



2a Conferenza Nazionale Poliuretano espanso rigido

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

**UTILIZZO DI MATERIE PRIME SOSTENIBILI PER LA
PREPARAZIONE DI ESPANSI POLIISOCIANURICI A MIGLIORATA
REAZIONE AL FUOCO**

Relatore: Ch.mo Prof. Michele Modesti

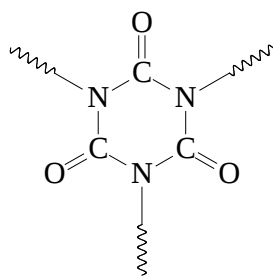
Correlatore: Dott. Ing. Alessandra Lorenzetti

Martedì 26 Maggio 2015

Relatore: Giuliano Conte

Sommario

- Contestualizzazione e obiettivi dello studio
- Sintesi e formulazione dei materiali
- Principali risultati ottenuti dalla caratterizzazione fisico-meccanica, morfologica, termica e sulla reazione al fuoco del materiale
- Conclusioni
- Sviluppi futuri



MIGLIORATA REAZIONE AL FUOCO

Matrice polimerica più stabile

Ritardanti di fiamma (Halogen Free)

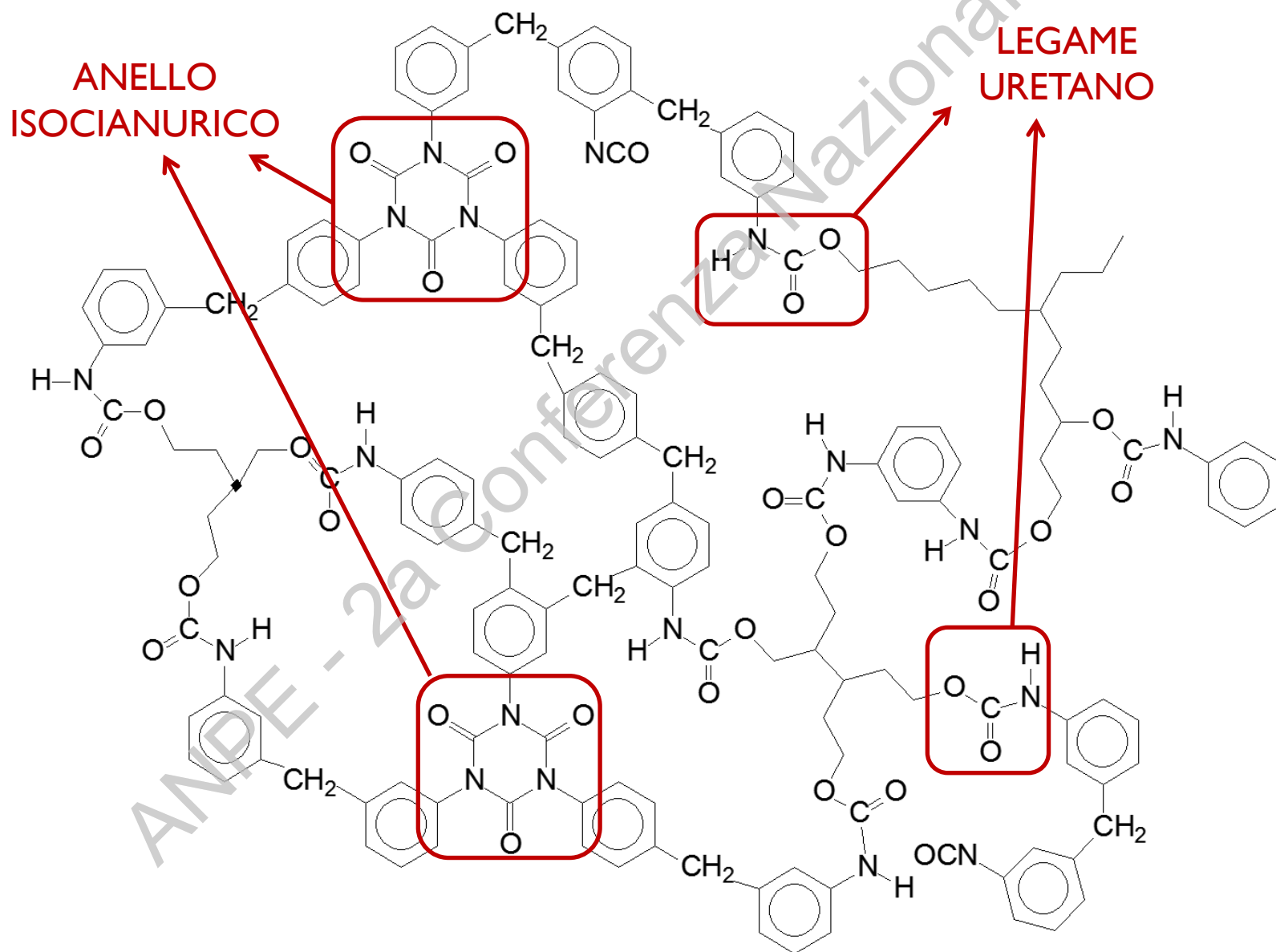
Formulazione e sintesi dei PIR

POLIOLO
TENSIOATTIVO
CATALIZZATORE DI
POLIMERIZZAZIONE
CATALIZZATORI DI
TRIMERIZZAZIONE
ESPANDENTI
RITARDANTI DI FIAMMA
ISOCIANATO MDI

