



**1^a Conferenza Nazionale
POLIURETANO ESPANSO RIGIDO
Isolamento Termico e Risparmio Energetico**

Organizzata da:



Poliuretani ibridi nanocompositi con migliorate proprietà termiche e strutturali

**L. Verdolotti, M. Lavorgna, E. Di Maio e S. Iannace
CNR – IMCB Hypucem s.r.l**



Sommario

~ Hypucem srl

~ Aspetti tecnico-scientifici

- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- Proprietà meccaniche
- Proprietà al fuoco
- Applicazioni

~ Upgrading di Hypucem

Sommario

~ Hypucem!

~ Aspetti tecnico scientifici

- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- Proprietà meccaniche
- Proprietà al fuoco
- Applicazioni

~ Upgrading di Hypucem

Hypucem!

HYPUCEM S.r.l. è una società di spin-off costituita il 12 Febbraio 2009

Soci fondatori

Salvatore Iannace, Presidente ; Primo ricercatore CNR/IMCB

Ernesto Di Maio, Responsabile processing; Ricercatore Università di Napoli Federico II

Marino Lavorgna, Responsabile R&D; ricercatore CNR/IMCB

Letizia Verdolotti, Responsabile chimico

**Winner of International Prize
Polymer Challenge, 2007**



ITALIA DEGLI **INNOVATORI**

Agenzia per la Diffusione delle Tecnologie per l'Innovazione
Presidenza del Consiglio dei Ministri **2011**

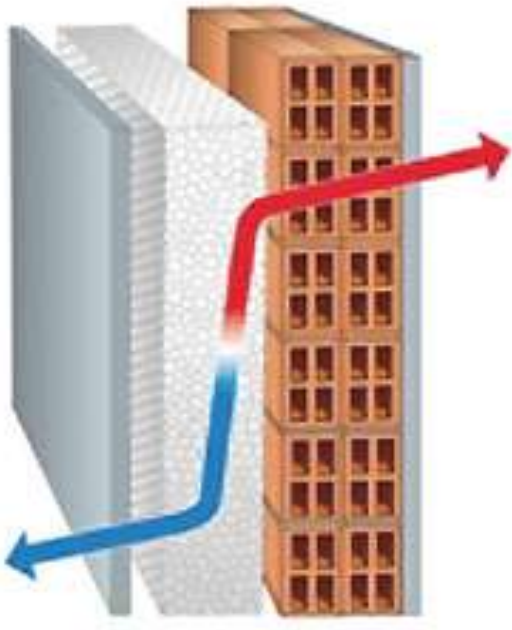


UNIONE INDUSTRIALI. IMAST CONFERISCE IL PREMIO ALL'INNOVAZIONE: 300MILA EURO A UN'AZIENDA CAMPANA

Riconoscimento alla Hypucem per una nuova schiuma in edilizia

Hypucem, l'idea

Materiali usati nel mondo delle costruzioni:



Cemento/calcestruzzi	Poliuretano
Vantaggi	Svantaggi
strutturale	non è strutturale
non è infiammabile	infiammabile
permeabile al vapore	Poco permeabile
compatibile ai tradizionali leganti idraulici	poco compatibile verso i leganti inorganici
Svantaggi	Vantaggi
non è isolante	isolanti
pesante	leggeri

Hypucem, l'invenzione



WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION

IP SERVICES

ABOUT WIPO IP SERVICES PROGRAM ACTIVITIES RESOURCES NEWS & EVENTS

Home > IP Services > PATENTSCOPE > Patent Search

(WO/2008/007187) A FOAMED POLYMER-INORGANIC BINDER HYBRID MATERIAL HAVING CONTROLLED DENSITY AND MORPHOLOGY, METHOD FOR ITS PREPARATION AND USES THEREOF

Basic Data Description Claims National Phase Notices Documents

Latest bibliographic data on file with the International Bureau

Pub. No.:	WO/2008/007187	International Application No.:	PCT/IB2007/001842
Publication Date:	17.01.2008	International Filing Date:	04.07.2007
IPC:	C02 8/06 (2006.01); C08 28/02 (2006.01); C08 36/02 (2006.01)		
Applicants:	CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE (CNIR) (IT); Piazzale Aldo Moro, 7, I-00186 Roma (IT) (all) Enact (US)		
Inventors:	IANNACE, Salvatore (IT); Via Andrea Costa, 42, I-00125 Napoli (NA) (IT) (US Only) DI MAIO, Ernesto (IT); Via Sefemestre Coop. Riade, I-01100 Caserta (CE) (IT) (US Only) VERDOLOTTI, Letizia (IT); Via Baldini, 14, I-01024 Maddaloni (CE) (IT) (US Only) LAVORONA, Marino (IT); Via Giovanni Pini, 10, I-62030 Paganella (SR) (IT) (US Only)		
Agents:	BOTTERO, Carlo; via Bugnion S.P.A., Viale Lancetti, 17, I-20158 Milano (IT)		
Priority Date:	MI2006A01325 - 07.07.2006 - IT		

Brevetto italiano [MI2006A001325](#)

Estensione mondiale [PCT/IB2007/001842](#)

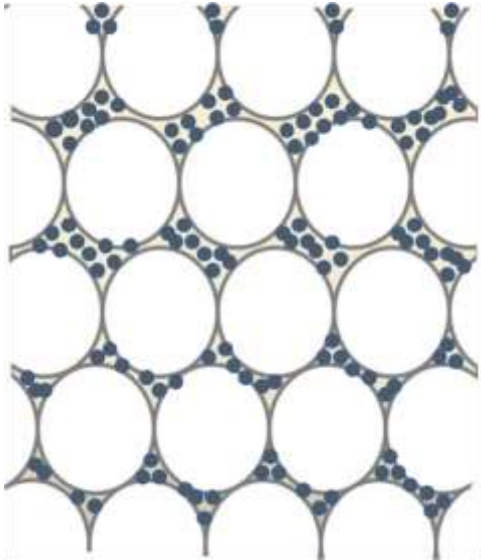
Nord America, Russia, Canada, EU

La chiave del brevetto

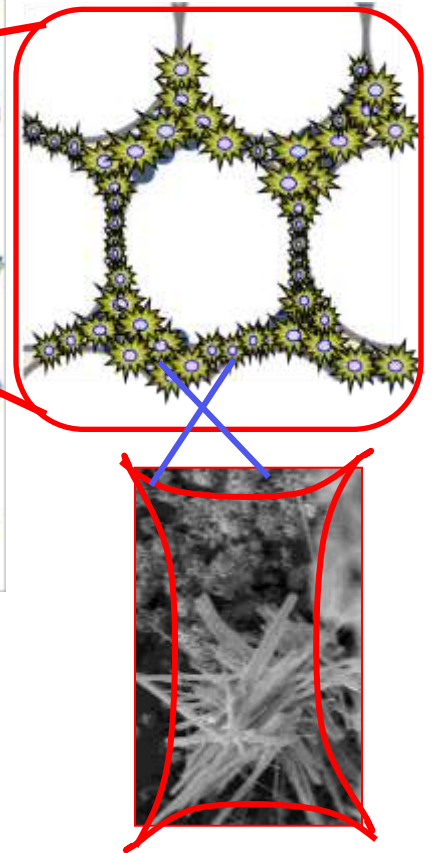
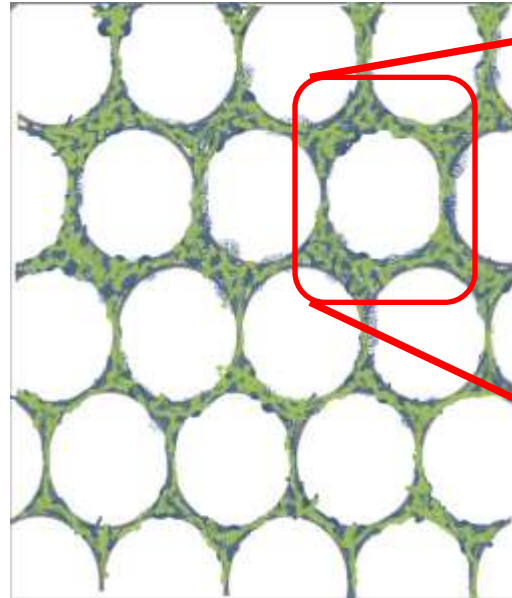
Formazione di una fase inorganica percolante dovuta alla formazione di silicati di calcio idrati, all'interno di una matrice espansa poliuretanic.

Hypucem, il materiale ibrido

Prima del processo di idratazione:
Composito



Dopo il processo di idratazione:
Ibrido con struttura co-continua



La formazione della fase inorganica percolante si ottiene attraverso la **opportuna formulazione** della fase poliuretanica (selezione del poliolo e del isocianato) e la **definizione della tecnologia** di preparazione.

Hypucem, la tecnologia

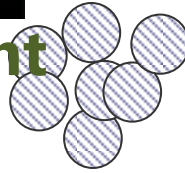
Polyurethane from conventional sources

mixed with

Anhydrous Cement



C_2S-C_3S



Stagionatura
Idratazione a 60 C
per 3 gg



Sommario

~ Hypucem!

