POLIURETANO 4.0

4a
Conferenza Nazionale
Poliuretano Espanso
rigido

Roma

10 ottobre 2019

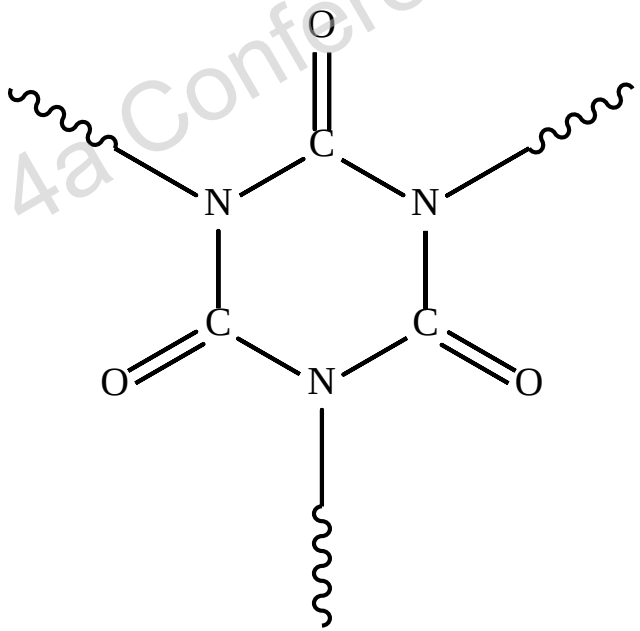
Studio di materiali compositi a matrice poliisocianurata resistenti in condizioni di incendio

ANPE - 4a Conferenza Nazionale

Alessandro Franchini

INTRODUZIONE - POLIISOCIANURATO

- I poliisocianurati (PIR) sono polimeri chimicamente simili ai poliuretani ad eccezione della maggiore quantità di poliisocianato utilizzato nella sintesi: i gruppi –NCO in eccesso rispetto al polialcol si legano in modo tale da formare la tipica struttura isocianurica

