



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

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

**SVILUPPO DI ESPANSI POLIURETANICI DA MATERIE
PRIME RINNOVABILI CON MIGLIORATA REAZIONE AL
FUOCO**

Relatore: prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Denis Hrelja

Laureanda: Alessandra Tosato

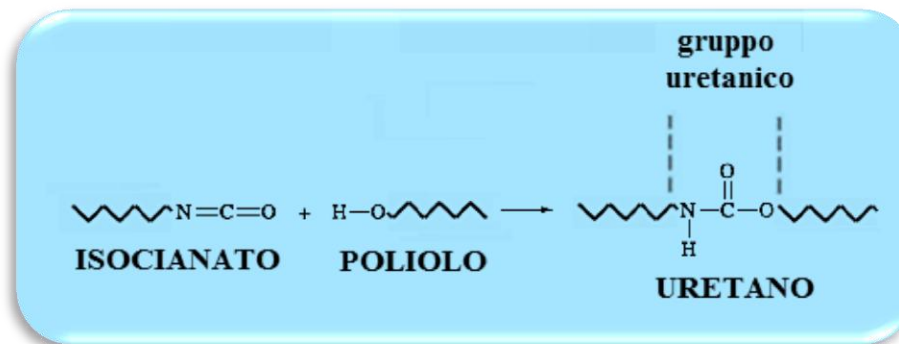
Sommario

- Contestualizzazione e obiettivi dello studio
- Sintesi e formulazione del materiale
- Principali risultati ottenuti dalla caratterizzazione fisico-meccanica, termica, morfologica, sulla reazione al fuoco del materiale e per le cinetiche di degradazione
- Conclusioni
- Sviluppi futuri

Obiettivi dello studio



POLIURETANI ESPANSI RIGIDI (PUR)



- Uso di polioli ottenuti da fonti rinnovabili ➡ [Oli vegetali](#)
- Miglioramento della reazione al fuoco

Formulazione e sintesi dei PUR

- Gli oli vegetali:

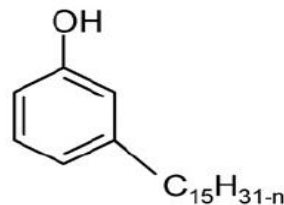
ANACARDO



trasformazione del CNSL (*Cashew Nut Shell Liquid*)



CARDANOLO



Realizzazione polioli a struttura aromatica
(brevetto CimtecLab Polycard™ XFN)

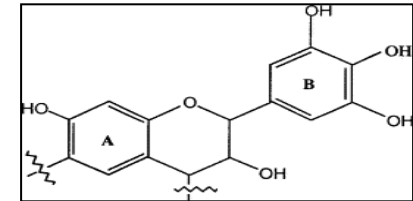


Formulazione e sintesi dei PUR

- Ritardanti di fiamma (*halogen free*):

- **IP:** Fosfinato inorganico
- **CR:** miscela sinergica di prodotti ritardanti di fiamma e ceramica
- **Tannino mimosa:** tannino condensato ottenuto

dalla corteccia della *Acacia mearsii*



FORMULAZIONI

	Riferimento	10% IP	10% CR	10% IP 5% mim	10% IP 10% CR 5% mim
Polioli Polycard [g]	100	100	100	100	100
Isocianato MDI [g]	184.3	184.3	184.3	184.3	184.3
Ritardante IP [g]		34		36.3	41.9
Ritardante CR [g]			34		41.9
Tannino mimosa [g]				18.1	20.9
Tempo di cream [s]	27	28	30	27	26
Tempo di filo [s]	47	50	50	43	51
Tempo di fuori impronta [s]	54	63	62	56	73

Tecniche analitiche

- MORFOLOGIA

- Microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM)

