

Stabilizzanti siliconici in relazione alla reazione al fuoco di schiume poliuretatiche rigide

.....la prospettiva di un fornitore di additivi

Evonik Industries AG
Comfort & Insulation

Dr. Andrea Stefani
Bologna
26.05.2015



EVONIK
INDUSTRIES

I recenti sviluppi tecnici e l'utilizzo ormai consolidato degli idrocarburi come agenti espandenti hanno stabilmente modificato il panorama delle schiume PU nel mercato anche in relazione alle caratteristiche di comportamento al fuoco.

Le Euroclassi implementate per definire i livelli di comportamento al fuoco dei materiali isolanti sono state recepite ed adottate in tutti gli stati membri. Le nuove metodologie di test tengono conto non solo dell'energia rilasciata dai materiali durante la combustione (RHR) ma anche della formazione dei fumi (Smogra)

Diretta conseguenza è stata la necessità dell'industria di incrementare gli sforzi destinati ad ottenere un superiore comportamento al fuoco degli espansi poliuretanic

Obiettivi dello studio

- Approfondire il contributo degli stabilizzanti siliconici relativamente alle proprietà al fuoco di espansi poliuretanici rigidi ed in particolare:

Comportamento in schiume PUR

Comportamento in schiume PIR

Comportamento in schiume PUR in funzione delle diverse strategie adottabili dal punto di vista dei ritardanti di fiamma

- Sviluppo di stabilizzanti alternativi col fine di trovare la combinazione più efficace tra efficienza di stabilizzazione e comportamento al fuoco



Le Formulazioni scelte per lo studio



EVONIK
INDUSTRIES

...4 diversi sistemi PUR e 2 sistemi PIR.....

Nr.	Comments	Stabilizer level	Water level	Blowing agent
PUR 1	Flame retardant variations: a) 34 pphp phosphonate blend b) 60 pphp APP/TCPP 1:1 c) 40 pphp expan. graphite d) 50 % brominated polyol	1.5 pphp	1.0 pphp	8.0 pphp n-/iso-pentane (75:25)
PUR 2	FR: liquid halogenated phosphate blend 1	1.5 pphp	3.0 pphp	none
PUR 3	FR: liquid halogenated phosphate blend 2	2.5 pphp	1.0 pphp	8.0 pphp n-pentane
PUR 4	FR: liquid halogenated phosphate blend 3	1.5 pphp	4.0 pphp	4.7 pphp n-pentane
PIR 1	phthalic anhydride based polyester, TCER Index <300>	2.0 pphp	0.40 pphp	20.0 pphp iso-/n-pentane (55:45)
PIR 2	dimethylterephthalate based polyester, TCPP, Index <275>	2.0 pphp	0.40 pphp	20.0 pphp n-pentane

Gli stabilizzanti silicnici selezionati ai fini dello studio



Sono stati selezionati 12 stabilizzanti silicnici in grado di coprire un ampio spettro di molecole aventi diverse strutture e diverse proprietà fisiche

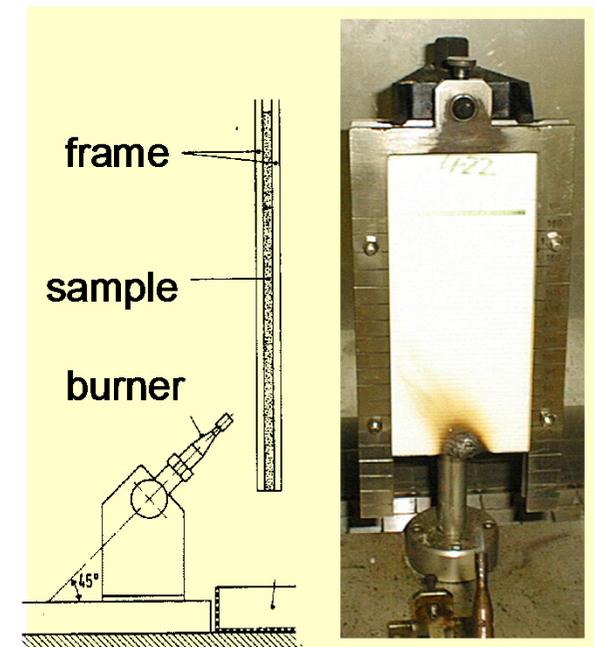
Nr.	Type	Cloud-point	Comments
A	organic surfactant, A-B-A-type	not soluble	block-co-polyether, competitor product
B	polyethersiloxane, comb-like	50 °C	encapped, MDI-compatible surfactant
C	polyethersiloxane, comb-like	not soluble	high stabilizing potency
D	polyethersiloxane, comb-like	not soluble	high stabilizing potency
E	polyethersiloxane, comb-like	not soluble	high nucleation performance
F	polyethersiloxane, comb-like	not soluble	high nucleation performance
G	polyethersiloxane, comb-like	85 °C	pronounced dispersing properties
H	polyethersiloxane, comb-like	88 °C	classic FR surfactant
I	polyethersiloxane, comb-like	85 °C	classic FR surfactant, competitor product
J	polyethersiloxane, comb-like	83 °C	classic FR surfactant
K	polyethersiloxane, comb-like	88 °C	new experimental FR surfactant
L	polyethersiloxane, comb-like	80 °C	new experimental FR surfactant