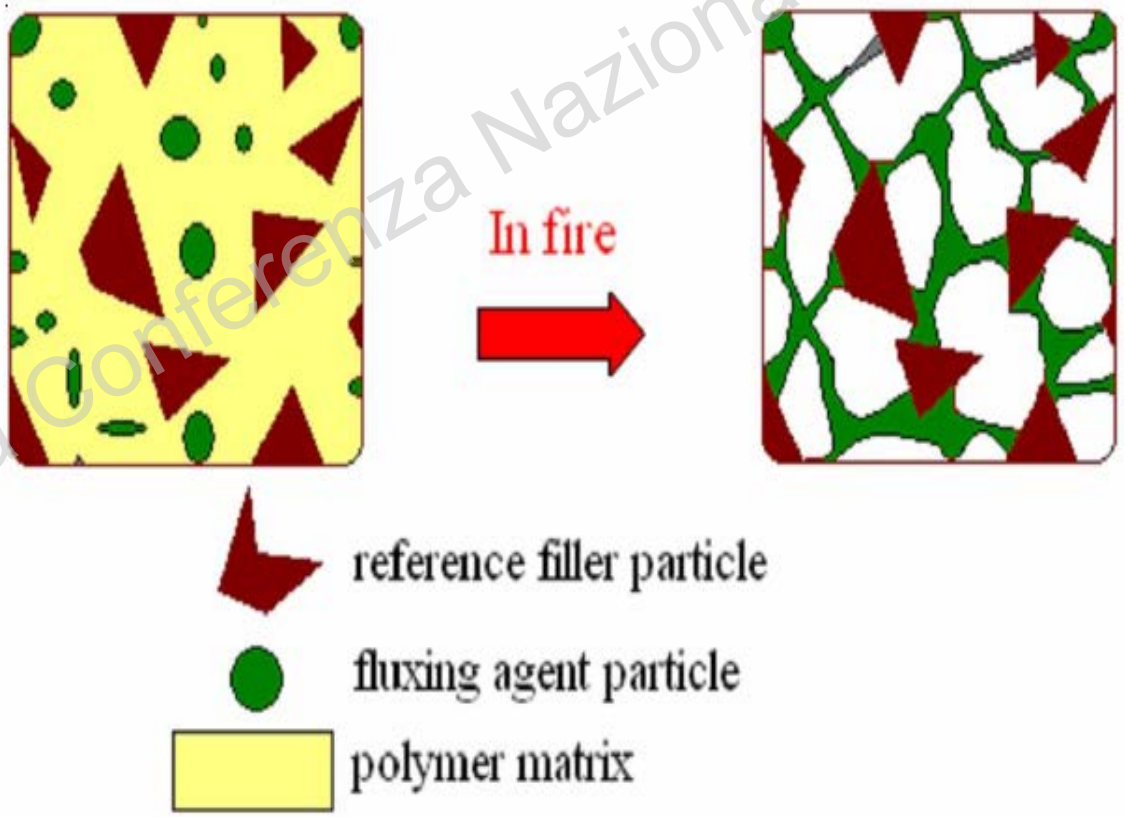


ANPE - 4a Conferenza Nazionale

METODOLOGIA “A”

I componenti principali utilizzati secondo questa metodologia sono:

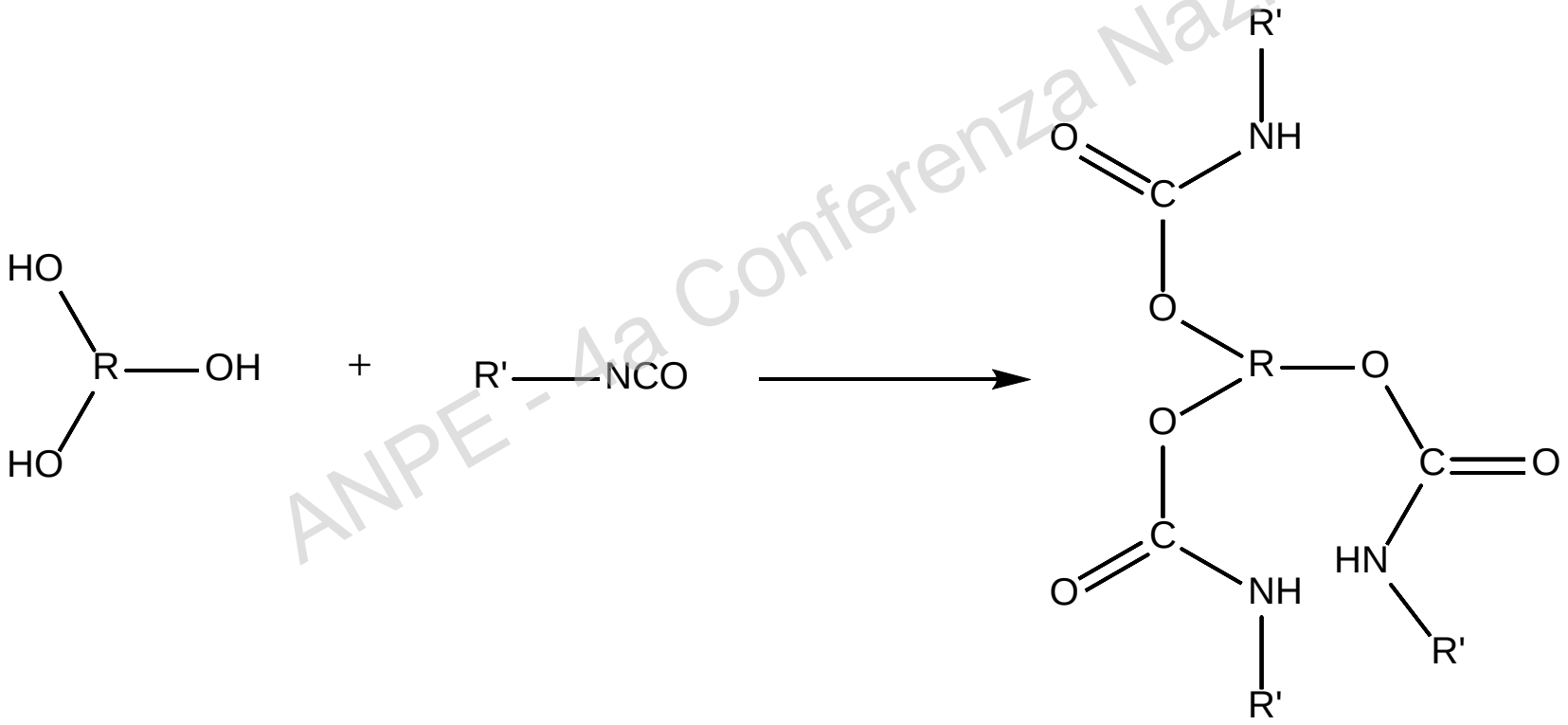
- Matrice polimerica
- *Reference filler* (silicato)
- *Fluxing agent*
- Additivi vari



