

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

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

**STUDIO DI FILLER CARBONIOSI MICRO E
NANOSTRUTTURATI PER ESPANSI POLIURETANICI
CON MIGLIORATE PRESTAZIONI**

Relatore: Ing. Alessandra Lorenzetti

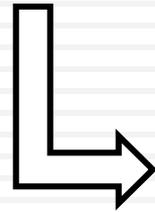
Correlatore: Prof. Michele Modesti

Autore: ***Andrea Bruschetta***

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

OBIETTIVI DELLO STUDIO

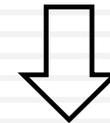
1. Influenza dei filler carboniosi negli espansi PU rigidi



- **Grafite espandibile** (microcarica)
- **Grafene** (nanocarica)

2. Utilizzo del grafene prodotto negli espansi PUR

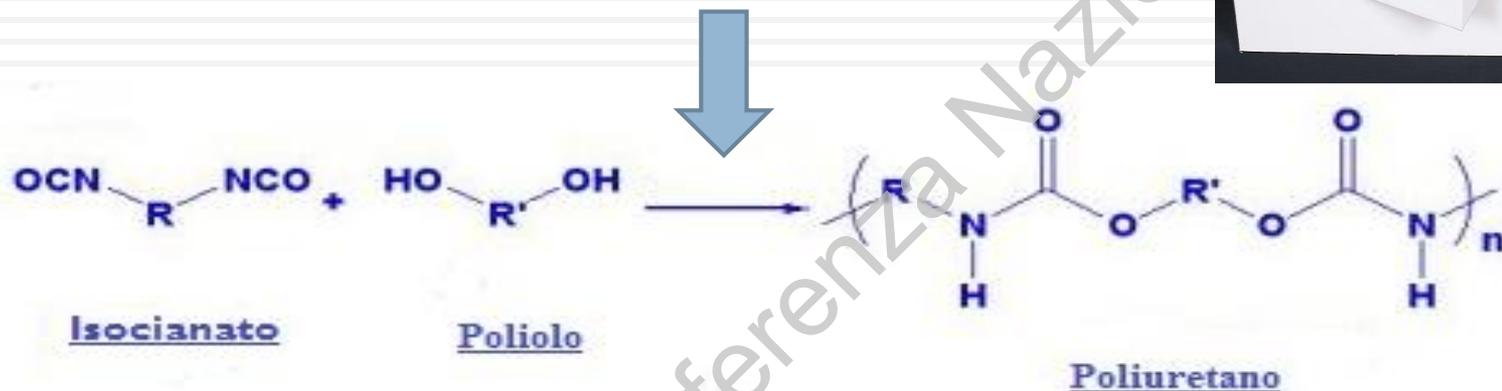
3. Sintesi del grafene tramite esfoliazione con microonde



Approccio economico e eco-sostenibile

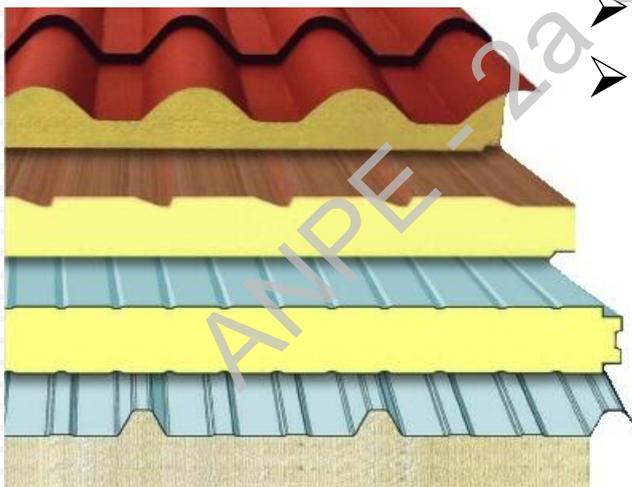
INTRODUZIONE

PUR: Poliuretani espansi rigidi



Materiale termoisolante

- Scambiatori di calore e boiler
- Strutture dei frigoriferi
- Pannelli isolanti per edilizia

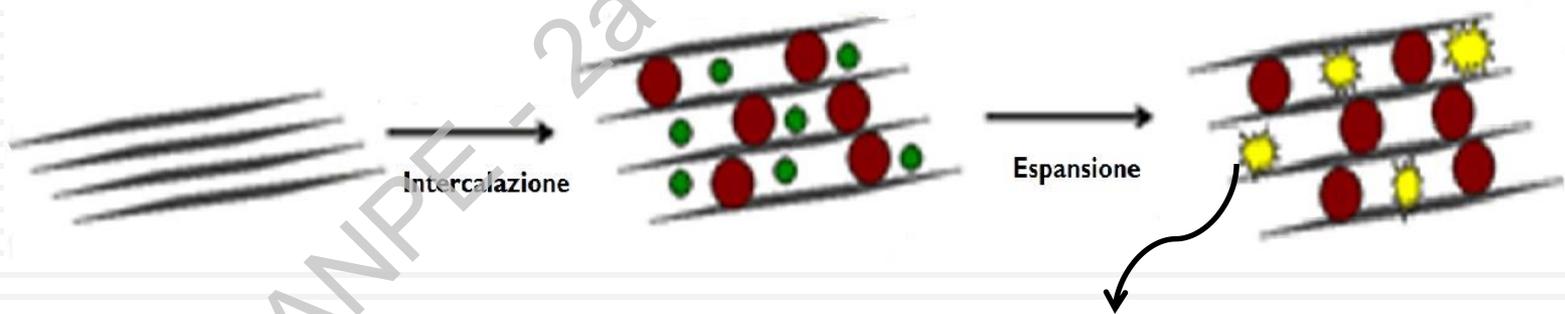


Formulazione e sintesi dei PUR

POLIOLI
CATALIZZATORI
ESPANDENTI
TENSIOATTIVO
RITARDANTE DI FIAMMA
ISOCIANATO MDI

**POLIURETANO
ESPANSO
RIGIDO**

- Ritardante di fiamma: Grafite espandibile



Studio di PUR con grafiti diverse

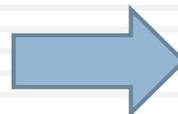
Nome	Expansion Rate [cm ³ /g]	Size (>70%)	Onset Temperature [°C]	Purezza [%]
PX98HE	300	50 mesh	180-220	98
PX95LT	200	50 mesh	140-170	95
PX90	120	100 mesh	180-220	90
PX95 P	180	50 mesh	160-190	95