~ **Aspetti tecnico scientifici**

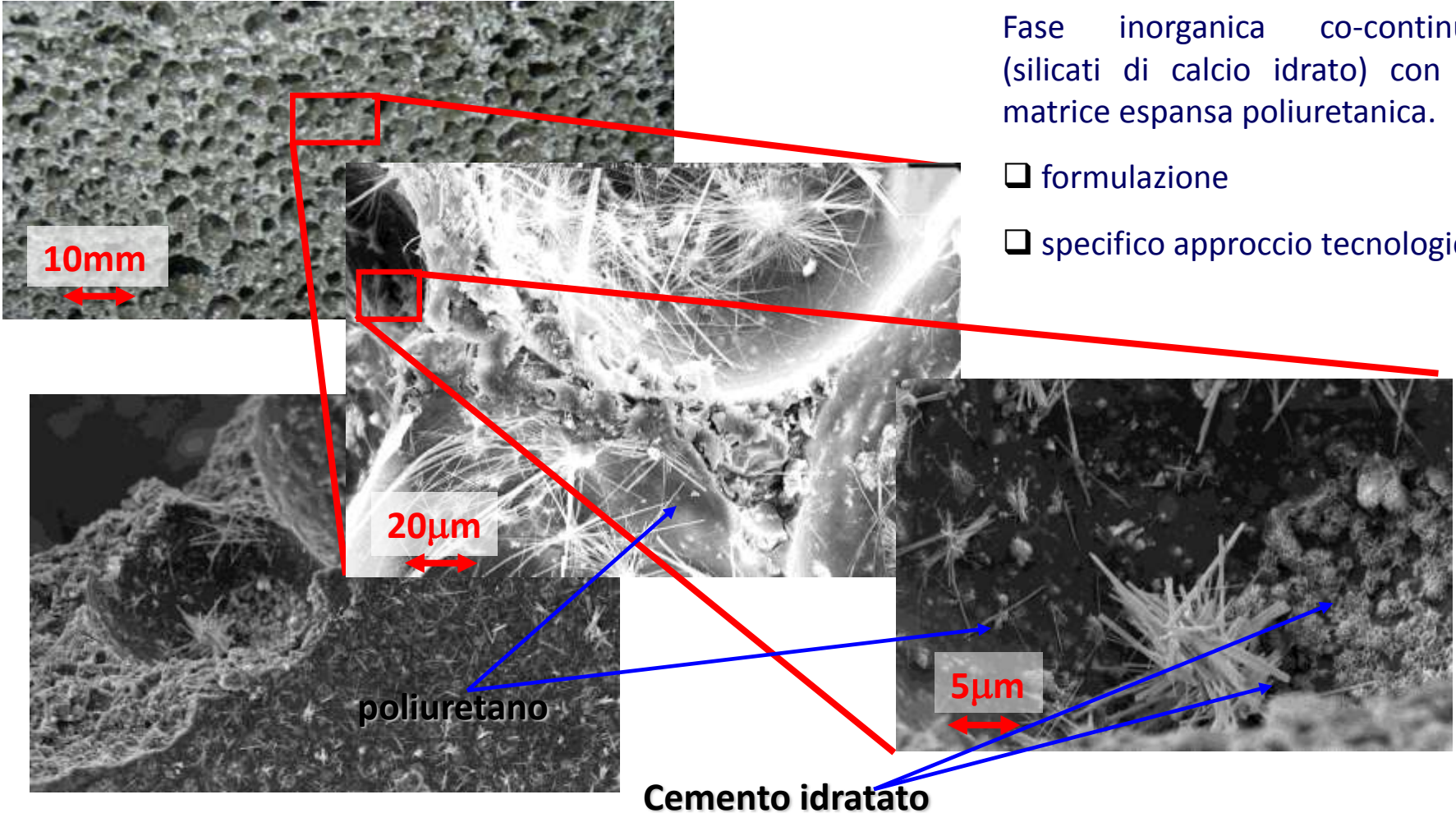
- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- Proprietà meccaniche
- Proprietà al fuoco
- Applicazioni

~ Upgrading di Hypucem

Hypucem, la morfologia

Fase inorganica co-continua
(silicati di calcio idrato) con la
matrice espansa poliuretanica.

- ❑ formulazione
- ❑ specifico approccio tecnologico



poliuretano

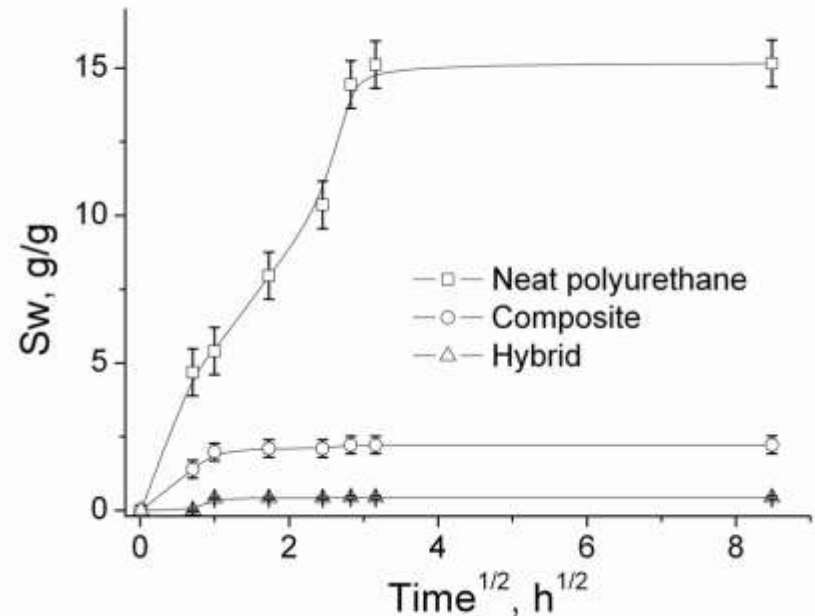
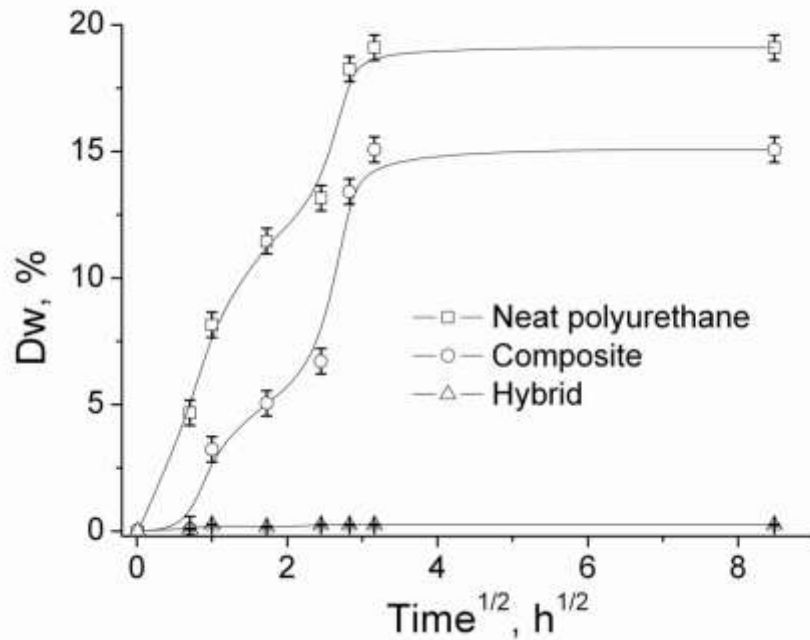
Cemento idratato

"A foamed polymer-inorganic binder hybrid material having controlled density and morphology, method for its preparation and uses thereof"- T2006MI01325, WO2008/007187

"Polyurethane-cement based Foams: characterization and potential uses"- J Appl Poly Sci (2007)

Hypucem, la struttura co-continua

La presenza della struttura co-continua può essere evidenziata mediante prove di assorbimento di solventi, registrando la variazione dimensionale, D_w del materiale e il solvent uptake, S_w



La struttura inorganica co-continua agisce come un “constrain” riducendo l’assorbimento del solvente e incrementando la stabilità dimensionale dei provini

Sommario

~ Hypucem!

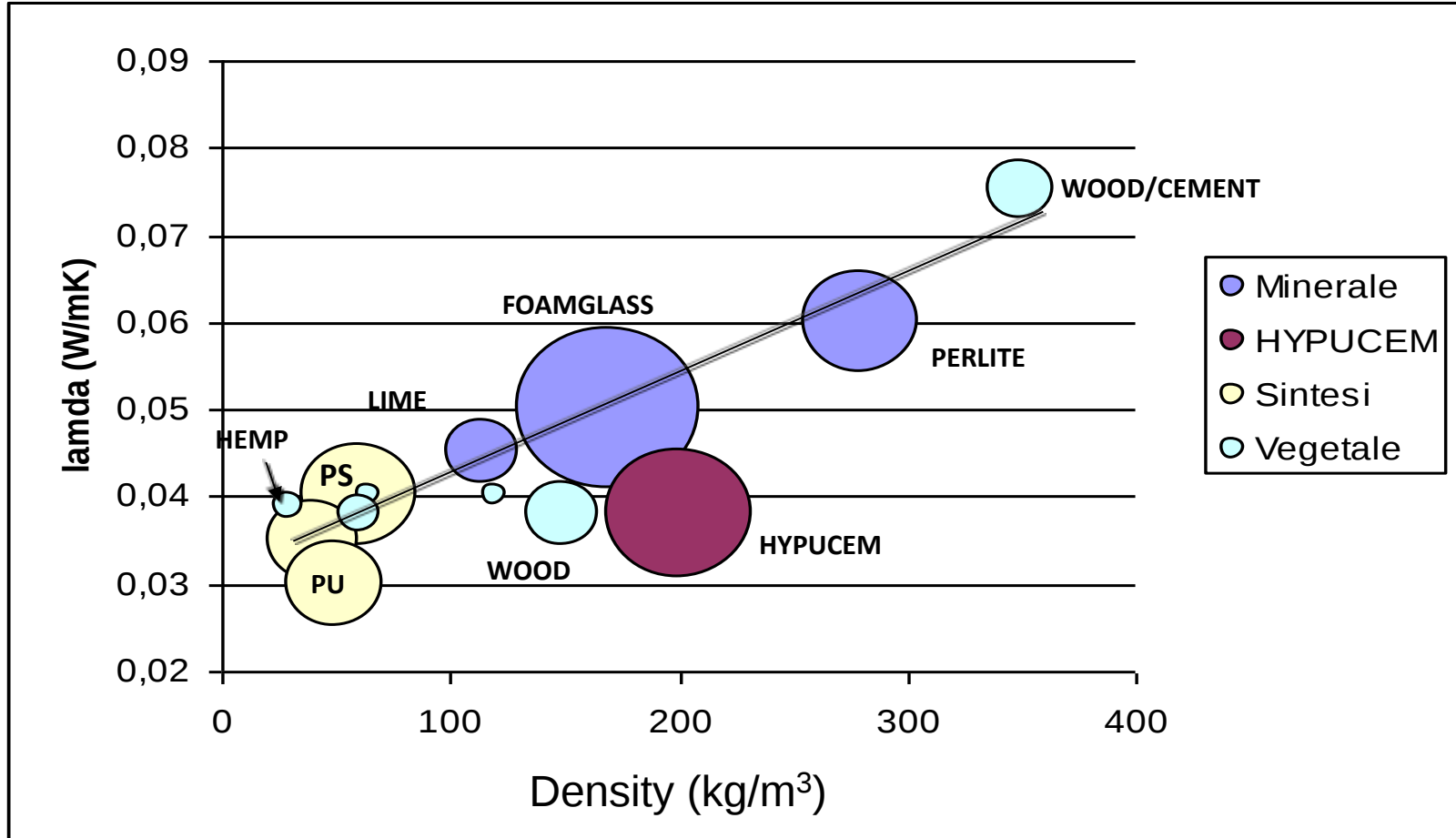
~ **Aspetti tecnico scientifici**

- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- Proprietà meccaniche
- Proprietà al fuoco
- Applicazioni

~ Upgrading di Hypucem

Hypucem, proprietà termiche-energia

Energia richiesta (proporzionale alla dimensione del cerchio) per produrre un pannello di un metro quadrato avente le stesse proprietà isolanti di un pannello di PS da 10cm



A parità di densità Hypucem presenta, rispetto ai prodotti isolanti tradizionali, un maggiore potere isolante ed allo stesso tempo, a parità di conducibilità, una maggiore densità.