Caratterizzazione delle schiume



EVONIK
INDUSTRIES

- Le schiume sono state prodotte miscelando a banco i componenti e colando il materiale in uno stampo di dimensioni 50 cm x 25cm x 5 cm (temperatura dello stampo 50 °C)
- La reazione al fuoco delle schiume è stata valutata in accordo al metodo DIN 4102 (del tutto simile al EN 11925-2 ignitability test di accesso per il SBI)
- I fumi sono stati determinati con l'apparecchiatura NBS (smoke chamber) in accordo al metodo ASTM-E 622
- La conduttività termica iniziale è stata misurata su campioni pre-tagliati prelevati a 24 h dalla preparazione delle schiume
- L'aspetto superficiale delle schiume è stato comparato visivamente
- Inoltre sono state determinate: resistenza a compressione, densità totale, densità "al cuore" ed il contenuto di celle chiuse



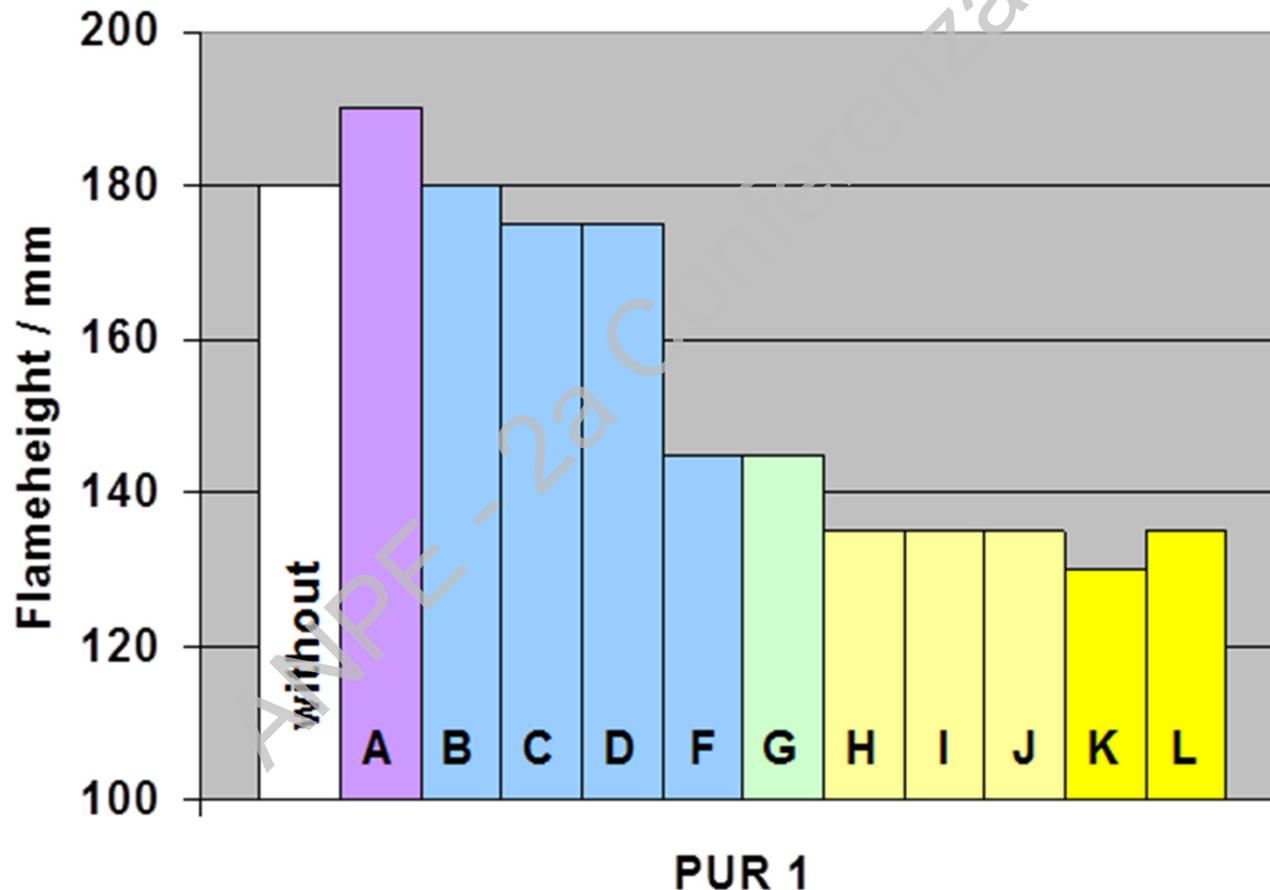
Reazione al fuoco delle schiume PUR in funzione dei diversi siliconi



EVONIK
INDUSTRIES

Il silicone risulta avere una notevole influenza con questa metodologia di test:

Stabilizzanti siliconici ottimizzati per avere un buon comportamento al fuoco (H-L) dimostrano un impatto positivo rispetto agli altri