- CONDUCIBILITÀ TERMICA

- Termoconduttimetro

- RESISTENZA MECCANICA

- Prove di compressione al dinamometro

- STABILITÀ TERMICA

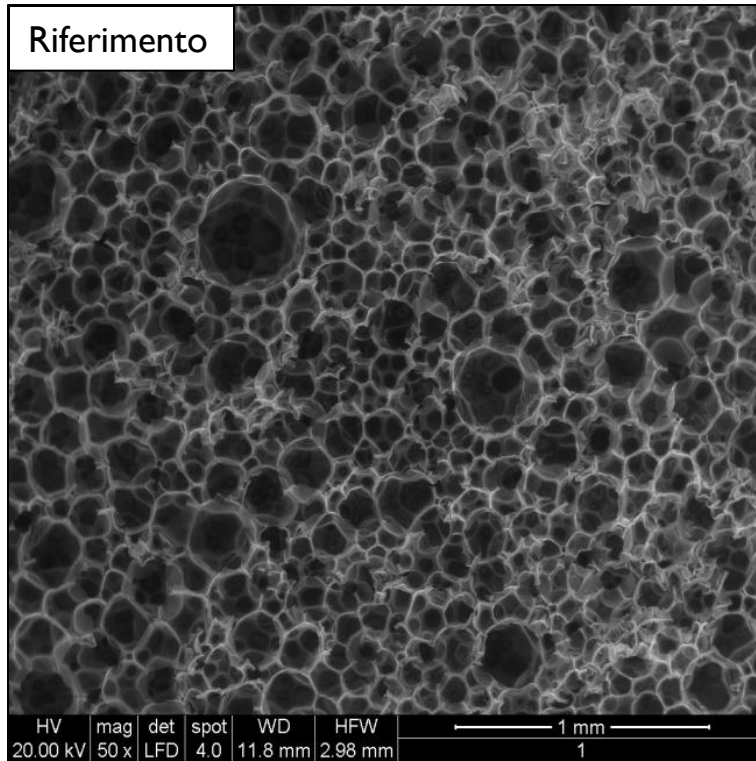
- Termogravimetria (TGA) in aria e azoto
- Cinetiche di degradazione

- REAZIONE AL FUOCO

- Indice di Ossigeno (LOI)
- Calorimetro a cono

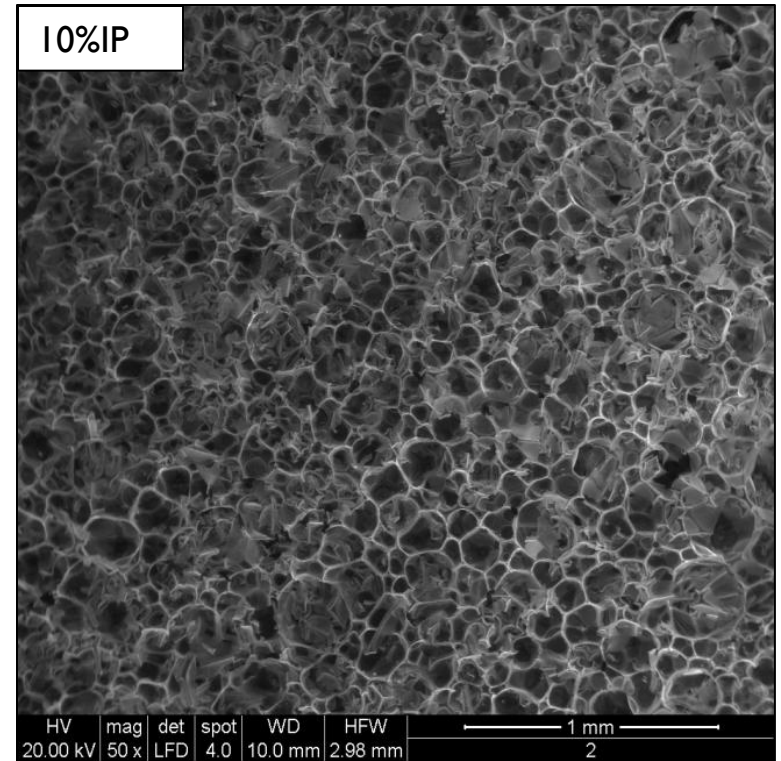
- “Piccola fiamma”
 - “Pannello radiante”
- } Classificazione italiana

Morfologia (ESEM)