Intercalate con H₂SO₄

- PX98HE
- PX95LT
- PX90

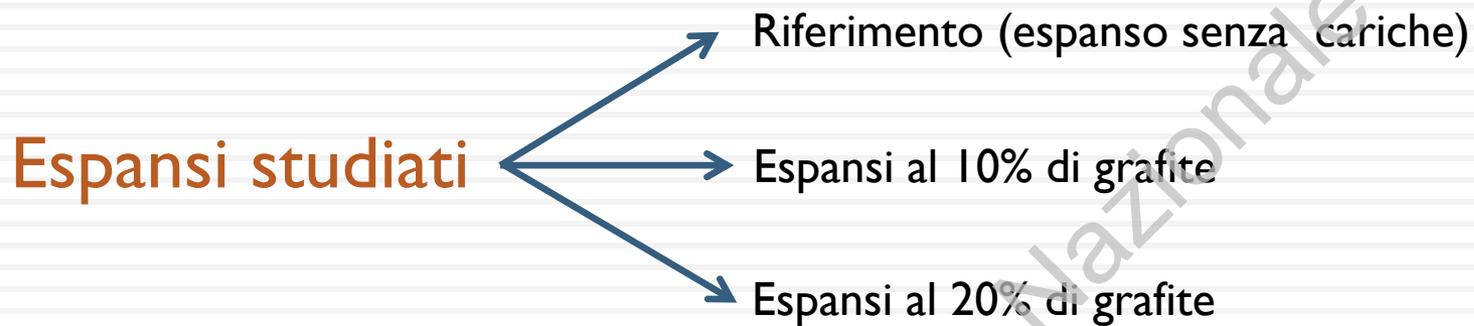
Intercalate con H₃PO₄

- PX95 P



DA VERIFICARE:

Effetti sinergici dovuti alla presenza di :
composti a base P + grafite espandibile

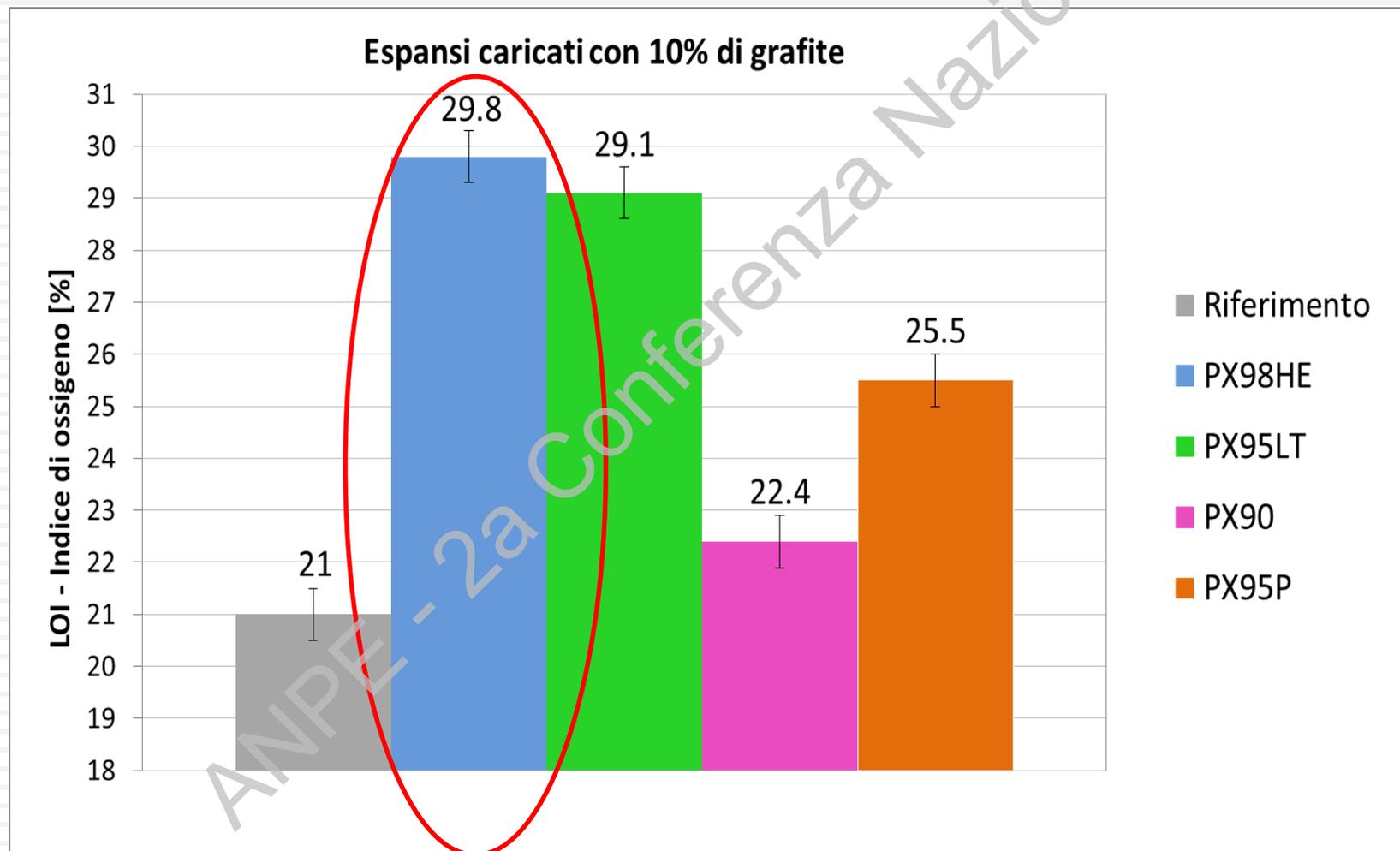


Tecniche di caratterizzazione dei PUR

- ❖ Reazione al fuoco → Indice di ossigeno (LOI)
 - ❖ Stabilità termica → TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*)
 - ❖ Proprietà meccaniche → Prove di compressione al dinamometro
 - ❖ Proprietà fisiche → Misure di conducibilità termica
-
- ```
graph LR; A[❖ Reazione al fuoco] --> B[Indice di ossigeno (LOI)]; C[❖ Stabilità termica] --> D[TGA (Thermal Gravimetric Analysis)]; E[❖ Proprietà meccaniche] --> F[Prove di compressione al dinamometro]; G[❖ Proprietà fisiche] --> H[Misure di conducibilità termica];
```