Sommario

~ Hypucem!

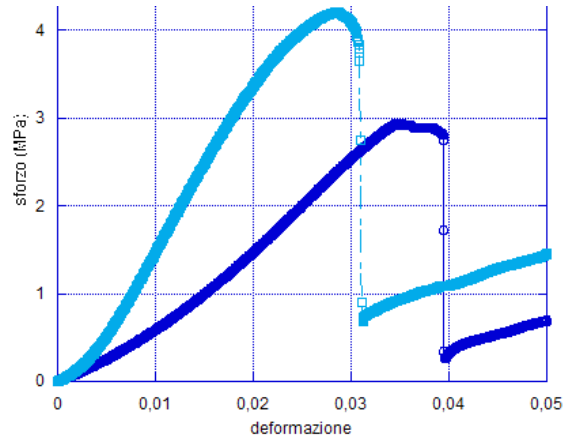
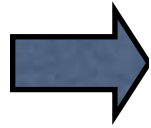
~ **Aspetti tecnico scientifici**

- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- **Proprietà meccaniche**
- Proprietà al fuoco
- Applicazioni

~ Upgrading di Hypucem

Hypucem, proprietà meccaniche

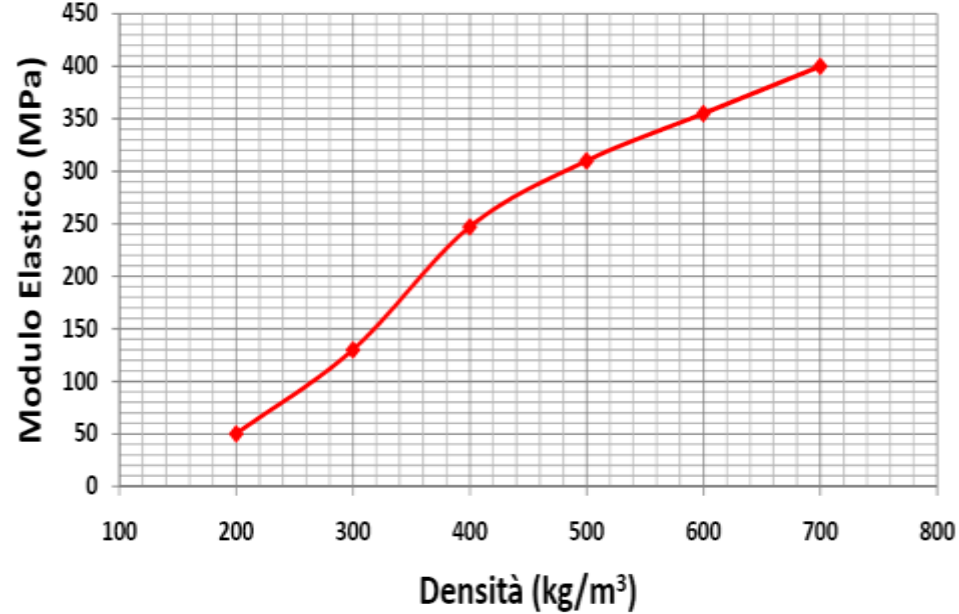
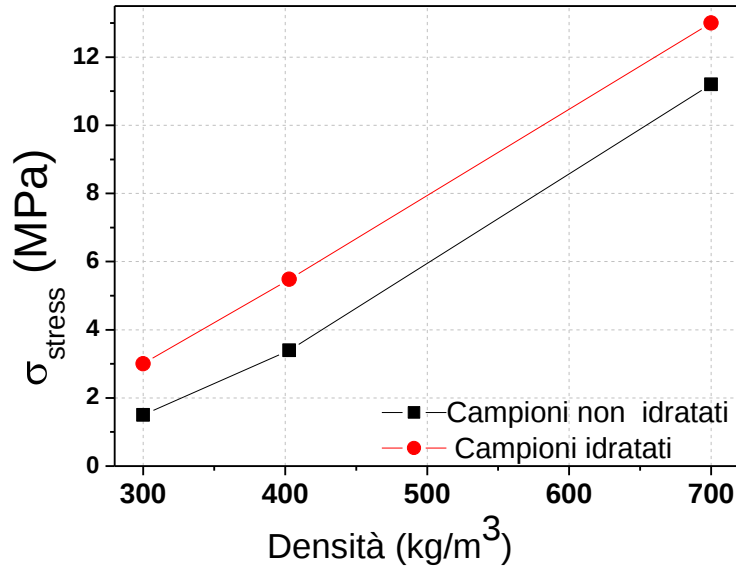
Prove a compressione ASTM C 365 density 260 kg/m³



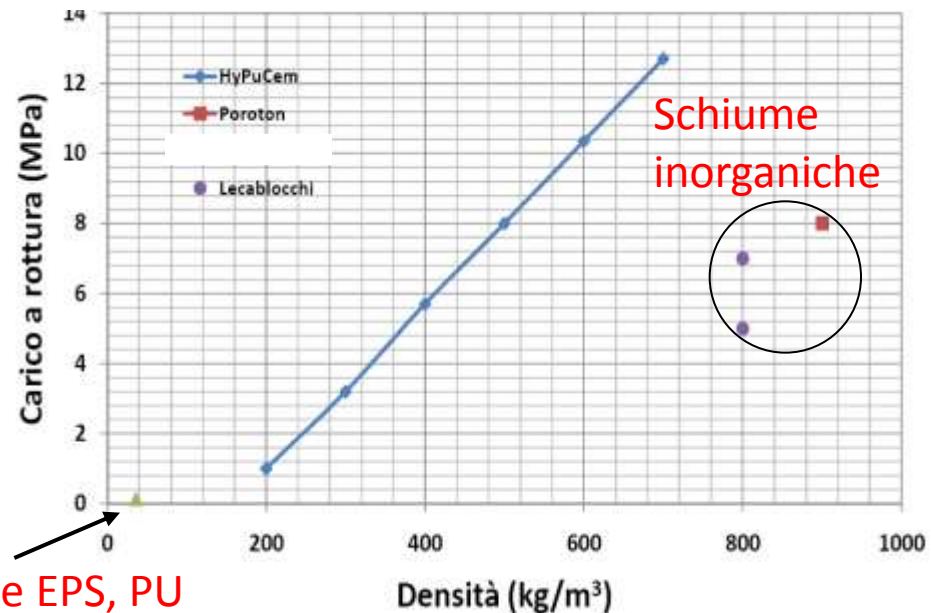
	σ_c [MPa]	E [MPa]
Specimen 1	3.02	161.96
Specimen 2	2.44	144.73
Specimen 3	2.37	132.89
Specimen 4	2.73	143.89
Av	2.64	145.87
Sn-1	0.30	12.01
Cv [%]	11.23	8.23

Comportamento elasto-plastico con assorbimento di energia tipico delle strutture honeycomb

Hypucem, proprietà meccaniche

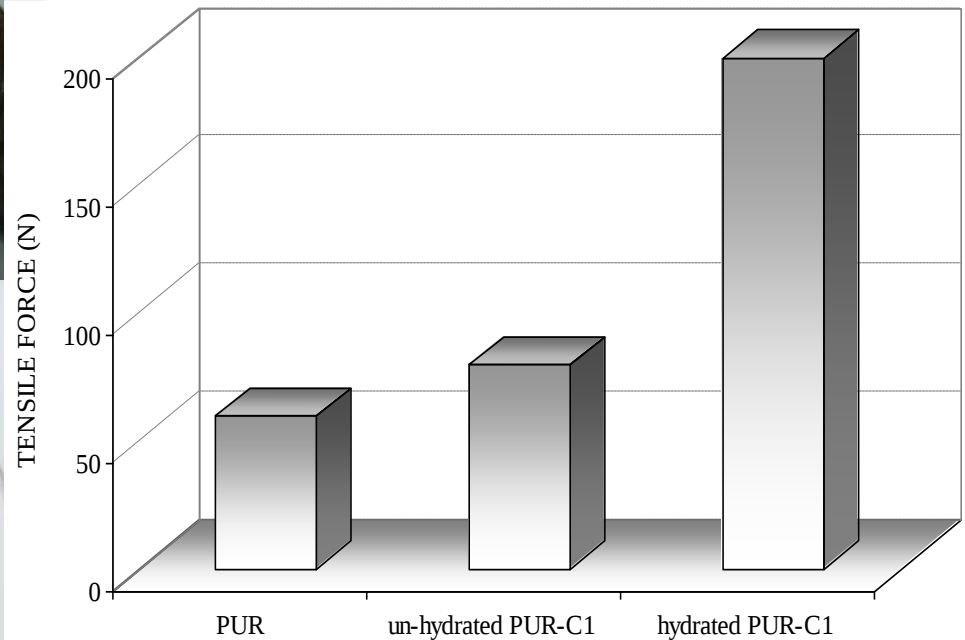


Le proprietà meccaniche dipendono dalla densità del materiale e dall'idratazione del cemento



Schiume organiche EPS, PU

Hypucem, adesione a malte



L'adesione di Hypucem con le malte/conglomerati cementizi aumenta con l'idratazione del cemento

Hypucem, Stabilità dimensionale

La struttura inorganica stabilizza il materiale nei confronti
dei cicli di invecchiamento freeze-thaw

Risultati del test di invecchiamento: 24h da 20-60-20°C and 100% RH



Le proprietà meccaniche non cambiano per effetto dei cicli di invecchiamento

	Prima		Dopo Invecchiamento	
Densità (kg/m ³)	σ (Mpa)	E(Mpa)	σ (Mpa)	E(Mpa)
290	2,27±0,1	130±5	2,25±0,12	125±5
360	4,9±0,05	230±5	4,86±0,1	230±5

Sommario

~ Hypucem!

