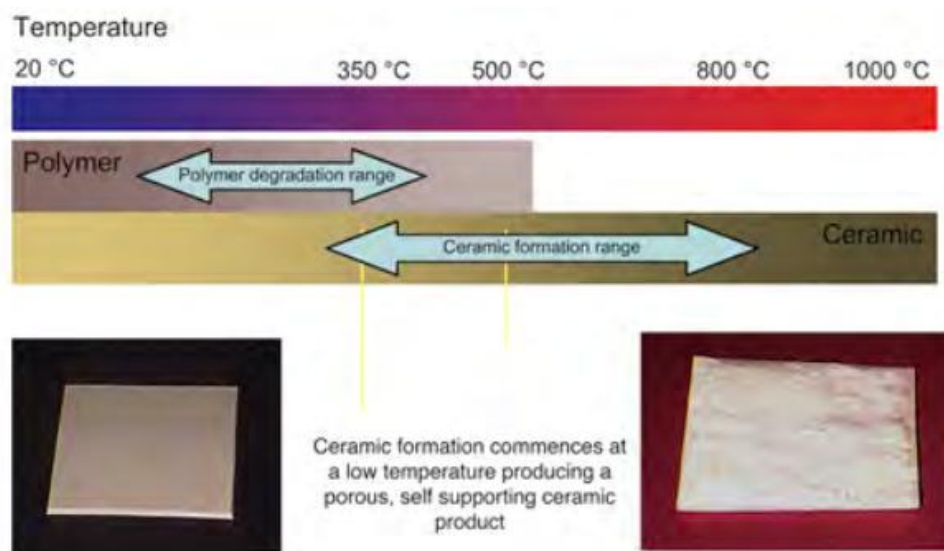


Figura 4.2: processo di formazione del nuovo strato ceramico.

Ci sono varie fonti ^[31] di questo *liquido transiente* tra cui:

- ammonio polifosfato (APP), il quale forma la fase liquida ad una temperatura intorno a 500°C. La fase liquida dell'ammonio polifosfato deriva dalla decomposizione in ossido fosforoso;
- borato di Zinco (ZnB) che agisce sostanzialmente come l'APP. La fase liquida deriva dalla decomposizione in ossido borico;
- fritte di vetro (miscela di ossidi metallici);
- una combinazione di riempitivi inorganici che formano un eutettico alla temperatura desiderata.

Il *fluxing agent*, grazie sempre alla fase liquida che forma, è in grado di assistere le particelle refrattarie a bassa temperatura, mantenendo la coerenza del residuo e aumentandone la resistenza meccanica; inoltre, partecipando alla cristallizzazione del

nuovo residuo ceramico, previene l'eccessiva deformazione e restringimento del materiale.

Infine possono essere aggiunti additivi vari come, per esempio, ritardanti di fiamma. In numerosi brevetti è usato l'idrossido di alluminio (ATH) sia per la sua azione come ritardante di fiamma sia perché l'alluminio si ritrova nella struttura della nuova fase cristallina. Nel diagramma XRD riportati in Figura 4.3 è possibile notare la presenza dell'alluminio nella nuova fase cristallina (sotto forma di fosfato) in un sistema in cui è anche presente APP come *fluxing agent*.

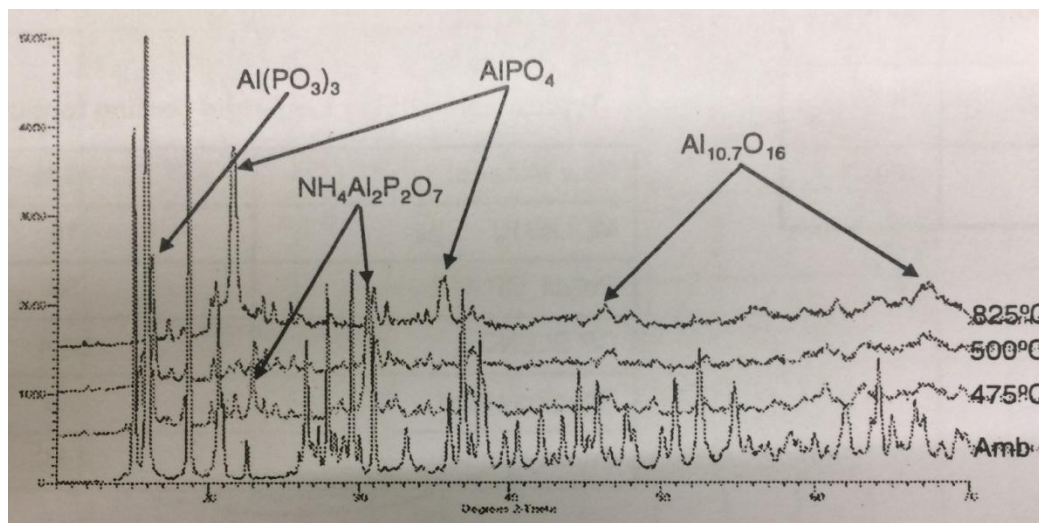


Figura 4.3: spettro XRD della nuova fase cristallina da una formulazione con ATH + APP.

Metodologia Reddex (ITRI) [29]

Un secondo diverso approccio per la sintesi di campioni compositi con migliorato comportamento in condizioni d'incendio è stato studiato e sviluppato dall'ITRI (Industrial Technology and Research Institute) di Taiwan. La principale differenza rispetto alla metodologia precedente è che, in questo caso, non si ha la formazione di un nuovo strato ceramico e di conseguenza non sono necessari tutti i componenti descritti nel paragrafo precedente. L'approccio Reddex si basa sulla formazione di legami covalenti tra la parte inorganica e quella organica, in modo da rendere il materiale più resistente alle alte temperature. Il riempitivo inorganico più usato è l'idrossido di

alluminio il quale reagisce, con i suoi gruppi idrossilici, con i gruppi $-NCO$ del diisocianato rendendo così le due matrici unite covalentemente.

Capitolo 5: Risultati e discussione

5.1 *Screening* preliminare

Dalla bibliografia si è evidenziato come sia importante la scelta del modificatore inorganico per la produzione di materiali compositi resistenti a condizioni di temperatura rappresentative di quelle che s'incontrano in quelle reali d'incendio. Per questo motivo si è deciso di eseguire, nella prima parte del progetto, uno *screening* preliminare su varie formulazioni rappresentative di quanto documentato in alcuni brevetti, in modo tale da potersi concentrare su determinate tipologie a svantaggio di altri campioni. Per la sintesi dei compositi polimerici sono stati utilizzati:

- poliolo poliestere aromatico a base di acido tereftalico ($n \text{ OH} = 210$, viscosità a $25^\circ\text{C} = 1500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$);
- difenilmetanodiisocianato (funzionalità = 2,2-2,3, titolo $\text{NCO} = 32$, viscosità a $25^\circ\text{C} = 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$);
- catalizzatore (8 % wt di N,N-Dimetilcicloesilammina e 18 % wt di ottoato di potassio);
- *water scavenger* (50 % wt di zeolite in olio di ricino);
- tensioattivo siliconico;
- agente disperdente (additivo per diminuire la viscosità della miscela);
- fosfato oligomero liquido (ritardante di fiamma, ca. 11% di fosforo).

In aggiunta a questi componenti, che costituiscono circa il 70 % wt della miscela reagente, sono stati inseriti per il 30 % wt di modificatori inorganici oggetto della ricerca, riassunti in Tabella 5.1.

Tabella 5.1: modificatori inorganici testati nella prima fase di *screening*.

	CaCO ₃	Talco	Wollastonite	APP	ZnB	ATH	Composti a base di Ti	Ritardante di fiamma nel poliolo	% modificatore inorganico
1	No	No	No	No	No	No	No	No	0%
2	Si	No	No	No	No	No	No	No	ca. 30 %
3	Si	No	No	No	No	No	No	Si	ca. 30 %
4	Si	No	No	No	No	No	No	No	ca. 40 %
5	No	No	Si	Si	No	No	Si	No	ca. 30 %
6	No	No	Si	Si	No	No	Si	Si	ca. 30 %
7	No	Si	No	Si	No	No	Si	No	ca. 30 %
8	No	Si	No	Si	No	No	Si	Si	ca. 30 %
9	No	Si	No	Si	No	Si	No	No	ca. 30 %
10	No	Si	No	Si	No	Si	No	Si	ca. 30 %
11	No	No	Si	Si	No	Si	No	No	ca. 30 %
12	No	No	Si	Si	No	Si	No	Si	ca. 30 %
13	No	Si	No	No	Si	Si	No	No	ca. 30 %
14	No	Si	No	No	Si	Si	No	Si	ca. 30 %
15	No	No	No	No	No	Si	No	No	ca. 30 %
16	No	No	No	No	No	Si	No	Si	ca. 30 %

La miscela poliolo presenta sempre gli stessi componenti, l'unica variante è l'aggiunta o meno di un ritardante di fiamma (fosfato organico oligomero) come indicato in Tabella 5.1.

La prima formulazione è relativa ad una miscela in cui è assente la parte inorganica (solo matrice PIR).

La percentuale di modificatore inorganico, a parte il caso della formulazione 4, è del 30 % wt: questa scelta è stata dettata dal fatto che la sua miscelazione con la parte organica a percentuali maggiori è estremamente difficoltosa.

Per le prove 2-3-4 è stato usato carbonato di calcio. Il carbonato di calcio è stato preso in considerazione non per la sua capacità di incrementare il comportamento al fuoco in condizioni d'incendio, ma per essere usato come riferimento per le prove, data la facile reperibilità sul mercato e il basso costo. Le formulazioni dalla numero 5 alla numero 14 sono basate sulla metodologia Ceram Polymerik, mentre le formulazioni 15 e 16 sono basate sulla metodologia Reddex. La valutazione in questa fase di *screening* è caratterizzata dalla preparazione del composito polimerico e successivo trattamento termico in muffola a diverse temperature massime (400°C e 700°C): i campioni sono stati tagliati sottoforma di cubi con lato 20 mm. Se, a livello qualitativo, i campioni

risultano integri e con forma regolare il test sarà considerato superato, in caso contrario le suddette formulazioni saranno scartate. I trattamenti termici sono caratterizzati da un riscaldamento di 65 minuti da temperatura ambiente alla temperatura di set point, mantenimento della temperatura stessa per 30 minuti e un finale raffreddamento lento fino a temperatura ambiente.

In Figura 5.1 sono riportati due esempi di formulazioni sottoposte al trattamento a 400°C, mentre in Figura 5.2 sono presentati i medesimi campioni dopo il trattamento termico a 700°C.

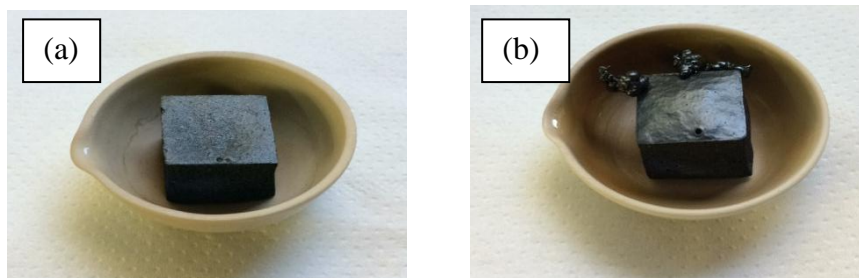


Figura 5.1: formulazione n°10 (a) e n°14 (b) dopo il trattamento a 400°C.