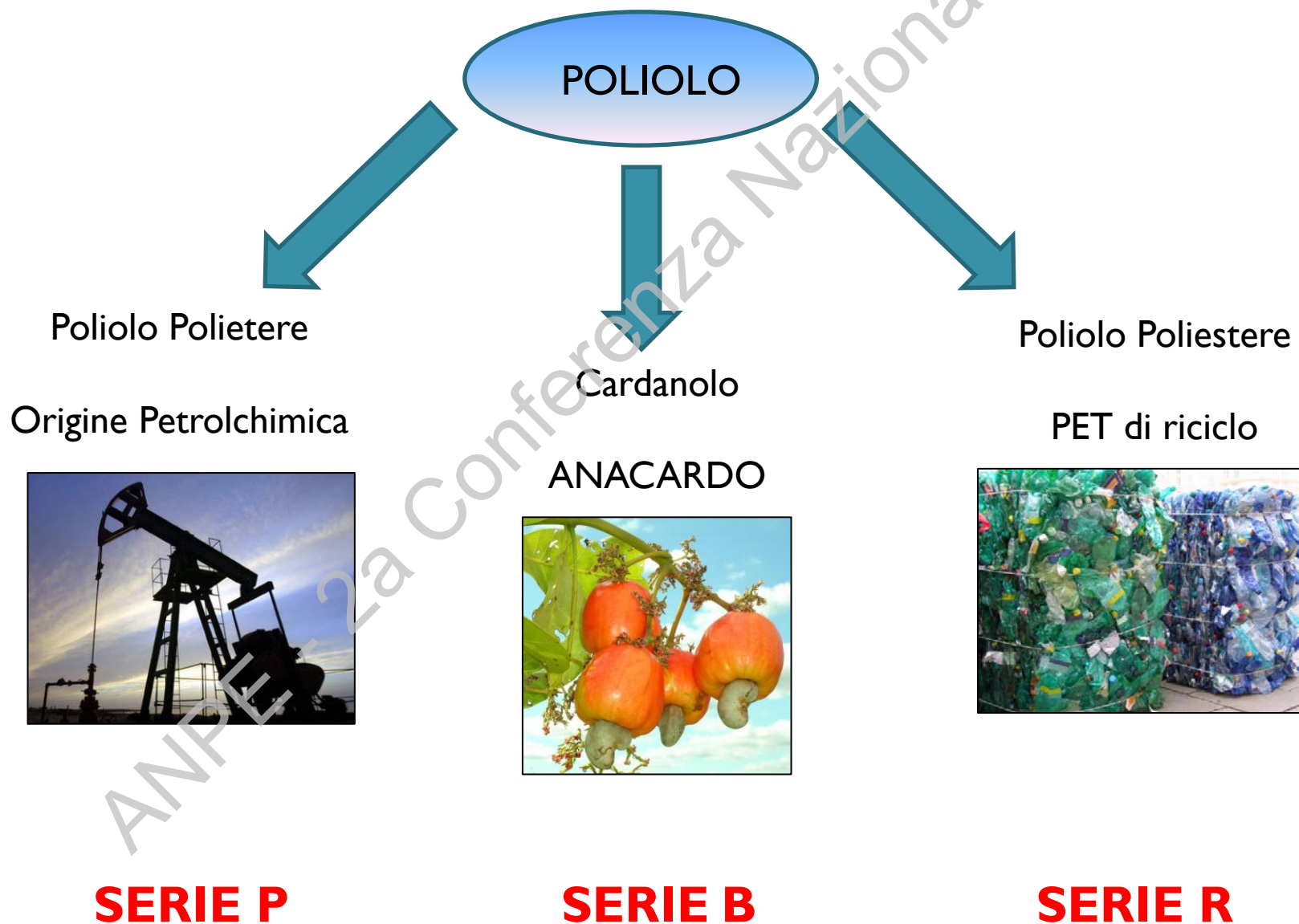
POLIISOCIANURATO
ESPANSO RIGIDO



Poliisocianurati



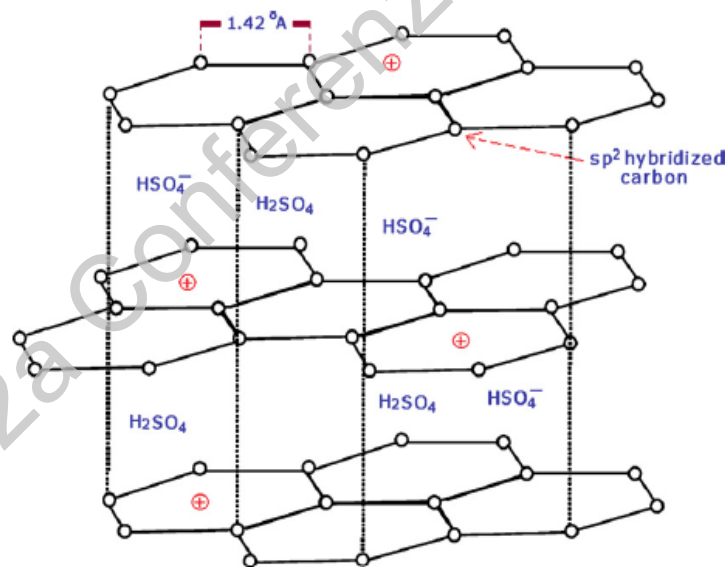
Materie prime



Ritardanti di fiamma

Ritardanti di fiamma (*halogen free*):

- **PHOSLITE IP-A (IPA)**: Fosfinato inorganico $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$
- **GRAFITE ESPANDIBILE (EG)**



Espansi al 10 e 20% in peso di ritardante di fiamma

Tecniche analitiche

- RESISTENZA MECCANICA

- Prove di compressione al dinamometro

- CONDUCIBILITÀ TERMICA

- Termococonduttimetro

- MORFOLOGIA

- Microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM)