ANPE - 4a Conferenza Nazionale

METODOLOGIA “B”

Il modificatore inorganico (idrossido di alluminio, ATH) è miscelato con il poliisocianato e forma con questo legami covalenti



ANPE - 4a Conferenza Nazionale

PREPARAZIONE CAMPIONI - MATERIALI

Composti	Caratteristiche
Poliolo poliestere aromatico a base di acido tereftalico	n OH = 210, viscosità a 25°C = 1500 mPa*s
Difenilmetanodiisocianato	funzionalità = 2,2-2,3, titolo NCO = 32, viscosità a 25°C = 50 mPa*s
Catalizzatore	8 % wt di N,N-Dimetilcicloesilammina e 18 % wt di ottoato di potassio
Water scavenger	50 % wt di zeolite in olio di ricino
Tensioattivo	tensioattivo siliconico
Agente disperdente	additivo per diminuire la viscosità della miscela
Ritardante di fiamma	fosfato oligomerico liquido, ca. 11% di fosforo

AIRP - 4a Conferenza Nazionale

SELEZIONE FORMULAZIONI

Formulazione	$CaCO_3$	Talco	Wollastonite	APP (ammonio polifosfato)	ZnB	ATH	Composti a base di Ti	Ritardante di fiamma nel poliolo	Percentuale modificatore inorganico
1	No	No	No	No	No	No	No	No	0%
2	Si	No	No	No	No	No	No	No	ca. 30 %
3	Si	No	No	No	No	No	No	Si	ca. 30 %
4	Si	No	No	No	No	No	No	No	ca. 40 %
5	No	No	Si	Si	No	No	Si	No	ca. 30 %
6	No	No	Si	Si	No	No	Si	Si	ca. 30 %
7	No	Si	No	Si	No	No	Si	No	ca. 30 %
8	No	Si	No	Si	No	No	Si	Si	ca. 30 %
9	No	Si	No	Si	No	Si	No	No	ca. 30 %
10	No	Si	No	Si	No	Si	No	Si	ca. 30 %
11	No	No	Si	Si	No	Si	No	No	ca. 30 %
12	No	No	Si	Si	No	Si	No	Si	ca. 30 %
13	No	Si	No	No	Si	Si	No	No	ca. 30 %
14	No	Si	No	No	Si	Si	No	Si	ca. 30 %
15	No	No	No	No	No	Si	No	No	ca. 30 %
16	No	No	No	No	No	Si	No	Si	ca. 30 %