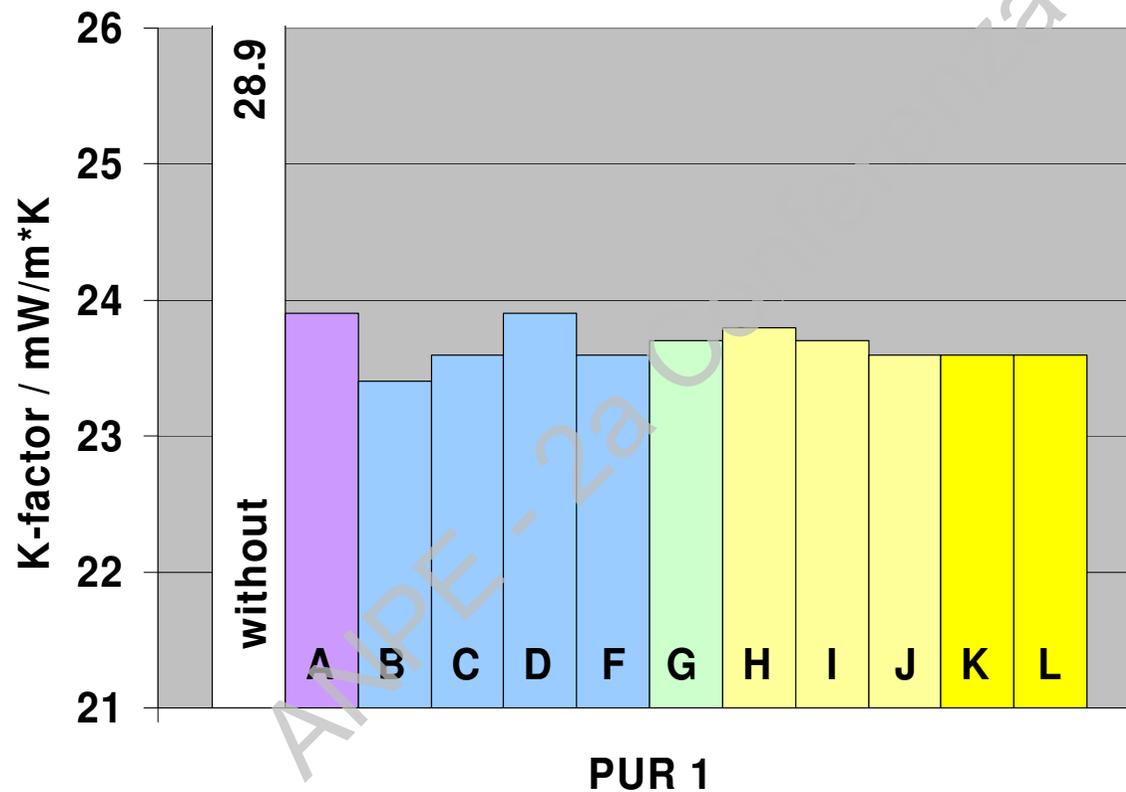


Conduttività termica delle schiume PUR in funzione dei diversi siliconi



EVONIK
INDUSTRIES

Per quanto concerne la conduttività termica, fatta ovvia eccezione per la schiuma non stabilizzata, non si registrano evidenti differenze



Difficoltà di preparazione delle schiuma senza stabilizzante

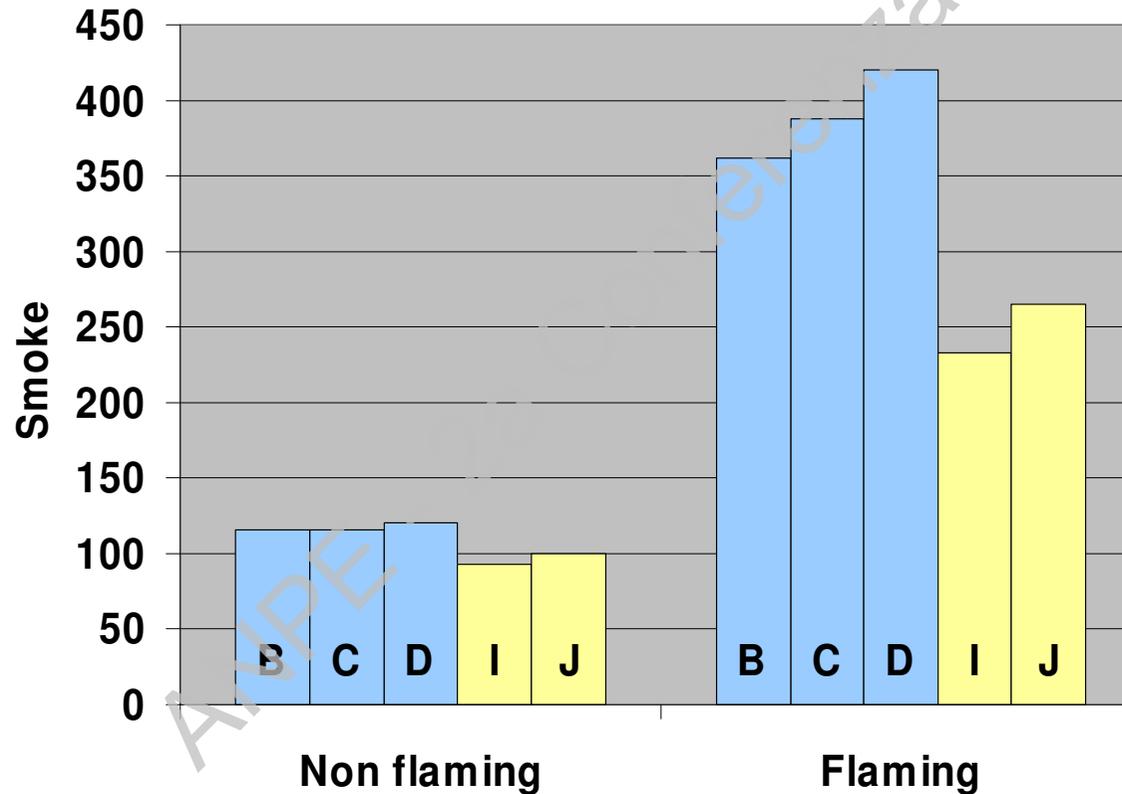
La preparazione della schiuma di riferimento senza stabilizzante ha presentato grosse difficoltà.