- STABILITÀ TERMICA

- Termogravimetria (TGA) in aria

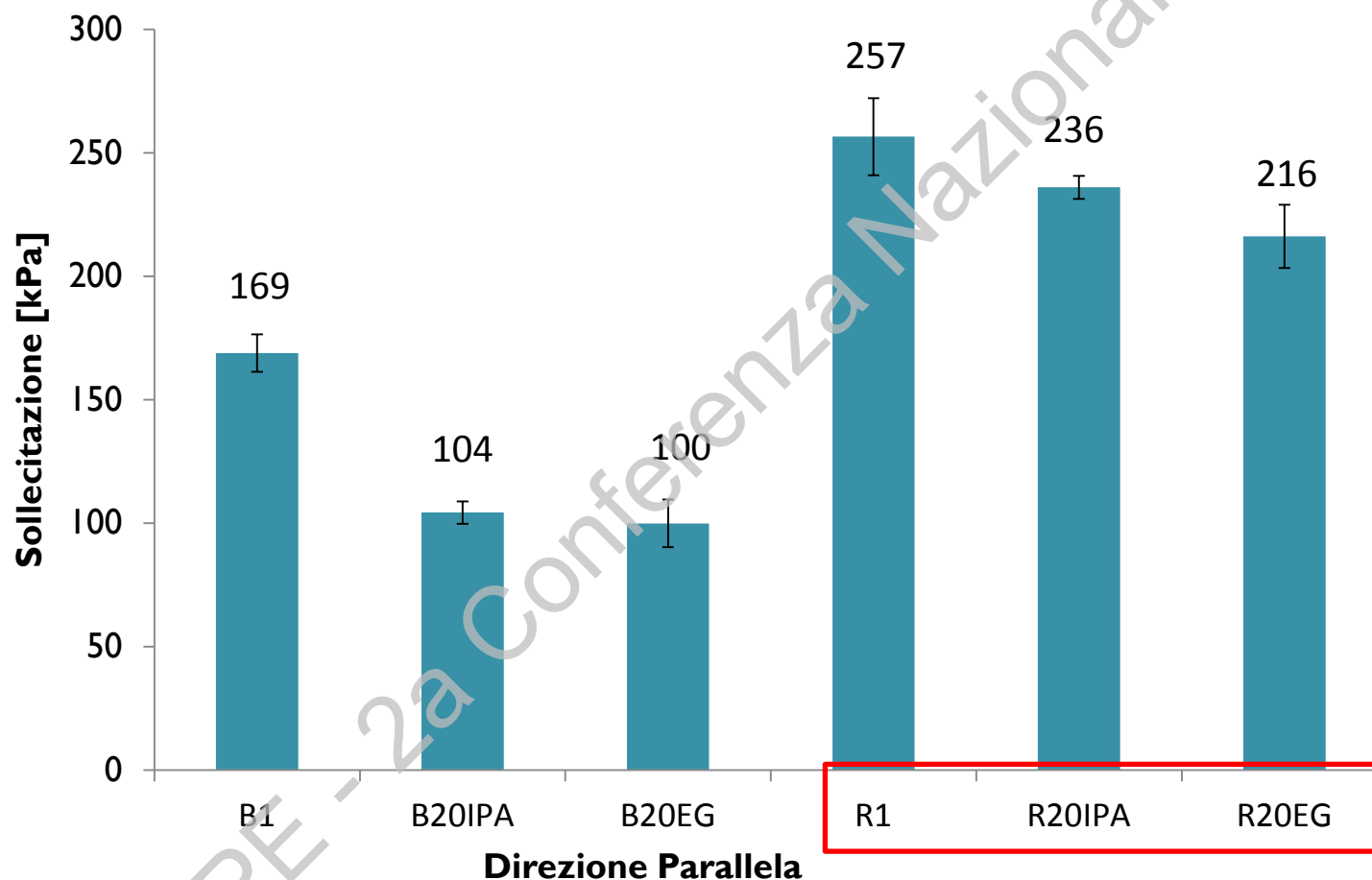
- REAZIONE AL FUOCO

- Indice di Ossigeno (LOI)
- Calorimetro a cono
- “Piccola fiamma”
- “Pannello radiante”



Classificazione Italiana

Resistenza a compressione



La serie R ha valori di resistenza a compressione maggiore

I ritardanti riducono la resistenza a compressione

Conducibilità termica

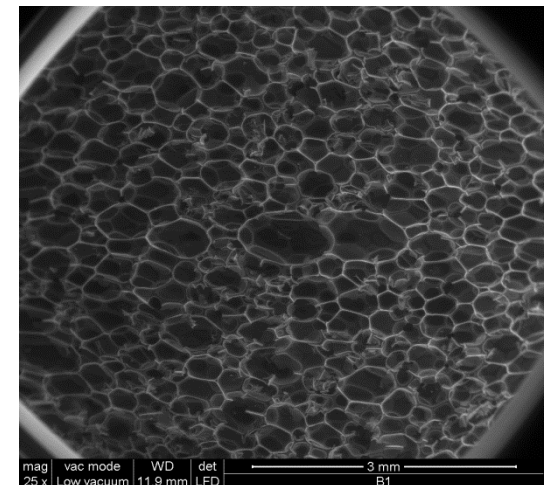
$$k_t = k_s + k_g + \frac{16 \cdot \bar{\sigma} \cdot T^3}{3 \cdot \bar{\epsilon}} = k_s + k_g + k_r$$

	Conducibilità ± 0.5 [mW/mK]		d _{medio} [μm] ± 66
	23°C	10°C	
B1	25.5	24.1	378
B20IPA	25.2	25.8	538
B20EG	29.0	29.2	557
R1	24.3	23.7	142
R20IPA	24.7	24.3	152
R20EG	26.3	25.7	173