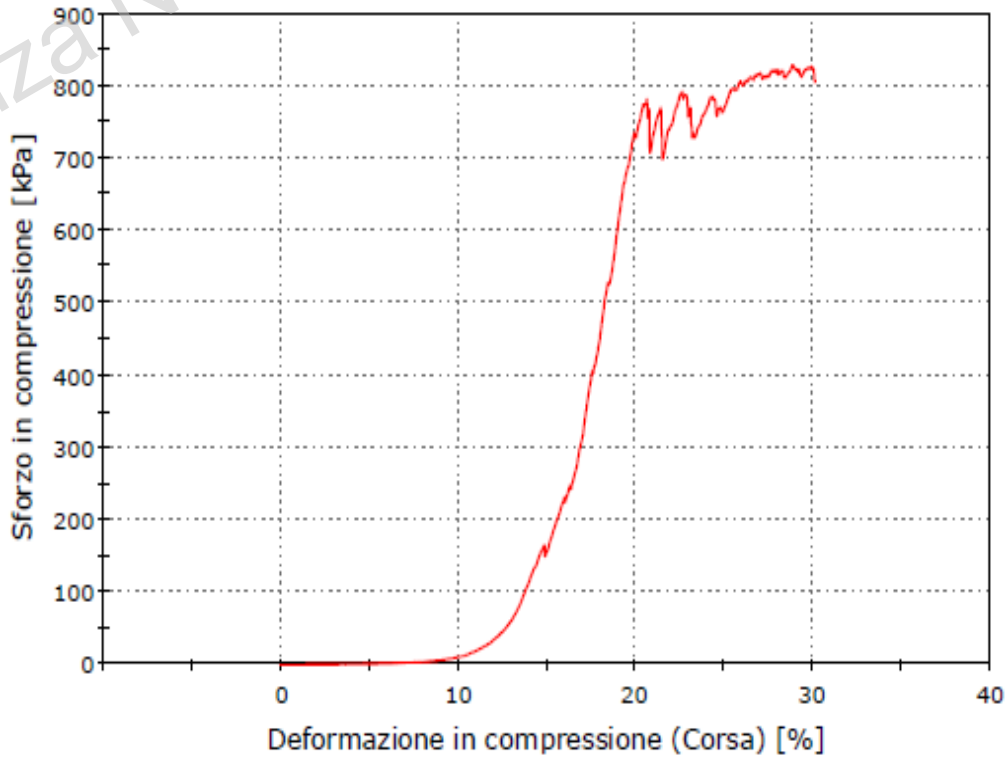
AIMAT - 4a Conferenza Nazionale

CARATTERIZZAZIONE

La **caratterizzazione meccanica** tramite compressione è stata eseguita per valutare le proprietà dei materiali dopo l'esposizione ad alta temperatura in condizioni controllate (muffola)

T	Massimo stress	Deformazione al massimo dello stress	Modulo	Massa rimasta	Densità
[°C]	[kPa]	[%]	[MPa]	[%]	[g/ml]
400	700,0 - 830,0	25,0 - 28,0	11,0 - 14,0	61	0,30 - 0,40
700	20,0 - 35,0	30	0,16 - 0,20	27,0 - 30,0	0,40 - 0,50
1000	32,0 - 44,0	30	0,18 - 0,23	22,0 - 23,0	0,40 - 0,50
1200	66,0 - 90,0	30	0,48 - 0,50	21,0 - 22,0	0,30 - 0,40

Formulazione 10 (Parte inorganica APP:ATH:talco 1:2:2,5)



ANPE - 4a Conferenza Nazionale

CARATTERIZZAZIONE

Campioni con approccio “A” dopo trattamento termico a:

- ❖400°C (a)
- ❖700 °C (b)
- ❖1000°C (c)
- ❖1200°C (d)

(a)

(b)

(c)