E' stato necessario incrementare notevolmente la catalisi ed il tempo di miscelazione; cio' nonostante la struttura cellulare risulta decisamente grossolana in funzione dei limiti di compatibilità dei componenti



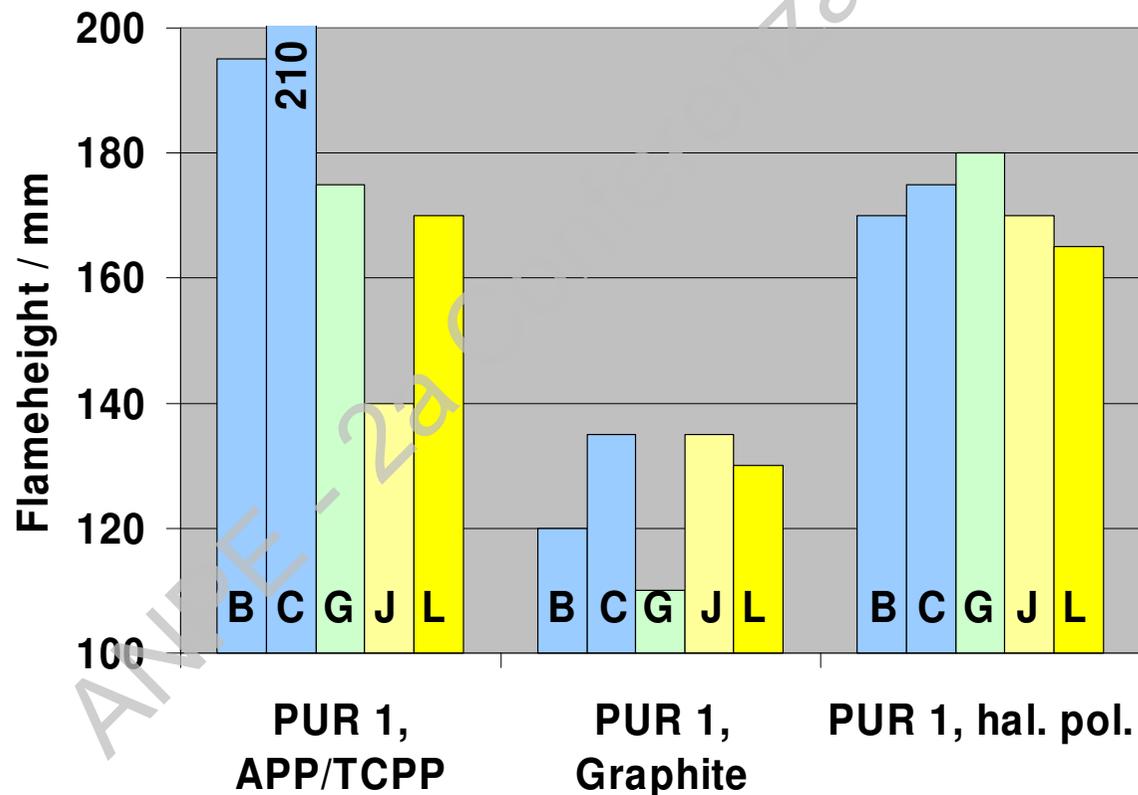
Sviluppo dei fumi nella schiuma PUR: risultati comparativi

I siliconi ottimizzati per una migliore reazione al fuoco mostrano un grosso miglioramento nel caso di formazione di fumi di combustione in presenza di fiamma, molto meno pronunciato nel caso di formazione di fumi in assenza di fiamma



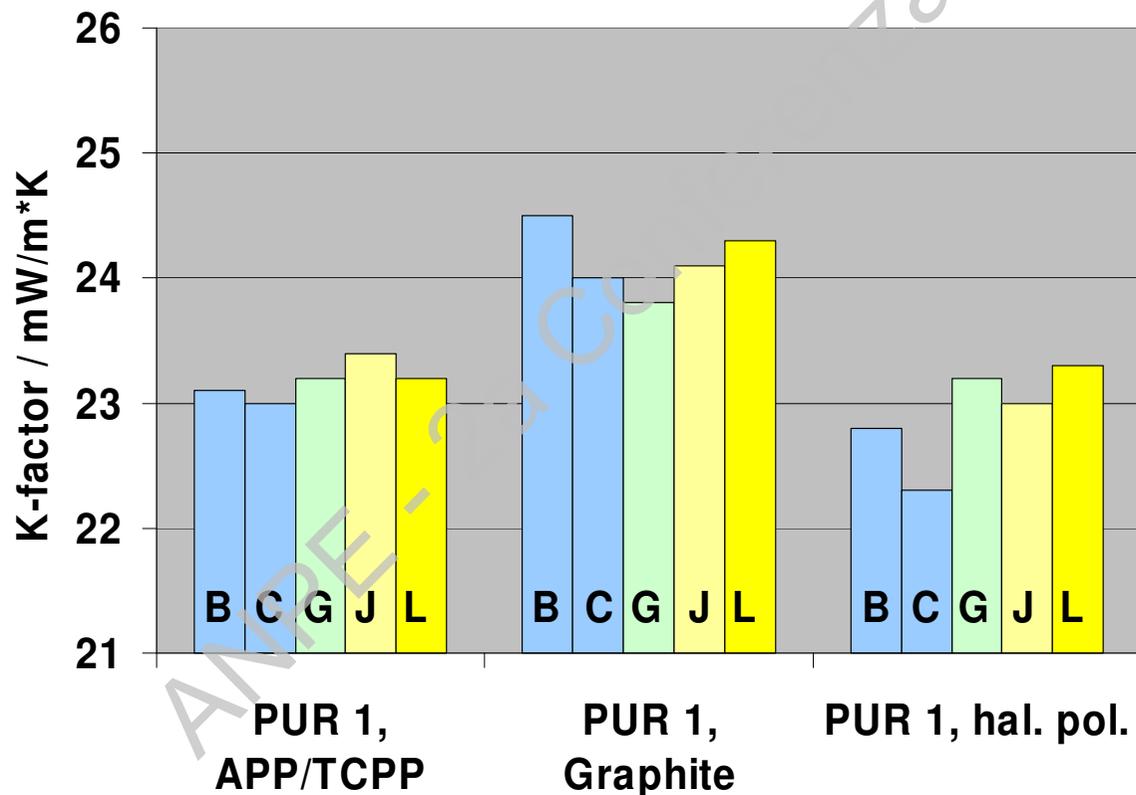
Comparazione dei diversi ritardanti di fiamma in relazione al silicone (PUR)