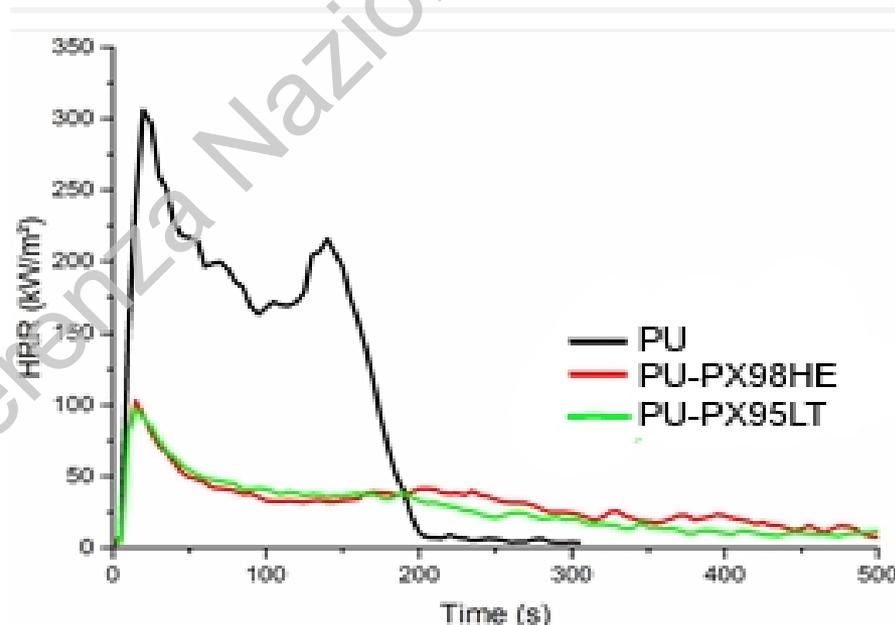
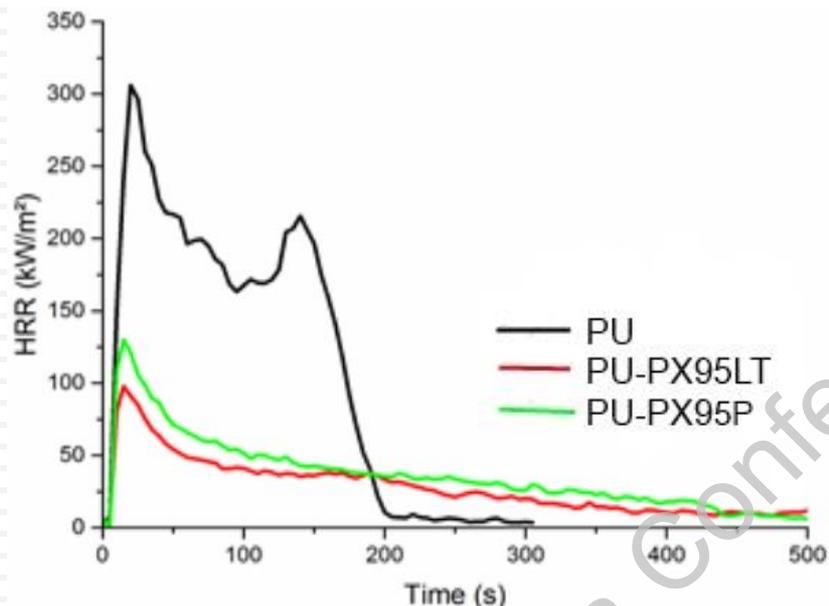
# Caratterizzazione degli espansi con grafite