~ **Aspetti tecnico scientifici**

- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- Proprietà meccaniche
- **Proprietà al fuoco**
- Applicazioni

~ Upgrading di Hypucem

Hypucem, proprietà al fuoco

Test verticale 60secondi di ignizione (NTA 96052F1)



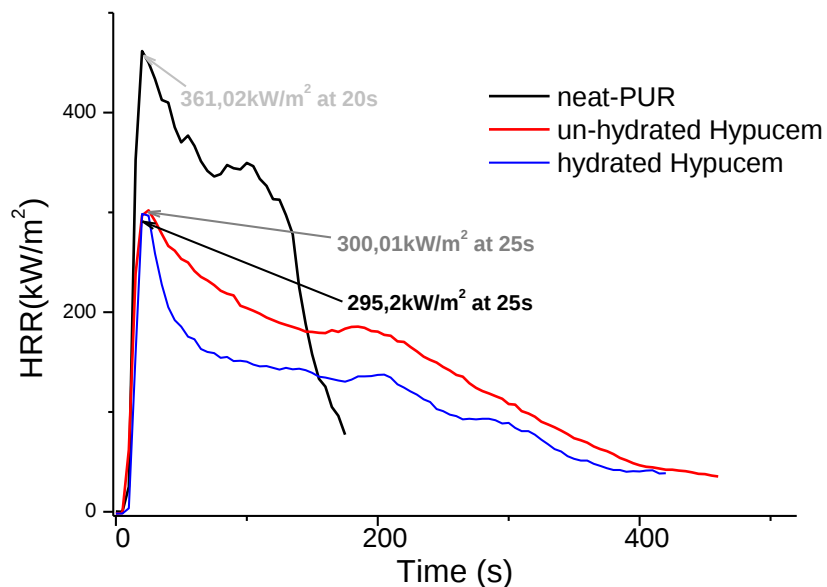
Standard PUR con
addizione di ritardante di
fiamma



HYPUCEM Classificato B2

Prove al Cono calorimetro

La presenza della struttura inorganica
cementizia modifica il meccanismo di
rilascio del calore allungando i tempi di
degradazione



Sommario

~ Hypucem!

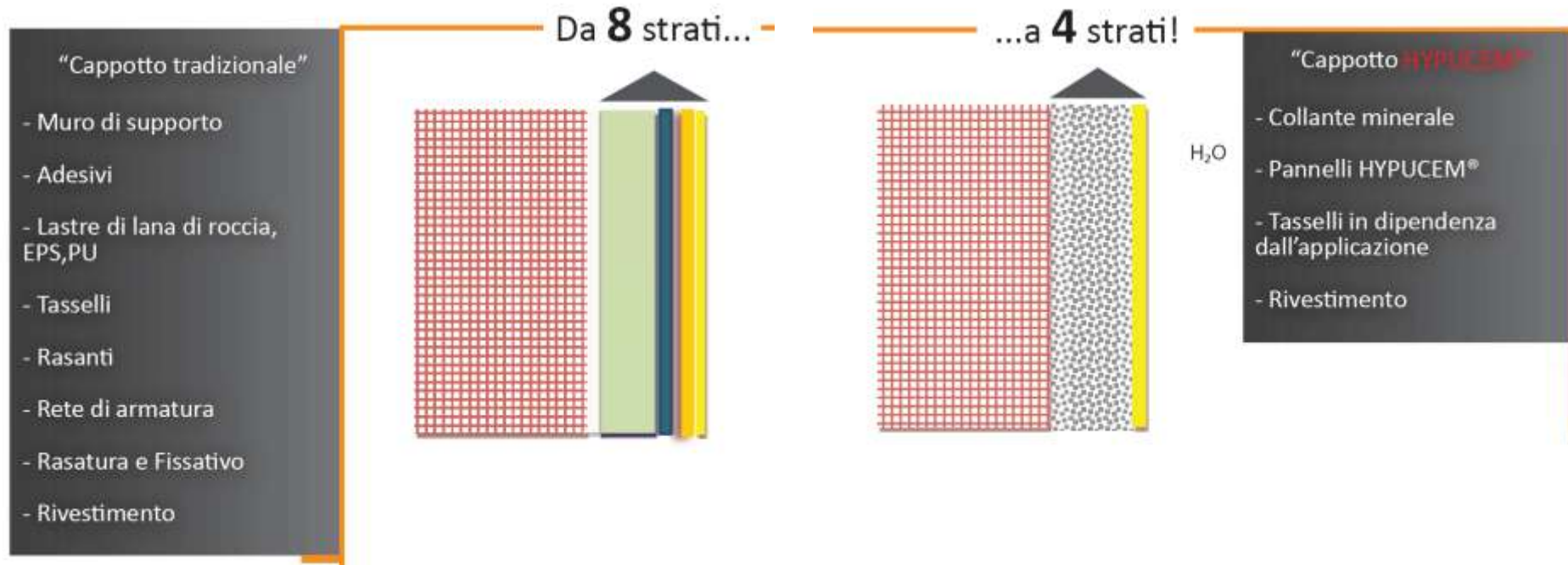
~ **Aspetti tecnico scientifici**

- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- Proprietà meccaniche
- Proprietà al fuoco
- Applicazioni

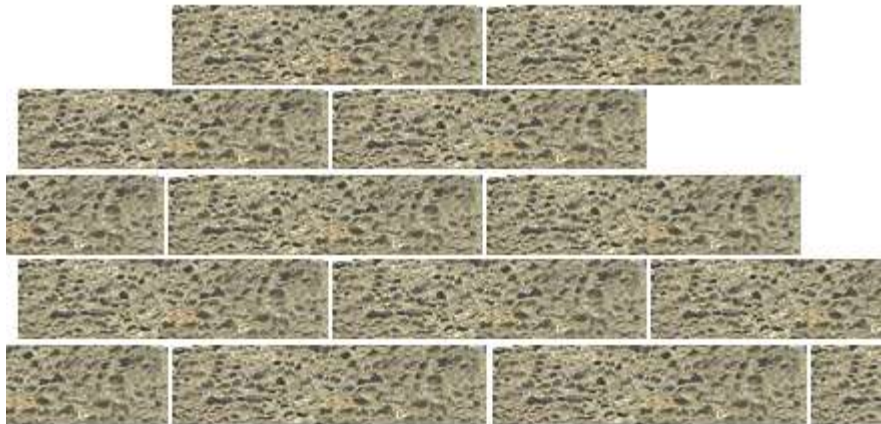
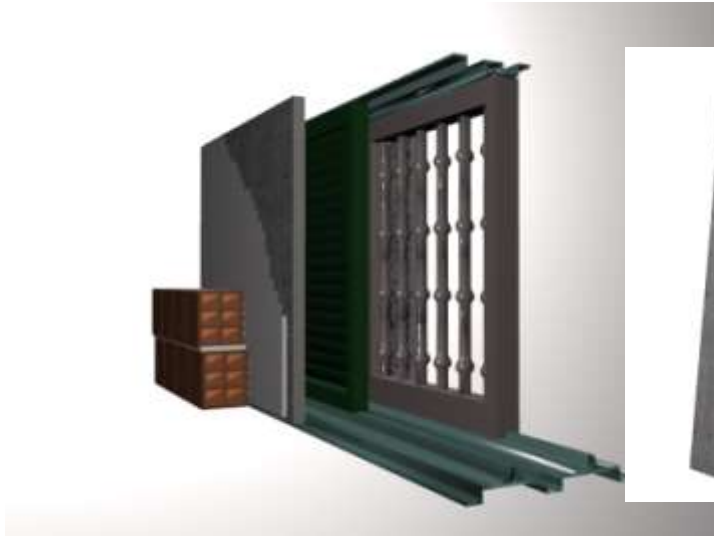
~ Upgrading di Hypucem

Hypucem, possibili applicazioni

Cappotto termico

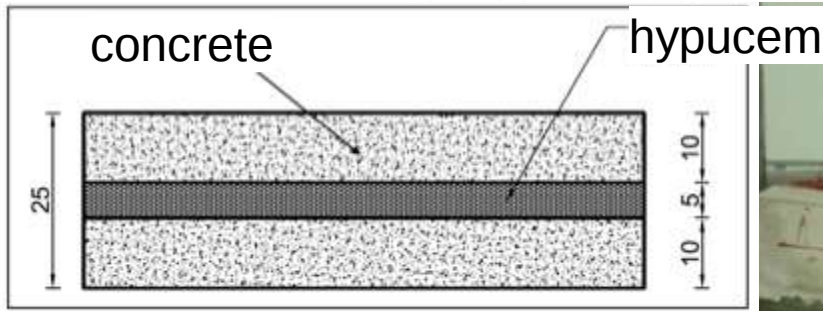


Hypucem, altre possibili applicazioni

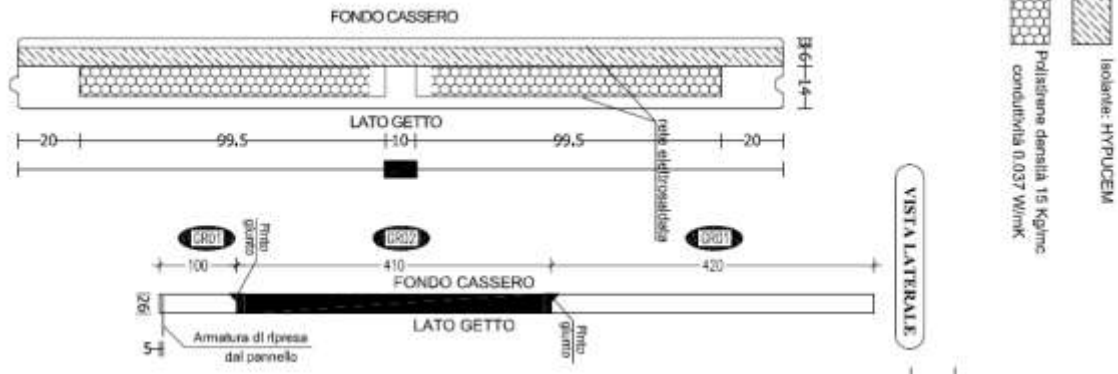
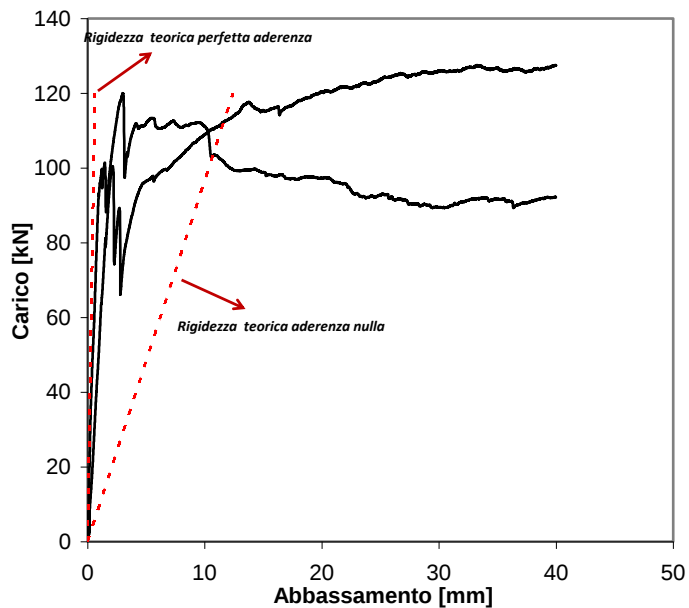


- Cavedi per finestre e porte
- Pareti alleggerite con proprietà termiche ed acustiche
- Casseri a perdere
- Strutture sandwich
- Prefabbricazione civile ed industriale

Hypucem, edilizia prefabbricata



Hypucem è in grado di trasferire gli sforzi senza la necessità di elementi in acciaio che connettono i due strati esterni in quanto l'adesione Hypucem/calcestruzzo è molto efficace.