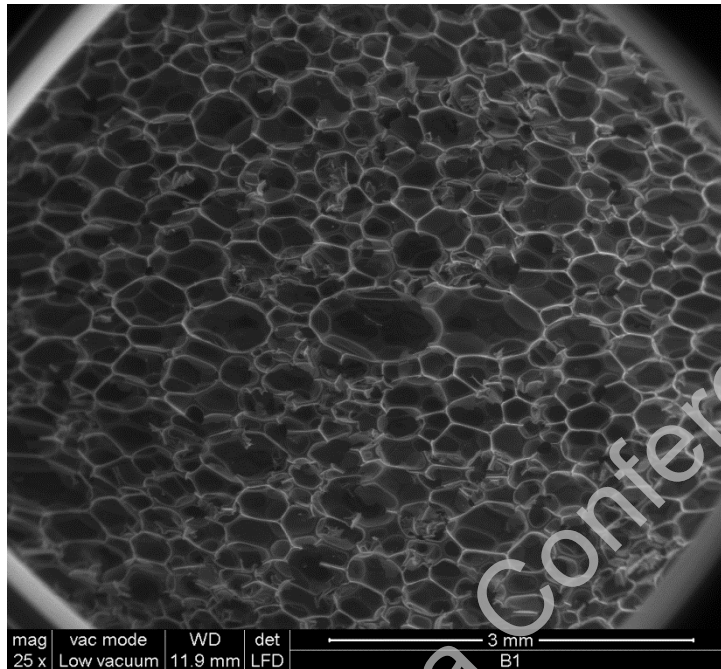
I risultati migliori si hanno con le schiume della serie R, che hanno diametri cellulari minori



Contributo radiativo
proporzionale al
diametro cellulare



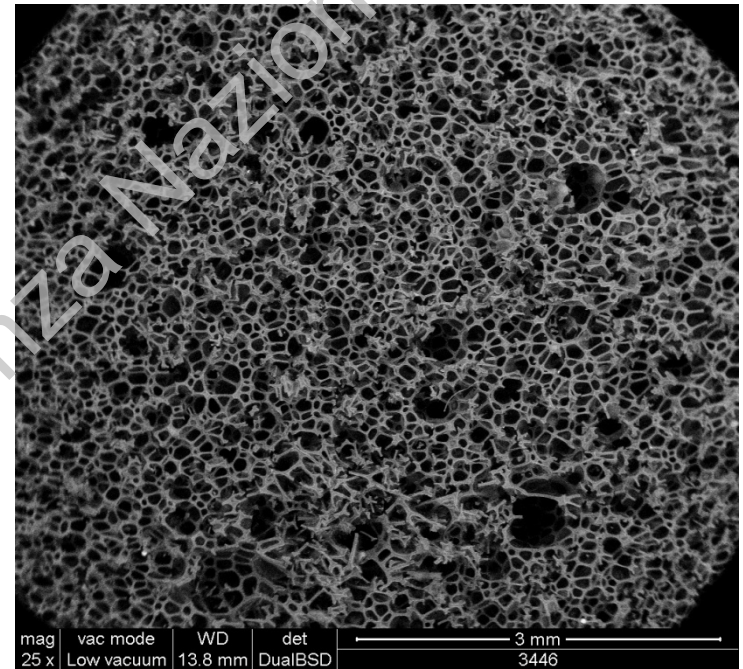
Morfologia (ESEM)



B1

Diametro medio cellulare

378 μm

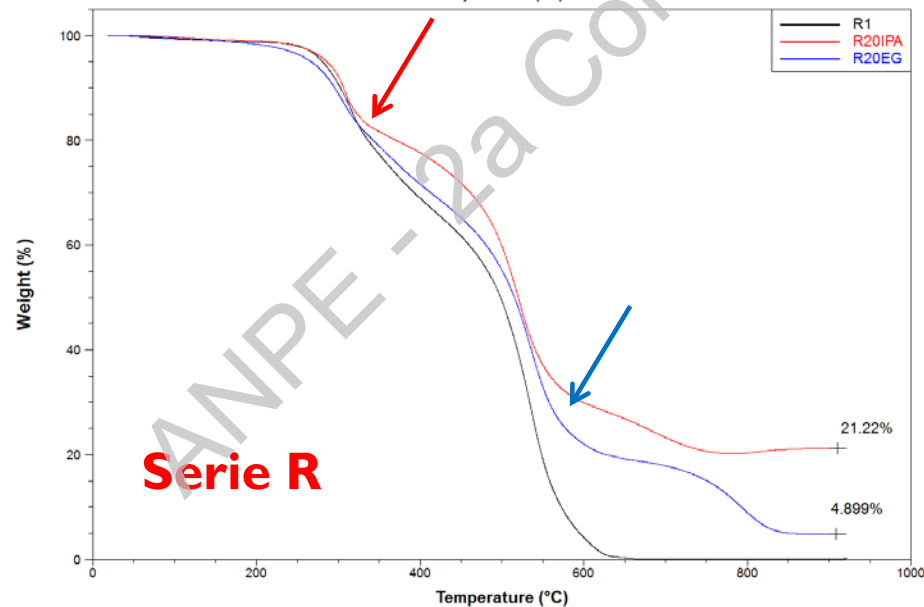
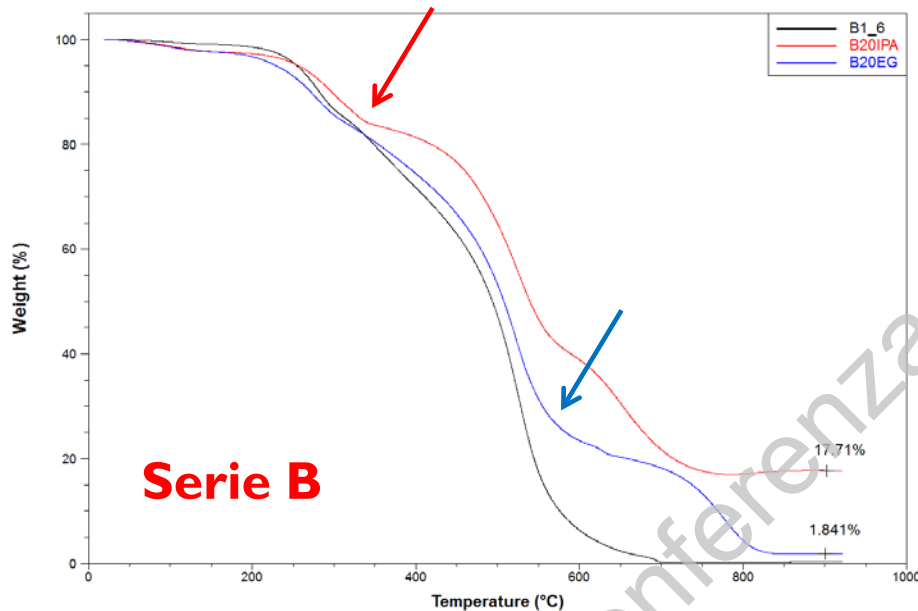