## I. Reazione al fuoco: LOI (Limiting oxygen Index)



# Caratterizzazione degli espansi con grafite

## 2. Reazione al fuoco: Calorimetro a cono (test su camp. al 20% di carica)



### RISULTATI:

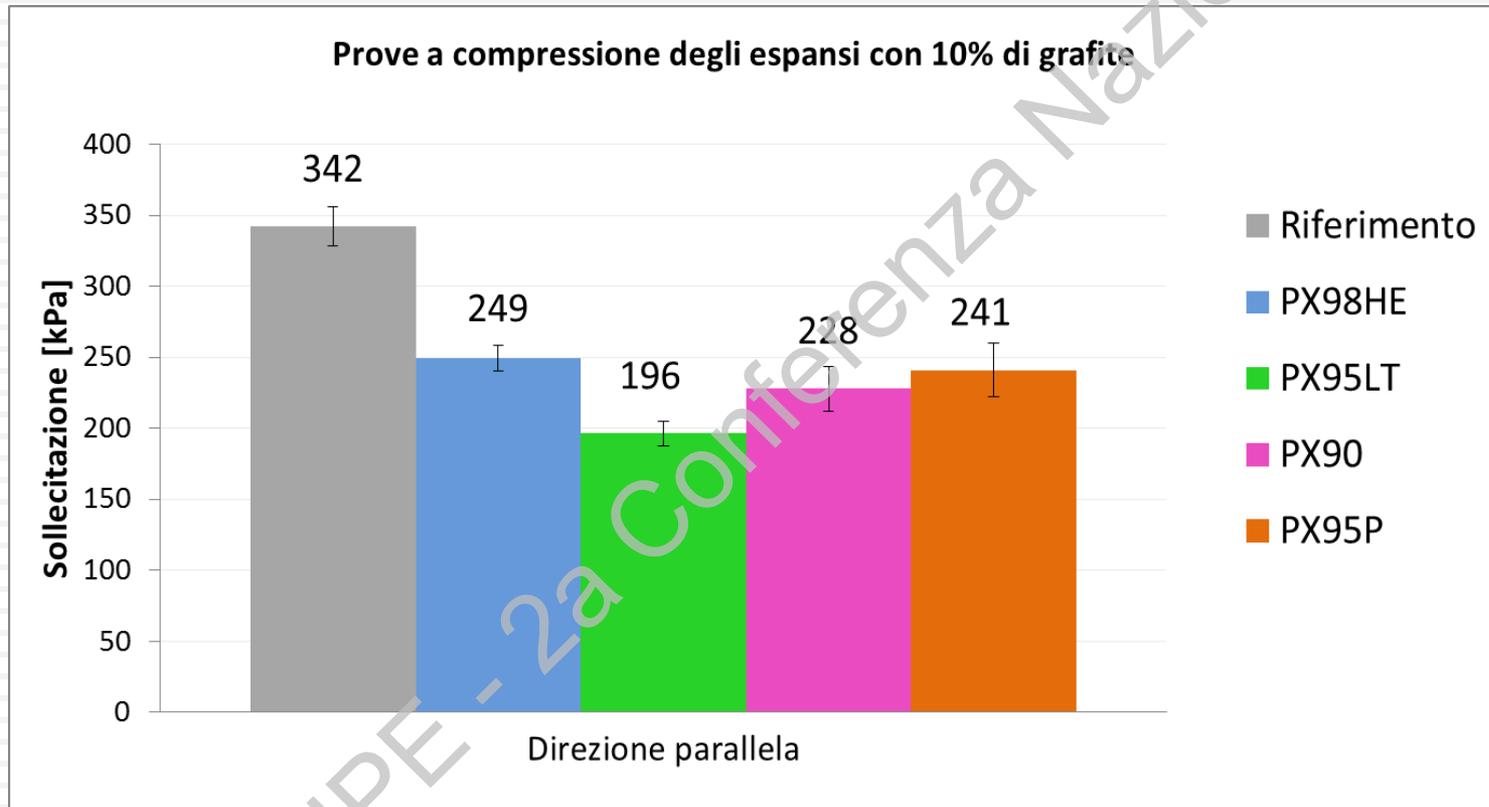
- PHRR ridotto dal 58 al 68%
- THE ridotto dal 45% al 65%
- Grafite intercalata al fosforo non presenta miglioramenti
- Grafiti additate con ac. solforico danno comportamenti simili (seppur con diverso rapp. espansione)



Formazione char protettivo

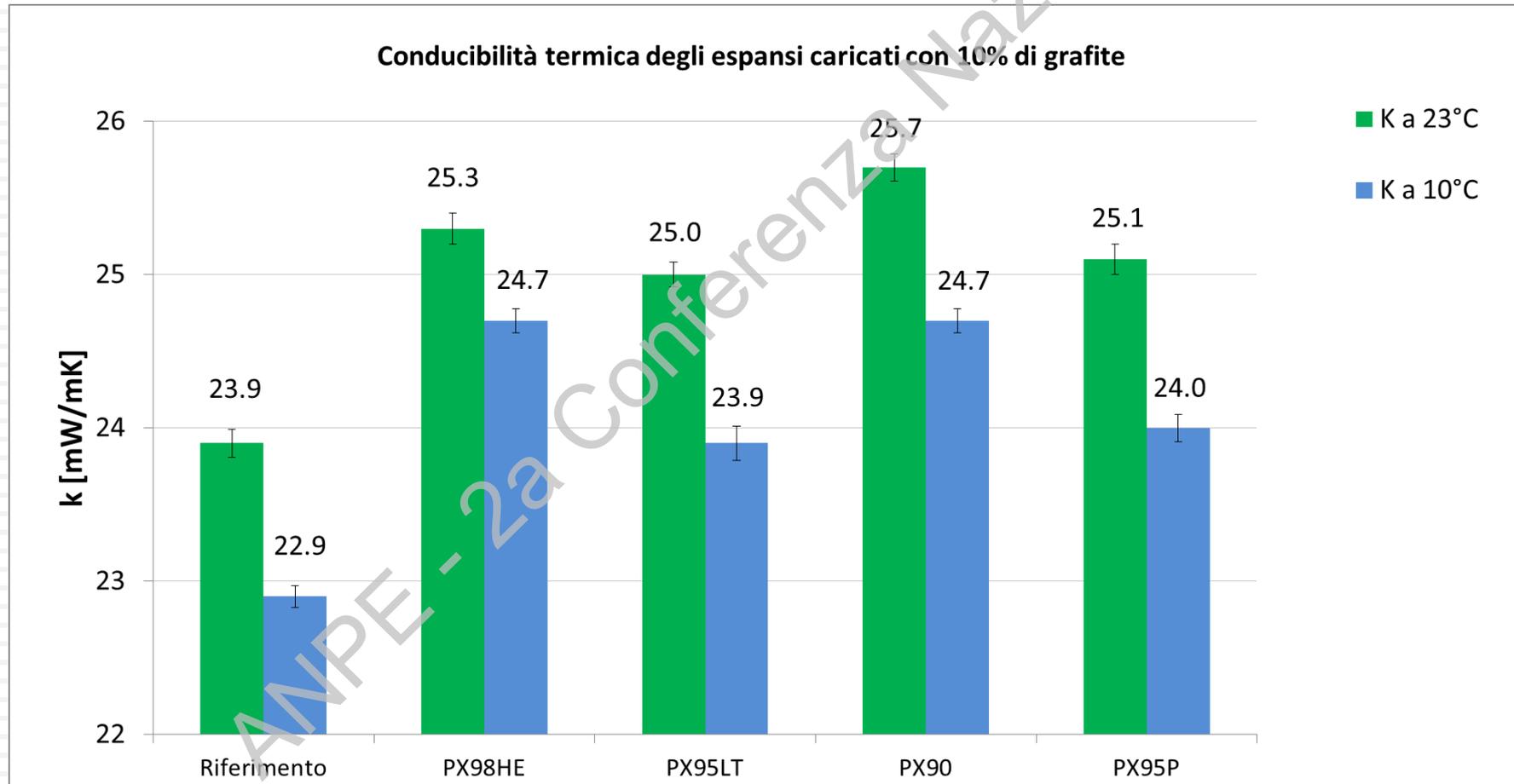
# Caratterizzazione degli espansi con grafite