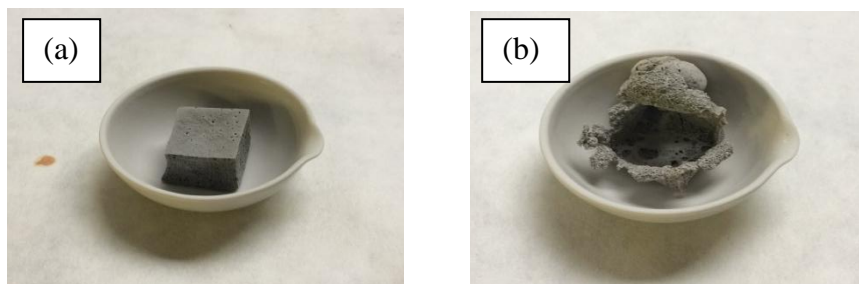


Figura 5.2: formulazione n°10 (a) e n°14 (b) dopo il trattamento a 700°C.

La formulazione relativa alla miscela numero 14 è stata scartata per il fatto che presentava forti irregolarità, mentre la formulazione relativa alla miscela numero 10 presentava nessuna evidente deformazione ad entrambe le temperature di prova.

Per rendersi conto di quanto siano efficaci questi componenti inorganici per la stabilità termica del provino a queste temperature di prova, è interessante osservare qualitativamente il campione 1 in cui non è presente nessun materiale inorganico (PIR tal quale) in Figura 5.3.

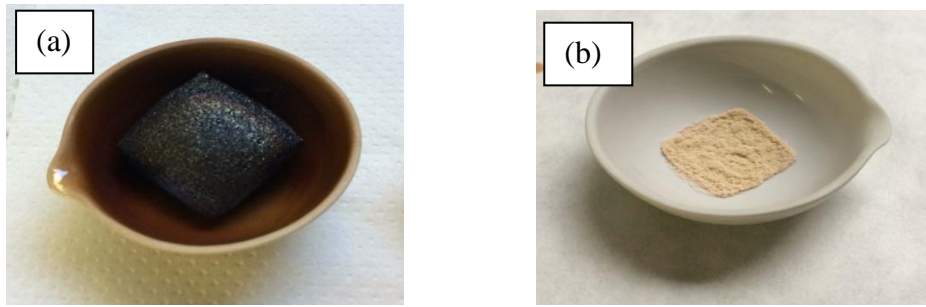


Figura 5.3: formulazione n°1 con sola matrice PIR dopo trattamento a 400°C (a) e 700°C (b).

Alla temperatura di 400°C il campione tende già a deformarsi, mentre a 700°C del provino non rimane praticamente nulla: ciò dimostra che la parte inorganica è fondamentale per incrementare la stabilità ad alta temperatura dei nostri campioni.

Infine, dato che i campioni in cui era presente il ritardante di fiamma nel poliolo erano migliori rispetto a quelli in cui non era presente, si è deciso di inserire tale ritardante di fiamma nelle successive formulazione per le future prove.

Le formulazioni che hanno superato la fase di *screening* sono quelle contenenti:

- carbonato di calcio (formulazione 3);
- prodotto commerciale contenente APP, wollastonite e composti a base di Ti e Zn (formulazione 6);
- prodotto commerciale contenente APP, talco e composti a base di Ti e Zn (formulazione 8);
- miscela di componenti APP:ATH:talco in rapporto 1:2:2,5 (formulazione 10);
- miscela di componenti APP:ATH:wollastonite in rapporto 1:2:2,5 (formulazione 12);
- ATH (formulazione 16).

5.2 Caratterizzazione meccanica dopo il trattamento termico: test di compressione

Questa tecnica permette la caratterizzazione dei vari materiali in base al grado di mantenimento delle proprietà meccaniche dopo trattamento termico ad alta temperatura. È stato dedicato molto tempo all'ottimizzazione di una procedura di lavoro ripetibile e in grado di dare risultati sufficientemente attendibili: questo percorso è stato fatto in quanto in letteratura non erano presenti linee guida da seguire.

Un problema particolare riguarda la scelta del come tagliare i campioni in forme regolari da sottoporre a caratterizzazione: dopo vari tentativi si è deciso evitare di tagliare i materiali dopo il trattamento termico in muffola e di sottoporre poi il campione (dopo il trattamento termico) alla caratterizzazione meccanica. Il taglio del campione dopo il trattamento termico risultava problematico in quanto si verificano spesso spaccature o irregolarità dovute all'alta fragilità. Colando il materiale in un contenitore troncoconico e poi sezionandolo in maniera tale da ridurlo ad un certo spessore è stato possibile avere campioni di dimensioni praticamente uguali con spessore di 20 mm e diametro medio di 70 mm.

Un altro accorgimento riguarda la scelta della deformazione percentuale massima in compressione di fine prova: il valore che è stato utilizzato corrisponde al 30 % dell'altezza iniziale del provino. Solitamente in prove simili il valore standard è del 10 %; purtroppo i campioni, dopo il trattamento termico, tendevano a creare sulla superficie degli avvallamenti o delle *bombature* creando così una superficie irregolare e non piana. Di conseguenza, se si fosse utilizzato il valore del 10 %, avremmo avuto prove i cui risultati sarebbero stati significativamente influenzati dalla disomogeneità. Estendendo la prova fino ad una deformazione percentuale massima al 30 %, si è ritenuto poter ottenere dei risultati più significativi delle caratteristiche intrinseche del materiale.

La velocità di compressione usata è di 1 mm/min: questa velocità è stata scelta per l'alta fragilità dei campioni.

Una volta definita la procedura di lavoro adeguata, sono iniziate le prove sulle formulazioni selezionate.

I trattamenti termici a cui sono stati sottoposti i campioni sono 4, in cui la variante è stata la temperatura di set point: 400°C, 700°C, 1000°C e 1200°C.

Per ogni formulazioni si sono eseguite almeno 3 prove ad ogni temperatura per avere risultati più accurati possibile.

Per la valutazione dei risultati è importante tenere presente che i provini non avevano sempre la stessa densità, questa infatti oscillava entro un intervallo più o meno ristretto. Purtroppo è stato impossibile riuscire ad ottenere campioni con densità comparabile per problemi legati alla parziale espansione in fase di polimerizzazione: una delle cause può essere l'acqua residua presente nelle polveri inorganiche nonostante la precedente essiccazione in stufa.

5.2.1 Prove di compressione dopo trattamento termico a 400°C

Il profilo di trattamento termico in muffola prevede un riscaldamento da temperatura ambiente a 400°C in 65 minuti, il mantenimento della temperatura massima per 30 minuti ed infine un raffreddamento lento in muffola fino al ritorno a temperatura ambiente. In Figura 5.4 si riporta l'aspetto visivo di alcuni esempi di formulati (n° 3, 6, 8 e 10) dopo il trattamento termico in muffola a 400°C.

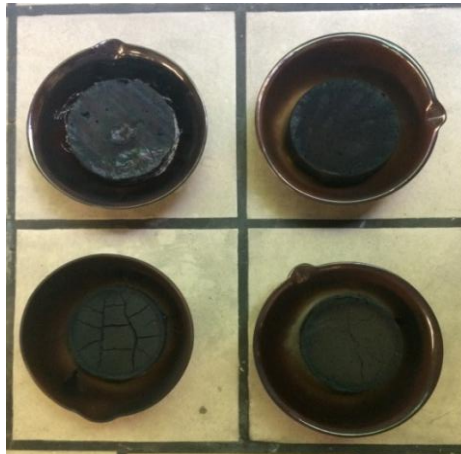


Figura 5.4: aspetto visivo dei formulati dopo il trattamento termico a 400°C.

Da un punto di vista qualitativo tutti i campioni si presentano alla vista completamente neri e dal tatto sufficientemente robusti per essere manipolati con la mani senza rischio che si rompano nonostante la presenza di crepe. In Tabella 5.2 sono riportati i risultati del test di compressione meccanica.

Tabella 5.2: risultati del test di compressione meccanica dei campioni dopo il trattamento termico in muffola a 400°C.

Formulazione	Massimo stress	Deformazione al massimo dello stress	Modulo	Massa rimasta	Densità iniziale
	[kPa]	[%]	[MPa]	[%]	[g/ml]
3	290,0 - 430,0	5,0 - 7,0	8,0 - 15,0	60,0	0,60 - 0,70
6	1350,0 - 2100,0	23,0 - 26,0	13,0 - 25,0	55,0 - 56,0	0,30 - 0,40
8	1550,0 - 1700,0	25,0 - 30,0	17,0 - 20,0	54,0 - 55,0	0,30 - 0,40
10	700,0 - 830,0	25,0 - 28,0	11,0 - 14,0	61,0	0,30 - 0,40
12	560,0 - 580,0	29,0 - 30,0	3,0 - 4,0	47,0 - 48,0	0,30 - 0,40
16	1100,0 - 2200	28,0 - 30,0	9,0 - 12,0	57,0 - 58,0	0,30 - 0,40

La massa percentuale rimasta è sostanzialmente la stessa per tutte le formulazioni, varia dal 55 % al 60 %, con l'unica eccezione della numero 12 in cui la perdita di peso è leggermente maggiore.

I valori di carico massimo tendono ad essere altamente dispersi per la diversa densità dei campioni. La formulazione che presenta lo stress massimo più elevato è la numero 16, quella basata sulla metodologia Reddex, mentre quella che presenta lo stress massimo minore è la numero 3 (con carbonato di calcio), presa come riferimento. A questa temperatura è ancora presente parte della fase organica iniziale.

La maggior parte dei campioni ha il picco massimo di stress in prossimità del 30 % di deformazione (deformazione di fine prova) con l'unica eccezione del provino numero 3 (con il carbonato di calcio) in cui il massimo stress si attesta intorno al 6 % (Figura 5.5). Questa anomalia è spiegata dal fatto che il campione, durante la prova, si è rotto per l'altissima fragilità, facendo terminare così la prova prima del previsto.

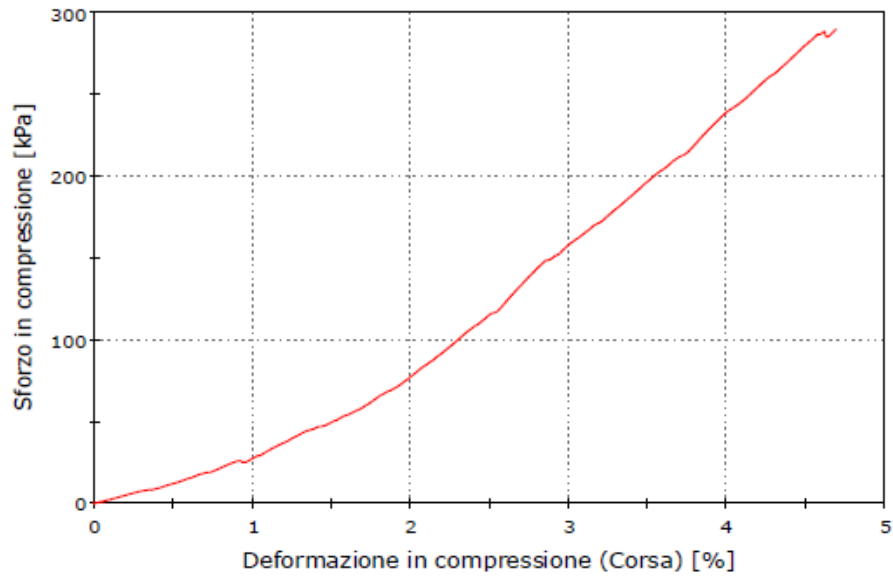


Figura 5.5: Grafico sforzo contro deformazione in compressione della formulazione n°3.

Un esempio di grafico in cui il massimo stress si è raggiunto al termine della prova (deformazione del 30 %) è raffigurato in Figura 5.6.