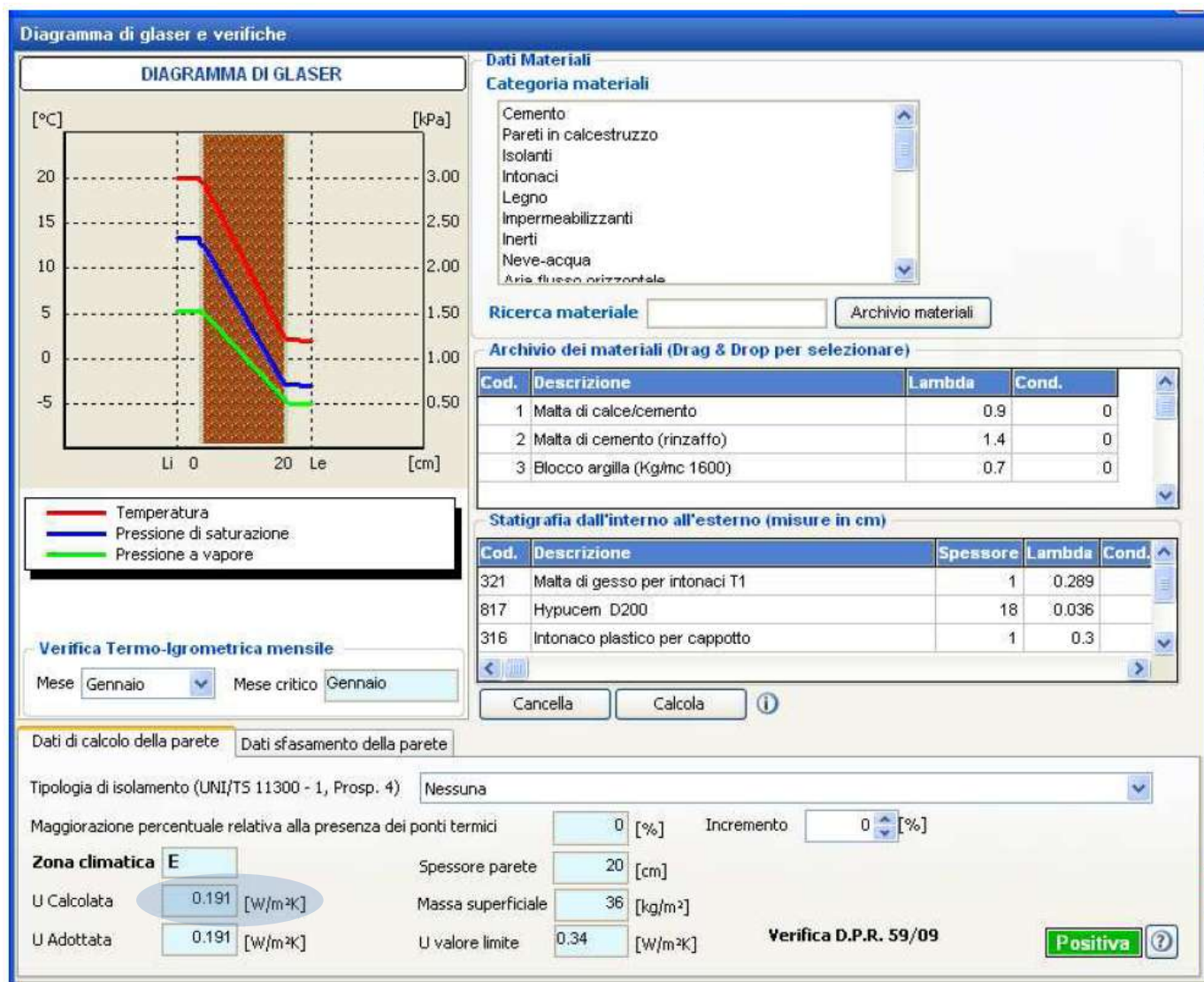


Pannello verticale per prefabbricazione industriale

Attività svolta in collaborazione con DIST-Unina

Hypucem, edilizia prefabbricata

Verifica termica e termoigrometrica di una parete da 18cm in Hypucem con anima interna di rinforzo



Sommario

~ Hypucem!

~ Aspetti tecnico scientifici

- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- Proprietà meccaniche
- Proprietà al fuoco
- Applicazioni

~ Upgrading di Hypucem

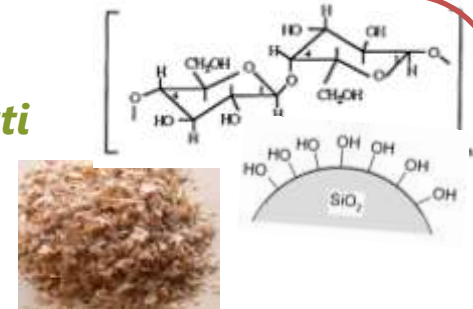
Upgrading di Hypucem

Poliuretano rinnovabile

**conventional
di-isocyanate**



Poliolo rinnovabile
Silice colloidale alcalina/scarti
cellulosici,
Acceleranti di presa cementizi

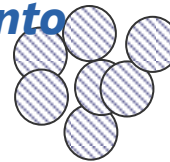


Poliolo convenzionale



Mixed con
Polvere di cemento

Silicati di Calcio idrati(C2S, C3S)



Idratazione durante la reazione di polimerizzazione ed espansione:

Poliuretano Ibrido

Il poliolo rinnovabile!

Silice colloidale alcalina/scarti cellulosici

Slurry con un addotto reattivo

La struttura nativa della cellulosa viene "aperta" per rendere i siti ossidrilici (OH) disponibili a reagire con i gruppi $-NCO$ dell'isocianato.



Sommario

~ Hypucem!

~ Aspetti tecnico scientifici

- Proprietà chimico-morfologiche
- Proprietà termiche
- Proprietà meccaniche
- Proprietà al fuoco
- Applicazioni

~ Upgrading di Hypucem

~ Poliuretani ibridi/nanocompositi

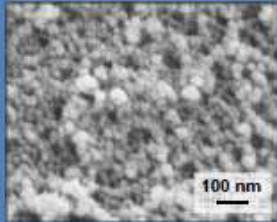
Aerogel di silice

1. AEROGELS IN GENERAL



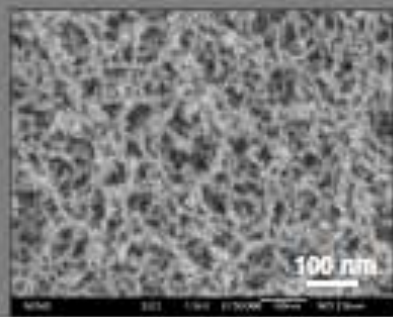
Typical Properties of Silica Aerogel

- Low density
- Open porosity
- High surface area
- Transparency
- Low refractive index
- Low dielectric constant
- Lowest thermal conductivity ($\sim 15 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

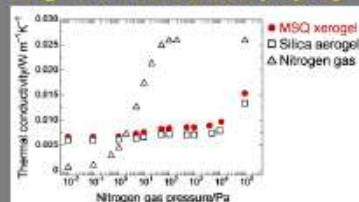


- In spite of the unique properties, aerogels are too brittle and **supercritical drying (SCD)** is needed to obtain.
- Extended applications to **high-performance thermal insulator** are expected if prepared without SCD.

Porous structure



High thermal insulation property



Formability & scalability



Monolith (150 x 150 x 10 mm³)



Columns



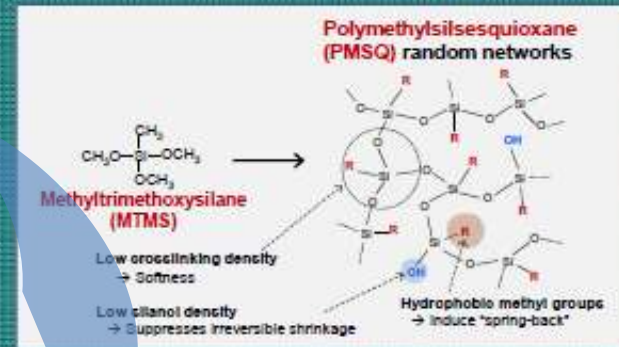
Granules (mm-size, crushed before drying)



300 x 300 x 10 mm³!

Low density, transparent aerogels are obtained for the first time **solely from MTMS**. Since the PMSQ gels are **strong and flexible against compression**, **aerogel-like xerogels** can be obtained simply by evaporative drying of pore liquid. Properties of PMSQ xerogels are comparable with PMSQ and silica aerogels.

- Use MTMS as the sole precursor in sol-gel



- Spring-back during ambient pressure drying

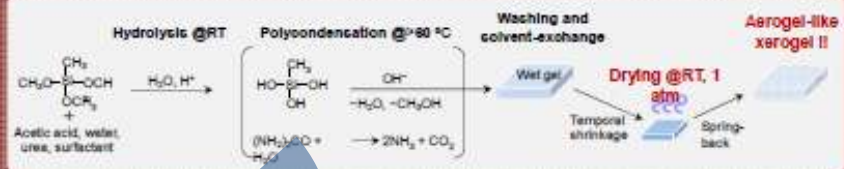


Synthesis conditions should be carefully designed

- PMSQ network is highly hydrophobic and cyclic species easily form
- Acid-base 2-step process with surfactant works well in diluted sol

Drying conditions as well

- Slowly evaporate solvent with low surface tension after solvent exchange



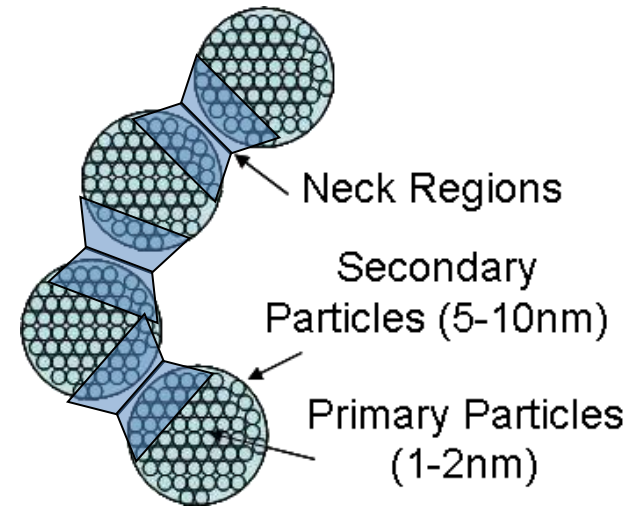
Let's try in your lab – it is not difficult!