## 3. Prove a compressione



# Caratterizzazione degli espansi con grafite

## 4. Conducibilità termica iniziale

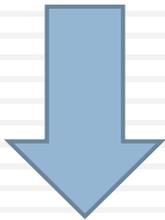


# Problemi degli espansi con grafite

**GRAFITE PX98HE:** miglior grafite nella caratterizzazione degli espansi

Rispetto all'espanso non caricato:

- Migliore reazione al fuoco
- Proprietà meccaniche inferiori
- Conducibilità termica maggiore
- Invecchiamento termico più veloce



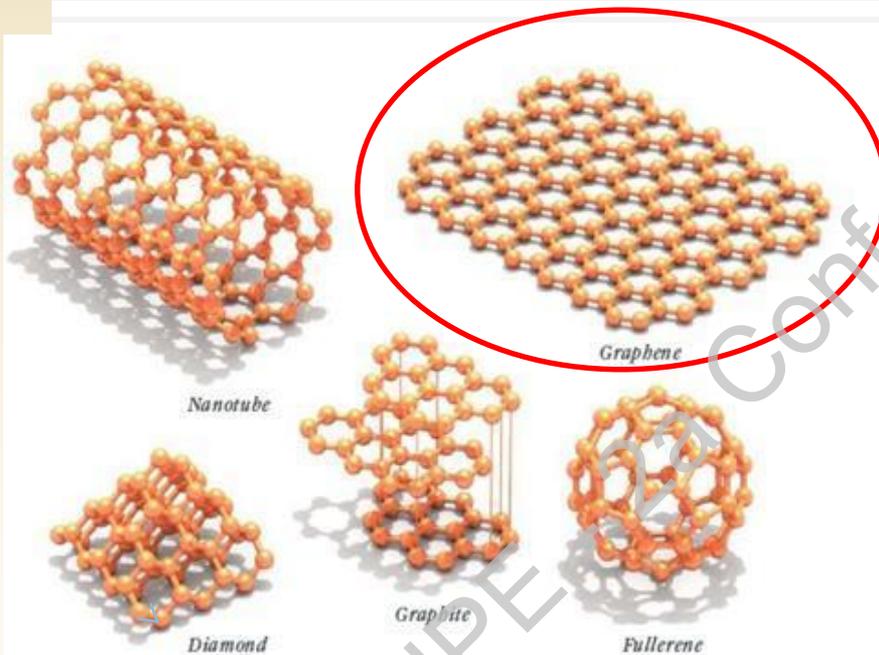
**SOLUZIONE:** Studio di filler nanostrutturati addizionali



**GRAFENE:** filler  
nanostrutturato carbonioso

# Il grafene

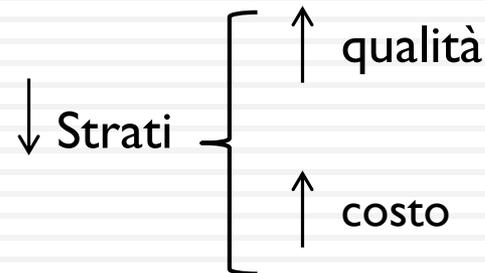
Filler nanostrutturato costituito da uno o più strati di atomi di carbonio, ibridizzati  $sp^2$  e disposti in forma esagonale



**2010:** conferito il Premio Nobel agli studiosi che per primi sono riusciti ad isolarlo

## PROPRIETA' ECCEZIONALI

- Modulo a trazione: 130 GPa
- Modulo Young: 1 TPa
- Conducibilità termica: 5000 W/m\*K
- Resistività:  $10^{-8} \Omega m$
- Elevata impermeabilità ai gas



## Il grafene

Grafene commerciale impiegato: fornito dall'azienda Avanzare®

Campioni PUR con basse concentrazioni

0.3%

0.5%

0.3%+10% PX98HE

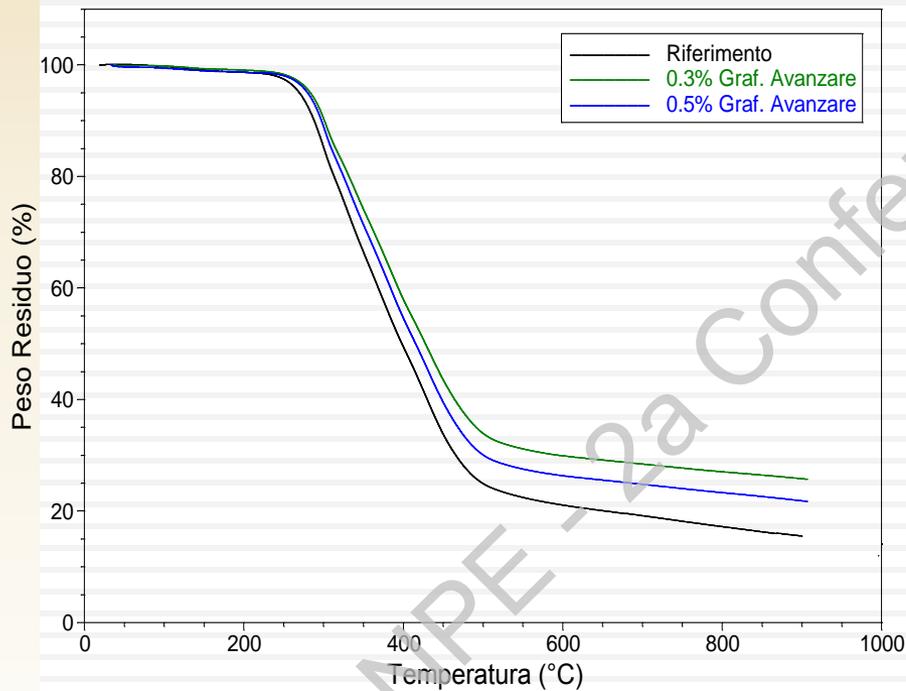
### **MOTIVI:**

- Costo del filler (1-2 layers  $\approx$  5000 €/kg)
- Notevole aumento della viscosità del formulato di partenza