I siliconi ottimizzati per un buon comportamento al fuoco mostrano un effetto positivo solo in combinazione con ritardanti di fiamma a base fosforo, nel caso di utilizzo della grafite espansa il vantaggio è offerto da siliconi molto performanti dal punto di vista della dispersione di solidi



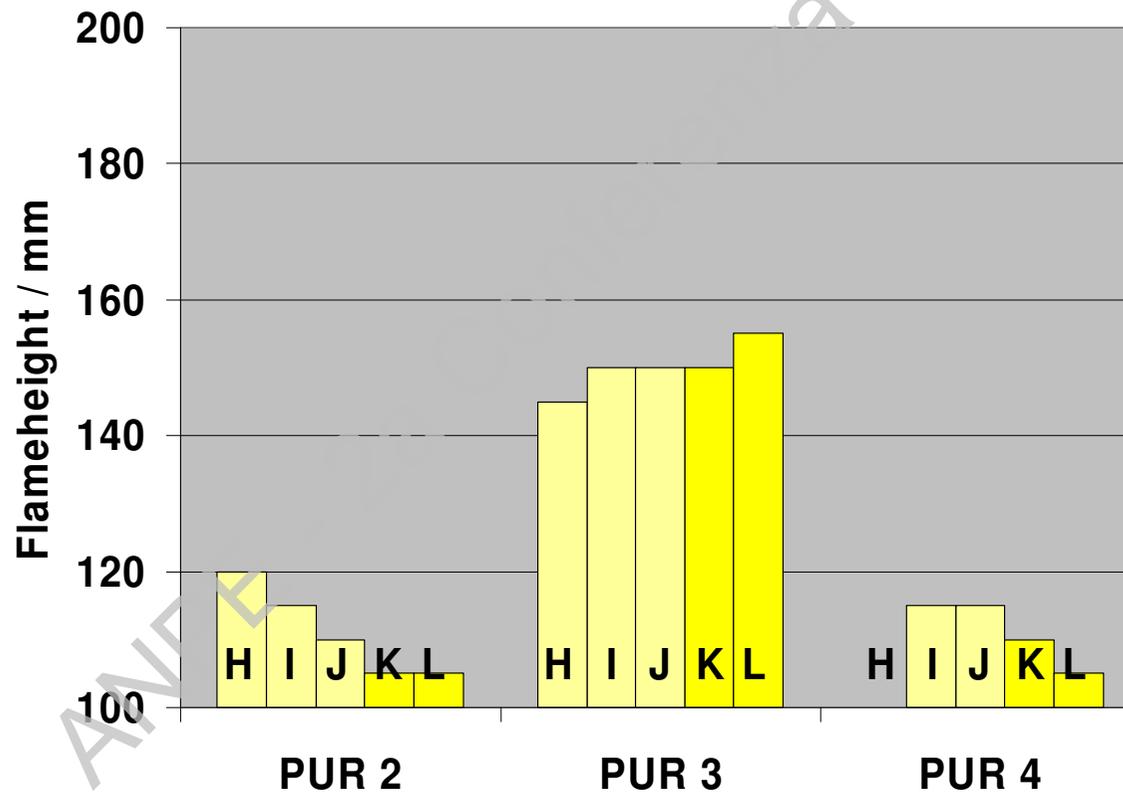
Conduktivität delle schiume PUR in funzione del ritardante di fiamma

In questo caso si evidenzia come stabilizzanti con eccellenti proprietà disperdenti (G) mostrano un buon comportamento con la grafite espandibile mentre quelli particolarmente attivi (B, C) lavorano al meglio con i polioli alogenati