R1

Diametro medio cellulare

142 μm

Analisi TGA



Rampa 15°C/min

T_{amb} → 900°C

Ambiente ossidante (aria)

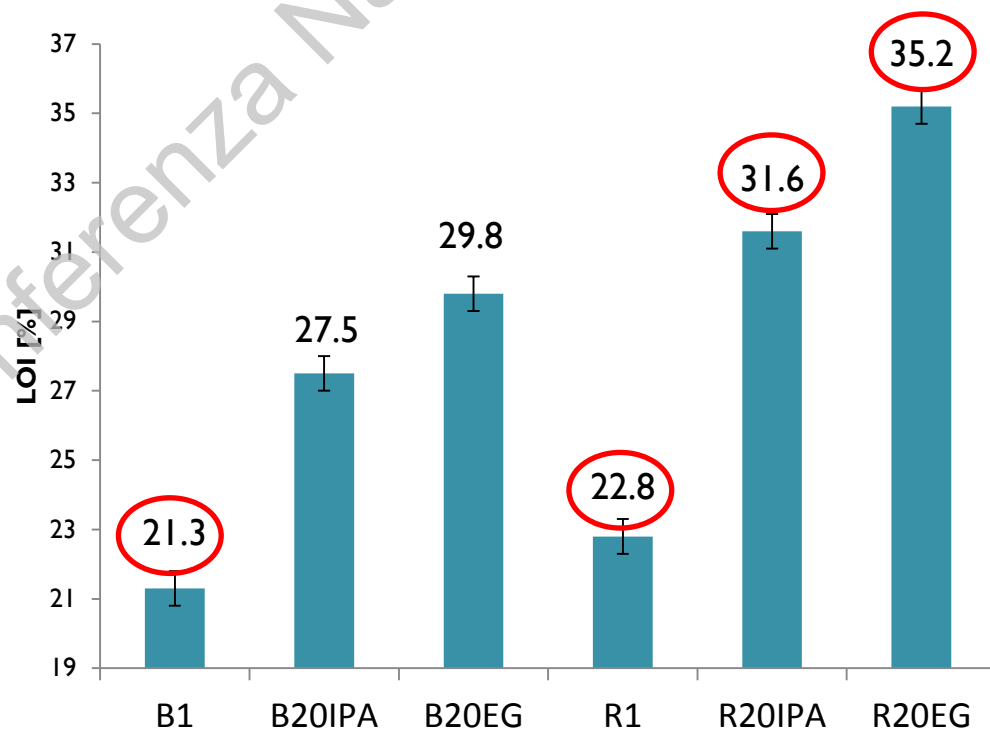
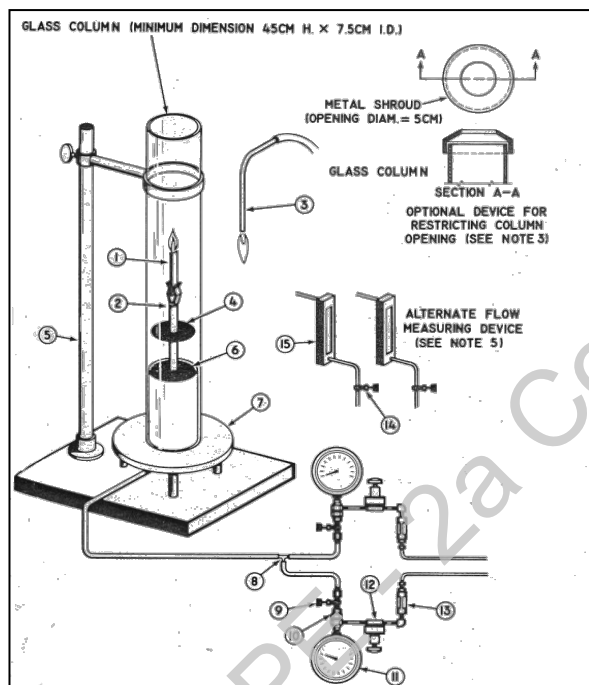
I ritardanti di fiamma incrementano la stabilità termica delle schiume

L'ipofosfito di alluminio stabilizza la matrice polimerica da 330°C

La grafite espandibile migliora la stabilità termica da 560°C

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



L'espanso R1 presenta un valore di LOI maggiore del riferimento B1, indice di un *char* più compatto, che favorisce l'azione dei ritardanti di fiamma