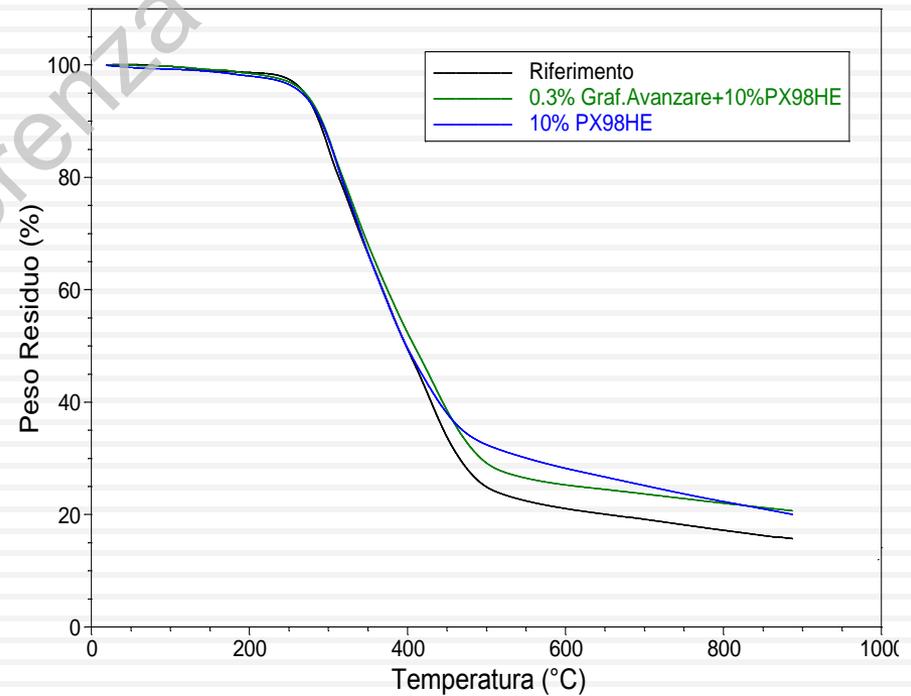
# Espansi caricati con grafene

## I. Stabilità termica (TGA), analisi in azoto

### Espansi con solo grafene

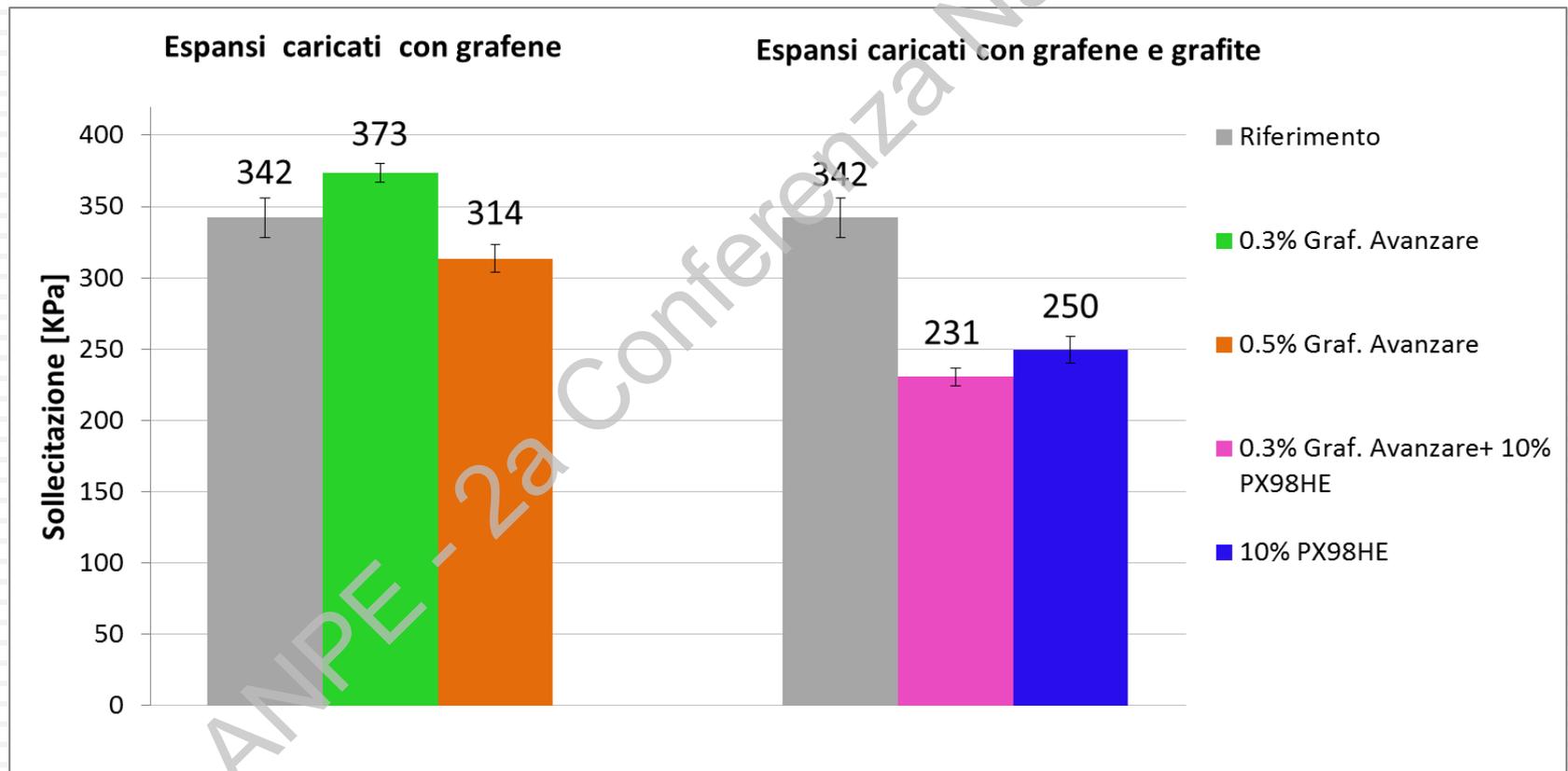


### Espansi con grafite e grafene



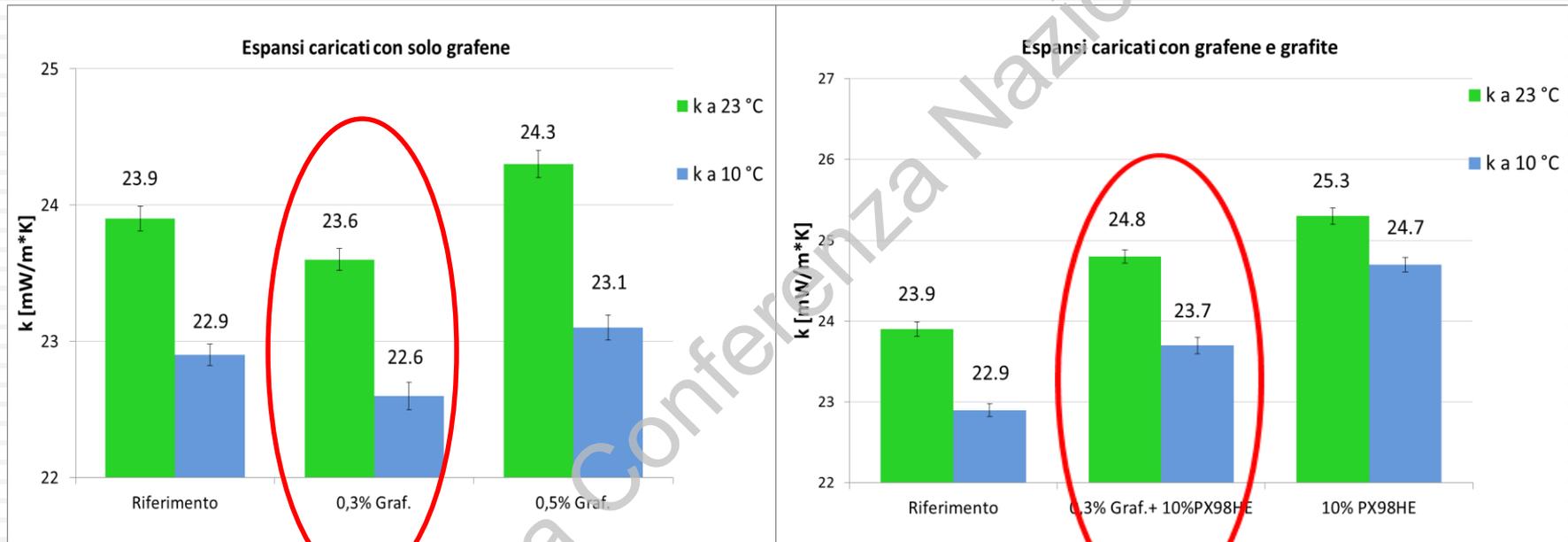