After gelation and aging...

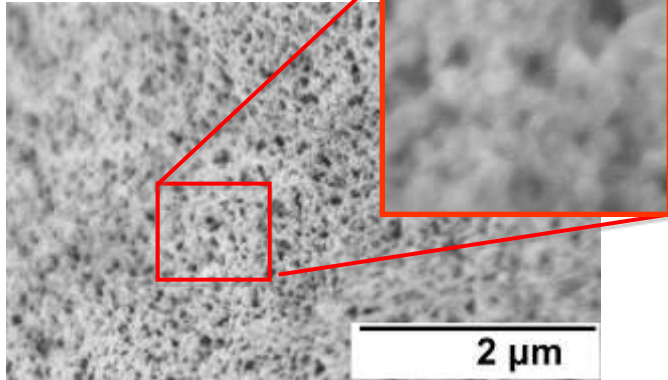
- Washing with alcohol
- Solvent exchange with hexane or heptane
- Slowly evaporate at RT
- Thoroughly dry at 120 °C

Aerogel ibridi: polimero-silice

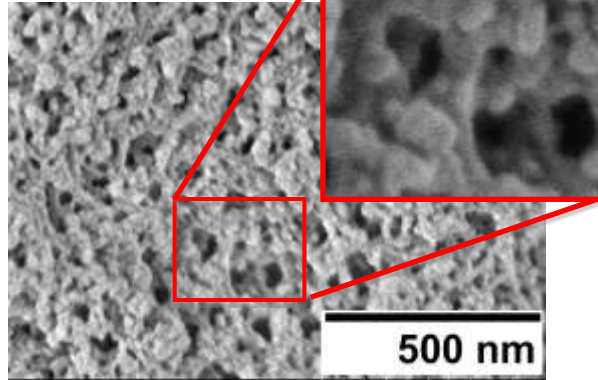
- Polimero-crosslinkato: Silica Aerogels
 - Reinforce neck regions → miglioramento della stabilità meccanica
 - Metodo per ridurre l'idrofilicità



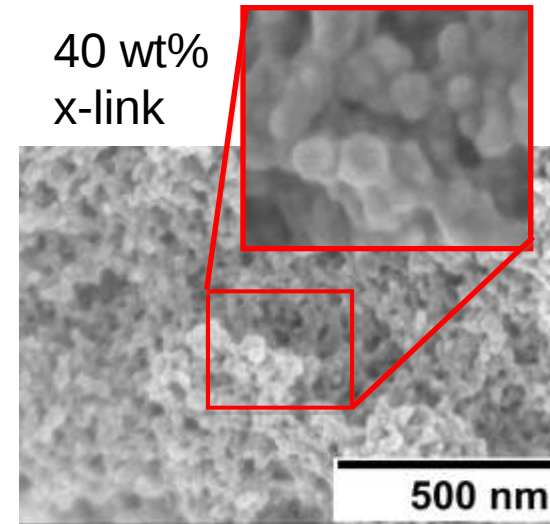
neat Aerogel



20 wt% x-link



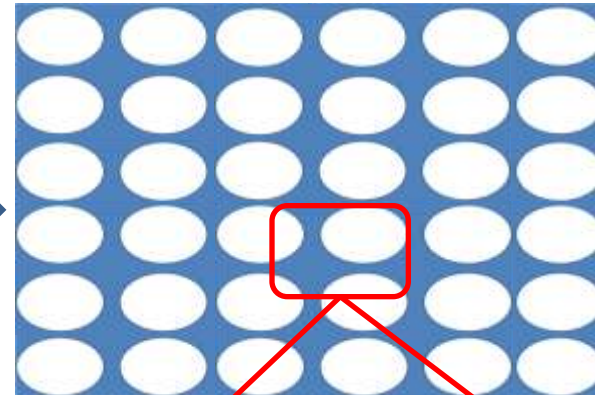
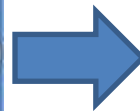
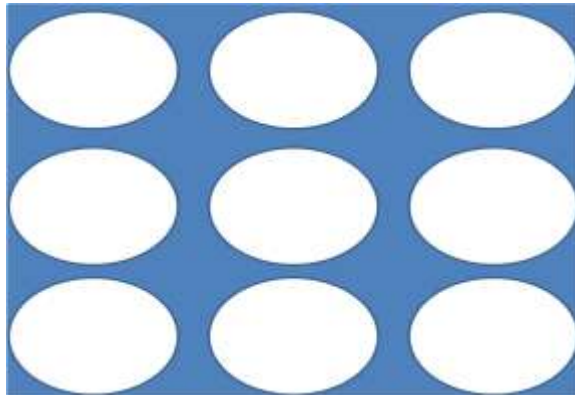
40 wt%
x-link



Poliuretano ibrido/nanostrutturato

Schiuma ibrida poliuretano-silice attraverso approccio sol-gel

1 $\lambda_r = f(\text{frazione volumetrica del solido, dimensione delle celle})$
 λ_r diminuisce riduzione della dimensione delle celle

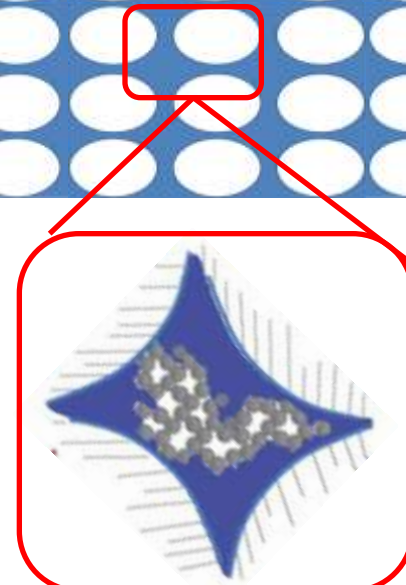


2 $\lambda_s = f(\lambda_{PU}, \text{frazione volumetrica del solido e un parametro che tiene conto della forma delle celle})$
 λ_s diminuisce con λ_{PU}

$$\lambda_{\text{OVERALL}} = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_{\text{radiation}}$$

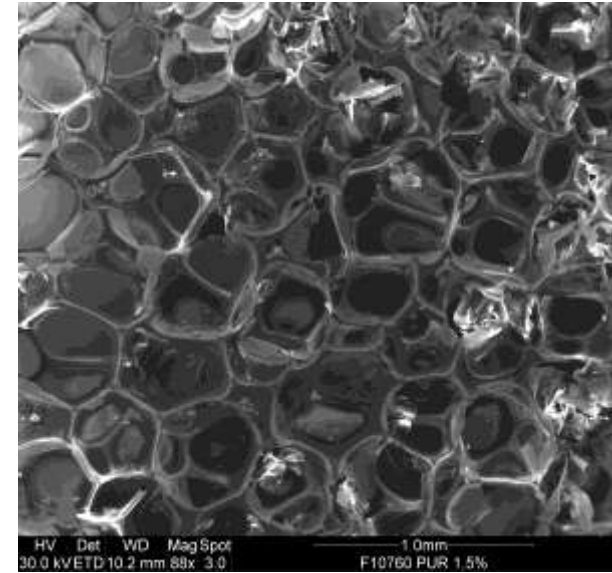
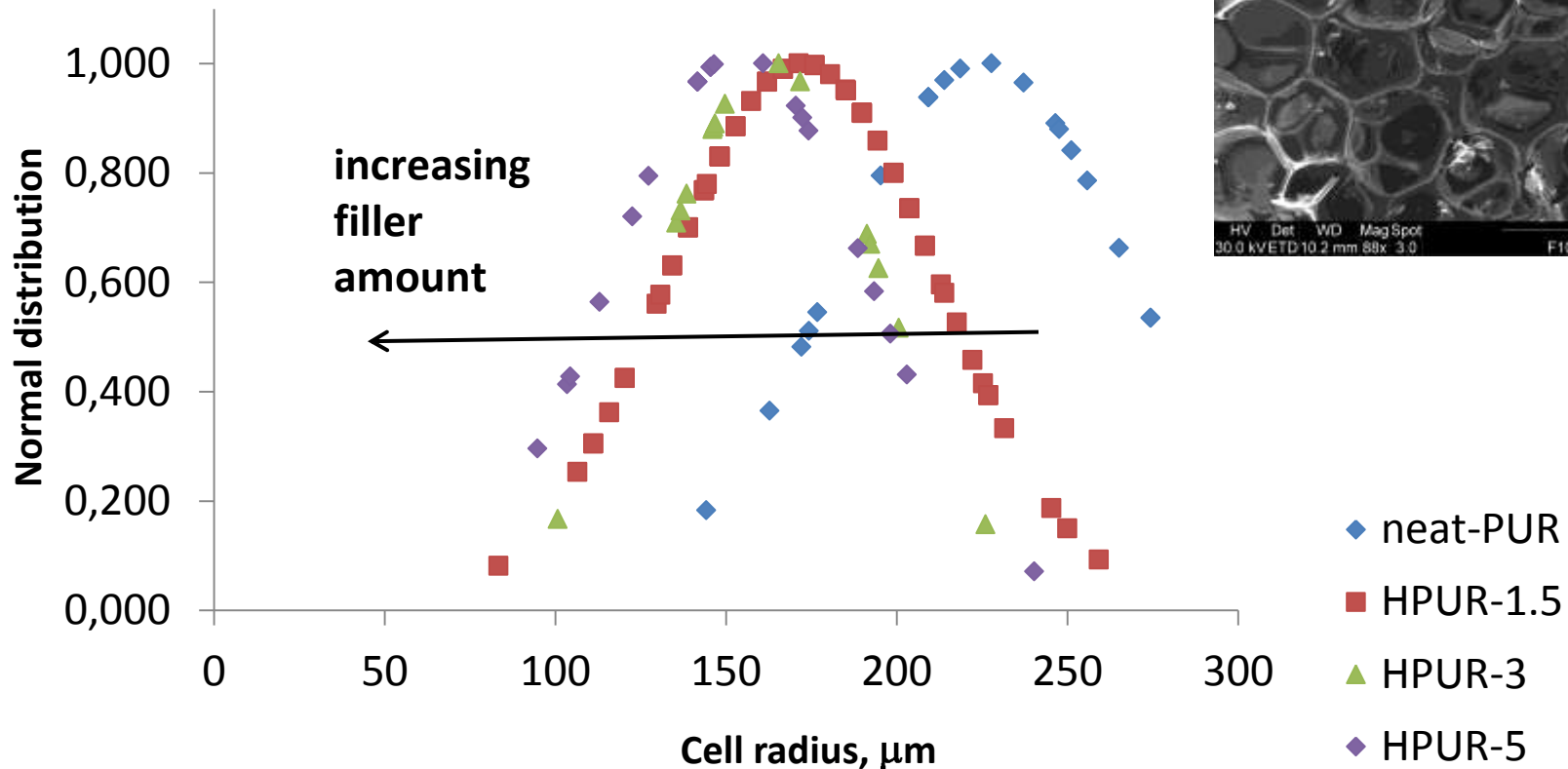
contribuisce per circa
10% al λ_{OVERALL}