↓

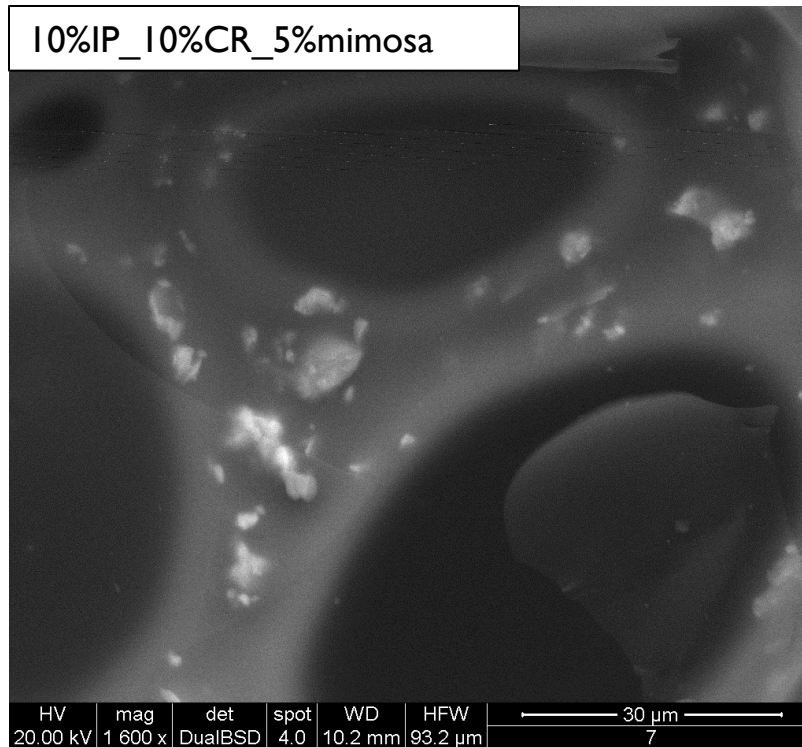
Diametro medio
cellulare = 0.28 mm



↓

Riduzione del diametro
(0.21 mm)

Morfologia (ESEM)



Le cariche si dispongono sulle pareti e nei nodi



Alterazione della struttura cellulare:
diminuzione del diametro medio

Conducibilità termica

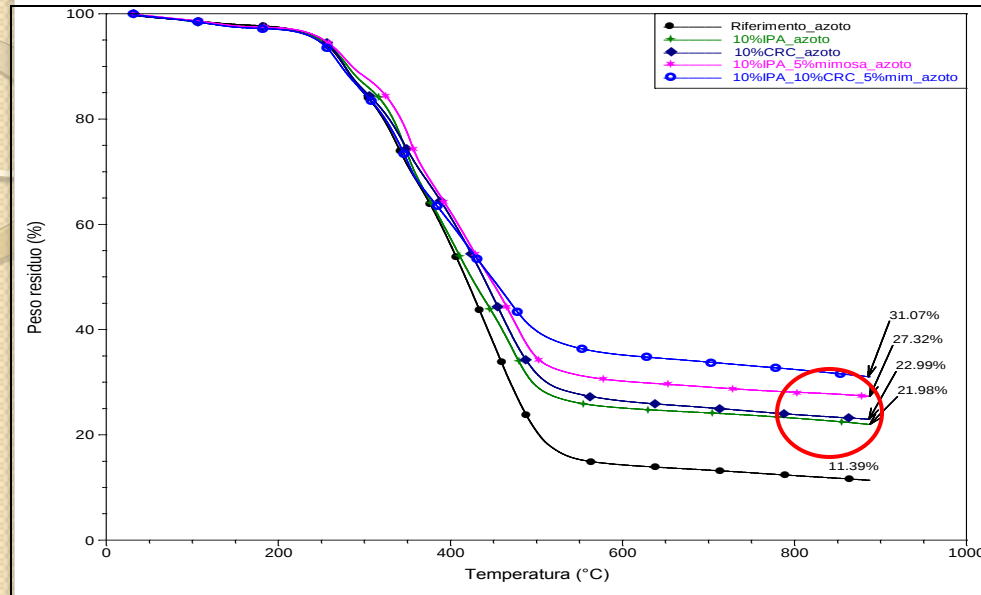
$$k_t = k_s + k_g + \frac{16 \cdot \bar{\sigma} \cdot T^3}{3 \cdot \bar{\varepsilon}} = k_s + k_g + k_r$$

Contributo radiativo proporzionale
al diametro cellulare

	Conducibilità ± 0.5 [mW/m·K]		d_{medio} [mm]
	23°C	10°C	
Riferimento	24.8	23.5	0.28
10% IP	24.5	23.1	0.21
10% IP_5% mimosa	22.8	21.5	0.23
10% CR	23.7	22.6	0.23
10% IP_10% CR5% mimosa	23.8	21.4	0.26