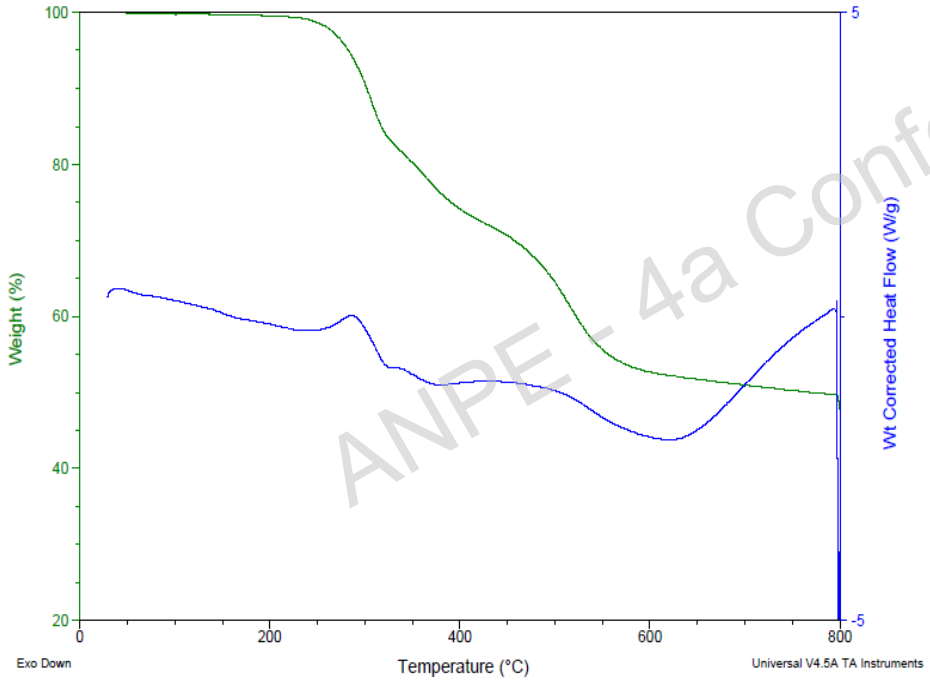
(d)

ANPE - 4a Conferenza Nazionale

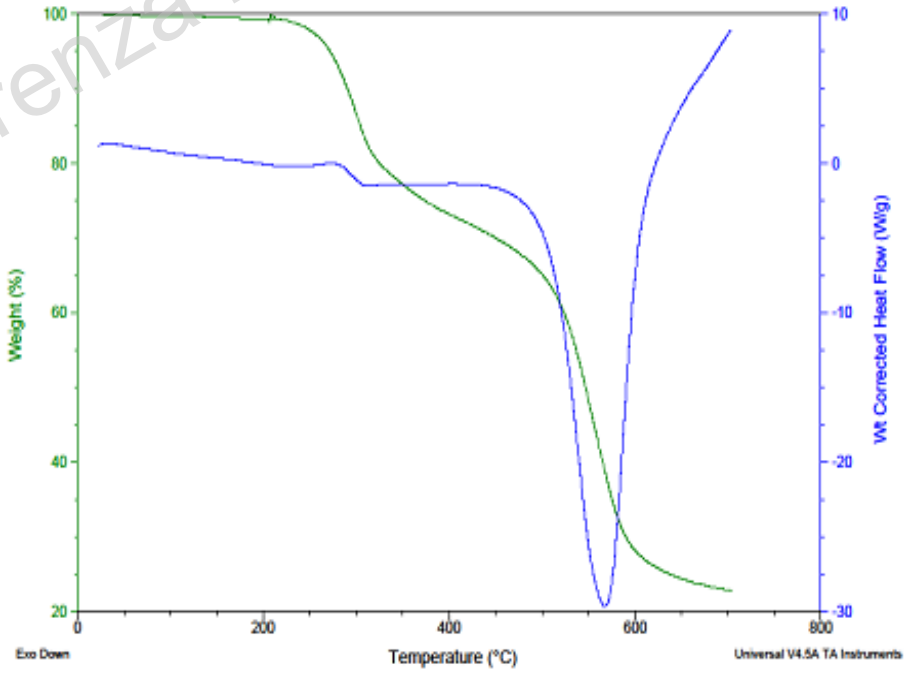
CARATTERIZZAZIONE

L'**analisi termica** (SDT - Simultaneous DSC and TGA) è stata usata per valutare le trasformazione endotermiche ed esotermiche all'interno dei materiali