# Espansi caricati con grafene

## 2. Prove a compressione, in direzione parallela



# Espansi caricati con grafene

## 3. Misure di conducibilità termica

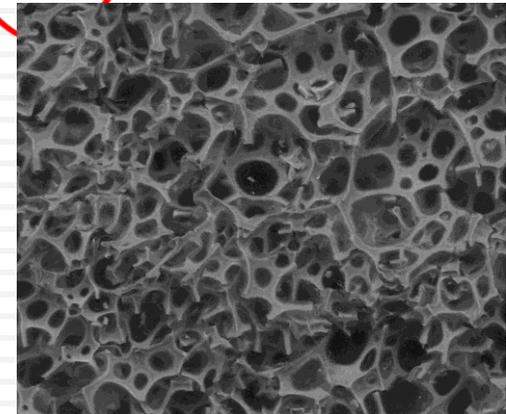


**AZIONE NUCLEANTE**



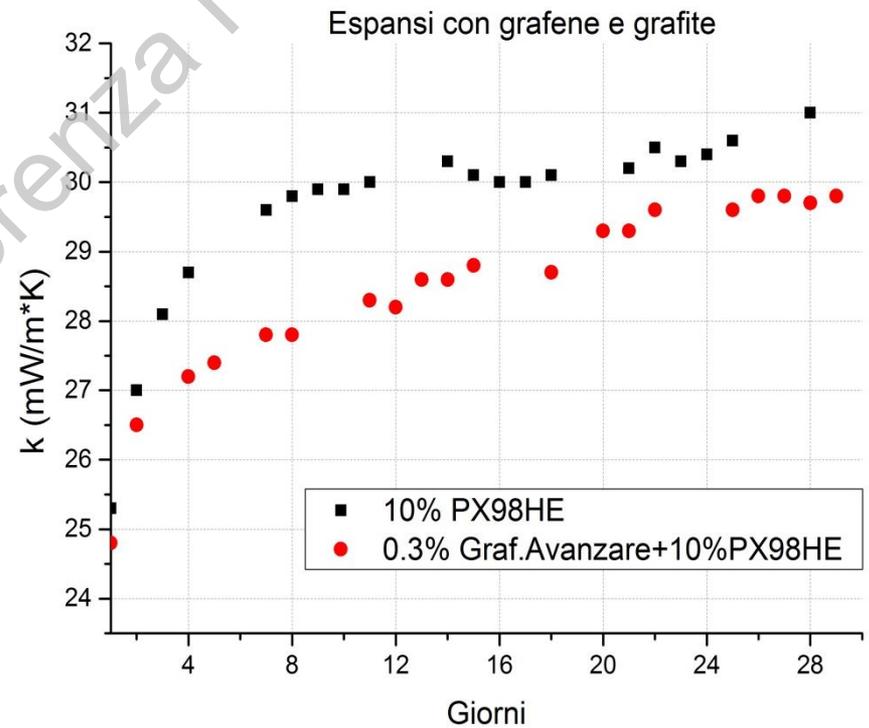
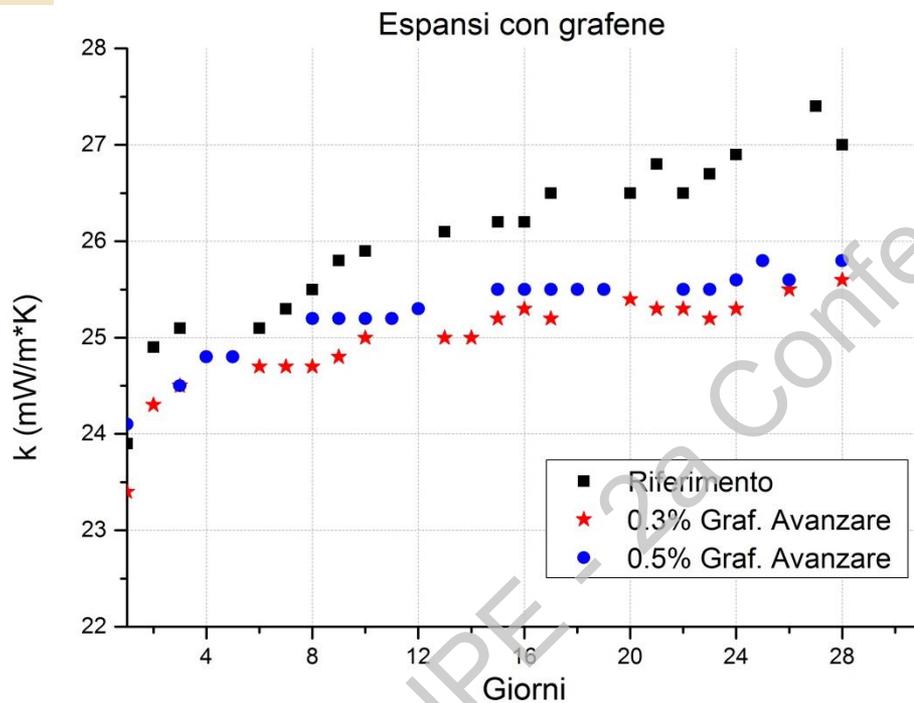
$d_c$ : diametro medio di cella inferiore