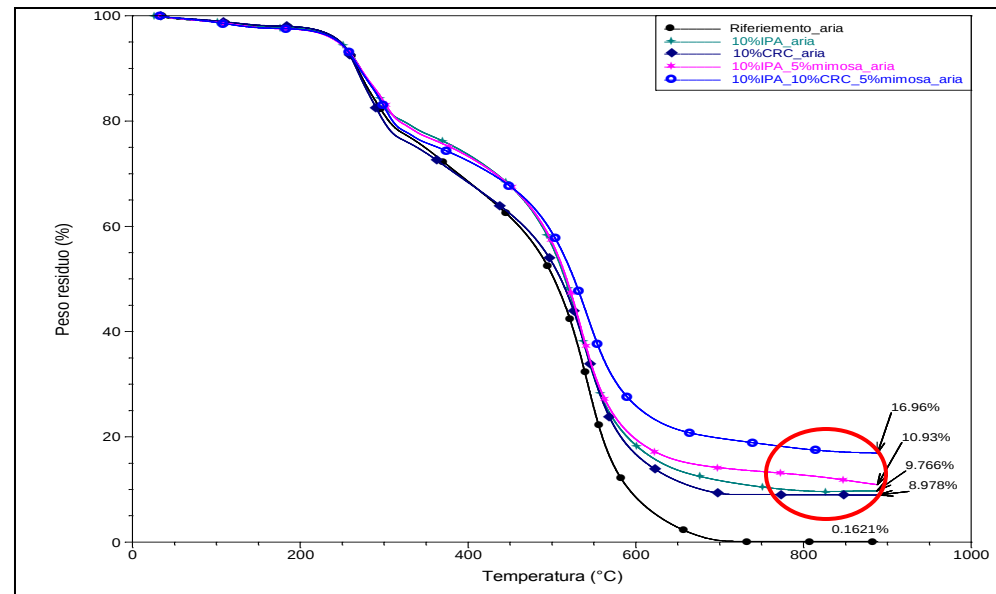
- diminuzione del diametro cellulare, miglioramento di k
- i risultati migliori si hanno con le schiume caricate con mimosa

Analisi TGA



- Mimosa contribuisce ad aumentare leggermente la stabilità soprattutto in azoto

- Incremento del peso residuo finale in presenza di cariche solide



Cinetiche di degradazione

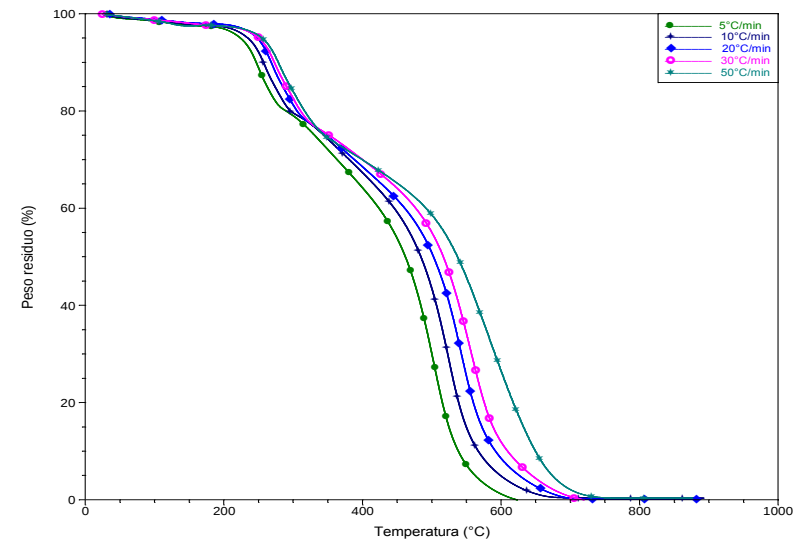
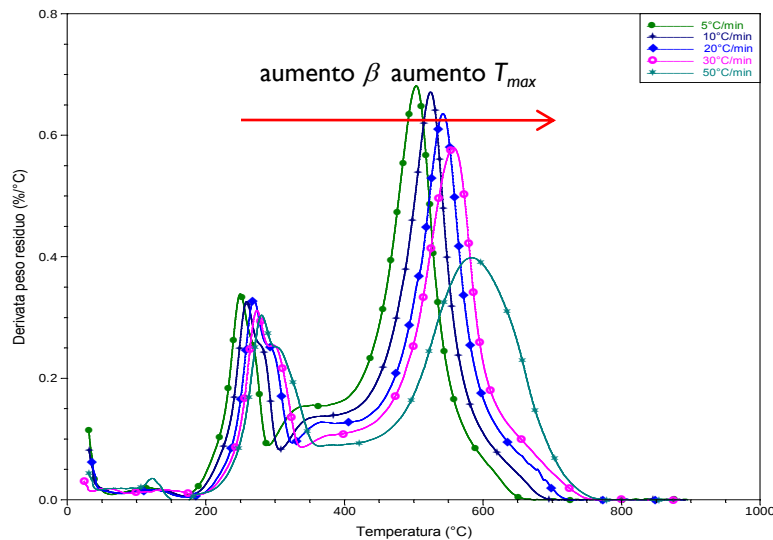
Modelli cinetici:

- **Kissinger**: modello differenziale
- **Ozawa**: modello integrale

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} + \ln [n(1-\alpha)^{n-1}] - \frac{E}{RT_{\max}}$$

$$\log \beta = -\frac{0.457E_a}{RT} + \left\{ \log \left[\frac{AE_a}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 \right\}$$

Termogrammi del campione Riferimento in aria a diverse velocità di riscaldamento (β)



Cinetiche di degradazione

ARIA

<u>Energia di attivazione</u>	Riferimento	10 % IP	10 % CR	10 % IP 5 % mimosa	10 % IP 10 % CR 5 % mimosa
1° stadio [kJ/mol]	169.14	161.97	154.20	153.24	174.53
2° stadio [kJ/mol]	148.11	160.56	130.78	153.23	148.18

- schiuma 10%IPA più stabile del campione *Riferimento* in corrispondenza del secondo stadio di degradazione
- schiuma 10%CR si degrada più rapidamente del campione *Riferimento*

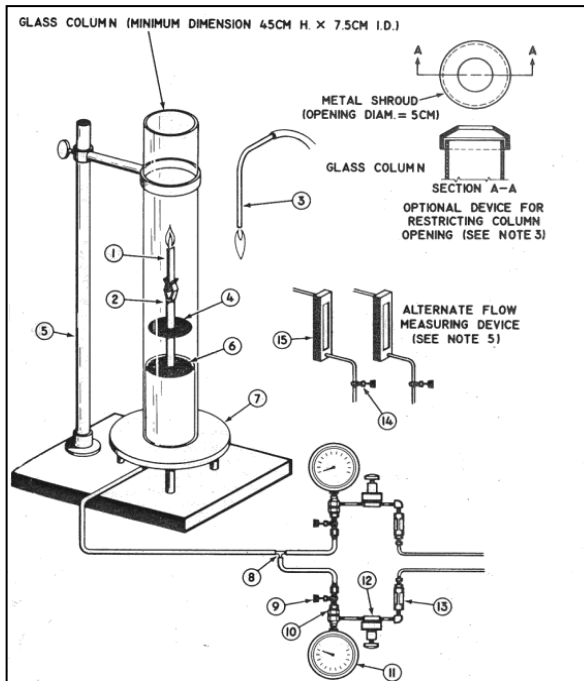
AZOTO

<u>Energia di attivazione</u>	Riferimento	10 % IP	10 % CR	10 % IP 5 % mimosa	10 % IP 10 % CR 5 % mimosa
1° stadio [kJ/mol]	178.09	178.65	168.71	174.59	174.27
2° stadio [kJ/mol]	142.99	158.10	133.47	166.69	129.73
3° stadio [kJ/mol]	206.31	127.58	168.52	139.18	128.24
4° stadio [kJ/mol]	[-]	185.66	[-]	171.62	187.06

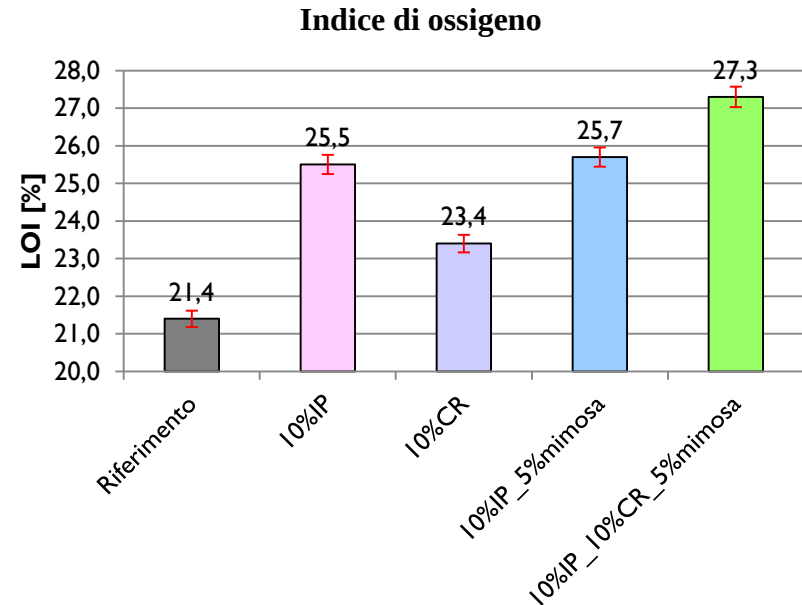
- energia di attivazione del primo stadio non subisce variazioni
- schiuma 10%CR si degrada più rapidamente del campione *Riferimento*
- secondo stadio di degradazione di 10%IPA_5%mimosa meno favorito di 10%IPA