Formulazione 10



Atmosfera inerte



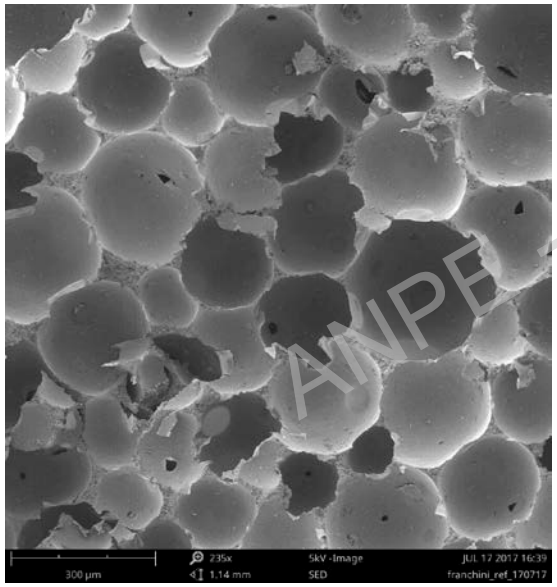
Atmosfera ossidativa

ANPE - 4a Conferenza Nazionale

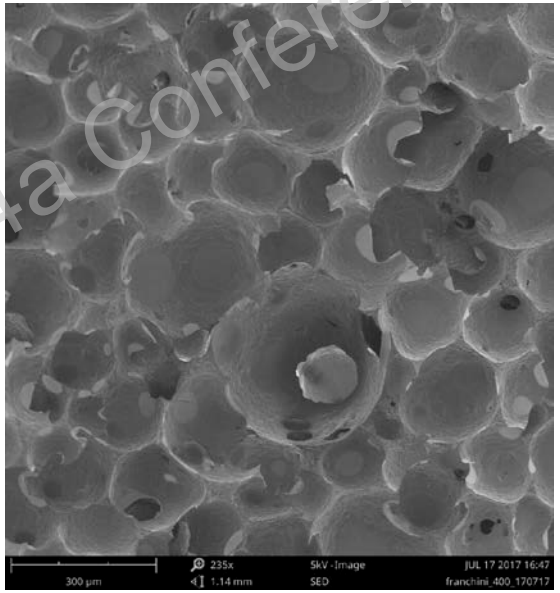
CARATTERIZZAZIONE

L'**analisi SEM** è stata eseguita per valutare se sulla superficie, a livello microscopico, si notasse una cementificazione del materiale all'aumentare della temperatura