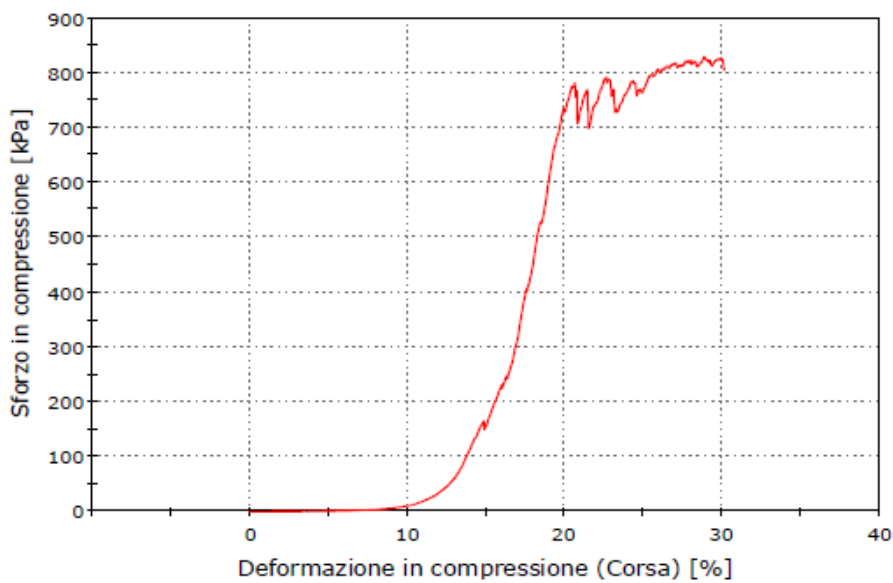


Figura 5.6: Grafico sforzo contro deformazione in compressione della formulazione n°10.

È importante sottolineare che i valori di modulo non sono accurati e sono influenzati da irregolarità del provino dopo il trattamento termico, perciò devono essere valutati in modo critico.

5.2.2 Test di compressione dopo trattamento termico a 700°C

Il profilo di trattamento termico in muffola è analogo al capitolo 5.2.1, tranne per la temperatura di set point che in questo caso è di 700°C. A questa temperatura, a differenza di prima, la parte organica è pressoché eliminata (come visto nella Figura 5.3). In Figura 5.7 si riporta l'aspetto visivo di alcuni esempi di formulati (n°3, 6, 8 e 10) dopo il trattamento termico in muffola a 700°C.



Figura 5.7: aspetto visivo dei formulati dopo il trattamento termico a 700°C.

I campioni si presentano più fragili rispetto a quelli ottenuti a 400°C; per facilitare il distacco dal crogiolo dopo il trattamento termico ed evitare possibili rotture, i provini sono stati posati sopra un foglio di alluminio. A questa temperatura le formulazioni dalla numero 6 alla numero 12 potrebbero andare incontro ad una nuova fase cristallina ceramica (la quale sarà eventualmente confermata dall'analisi XRD descritta in seguito). In Tabella 5.3 sono riportati i risultati del test di compressione meccanica.

Tabella 5.3: risultati del test di compressione meccanica dei campioni dopo il trattamento termico in muffola a 700°C.

Formulazione	Massimo stress	Deformazione al massimo dello stress	Modulo	Massa rimasta	Densità iniziale
	[kPa]	[%]	[MPa]	[%]	[g/ml]
3	7,0 - 16,0	30,0	0,03 - 0,08	28,0 - 29,0	0,50 - 0,60
6	4,0 - 18,0	30,0	0,01 - 0,08	26,0 - 29,0	0,30 - 0,40
8	20,0 - 27,0	30,0	0,13 - 0,19	27,0 - 29,0	0,40 - 0,50
10	20,0 - 35,0	30,0	0,16 - 0,20	27,0 - 30,0	0,40 - 0,50
12	21,0 - 23,0	30,0	0,13 - 0,15	23,0 - 24,0	0,30 - 0,40
16	3,0 - 5,0	30,0	0,02 - 0,02	20,0 - 21,0	0,30 - 0,40

La percentuale di massa rimasta è minore rispetto a prima, però sostanzialmente è la medesima per tutte le formulazioni

Dalla Tabella 5.3 si nota chiaramente come i valori di massimo stress siano crollati rispetto alla prova precedente: in particolar modo la formulazione numero 16 presenta uno stress massimo particolarmente basso; inoltre, da un punto di vista qualitativo, ha dimensioni molto irregolari e le particelle tra loro non risultano legate, per questo motivo tale formulazione non sarà studiata ulteriormente. In Figura 5.8 è riportato il grafico sforzo rispetto la deformazione per il test di compressione della formulazione 16.

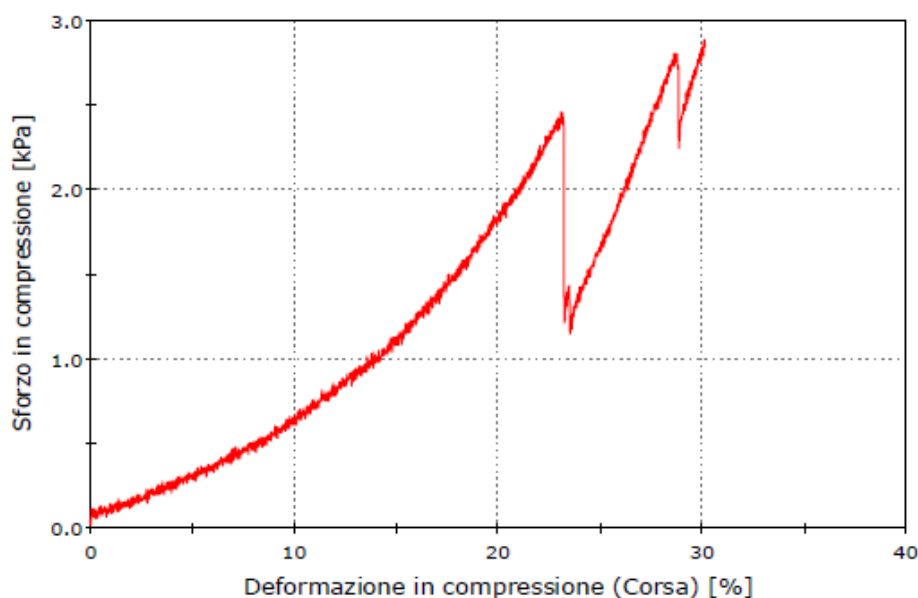


Figura 5.8: grafico sforzo contro deformazione in compressione della formulazione n°16.

Oltre al valore basso di massimo stress si vede come la curva sia anomala, indicazione della formazione di frattura del materiale durante la compressione. Un esempio di grafico ideale senza anomalie è riportato in Figura 5.9.

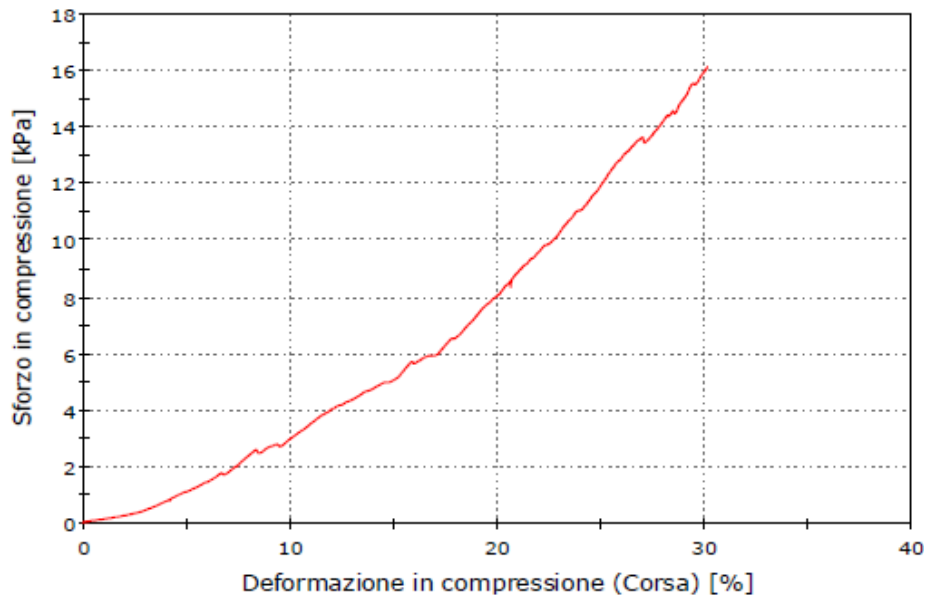


Figura 5.9: grafico sforzo contro deformazione in compressione della formulazione n°2.

Tutti campioni hanno il picco massimo di stress in prossimità del 30 % di deformazione (deformazione di fine prova).

I moduli sono da considerare come nel capitolo 5.2.1.

5.2.3 Test di compressione dopo trattamento termico a 1000°C

Ci si potrebbe attendere che i campioni, esposti a trattamento termico a 1000°C, risultino più coesi rispetto al caso precedente come conseguenza della completa formazione della nuova fase cristallina. In Figura 5.10 si riporta l'aspetto visivo di alcuni esempi di formulati (n°3, 6, 8 e 10) dopo il trattamento termico in muffola a 1000°C.



Figura 5.10: aspetto visivo dei formulati dopo il trattamento termico a 1000°C.

Da una prima analisi qualitativa si nota come, a differenza della prova a 700°C, tutti i campioni siano abbastanza omogenei e dal tatto non tendono a sgretolarsi al contatto: questa è una prima indicazione del fatto che in queste condizioni nei materiali sono in corso delle modificazioni con formazione di una fase coesa e presumibilmente cristallina. In Tabella 5.4 sono riportati i risultati del test di compressione meccanica.

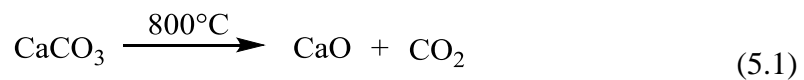
Tabella 5.4: risultati del test di compressione meccanica dei campioni dopo il trattamento termico in muffola a 1000°C.

Formulazione	Massimo stress	Deformazione al massimo dello stress	Modulo	Massa rimasta	Densità iniziale
	[kPa]	[%]	[MPa]	[%]	[g/ml]
3	155,0 - 180,0	30,0	1,05 - 1,80	21,0 - 25,0	0,60 - 0,70
6	45,0 - 50,0	30,0	0,03 - 0,07	24,0 - 25,0	0,40 - 0,50
8	135,0 - 200,0	30,0	0,46 - 0,10	24,0 - 25,0	0,40 - 0,50
10	32,0 - 44,0	30,0	0,18 - 0,23	22,0 - 23,0	0,40 - 0,50
12	10,0 - 25,0	30,0	0,05 - 0,10	22,0 - 23,0	0,30 - 0,40

Un fattore importante da valutare è la percentuale di massa rimasta dopo il trattamento termico, la quale è sostanzialmente invariata rispetto a quanto succede a 700°C. Questo

può dimostrare che i componenti rimasti a 700°C siano gli stessi di quelli rimasti a 1000°C, che però a temperature più alte si sono riordinati per incrementare (o completare) la fase cristallina.

I risultati ottenuti confermano sia la letteratura che l'osservazione qualitativa fatta precedentemente. Tutti le formulazioni presentano massimi stress più elevati rispetto ai test eseguiti sui campioni che avevano subito il trattamento a 700°C: potremmo ipotizzare che la fase di *ceramizzazione* è più avanzata rispetto a prima. Il valore che stupisce più di tutti è quello del riferimento, il provino con il carbonato di calcio (formulazione 3), per il quale non si ipotizza nessun effetto *ceramizzante*. L'unica reazione avvenuta è la decomposizione del carbonato di calcio in ossido di calcio con la liberazione di anidride carbonica.