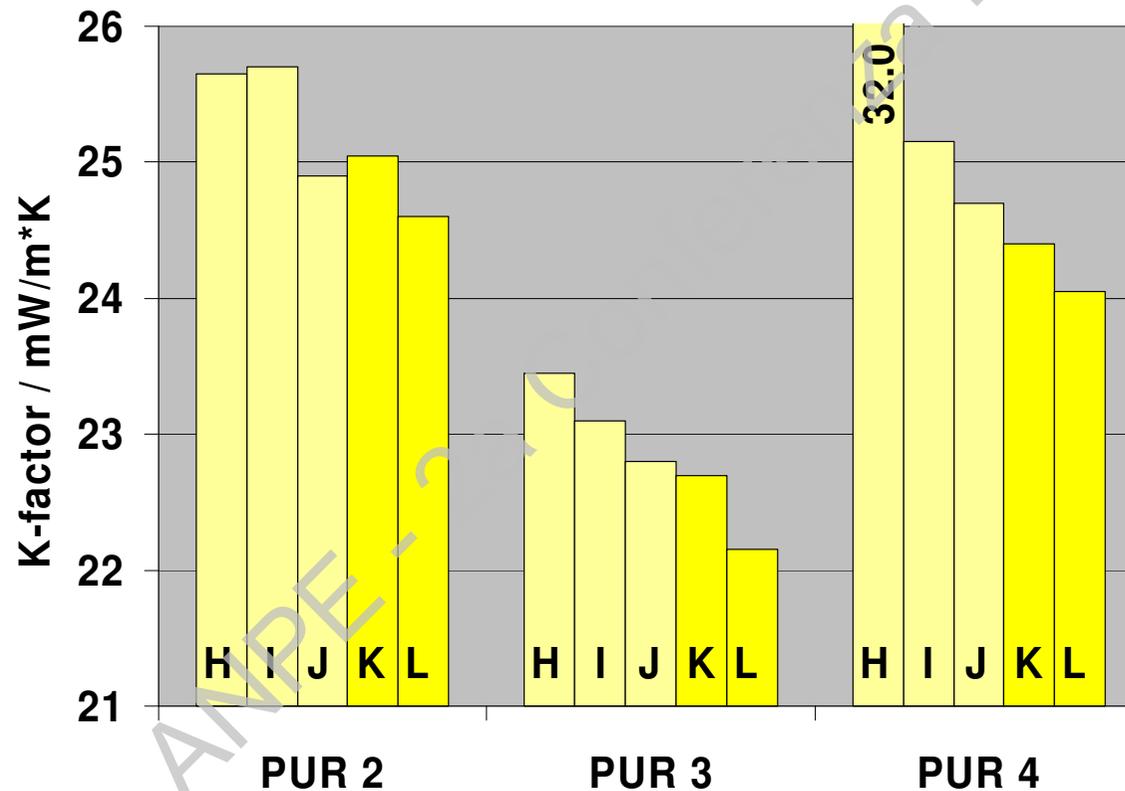
Comportamento dei siliconi FR nei moderni sistemi B2

I prodotti di nuova generazione (K, L) offrono un notevole miglioramento al fuoco in particolare nei sistemi con elevati livelli di acqua (PUR 2, PUR4)



Comportamento dei siliconi FR nei moderni sistemi B2

Il valore migliore di conduttività termica è stato ottenuto con il prodotto contrassegnato con la lettera "L"



Comportamento dei siliconi FR nei moderni sistemi B2



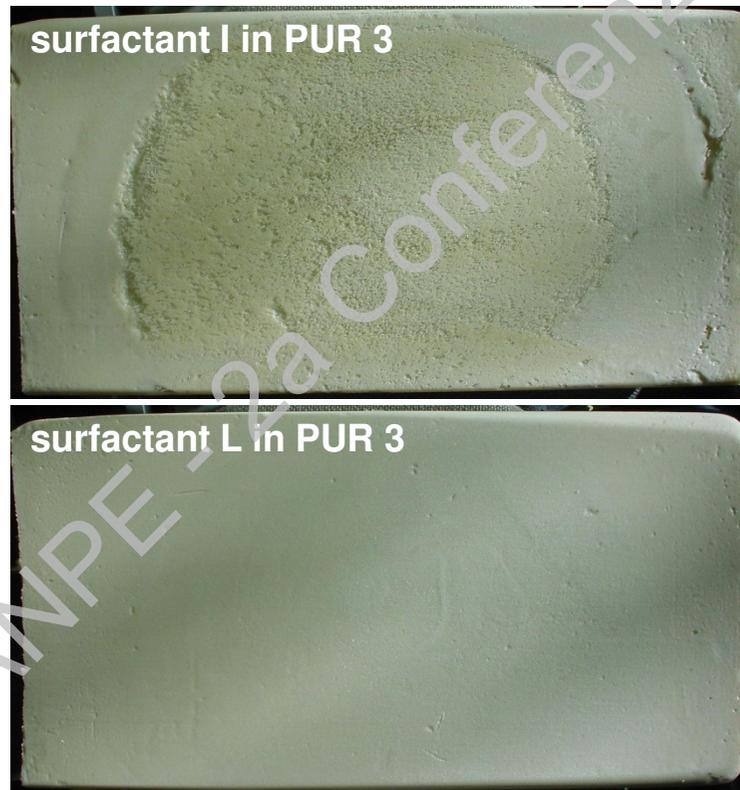
EVONIK
INDUSTRIES

- Una tipica applicazione dei sistemi PUR classificati B2 è quella destinata alla produzione di pannelli sandwich con facce metalliche
- Spesso i pannelli sandwich prodotti con le tradizionali tecnologie di stabilizzanti FR soffrono di difetti superficiali nella parte inferiore del pannello. Una possibile causa è la presenza di contaminanti “anti-schiuma” legati ai processi di applicazione dei coating sulle lamiere
- Stabilizzanti molto attivi normalmente mostrano un grosso miglioramento dal questo punto di vista ma sono penalizzati per quanto concerne le caratteristiche di reazione al fuoco
- Il prodotto denominato “L” è stato disegnato per cercare di trovare simultaneamente un efficace compromesso relativamente a questi aspetti

Comportamento dei siliconi FR nei moderni sistemi B2

I siliconi “I” ed “L” sono stati confrontati preparando le schiume nello stampo il cui fondo è stato volutamente contaminato con un additivo bagnante tipicamente utilizzato nei sistemi coating per lamiera