Calorimetro a cono

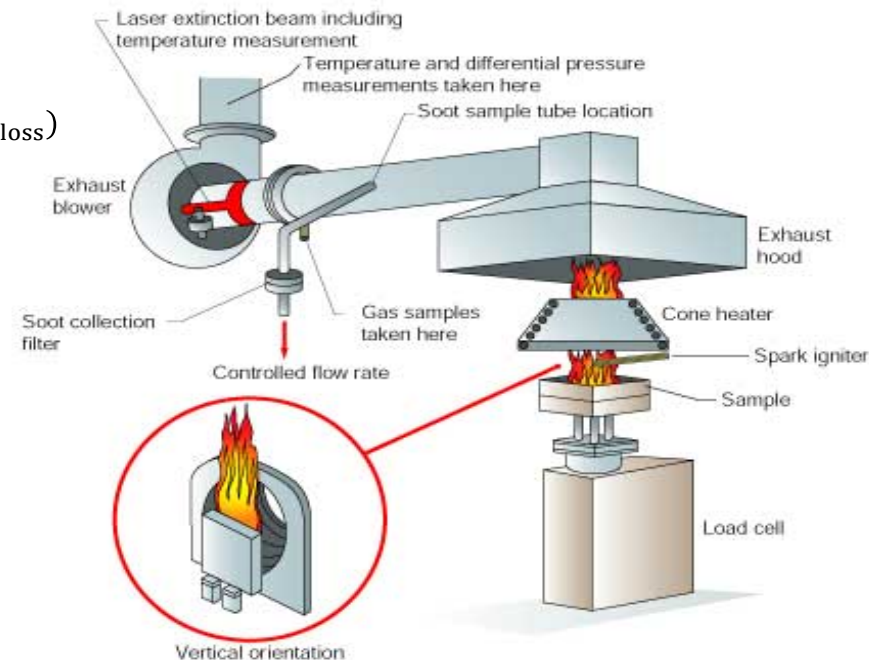
Valutazione della reazione al fuoco del materiale

- HRR (heat release rate) [kW/m²]
- pHRR (peak of heat release rate) [kW/m²]
- THR (total heat release) [MJ/kg]
- TSR (total smoke release) [m²/m²]
- sviluppo di CO e di CO₂ [kg/kg]

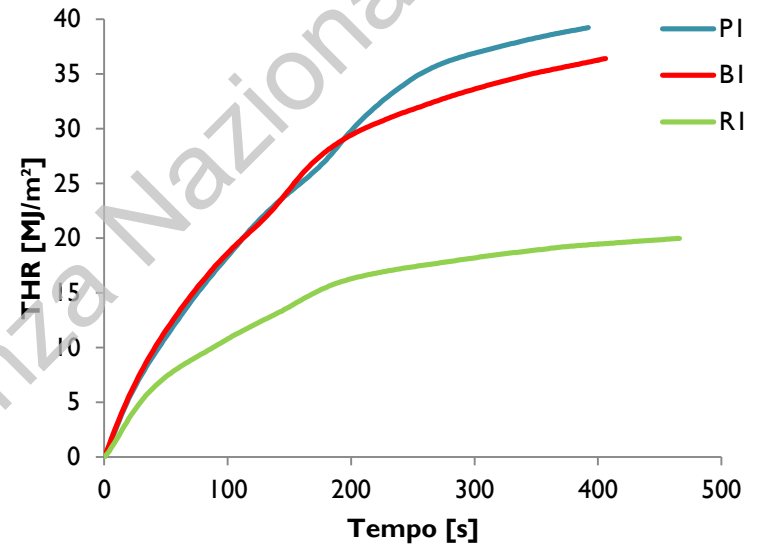
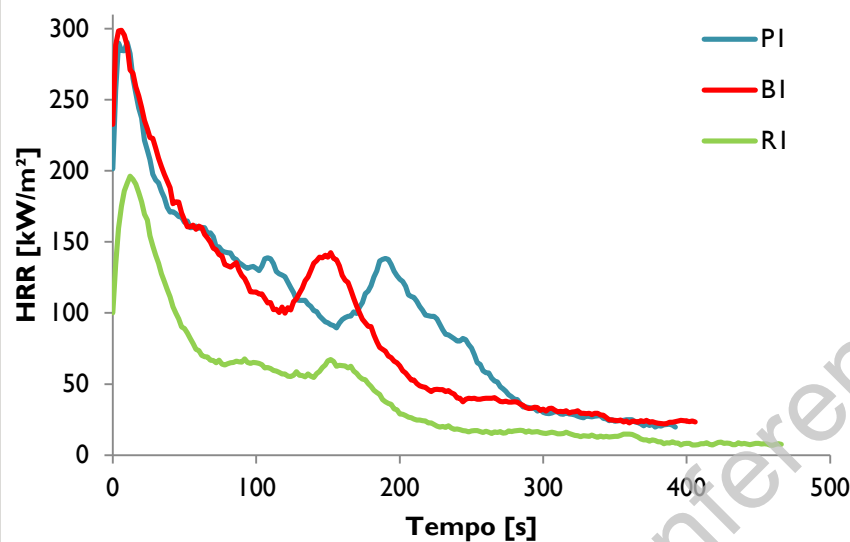
$$\begin{aligned} HRR &= \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} \dot{q}_{\text{net}} = \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{\text{ext}} + \dot{q}_{\text{flame}} - q_{\text{loss}}) \\ &= \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} (\dot{q}_{\text{flame}} - q_{\text{loss}}) + \chi(1 - \mu) \frac{h_c^0}{h_g} \dot{q}_{\text{ext}} \\ &= HRR_0 + HRP \dot{q}_{\text{ext}} \end{aligned}$$

Flusso termico = 50 kW/m²

(norma ISO 5660)