Tutti campioni hanno il picco massimo di stress in prossimità del 30 % di deformazione (deformazione di fine prova).

I moduli sono da considerare come nel capitolo 5.2.1.

5.2.4 Test di compressione dopo trattamento termico a 1200°C

Lo studio è stato esteso alla valutazione di campioni esposti in muffola ad un trattamento termico fino a 1200°C. In Figura 5.11 si riporta l'aspetto visivo di alcuni esempi di formulati (n°3, 6, 8 e 10) dopo il trattamento termico in muffola a 1200°C.



Figura 5.11: aspetto visivo dei formulati dopo il trattamento termico a 1200°C.

Da una prima analisi qualitativa appare evidente come i campioni si siano sensibilmente ridotti: il diametro è passato da 70 mm a 50 mm ca. (nelle prove precedenti le riduzioni di dimensioni erano più contenute). Nonostante questo i campioni sono relativamente tenaci dato che non si sbriciolano facilmente. Superficialmente presentano numerose defezioni, ma non in misura tale da non consentire le prove di caratterizzazione. In Tabella 5.5 sono riportati i risultati del test di compressione meccanica.

Tabella 5.5: risultati del test di compressione meccanica dei campioni dopo il trattamento termico in muffola a 1200°C.

Formulazione	Massimo stress	Deformazione al massimo dello stress	Modulo	Massa rimasta	Densità iniziale
	[kPa]	[%]	[MPa]	[%]	[g/ml]
3	68,0 - 77,0	30,0	0,40 - 0,50	16,0	0,50 - 0,60
6	55,0 - 65,0	30,0	0,10 - 0,15	24,0	0,30 - 0,40
8	6,0 - 15,0	23,0 - 26,0	0,11 - 0,10	20,0	0,30 - 0,40
10	66,0 - 90,0	30,0	0,48 - 0,50	21,0 - 22,0	0,30 - 0,40
12	21,0 - 30,0	30,0	0,08 - 0,23	20,0 - 22,0	0,30 - 0,40

La percentuale di massa rimasta dopo il trattamento termico è diminuita leggermente rispetto al caso precedente dei 1000°C. Questo può stare a dimostrare che la nuova fase cristallina sia rimasta pressoché la stessa o si sia leggermente degradata.

I risultati del massimo stress sono contrastanti: alcuni valori aumentano ancora, mentre altri diminuiscono. Nei campioni in cui si ha l'aumento dello stress massimo, questo fenomeno può essere dovuto al fatto che ora la nuova fase cristallina sia in uno stato più avanzato.

La formulazione 3 (carbonato di calcio) e la numero 8 (APP, talco, composti a base di Ti) diminuiscono il loro stress massimo possibilmente per due motivi diversi: nel primo caso il nostro riferimento, non crea una nuova fase cristallina, per cui il valore di carico massimo torna inevitabilmente a scendere; il secondo caso è causato dal fatto che probabilmente la nuova fase cristallina ha iniziato a degradarsi e ad essere più debole, rendendo così minore il carico massimo della formulazione 8.

È interessante notare come le formulazioni in cui era presente la wollastonite (n° 6 e 12) lo stress massimo è sempre aumentato a differenza delle formulazioni con il talco (n° 8 e 10) in cui l'effetto è stato contrastante.

Tutti campioni hanno il picco massimo di stress in prossimità del 30 % di deformazione (deformazione di fine prova) a parte nella formulazione 8, in cui il massimo si raggiunge leggermente prima.

I moduli sono da considerare come nel capitolo 5.2.1.

5.3 Caratterizzazione termica: SDT

Le tecniche TGA-DSC sono sovente usate per lo studio di materiali intesi a lavorare ad alta temperatura. La letteratura riporta in particolare l'uso di tali tecniche nello studio di materiali *ceramizzanti*. In tale contesto la DSC è usata per andare a vedere se, in un determinato intervallo di temperatura, siano presenti eventuali picchi esotermici o endotermici: i primi corrispondono alla formazione di una nuova fase di cristallina (nuovo strato ceramico protettivo) e i secondi, invece, nel caso specifico corrispondono alla formazione del liquido liberato dal *fluxing agent* (APP, ZnB) necessario per bagnare e legare le particelle del minerale refrattario a base di silicio (talco, wollastonite). Queste analisi è stata fatta tramite lo strumento SDT che permette di arrivare a temperature

elevate (oltre gli 800°C) che non si riuscirebbero a indagare con una semplice DSC. Sono state eseguite su tutte le formulazioni sia in aria che in atmosfera inerte. Lo strumento usato per queste misure è rappresentato in Figura 5.12.

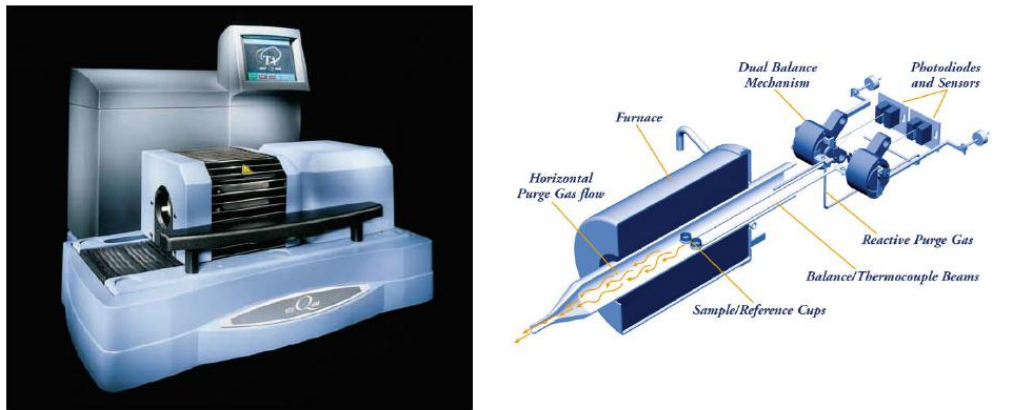


Figura 5.12: strumento SDT.

5.3.1 Caratterizzazione termica in atmosfera inerte

Prendendo spunto dalla letteratura, inizialmente ci si è focalizzati su analisi in atmosfera inerte. In Figura 5.13 e in Figura 5.14 sono riportati rispettivamente il termogramma della formulazione numero 3 (riferimento) e il termogramma della formulazione numero 10, cioè quella in cui la parte inorganica è formata da APP:ATH:talco in rapporto 1:2:2,5.

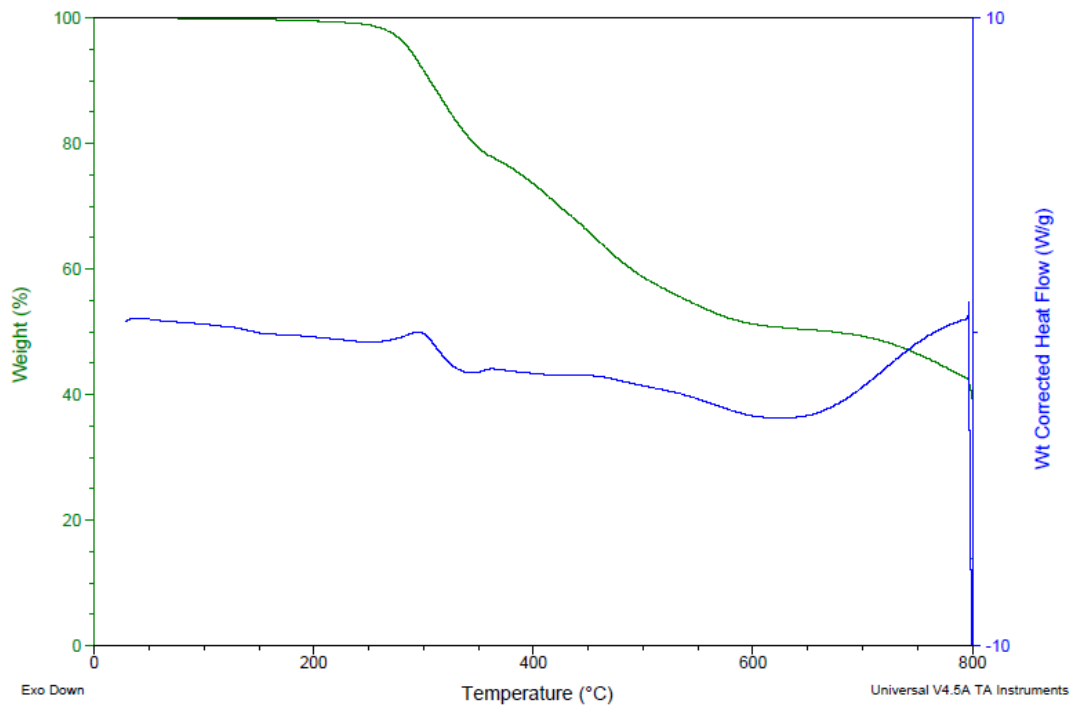


Figura 5.13: termogramma della formulazione 3 (riferimento) in ambiente inerte.

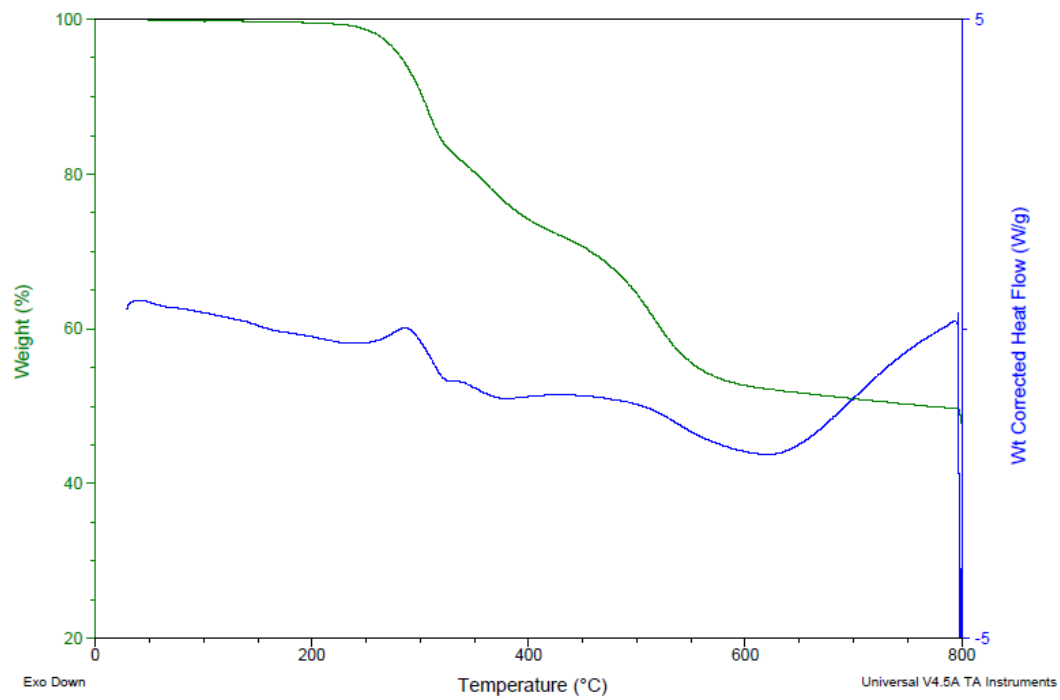


Figura 5.14: termogramma della formulazione 10 in ambiente inerte.