Indice di ossigeno (LOI)

LOI = la quantità % minima di ossigeno in grado di sostenere la propagazione della fiamma nel provino dopo che è stato tolto l'innesco



- +20% IP
- +9%CR
- tannino mimosa ha solo un debole effetto
- +28% IP+CR+mimosa



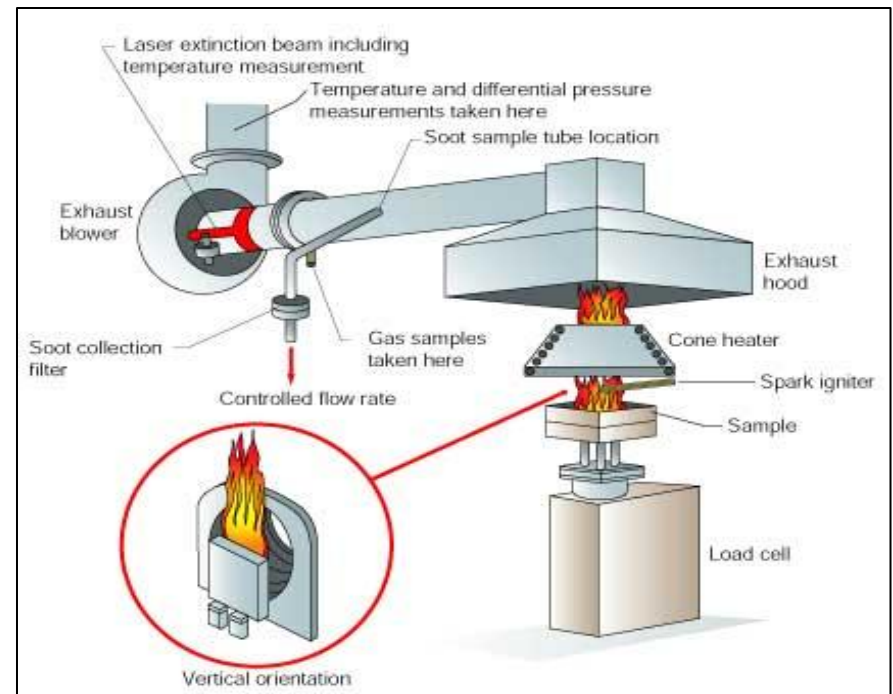
Calorimetro a cono

Valutazione della reazione al fuoco del materiale

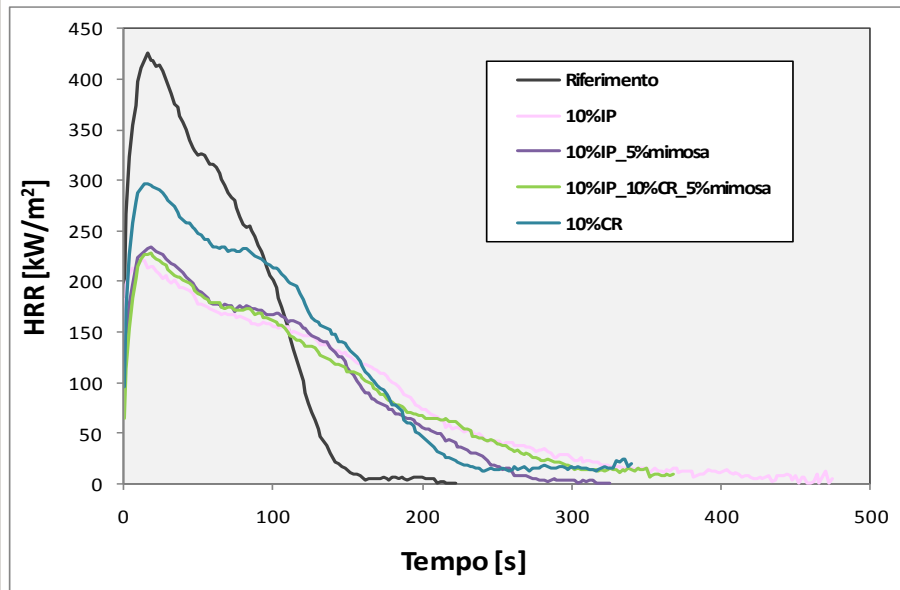
- HRR (velocità di rilascio di calore) [kW/m^2]
- pHRR (picco della funzione HRR) [kW/m^2]
- calore di combustione (THR/TML) [MJ/kg]
- quantità ed opacità dei fumi (TSR) [m^2/m^2]
- sviluppo di CO e di CO_2 [kg/kg]