| Nome espanso         | Diam. Cella ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------------------|-------------------------------|
| Riferimento          | $210 \pm 14$                  |
| 0.3% Grafene         | $152 \pm 13$                  |
| 10%PX98HE            | $246 \pm 18$                  |
| 10%PX98HE + 0.3%Graf | $231 \pm 16$                  |

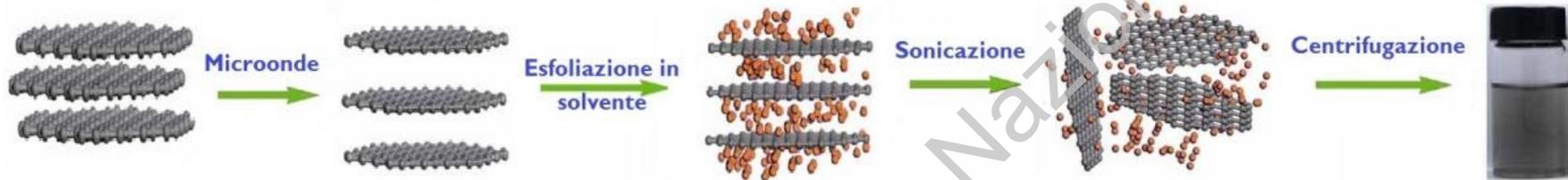


# Espansi caricati con grafene

## 4. Invecchiamento termico



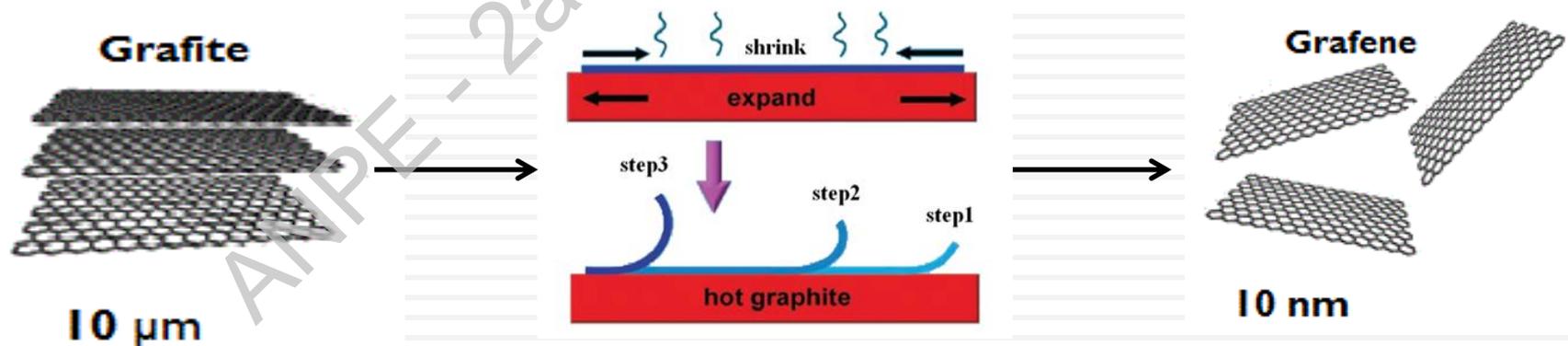
# Sintesi del grafene



**Caratterizzazione del prodotto:** Microscopia Raman, SEM, TEM, AFM

**Novità del grafene prodotto:**

- Impiego del MW in atmosfera inerte (minor durata del trattamento)
- Materiale prodotto esfoliato fino a 1000 volte rispetto a quello di partenza



# CONCLUSIONI

1. Studio di PUR additivati con grafite espandibile per migliorata reazione al fuoco → Scelta della grafite PX98HE
2. Studio di PUR additivati con grafene con migliorate prestazioni
  - Migliori proprietà meccaniche
  - Conducibilità termica iniziale più bassa
  - Invecchiamento termico notevolmente rallentato
3. Sviluppo di un processo di esfoliazione di grafene a partire da grafite espandibile → Ridotto lo spessore di un fattore  $10^3$

# SVILUPPI FUTURI

- **Ottimizzazione dei parametri di processo di sintesi del grafene**, in particolare centrifugazione ed essiccazione.
- **Aumento della resa**

**GRAZIE PER L'ATTENZIONE**

ANPE - 2a Conferenza Nazionale