I termogrammi sono indicativamente molto simili. La zona più interessante è quella nell'intervallo di temperatura tra 600°C e 800°C in cui la massa residua rimane costante, ma è osservabile una deriva endotermica della linea di base. Questo andamento può essere causato da due fenomeni contrastanti: la trasformazione esotermica dovuta alla formazione della nuova fase cristallina e la trasformazione endotermica dovuta alla formazione della fase liquida transiente nel caso della formulazione numero 10.

5.3.2 Caratterizzazione termica in atmosfera ossidativa (aria)

Si è completato lo studio eseguendo le medesime prove in atmosfera ossidativa, per avere eventuali informazioni aggiuntive. Purtroppo, in tutte queste analisi, il picco esotermico della combustione è talmente importante da coprire eventuali altri segnali. In Figura 5.15 è riportato un esempio di termogramma in ambiente ossidativo (formulazione 10).

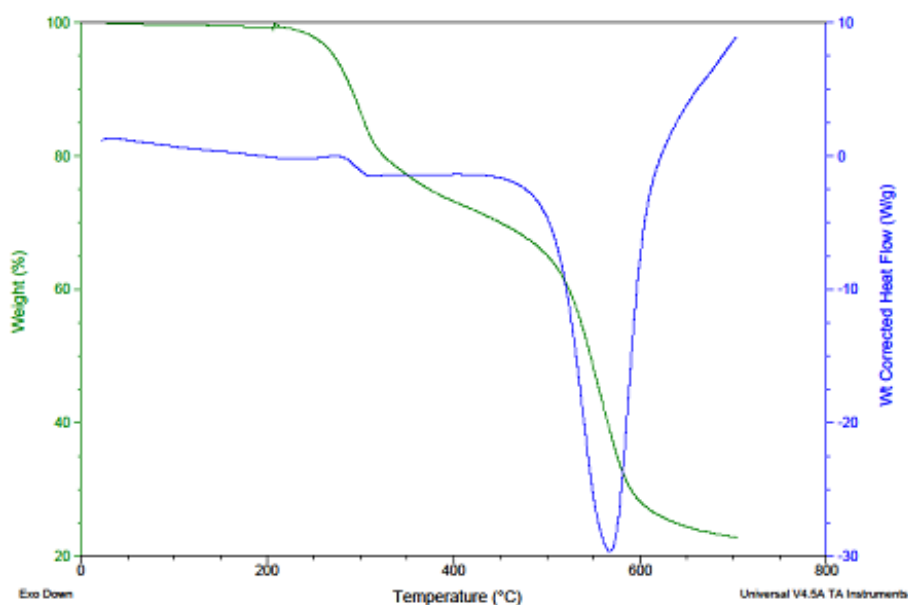


Figura 5.15: termogramma della formulazione 10 in ambiente ossidativo.

L'unica informazione che si può ricavare dal termogramma è la probabile perdita di acqua di cristallizzazione (a circa 300°C) dell'ATH. Si può quindi concludere che l'analisi termica TGA-DSC dà poche informazioni sulle formulazioni in esame, in particolar modo le prove condotte in ambiente ossidativo.

5.4 SEM

La microscopia elettronica a scansione è stata usata per osservare se, a livello microscopico, il materiale si presentasse in un qualche modo legato o “cementato”. Sono state condotte prove preliminari sulle formulazioni numero 6, 8 e 10.

Per riuscire ad avere un quadro completo, ogni singola formulazione è stata analizzata tale quale, dopo il trattamento termico a 400°C dopo quello a 1000°C. In Figura 5.16 e 5.17. sono rappresentati rispettivamente lo strumento Phenom XL e lo strumento per la *metallizzazione* dei campioni usati per queste analisi.

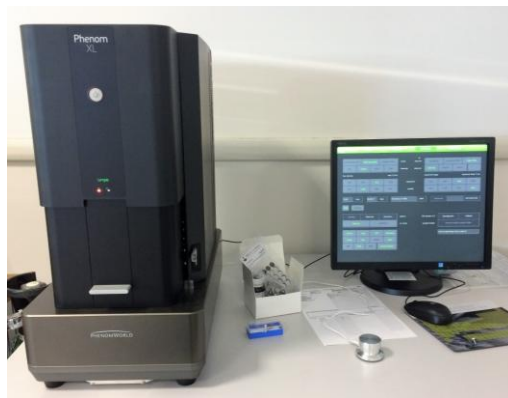


Figura 5.16: Phenom XL.



Figura 5.17: strumento per *metallizzazione*.

In Figura 5.18 è riportato il risultato dell'analisi condotta sulla formulazione numero 10 tal quale (a), dopo il trattamento termico a 400°C (b) e dopo quello a 1000°C (c).

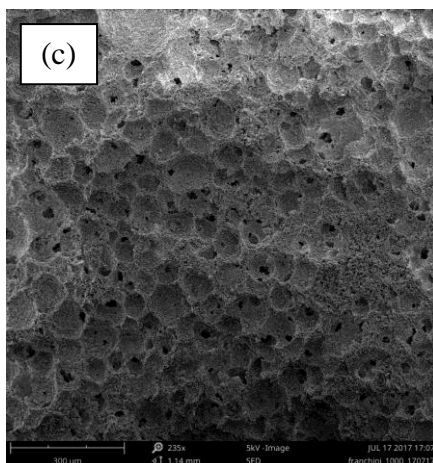
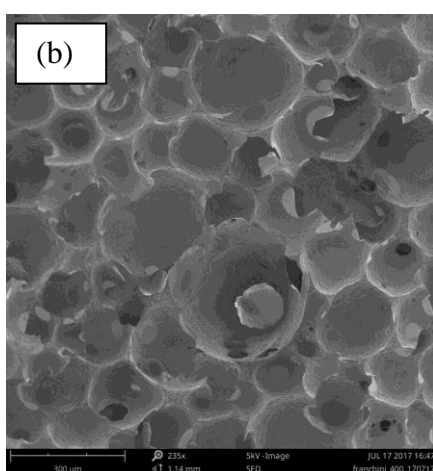
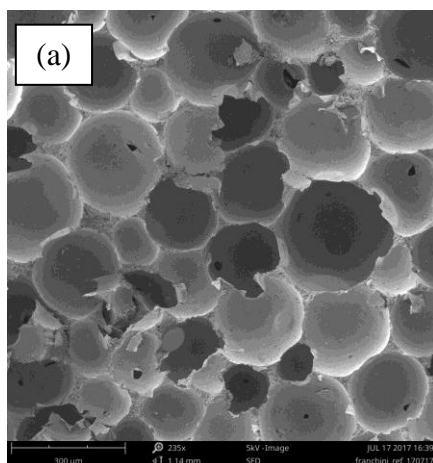


Figura 5.18: formulazione 10 tal quale dopo polimerizzazione (a), dopo trattamento termico a 400°C (b) e 1000°C (c).

In Figura 5.19 è riportato il risultato dell'analisi condotta sulla formulazione numero 6 tal quale (a), dopo il trattamento termico a 400°C (b) e dopo quello a 1000°C (c).

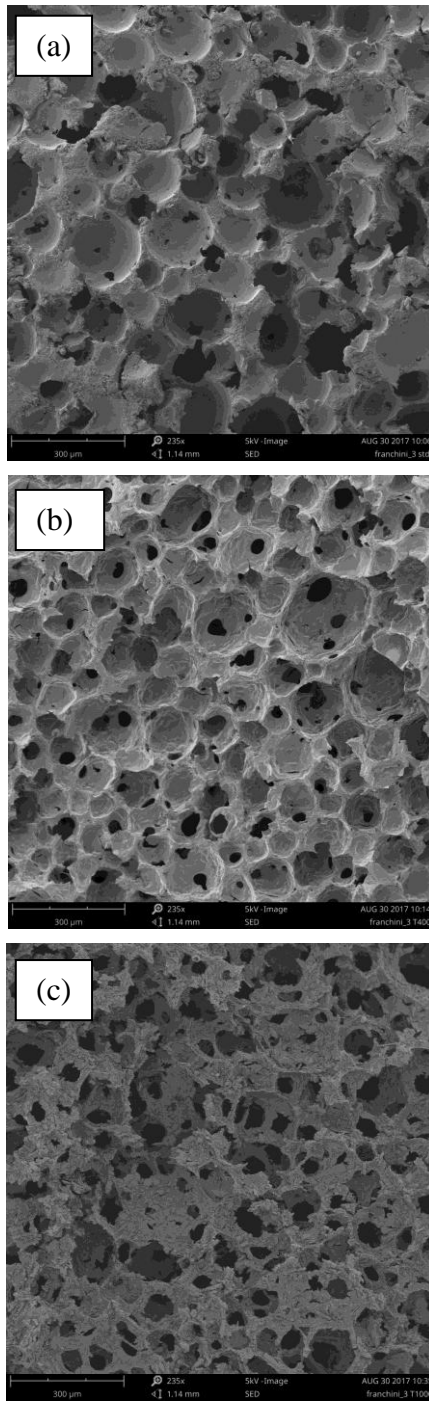


Figura 5.19: formulazione 6 tal quale dopo polimerizzazione (a), dopo trattamento termico a 400°C (b) e 1000°C (c).

In Figura 5.20 è riportato il risultato dell'analisi condotta sulla formulazione numero 8 tal quale (a), dopo il trattamento termico a 400°C (b) e dopo quello a 1000°C (c).

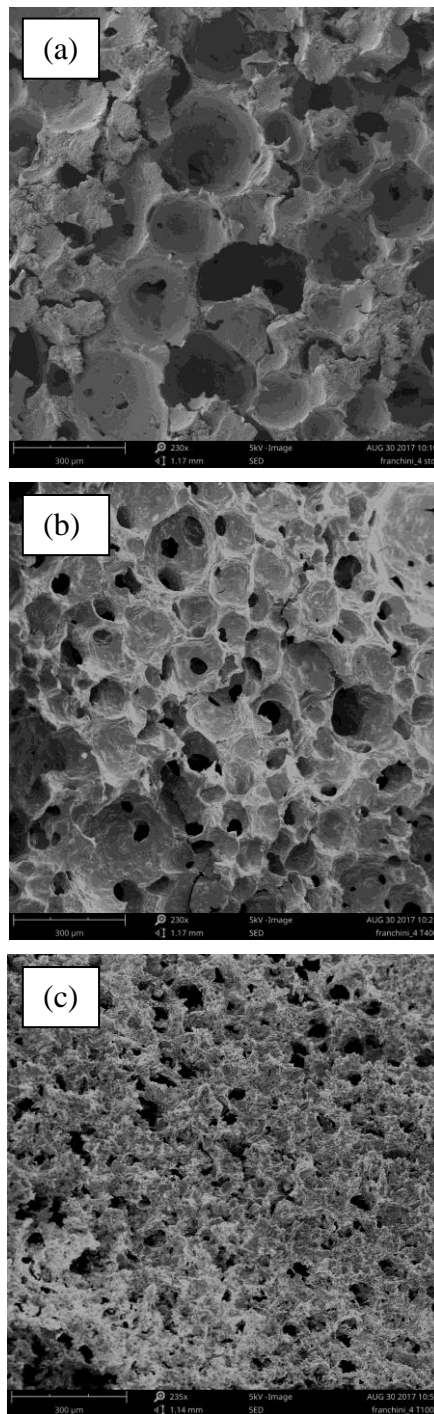


Figura 5.20: formulazione 8 tal quale dopo polimerizzazione (a), dopo trattamento termico a 400°C (b) e 1000°C (c).

Le immagini SEM delle formulazioni dopo la polimerizzazione sono sostanzialmente identiche, cioè formate da strutture cellulari caratteristiche dei materiali da noi preparati che risultavano parzialmente espansi.