contribuisce per circa
30% al λ_{OVERALL}

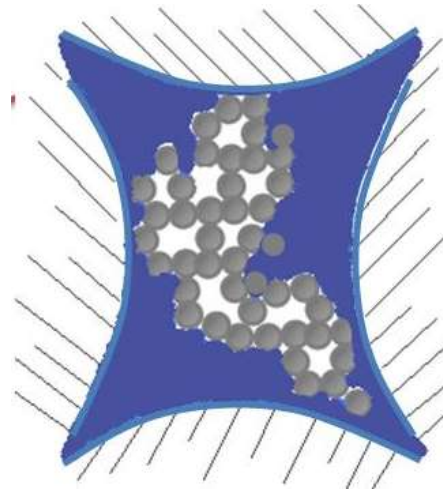


La morfologia

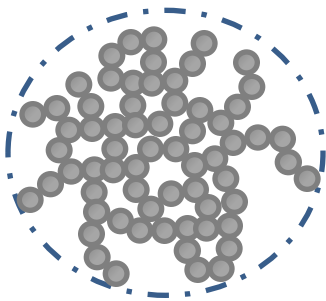
Distribuzione cell size



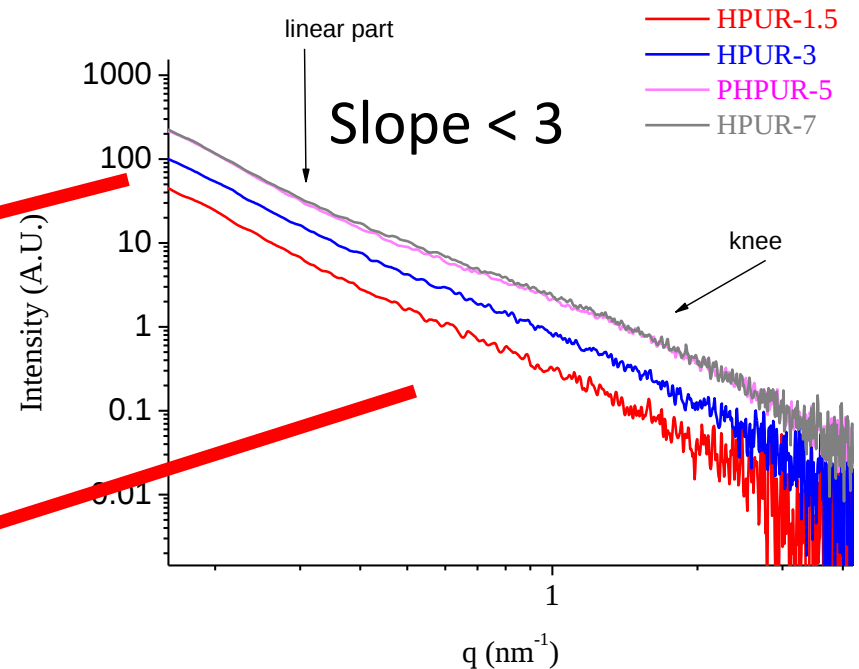
Caratteristiche chimiche: SAXS (*small-angle X ray-scattering*)



Size > 50 nm



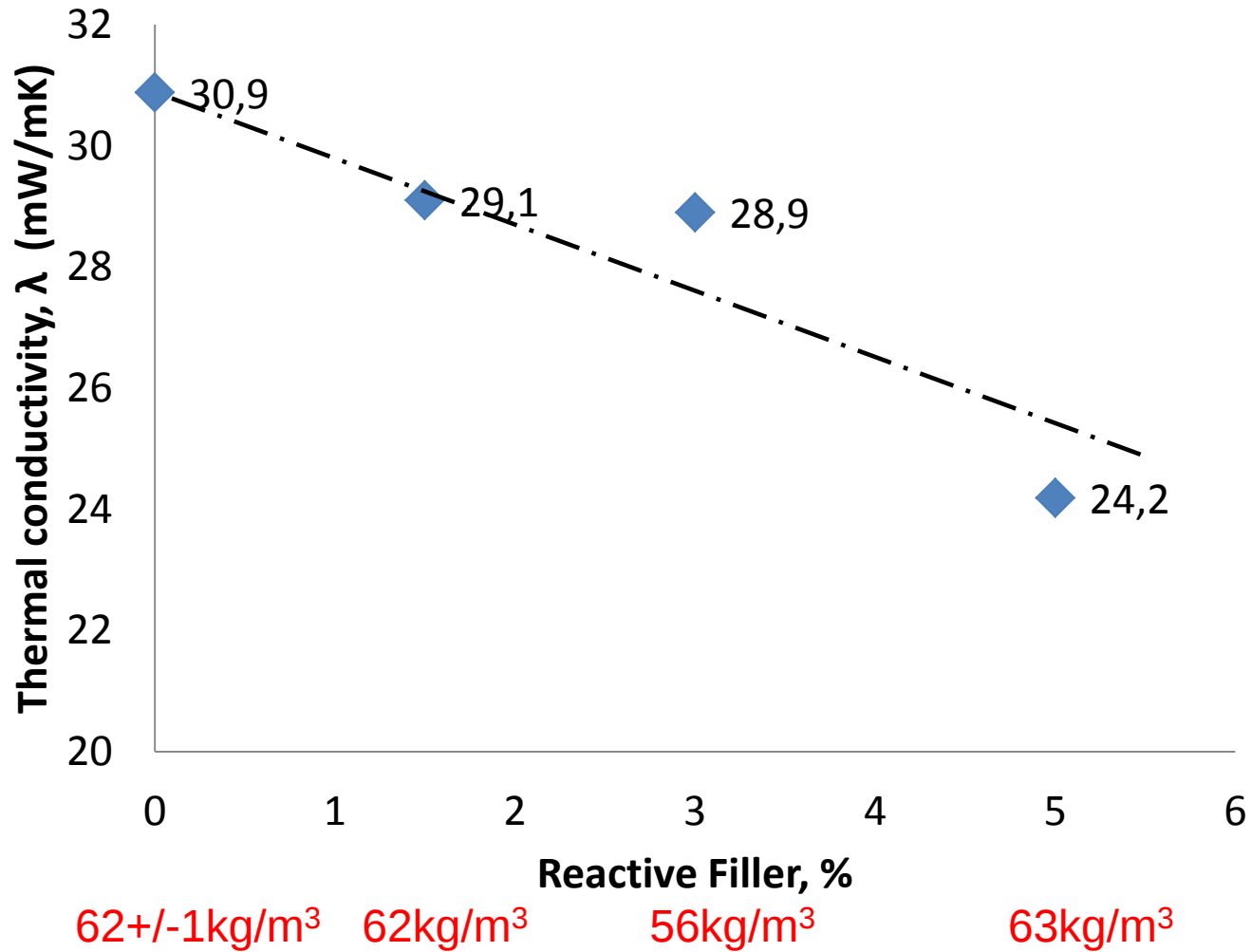
Single particle $r \sim 0.4$ nm



Le proprietà

Conducibilità termica

EN12667



Densità →

...i motivi per scegliere Hypucem

1



Thermal insulation and energy saving

2



Ease of installation

3



Strength and stiffness

4



Dimensional stability, durability

5



Comfort

6



Acoustic properties

7



Fire resistance

IMCB – Research Activities

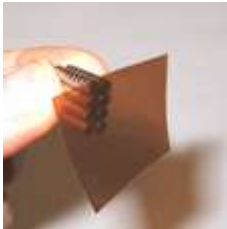
Polymers composites

Packaging

Polymers and
Composites

Nano-structured
composites

Magnetic plastics



Biobased thermoplastic
polymers



Carbon nanotubes composites



Technologies

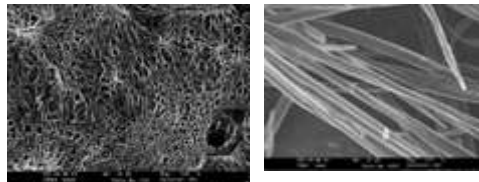
Development of
Control and
Monitoring Systems

Processing
Development

Extrusion/foaming/composite
technology



Natural fiber reinforced
composites and foams



Biomaterials & Tissue Engineering

Bio-functional
Structures

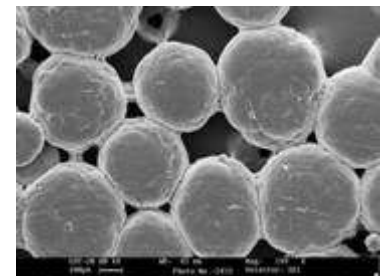
Biomaterials

Tissue
engineering

Biofunctional prostheses

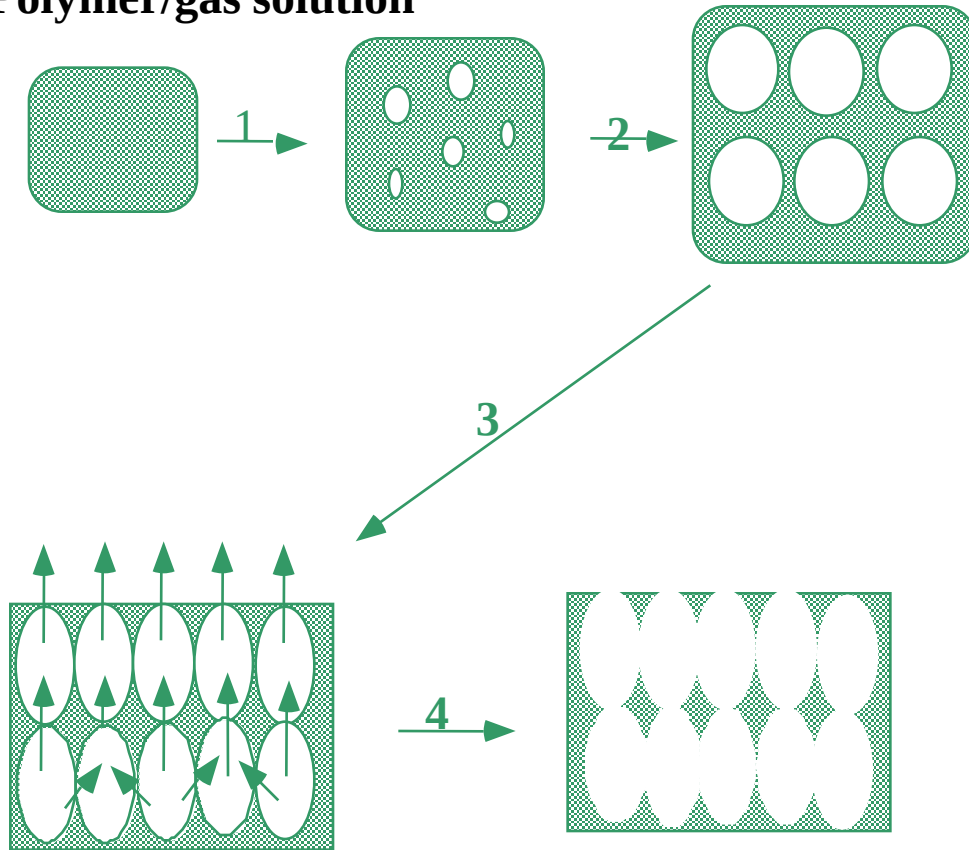


Multi-functional Scaffolds
for tissue regeneration



FOAMS: bubble nucleation and growth

Polymer/gas solution



1 Nucleation:

a gas phase is generated from a continuous metastable phase

2. Growing

bubbles grow due to the gas diffusion

3 e 4 Stabilization

no gas or increase of viscosity

Nucleation Rate

J (number of nuclei per unit time and unit volume)