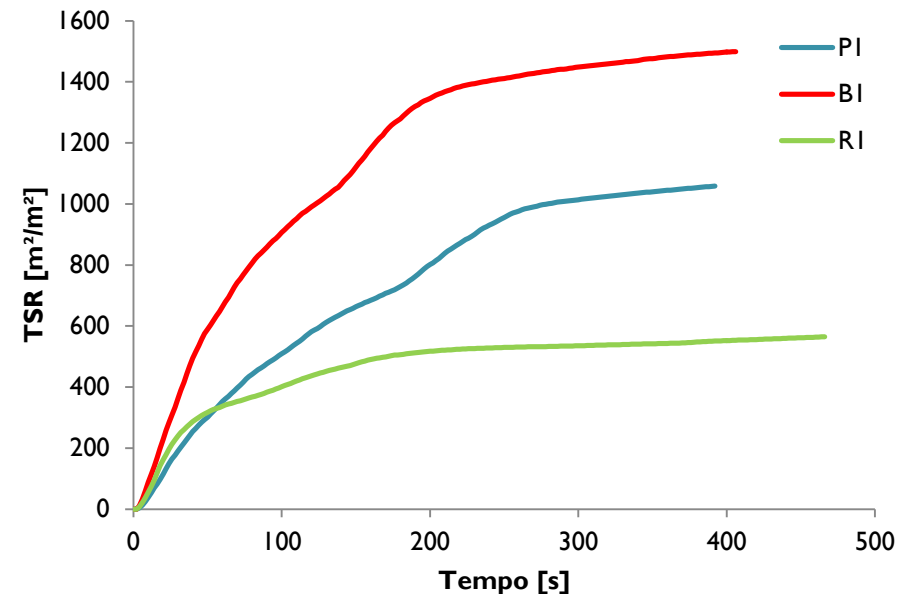
Calorimetro a cono



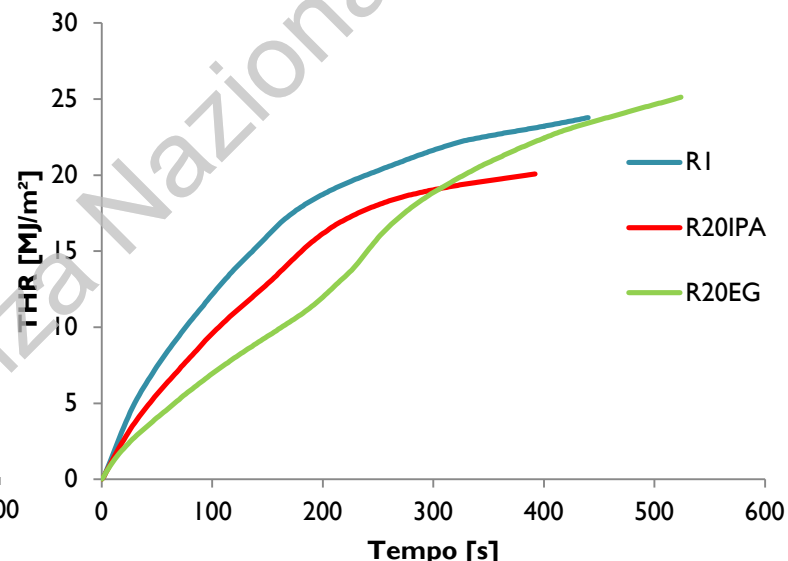
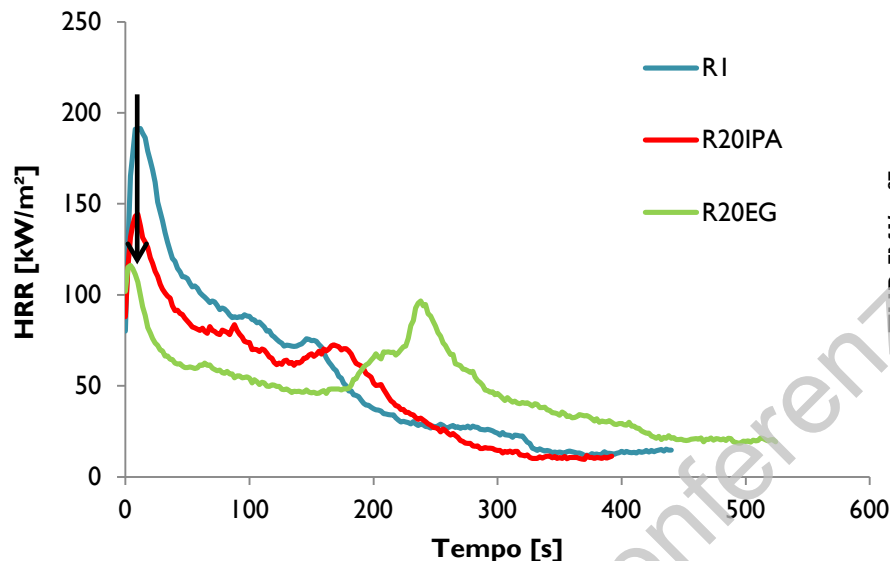
Rapporto CO/CO ₂ ± 0.005		
P1	B1	R1
0.022	0.030	0.059

R1 ha una minor velocità di rilascio di calore

R1 garantisce una minor produzione di fumi ma aumenta il CO prodotto



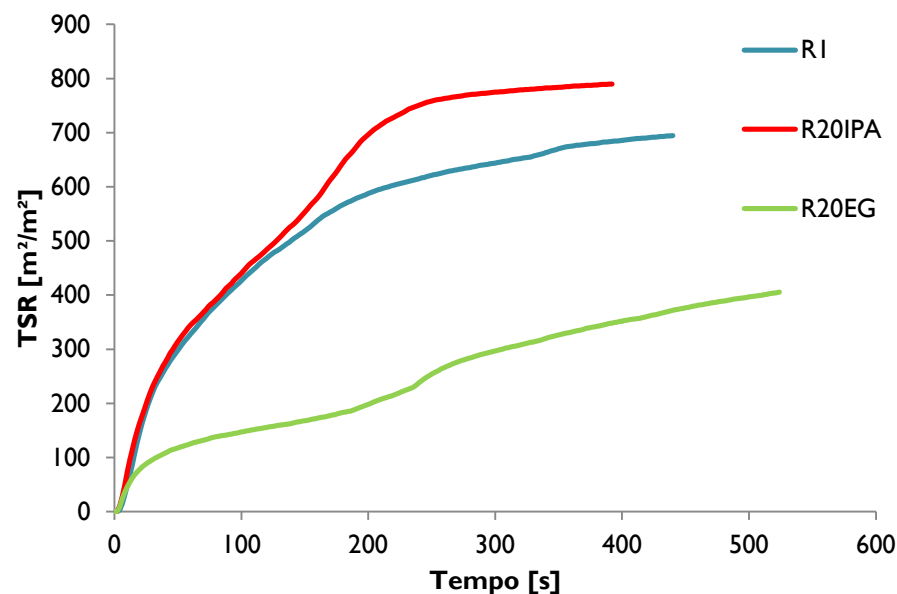
Calorimetro a cono



I ritardanti di fiamma riducono il pHRR

La grafite permette di ridurre la quantità di fumi prodotti e del CO prodotto.