(norma ISO 5660)

Flusso termico = 50 kW/m^2

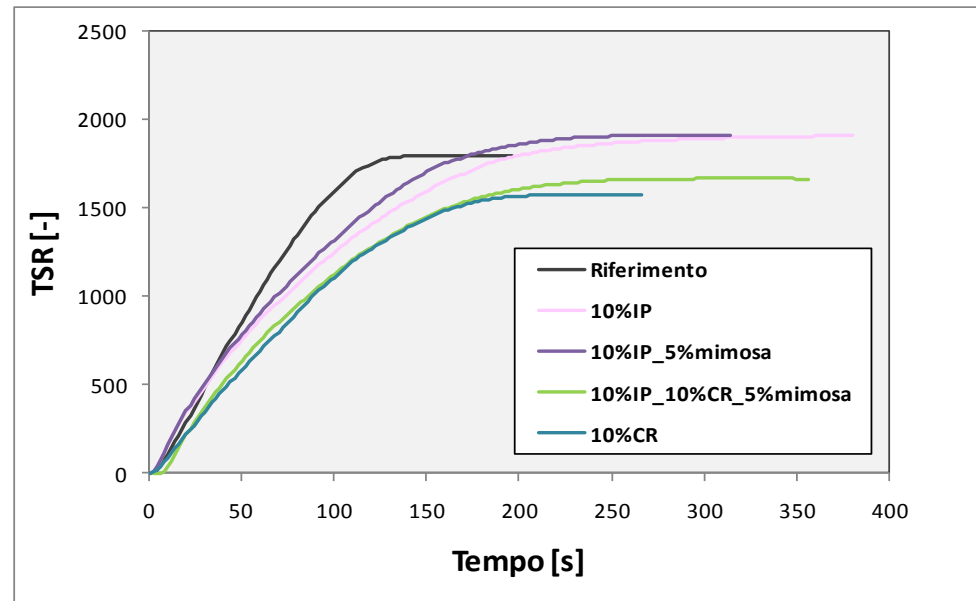


Calorimetro a cono



← **IP:** garantisce i migliori risultati in termini di rilascio di calore

CR: permette un minor rilascio di fumi e una diminuzione del CO prodotto



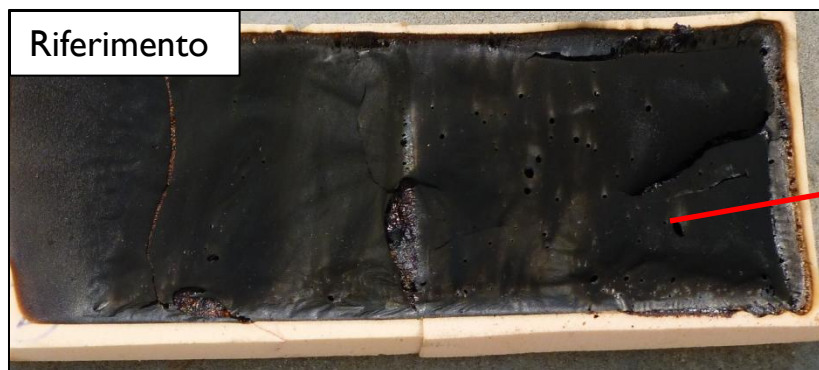
Pannello radiante

Il test permette di simulare, oltre alla fase di innesco dell'incendio, anche l'attitudine del materiale a propagarlo.