“L” mostra di avere una qualità superficiale decisamente superiore rispetto al silicone FR preso come riferimento

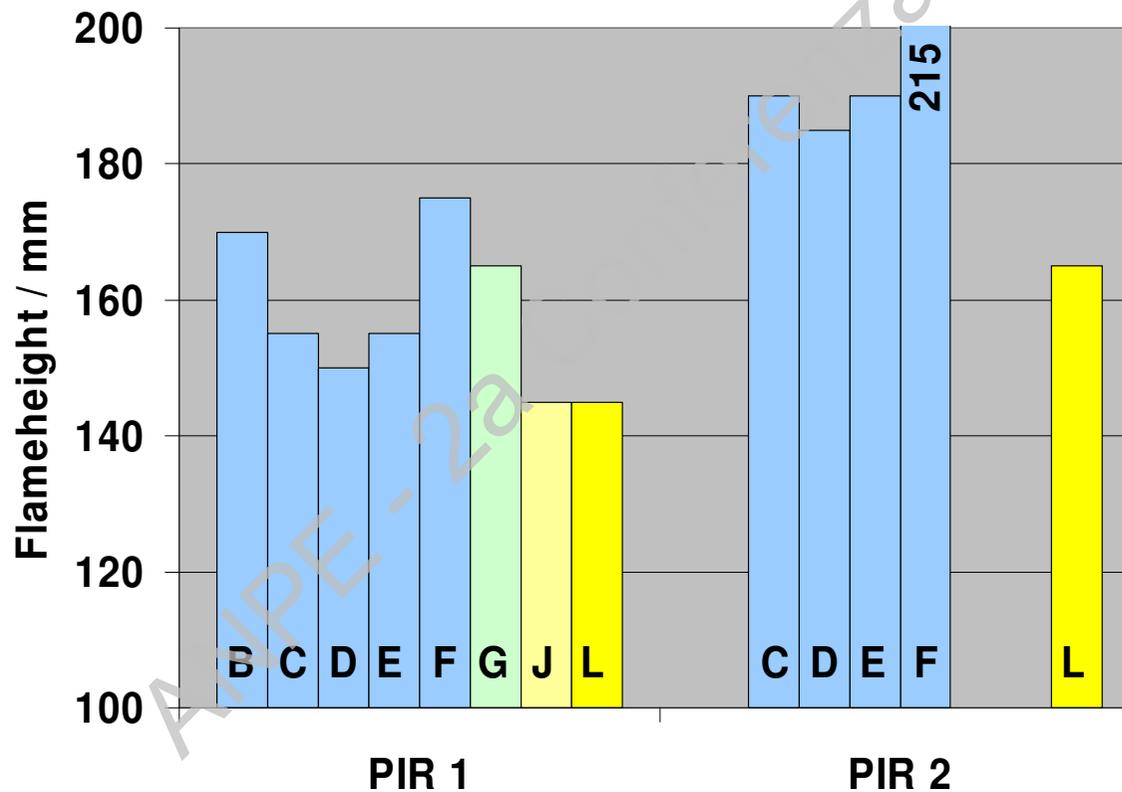


Reazione al fuoco di schiume PIR in funzione degli stabilizzanti



EVONIK
INDUSTRIES

Anche in questo caso il silicone gioca un ruolo nel comportamento al fuoco sebbene i siliconi ottimizzati FR abbiamo un'influenza meno evidente rispetto alle schiume PUR