Le immagini ottenute sulle formulazioni dopo il trattamento termico a 400°C risultano poco differenti rispetto alle precedenti, a differenza della formulazione numero 8 in cui si ha l'impressione di una iniziale "cementificazione" delle particelle tra di loro.

Le immagini ottenute a 1000°C sono indicativamente tutte simili in quanto si nota una spiccata cementificazione delle particelle tra di loro: questo può essere una prova della formazione della nuova fase cristallina dovuta dalla combinazione dei modificatori inorganici usati.

5.5 Diffrazione ai raggi X (XRD)

Questa tecnica è stata utilizzata per seguire, passo per passo, l'evoluzione di eventuali fasi cristalline all'interno del nostro campione. Per un'indagine preliminare, quest'analisi è stata eseguita su la sola formulazione 10. Lo strumento utilizzato per queste analisi è presente in Figura 5.21.



Figura 5.21: strumento per le analisi di diffrazione ai raggi X.

4 provini dello stesso campione hanno subito i trattamenti termici descritti precedentemente (400°C, 700°C, 1000°C e 1200°C) sono stati esaminati.

In Figura 5.22 è riportato il diagramma di diffrazione ai raggi X.

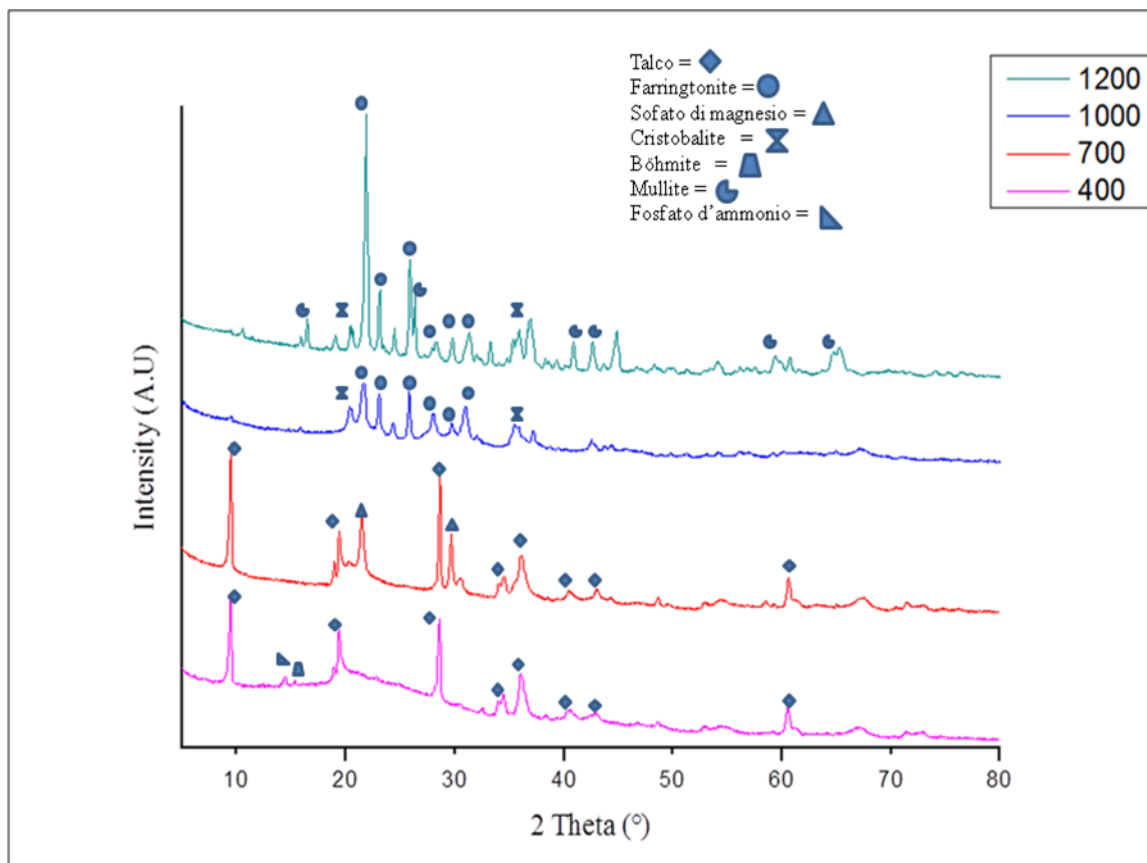


Figura 5.22: diagramma ai raggi X della formulazione 10 alle varie temperature.

Si può notare come, all'aumentare della temperatura, si abbia anche un aumento della cristallinità: il cambiamento maggiore si ha nel passaggio da 400°C a 700°C, mentre a temperature superiori si ha solo un cambiamento di fase cristallina.

Il diagramma relativo alla formulazione dopo il trattamento termico a 400°C presenta 3 componenti principali tra cui il talco monoclino $[\text{Mg}_3\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, il fosfato d'ammonio $[(\text{NH}_4\text{PO}_3)_4]$ e la böhmite orto rombica $[\text{AlO}(\text{OH})_2]$.

A 700°C la situazione cambia leggermente in quanto si ha la perdita di il fosfato d'ammonio e la böhmite, ma si ha l'aggiunta di un'altra cristallina cioè il magnesio difosfato monoclino $[(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)]$.

A 1000°C si ha un'importante variazione della struttura cristallina perché si ha la perdita di tutti componenti precedenti e sia ha la formazione di 2 strutture principali: farringtonite monoclina $[\text{Mg}(\text{PO}_4)_2]$ e cristobalite tetragonale $[\text{SiO}_2]$. Questo risultato è la conferma della formazione di nuove fasi cristalline così come teorizzato dalla documentazione della Ceram Polymerik.

A 1200°C il diagramma di diffrazione cambia leggermente in quanto si ha l'aggiunta di un terzo componente, cioè il silicato di alluminio orto rombico Al_2SiO_5 .

È importante ricordare che nel campione sono presenti sia l'alluminio (3+) che il magnesio (2+) i quali, avendo la stessa nuvola elettronica, non sono distinguibili con un'analisi di diffrazione ai raggi X. Di conseguenza è possibile che in composti come il magnesio difosfato sia presente anche alluminio come catione al posto del magnesio e viceversa.

5.6 Test al fuoco in piccola scala

Questo test al fuoco in piccola scala è stato effettuato per valutare come materiali compositi con modificatori inorganici si comportino quando sono utilizzati come taglio termico in un profilo metallico di serramento, quando a quest'ultimo sono richiesti particolari requisiti di resistenza al fuoco.

Le prove sono eseguite utilizzando una muffola all'interno della quale viene riprodotto un determinato profilo di riscaldamento rappresentativo delle condizioni di un incendio.

Come detto precedentemente, le normative europee di resistenza al fuoco (EN 1363-1, EN 1364) prevedono diversi criteri prestazionali, di cui i più importanti sono la tenuta meccanica (richiesto per elementi strutturali), la tenuta al passaggio di fiamme e la tenuta dell'isolamento termico (previene il raggiungimento di certe temperature critiche sulla faccia non esposta). In questo test si è considerato principalmente la valutazione del parametro isolamento.

Per creare i manufatti da utilizzare per questa prova si è fatta polimerizzare la miscela di reazione all'interno di un profilo in cui sono presenti due elementi metallici incastrati tra loro attraverso una sezione con un elemento poltruso o estruso: la miscela di reazione, dopo la polimerizzazione, lega in maniera definitiva tutti gli elementi del manufatto rendendolo così pronto per il test al fuoco in piccola scala. In Figura 5.23 è riportato un esempio di campione finito.

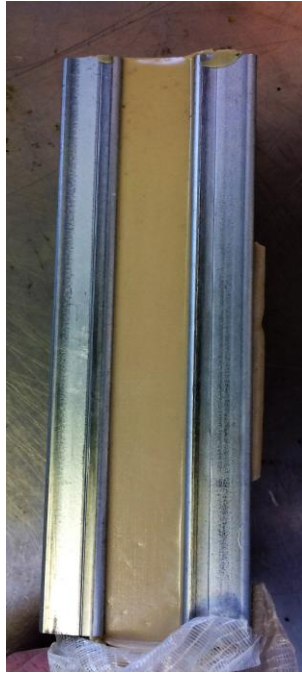
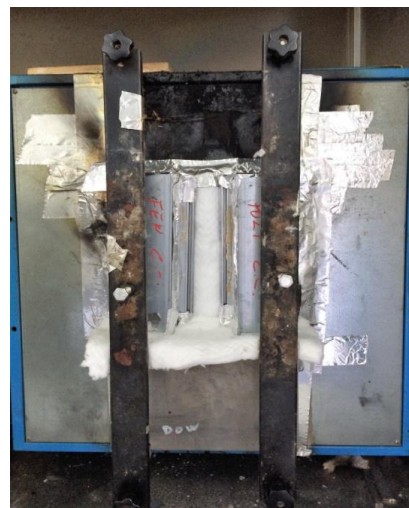


Figura 5.23: campione finito per il test al fuoco in piccola scala.

La prova si considera conclusa quando la temperatura sulla superficie esterna del manufatto (quella non ha contatto diretto con la muffola) aumenta di 180°C rispetto alla temperatura iniziale. Per misurare la temperatura sono state posizionate una serie di termocoppie, che hanno permesso di valutare l'incremento della temperatura rispetto al tempo. Nella Figura 5.24 sono illustrate le fasi della preparazione per il test al fuoco in piccola scala: in ogni test erano valutati due campioni contemporaneamente.



I.



II.



III.



IV.

Figura 5.24: preparazione al test al fuoco in piccola scala.

Le formulazioni studiate con questo test sono state due, cioè la formulazione 3 e la formulazione numero 10.

In Figura 5.25 e 5.26 sono rappresentati i risultati ottenuti.

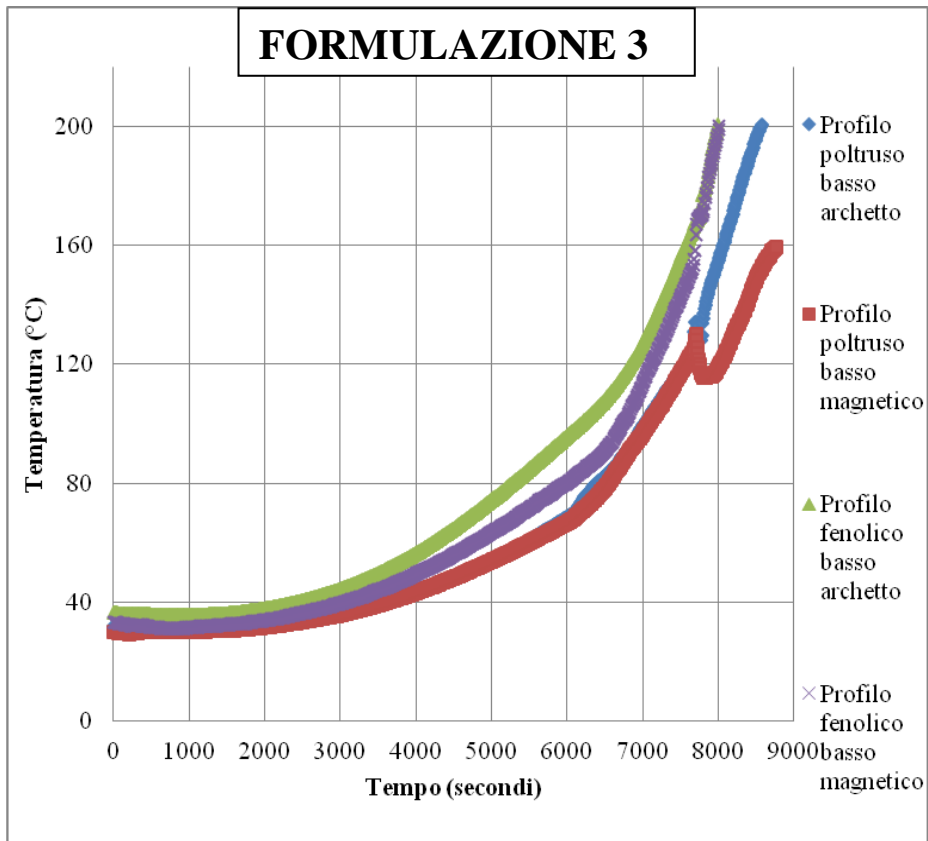


Figura 5.25: variazione della temperatura rispetto il tempo per la formulazione 3.