$$J = [M][B] \exp \left(- \frac{\Delta G_c}{kT} \right)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(P^o - P_l)^2}$$

Bubble growth

$$\frac{d}{dt} \left(\rho_g R^3 \right) = 3 \rho D R^2 \left[\frac{\partial c}{\partial r} \right]_{r=R}$$

mass balance in the bubble

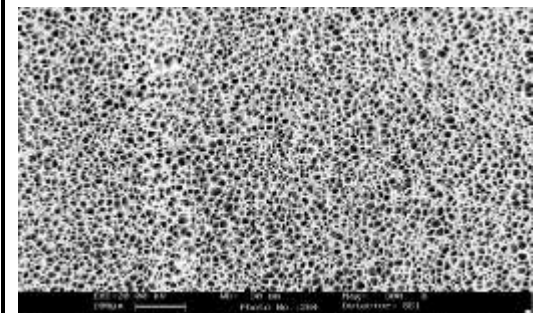
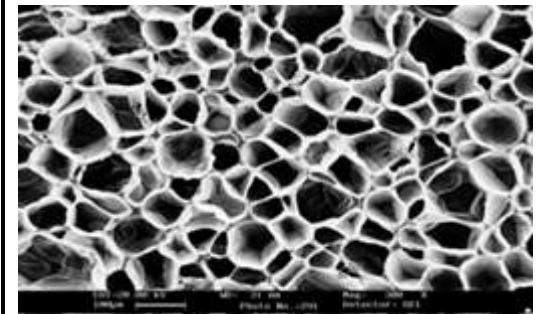
$$\frac{\partial c}{\partial t} + V_r \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

mass balance of gas in the solution

$$P_g - P_\infty - \frac{2\sigma}{R} + \int_R^{R_f} \left(\tau_{\gamma\gamma} - \tau_{\theta\theta} \right) \frac{dr}{r} = 0$$

force balance

Cell size and density



1. Gas concentration

2. Diffusivity (T,P,C)

5. Surface energy (T,C)

3. Pressure drop

4. Elongational viscosity (T,C)

HYPUCEM

Hybrid foams for Eco Buildings

www.hypucem.com

info@hypucem.it

Italy, Portici (NA)

80055 – P.le Fermi, 1

Tel. +39 081 7758830 - Fax +39 081 7758850

E-mail: iannace@unina.it



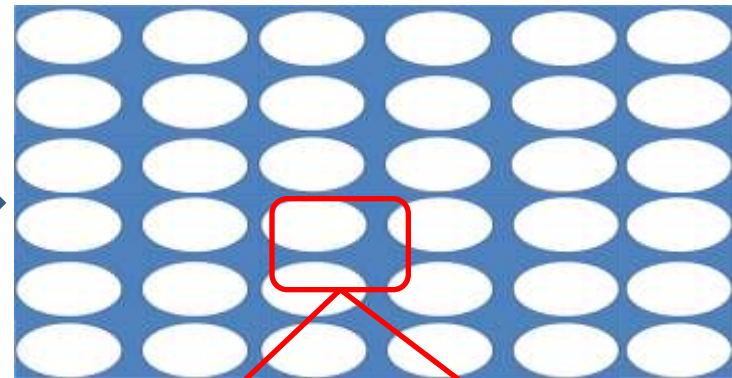
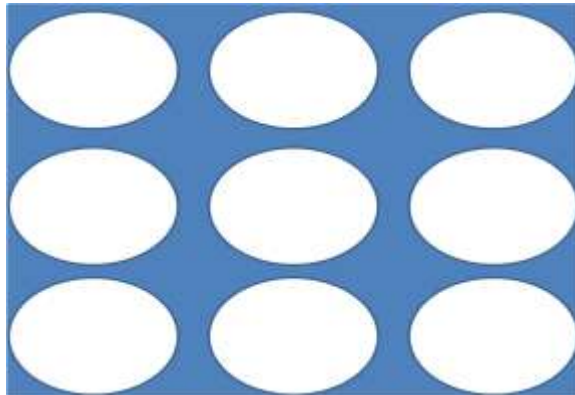
Grazie per l'attenzione

Poliuretano ibrido/nanostrutturato

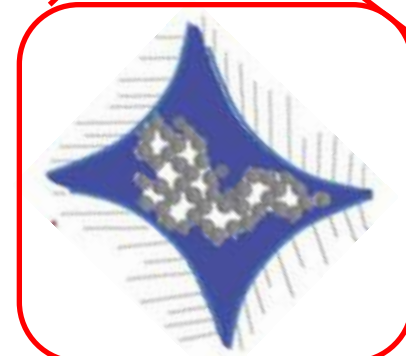
Schiuma ibrida poliuretano-silice attraverso approccio sol-gel

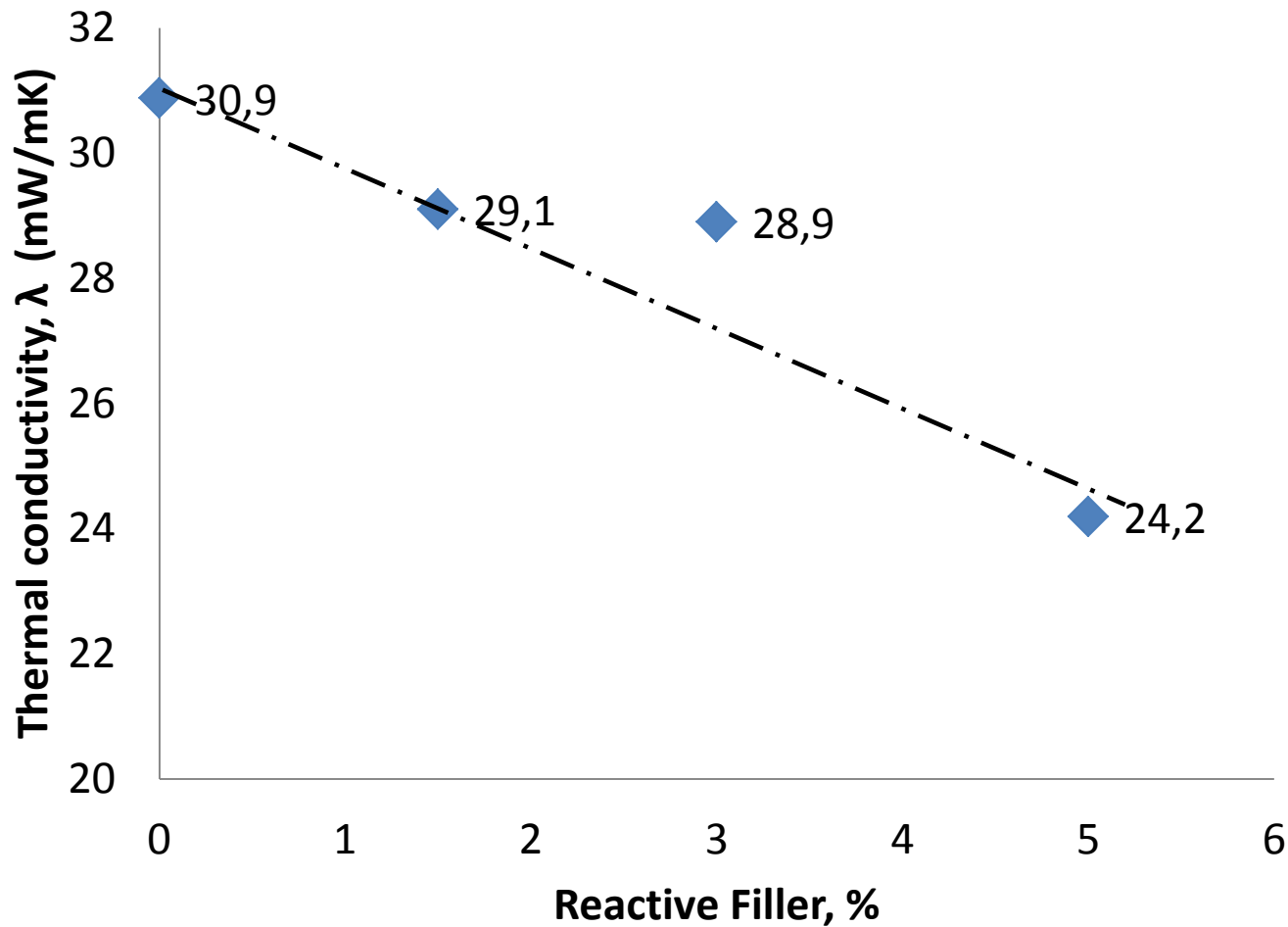
$$\lambda_{\text{OVERALL}} = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_{\text{radiation}}$$

1↓ λ_r riduzione della
dimensione delle celle



2↓ λ_s modifica della fase
solida ed inclusione di vuoti
nella parete cellulare





Densità →

Conclusioni...work in progress

- Sviluppo di poliuretani ibridi/nanocomposito da sol-gel
- Riduzione della conducibilità termica
 - Riduzione della dimensione delle celle
 - Formazione di domini porosi di silice nella parete delle bolle
- Riduzione delle proprietà meccaniche



Sviluppi futuri: incrementare la frazione di silice, utilizzare coupling agents per migliorare la sua interazione con il PU senza alterare la densità dei crosslinkings