Rapporto CO/CO ₂ ± 0.006		
R1	R20IPA	R20EG
0.059	0.115	0.053



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

R1



R20IPA



R20EG



Pannello radiante

L'espanso privo di ritardanti ha permesso un veloce innesco e propagazione della fiamma



I ritardanti hanno favorito la formazione di un *char* compatto



Nome espanso	Classe
B1	4
B20IPA	1
B20EG	2
R1	3
R20IPA	1
R20EG	1

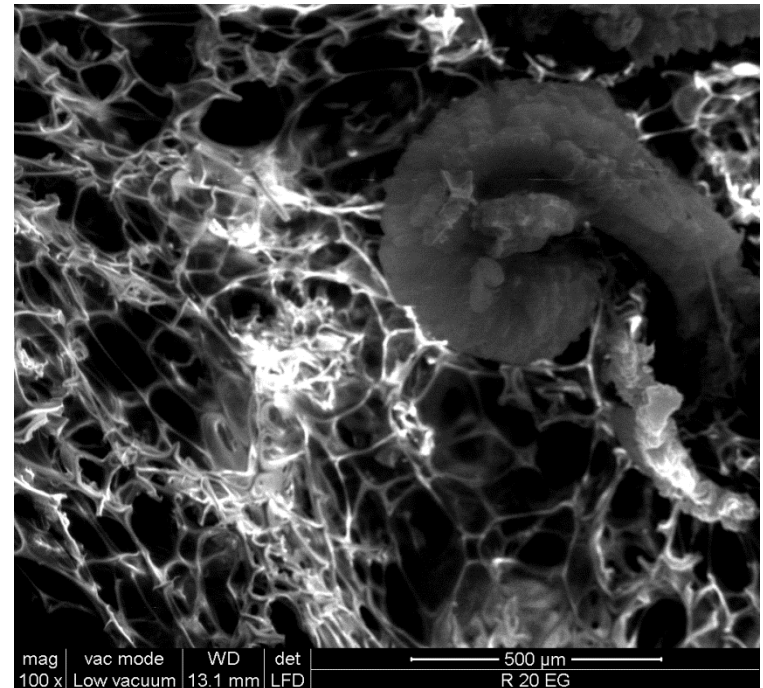
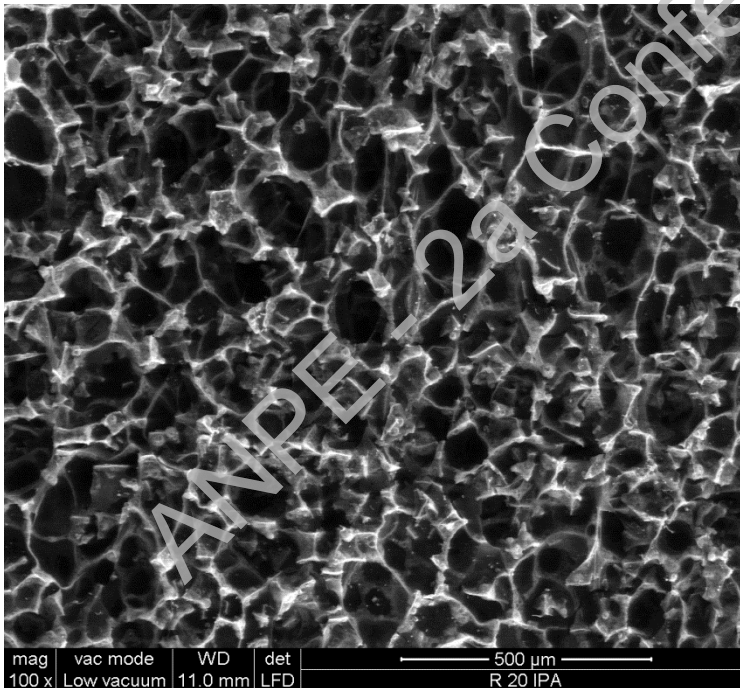
Pannello radiante - ESEM



R20IPA



R20EG



Conclusioni

- Si sono sviluppati espansi con il 100% di polioli ottenuti da fonti sostenibili;
- Gli espansi realizzati con il poliolo proveniente dal PET di riciclo presentano valori maggiori di resistenza a compressione e una struttura cellulare con diametri più piccoli;
- Gli espansi da PET di riciclo presentano un *char* molto più compatto rispetto a quelli da cardanolo, che amplifica l'effetto dei ritardanti di fiamma;
- IPA riduce la quantità di calore rilasciato ma determina un aumento della quantità e opacità dei fumi e del CO prodotto rispetto alla grafite.

Sviluppi futuri

- Sviluppo di espansi a base PET di riciclo con altri ritardanti di fiamma “halogen free” e studio di effetti sinergici dovuti alla loro combinazione;
- Ottimizzazione di formulazioni con l’impiego di agenti espandenti alternativi agli attuali HFC (HFO).



Grazie per l'attenzione

ANPE - 2a Conferenza Nazionale