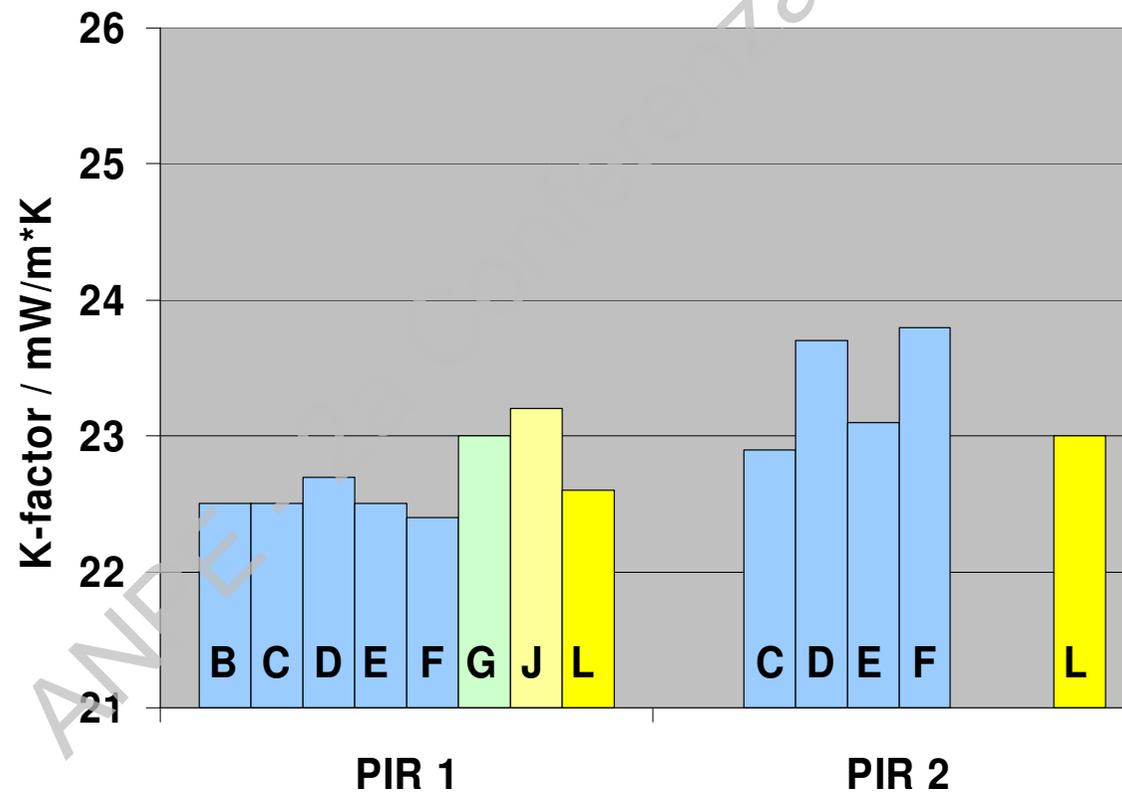


Conduttività delle schiume PIR in funzione dei diversi siliconi



EVONIK
INDUSTRIES

In generale la minore attività dei classici siliconi FR risulta in un peggioramento della conduttività termica. Questo comportamento non si manifesta nel silicone denominato "L".



Conclusioni



EVONIK
INDUSTRIES

Schiume PUR contenenti ritardanti di fiamma base fosforo

- Lo stabilizzante siliconico gioca un ruolo importante sia per quanto concerne la reazione al fuoco sia relativamente alla formazione dei fumi
- Il miglior comportamento al fuoco è correlato ad una elevata idrofilicità dello stabilizzante ed ad una struttura opportunamente ottimizzata
- Queste tipologie di siliconi FR sembrano avere un effetto sinergico nella formazione di uno strato carbonioso protettivo (char)

Schiume PUR contenenti ritardanti di fiamma alternativi

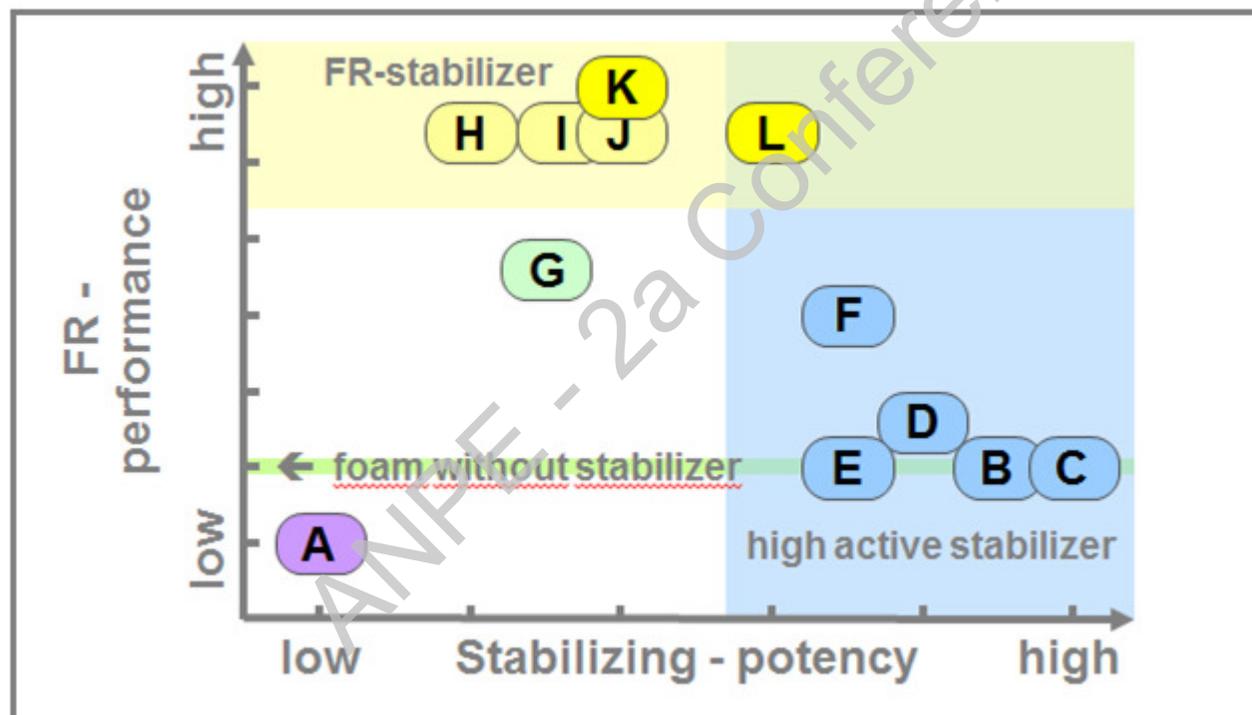
- Nel caso dei polioli alogenati (che agiscono con meccanismi in fase gas) il silicone non ha un'influenza significativa nel comportamento al fuoco
- Nel caso della grafite espandibile il silicone che performa in modo più efficace è quello che ottimizza la dispersione delle particelle solide

Schiume PIR

- Lo stabilizzante siliconico ha un'influenza in generale simile alle schiume PUR ma meno pronunciata

Classificazione dei siliconi relativamente alle proprietà FR ed al grado di stabilizzazione

Gli stabilizzanti H, I, J, K mostrano un'eccellente performance FR ma una scarsa potenza di stabilizzazione; gli stabilizzanti B, C, D, E, F offrono un'alta potenza di stabilizzazione ma soffrono una scarsa performance FR; lo stabilizzante "L" riesce a combinare ad un buon livello entrambe le caratteristiche





EVONIK
INDUSTRIES

ANPE - 2a Conferenza Nazionale