(norma UNI 9174)

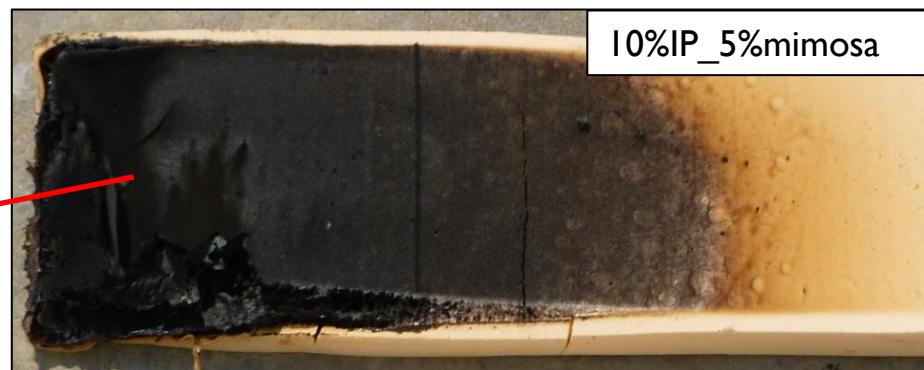
Pannello radiante



Rapida propagazione del
fronte di fiamma

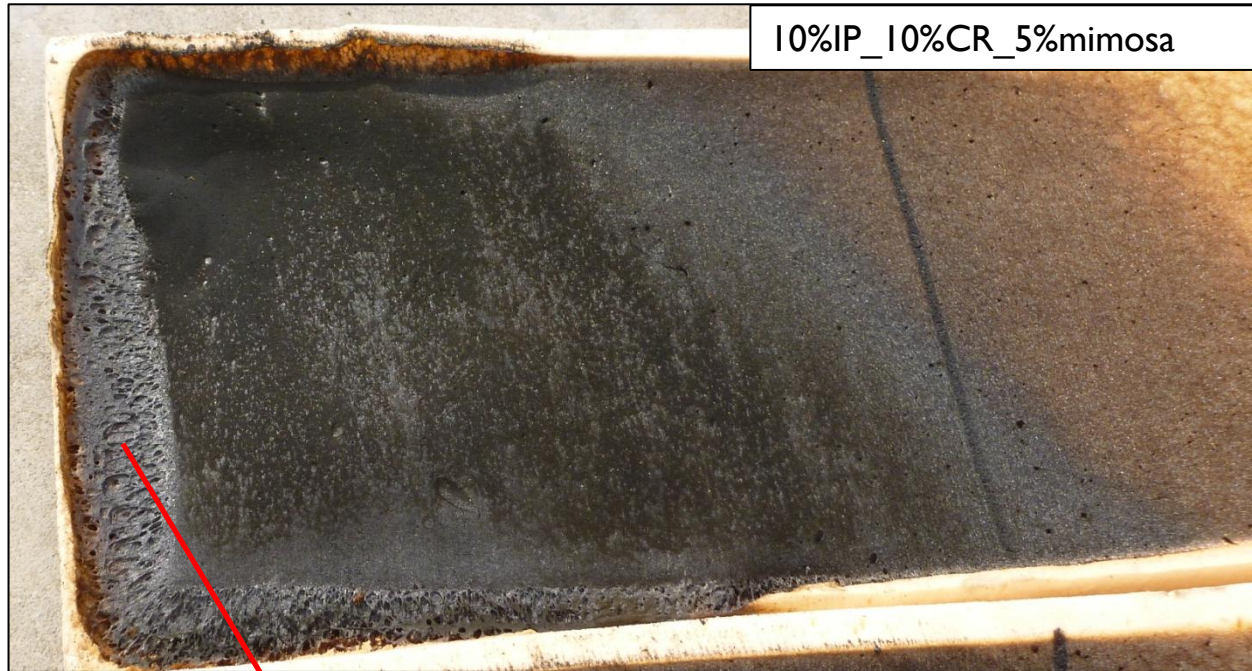


Char non sufficientemente
compatto



Miglioramento parziale
della compattezza del
char

Pannello radiante



Char molto compatto adeso alla superficie

Conclusioni

- Si sono sviluppati espansi con il 100% di polioli ottenuti da fonti rinnovabili;
- incremento della percentuale di materie prime derivanti da fonti rinnovabili con tannino mimosa;
- il tannino mimosa, pur essendo un composto organico, contribuisce alla formazione di un *char* compatto;
- Il fosforo inorganico e il sinergico ceramico hanno determinato un effetto sinergico sia nel miglioramento della stabilità termica che dell'indice di ossigeno.

Grazie per l'attenzione