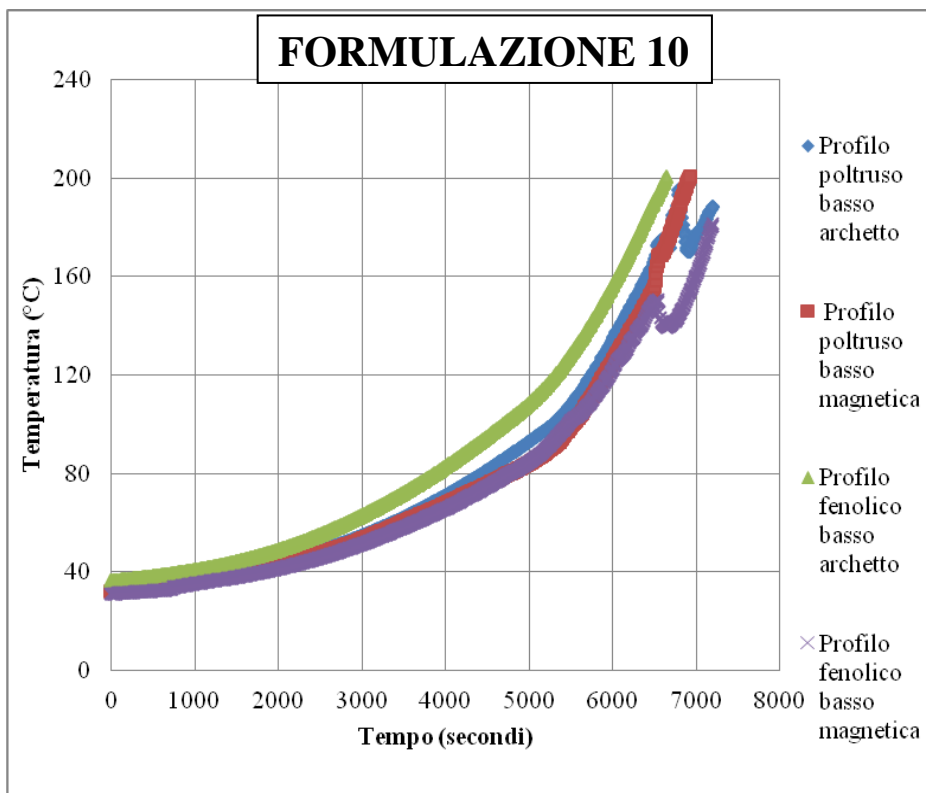


Figura 5.26: variazione della temperatura rispetto il tempo per la formulazione 10.

Come temperatura iniziale si è considerata la temperatura di ca. 20°C, di conseguenza il test si considerava concluso quando tutte le termocoppie raggiungevano la temperatura di 200°C ca. Come si può notare, alcune termocoppie non sono arrivate a 200°C ma si è deciso di concludere lo stesso la prova.

Indipendentemente dal tipo di sezione usata, si nota chiaramente come lo standard abbia proprietà di tenuta del parametro d'isolamento al fuoco migliore rispetto alla formulazione 10, in quanto i 200°C sono raggiunti a tempi più lunghi.

5.7 Calorimetro a cono

Il test al calorimetro a cono è stato eseguito per avere un quadro completo circa il comportamento al fuoco dei materiali in esame (Figura 5.27).



Figura 5.27: calorimetro a cono.

Tutte le formulazioni sono state investigate con flusso termico di 46 kW/m² che corrisponde ad una temperatura sul materiale di 750°C. Questa temperatura è stata scelta in quanto è usata per la certificazione del comportamento termico dei materiali per l'edilizia. In Tabella 5.6 sono riportati i valori più rilevanti ottenuti dalle varie analisi.

Tabella 5.6: risultati del test al calorimetro a cono

	Tempo di ignizione (s)	Tempo di <i>flame out</i> (s)	HRR massimo picco (kW/m ²)
3	31 – 24	780 - 812	119 - 156
6	16 – 19	609 - 628	128 - 145
8	17 – 22	527 - 830	169 - 196
10	29 – 35	850 - 912	125 - 138
12	29	879	122

Data la difficile riproducibilità della prova, occorre valutare i parametri in maniera critica. Per riuscire a ridurre la variabilità di questa analisi, per ogni campione sono state eseguite almeno 2, prove tranne che per la formulazione 12.

Il riferimento presenta un comportamento al fuoco simile a quello delle formulazioni 10 e 12, mentre i materiali relativi alle miscele 6 e 8 presentano un comportamento al fuoco peggiore rispetto a tutti gli altri: il tempo di ignizione (tempo impiegato dal campione a prendere fuoco) è più basso rispetto agli altri provini. Inoltre, si nota come l'HRR di queste formulazioni sia alto, indice del fatto che si ha un grosso rilascio di calore. L'unico parametro che risulta migliore per queste formulazioni è il tempo di *flame out*, il quale indica il tempo che impiega la fiamma a spegnersi.

Analizzando i valori si nota come la presenza di ATH nella miscela inorganica aumenti il comportamento al fuoco dei materiali (formulazioni 10 e 12).

Due esempi di grafici in cui si mette in relazione l'HRR con il tempo sono riportati in Figura 5.28.

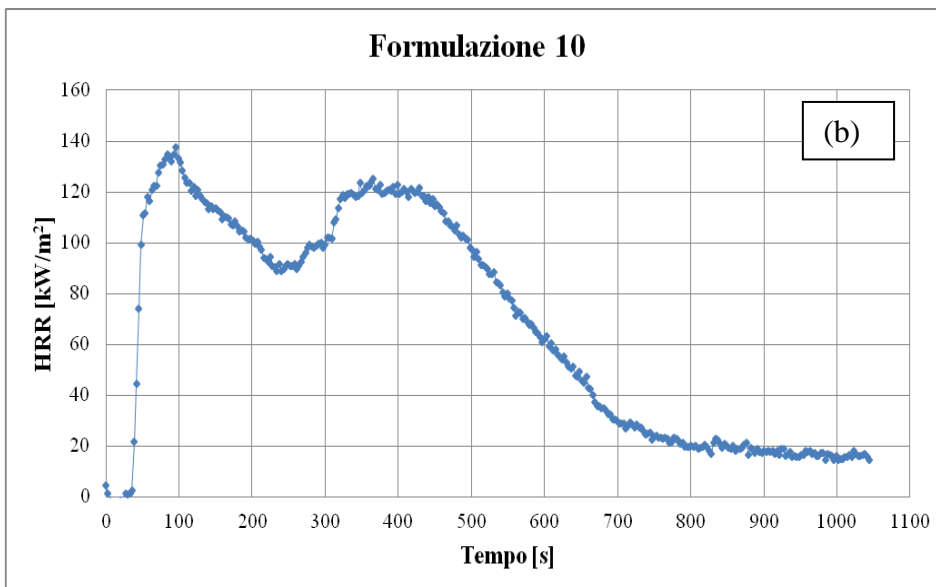
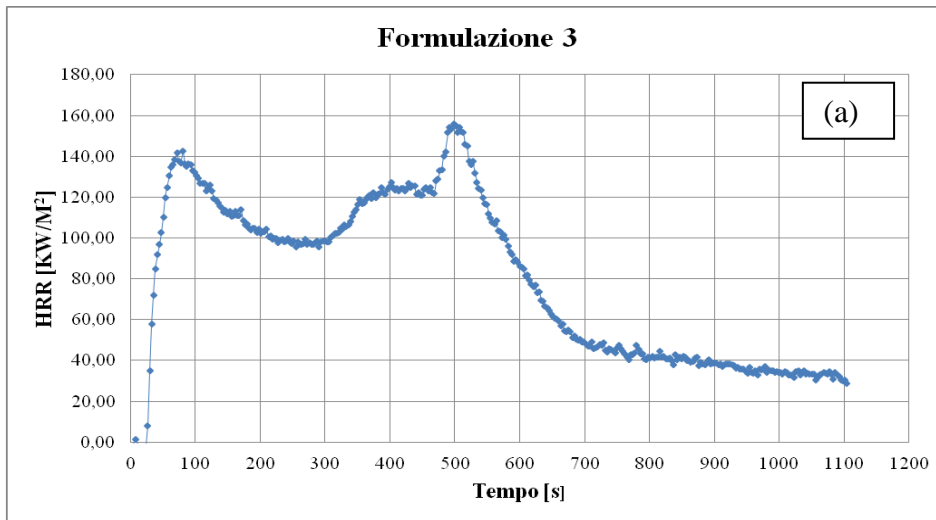


Figura 5.28: grafico HRR rispetto al tempo per il riferimento (a) e la formulazione 10 (b).

Si può concludere affermando che, in queste specifiche condizioni, non ci sono grandi differenze riguardo il comportamento al fuoco delle varie formulazioni rispetto al riferimento. Tuttavia è importante notare due aspetti:

- Il riferimento, dopo il test, è disgregato e per nulla resistente a sollecitazioni esterne. Gli altri campioni, invece, sono notevolmente più coesi con buona resistenza a sollecitazioni esterne (Figura 5.29);

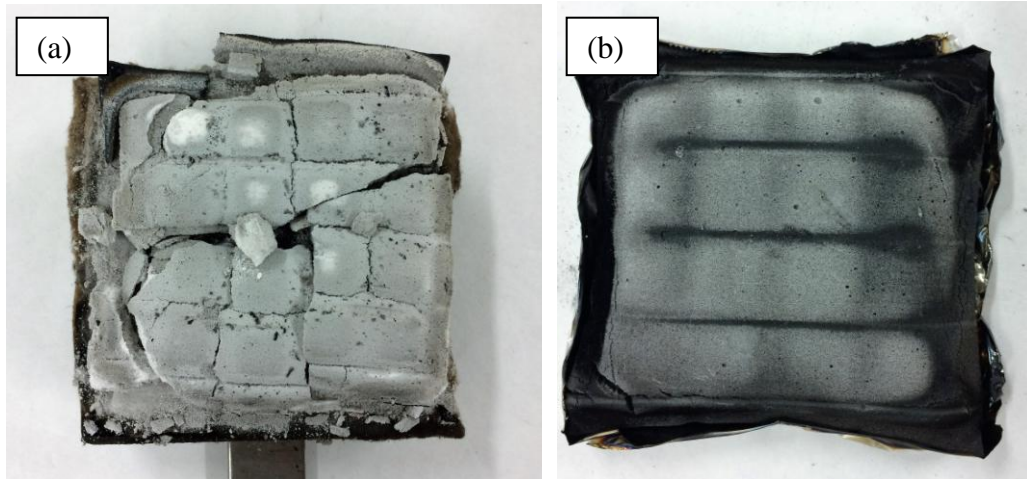


Figura 5.29: riferimento (a) e formulazione 12 (b) dopo il test al calorimetro a cono

- il test è stato impostato ad un flusso termico corrispondente ad una temperatura di 750°C . Come si vede dal test di compressione, le proprietà meccaniche tendono ad essere basse a 700°C ma migliorano fino a $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$ in base alle formulazioni analizzate. Di conseguenza si può ipotizzare che se si fosse fatto il test con un flusso termico maggiore forse si sarebbero ottenuti risultati diversi.

Capitolo 6: Conclusioni

Lo scopo della tesi era quello di sviluppare le formulazioni resistenti in condizioni di temperatura paragonabili a quelle di un incendio, basandoci su metodologie presenti in letteratura.

Dai risultati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni:

- la metodologia Ceram Polymerik è sicuramente migliore rispetto a quella Reddex per la creazione di campioni resistenti nelle condizioni già indicate: i campioni preparati con quest'ultima metodologia, infatti, tendono a disgregarsi completamente già a 700°C;
- i test di compressione hanno evidenziato una diminuzione della proprietà meccaniche fino alla temperatura di 700°C a cui è seguito un aumento che, per alcuni campioni, è durato fino alla temperatura di 1200°C. Questo è la dimostrazione che le nuove fasi cristalline che si sono formate e completate a temperature elevate hanno effettivamente creato una struttura capace di incrementare le proprietà meccaniche del campione e di riuscire a ridurre in maniera considerevole il ritiro del materiale;
- l'analisi TGA-DSC simultanea (SDT) non è tecnica efficace per lo studio di questi materiali perché i risultati ottenuti non aiutano particolarmente a differenziare i campioni in maniera significativa;
- l'analisi SEM è una tecnica importante per questo studio in quanto ci ha permesso, a livello qualitativo, di verificare, una *cementificazione* dei componenti a temperature elevate (1000°C). Questa *cementificazione* è responsabile del migliore comportamento in condizioni d'incendio dei campioni creati con la metodologia Ceram Polymerik;
- l'analisi XRD ha confermato le ipotesi iniziali cioè che, aumentando la temperatura, si avrebbe avuto un aumento di cristallinità e una variazione della fase cristallina all'interno del campione;
- il test al fuoco in piccola scala ha mostrato che, molto probabilmente, è stato erroneo considerato il carbonato di calcio solamente uno standard. Il test ha

dimostrato che il carbonato di calcio ha una capacità di isolamento termico migliore di uno dei campioni creati con la metodologia della Ceram Polymerik;

- il calorimetro a cono ha evidenziato che, alla temperatura di analisi, il riferimento (formulazione 3) ha un comportamento al fuoco paragonabile ai campioni in cui si verifica il fenomeno della *ceramizzazione* (formulazioni 6, 8, 10 e 12) in termini di HRR, temperatura d'innescò e tempo di *flame out*. Da un punto di vista qualitativo, però, questi materiali presentano una struttura più compatta e coesa, a differenza del riferimento che risulta friabile e per niente coeso. Infine si è evidenziato come l'uso ATH e di wollastonite come silicato (formulazioni 10 e 12) migliori il comportamento al fuoco dei materiali.

Capitolo 7: Parte sperimentale

7.1 Sintesi dei campioni

7.1.1 Metodologia Ceram Polymerik

Per la sintesi dei campioni polimerici secondo la metodologia Ceram Polymerik, si applica la seguente procedura:

- preparazione del “mix poliolo” contenente il poliolo (A), il tensioattivo siliconico (B), la zeolite (C), il ritardante di fiamma (D) e l’agente disperdente (E). Il rapporto in peso tra questi componenti è A:B:C:D:E 92,5:1:6:10:1;
- miscelazione di 50 g del “mix poliolo” con 50 g del riempitivo inorganico desiderato e conseguente omogeneizzazione del tutto;
- aggiunta di 1,5 g di catalizzatore e conseguente omogeneizzazione del tutto;
- aggiunta di 75 g di difenilmetanodiisocianato e conseguente omogeneizzazione della miscela di reazione;
- versamento del tutto in un contenitore preriscaldato a 70°C;

Il campione viene fatto polimerizzare a caldo per completare la reazione in tempi ragionevoli. La percentuale in peso del riempivo inorganico è ca. del 30 % in quanto, per motivi di elevata viscosità, era difficile andare oltre.

7.1.2 Metodologia ITRI

Per la sintesi dei campioni secondo la metodologia ITRI, la procedura è la seguente:

- preparazione del “mix poliolo” contenente il poliolo (A), il tensioattivo siliconico (B), la zeolite (C), il ritardante di fiamma (D) l’agente

disperdente (E). Il rapporto tra questi componenti è A:B:C:D:E 92,5:1:6:10:1.

- miscelazione di 75 g di difenilmetanodiisocianato con 50 g di ATH (alluminio triidrossido) a caldo (70°C) e conseguente omogeneizzazione;
- aggiunta di 1,5 g di catalizzatore al “mix poliolo” e conseguente omogeneizzazione;
- miscelazione del “mix poliolo” (contenente il catalizzatore) con la miscela difenilmetanodiisocianato + ATH ed omogeneizzazione della miscela di reazione;
- versamento del tutto in un contenitore preriscaldato a 70°C;

In questo caso, a differenza di prima, il filler inorganico viene miscelato a caldo con il difenilmetanodiisocianato e non con il “mix poliolo” a freddo.

Per confrontare i risultati delle varie caratterizzazioni di questi campioni con quelli prodotti con la metodologia Ceram Polymerik, la percentuale in peso della parte inorganica è stata mantenuta al ca. del 30 %.

7.2 Strumenti utilizzati

7.2.1 Muffola

L'apparecchiatura utilizzata per sottoporre ai vari trattamenti termici, potendo variare sia la temperatura di set point che la velocità di riscaldamento/raffreddamento, è una muffola Nabertherm.

7.2.2 Dinamometro

Per eseguire la caratterizzazione meccanica dei campioni dopo il trattamento termico in muffola è stato utilizzato il dinamometro INSTRON modello 5566.

7.2.3 SDT

Le prove di analisi termica sono state condotte sia in atmosfera inerte che in atmosfera ossidativa (in aria). Gli strumenti impiegati sono una TGA DSC serie GA TA Instruments modello SDT-Q600 con flusso azoto e aria 100 ml/min e una DSC TA Instruments modello Q2000 collegato a un sistema di raffreddamento RCS.

7.2.4 Calorimetro a cono

Il calorimetro a cono usato è l'iCone Plus sviluppato da FTT (Fire Testing Technology). Le prove sono state condotte con il flusso termico di 46 kW/m², corrispondente ad una temperatura sul materiale di 750°C. Questa temperatura è quella utilizzata per valutare il comportamento al fuoco di materiali adibiti per l'edilizia. I campioni, prima della prova, sono stati tagliati in dimensioni standard (100 mm x 100 mm di superficie e 15 mm di spessore).

7.2.5 SEM

Lo strumento usato per le analisi SEM è il Phenom XL. Esso monta come detector standard un Backscatter Detector (BSD) a quattro segmenti ed è equipaggiato con un Secondary Electron Detector (SED) per ottenere maggiori dettagli superficiali. La sorgente in Esaboruro di Cerio garantisce risoluzione, brillantezza e durata, oltre ad un segnale ottimizzato per la microsonda EDS.

7.2.6 Diffrattometro ai raggi X (XRD)

I diagrammi di diffrazione a raggi X sono stati acquisiti con un diffrattometro per polveri a geometria Bragg-Brentano in riflessione, mediante uno strumento PANalytical X'Pert Pro con detector rapido PIXcel, usando radiazione da anodo di rame ($\lambda = 0.15418$ nm). La scansione è stata eseguita da 3.5° a 80.0° (2 θ), a step di 0.05° e tempo di accumulo di 93 secondi/step. L'analisi qualitativa è stata eseguita per confronto con il database PDF-2 dell'International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Bibliografia

- ¹ Lovering, E. G.; Laidler, K.J. “Thermochemical Studies of Some Alcohol- Isocyanate Reactions”; *Can. J. Chem.* 1962, 40, 26-30.
- ² Cecchetto, M. (2004). Miglioramento del comportamento al fuoco e della stabilità termica dei sistemi poliisocianurati modificati con inorganici. *Tesi di laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.
- ³ Simons, D. M.; Verbanc, J. J. “The Polymerization of Propylene Oxide”; *J. Polym. Sci.* 1960, 44, 303-311.
- ⁴ Steiner, E. C.; Pelletier, R. R.; Trucks, R. O. “A Study of the Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Anhydrous Potassium Hydroxide”; *J. Amer. Chem. Soc.* 1964, 86, 4678-4686.
- ⁵ Chadwick, D. H.; Cleveland, T. H. “Isocyanates, Organic”; In *Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, Third Edition*; John Wiley and Sons: New York, 1982; Vol. 13, 789-818.
- ⁶ Twitchett, H.J. “Chemistry of the Production of Organic Isocyanates”; *Chem. Soc. Revs.* 1974, 3, 209-230.
- ⁷ Ron Herrington, Kathy Hock, *Dow polyurethanes Flexible foams*, 1997.
- ⁸ Gum, Riese, Ulrich “Reaction polymers”.
- ⁹ Dournel P. e Lothar Zipfel (2003). Analysis of the Evolution of PIR Foams in the Context of the Phase Out of HCFCs. *Journal of Cellular Plastics*, 39, 211-227.
- ¹⁰ 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”.
- ¹¹ 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.
- ¹² Kiliaris, P. e C.D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35, 902–958.
- ¹³ Chattopadhyay, D. K. e D.C. Webster (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 34, 1068-1133.
- ¹⁴ David Eaves (2004). *Handbook of polymer foams*. Rapra Technology limited.
- ¹⁵ Lewin, M., E.D. Weil (2000). *Fire Resistance Materials*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, pag.1.
- ¹⁶ Modesti, M., Reazione al fuoco dei sistemi polimerici, *Dissertazione della Tesi di Dottorato*, Facoltà di Ingegneria, Università di Padova
- ¹⁷ Marosi, G., Ravadits I., Bertalan G., Anna P., Maatoug M.A. (1998). Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence. Ed. by Le Bras M., Camino G., Bourbigot, Delobel R., pag 326
- ¹⁸ Tosato, A. (2012). Sviluppo di espansi poliuretanic da materie prime rinnovabili con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei processi industriali*, DPCI, Università di Padova.
- ¹⁹ Buist, J.M. (1990), Development in polyurethane-1, *Applied Science Publishers*, pag. 178-183.

-
- ²⁰ 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.
- ²¹ Stefani, A. (2005). I nuovi poliuretani. Presentato al *Convegno sull'Efficienza energetica in edilizia*, Venezia (Italia), 7-9 Aprile.
- ²² 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*
- ²³ 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.
- ²⁴ Scharrel B., Hull T. R., (2007). Development of fire retarded materials –interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*, 31, 327-354.
- ²⁵ L. Núñez-Regueira, C. A. Garcia-Fernández, S. Gómez-Barreiro, *Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset*, 2005.
- ²⁶ TA Instruments Thermal, *A review of DSC Kinetics Methods*
- ²⁷ Rodrigo, Wong, Cheng, Thompson, Shanks, Pasanovic-Zujo “Polymer foam and foam articles for fire protection”.
- ²⁸ Bertucelli L. “Ceramifying polymer” Central Report Index (CRI) Report.
- ²⁹ Show I Chen, Che I Kao, Chih-Chien Chen, Jin-Her Shen, Wei-Feng Teng, Hsiao-Pin Chiang, Kai-Wen Cheng, Fan-Jeng Tsai “Fire resistant material and formation thereof” US 8013037 B2.