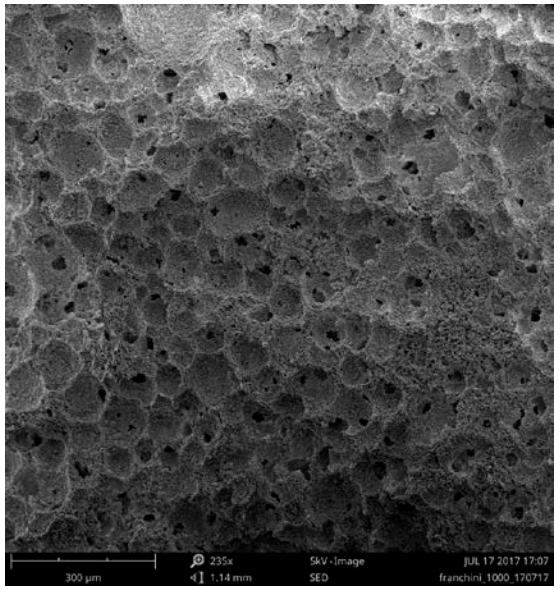
Formulazione 10



25°C



400°C

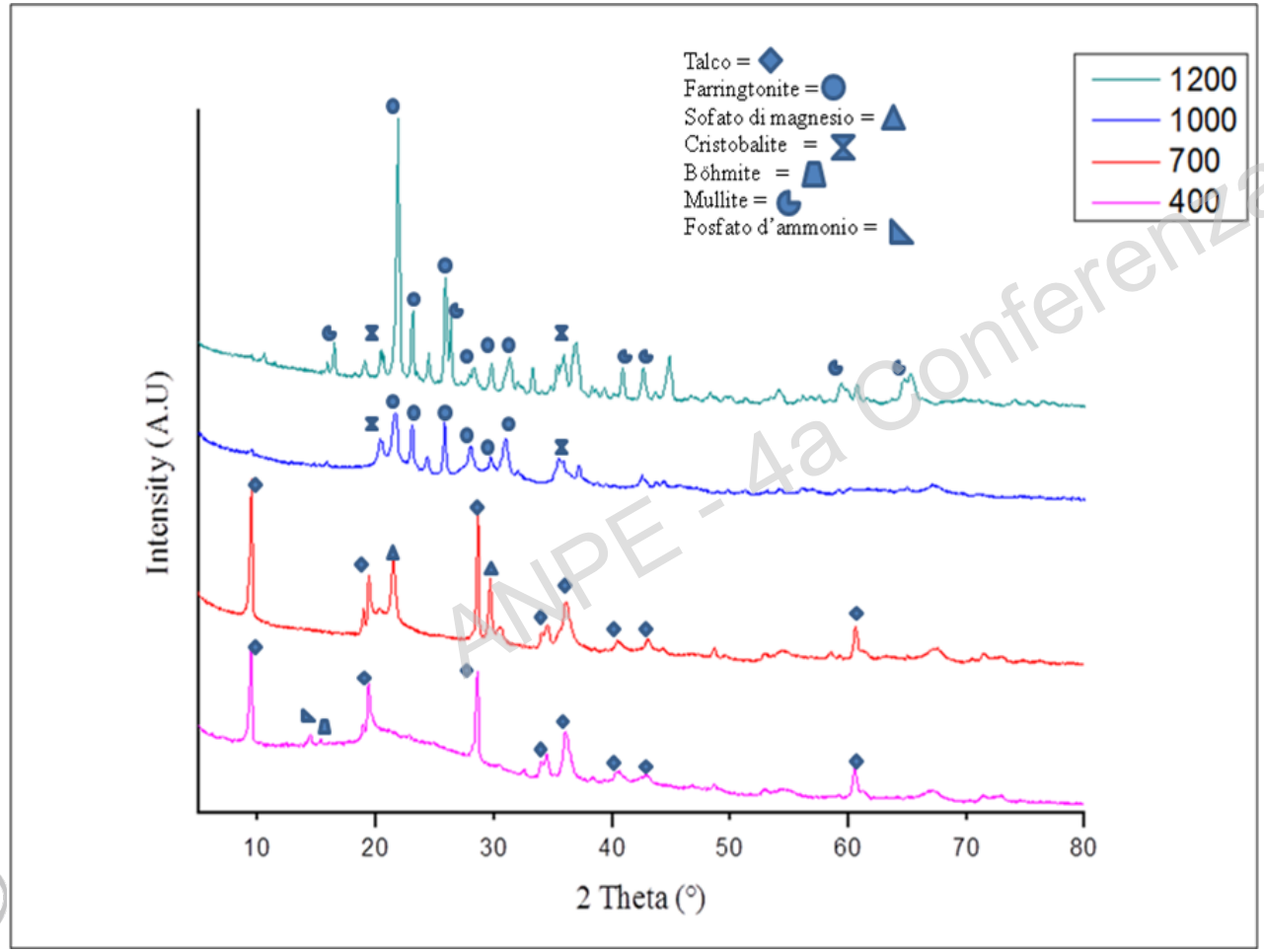


1000°C

AIMAT - 4a Conferenza Nazionale

CARATTERIZZAZIONE

L'**analisi di diffrazione ai raggi X** (XRD) è stata condotta per valutare l'evoluzione della fase cristallina all'aumentare della temperatura.



Legenda:

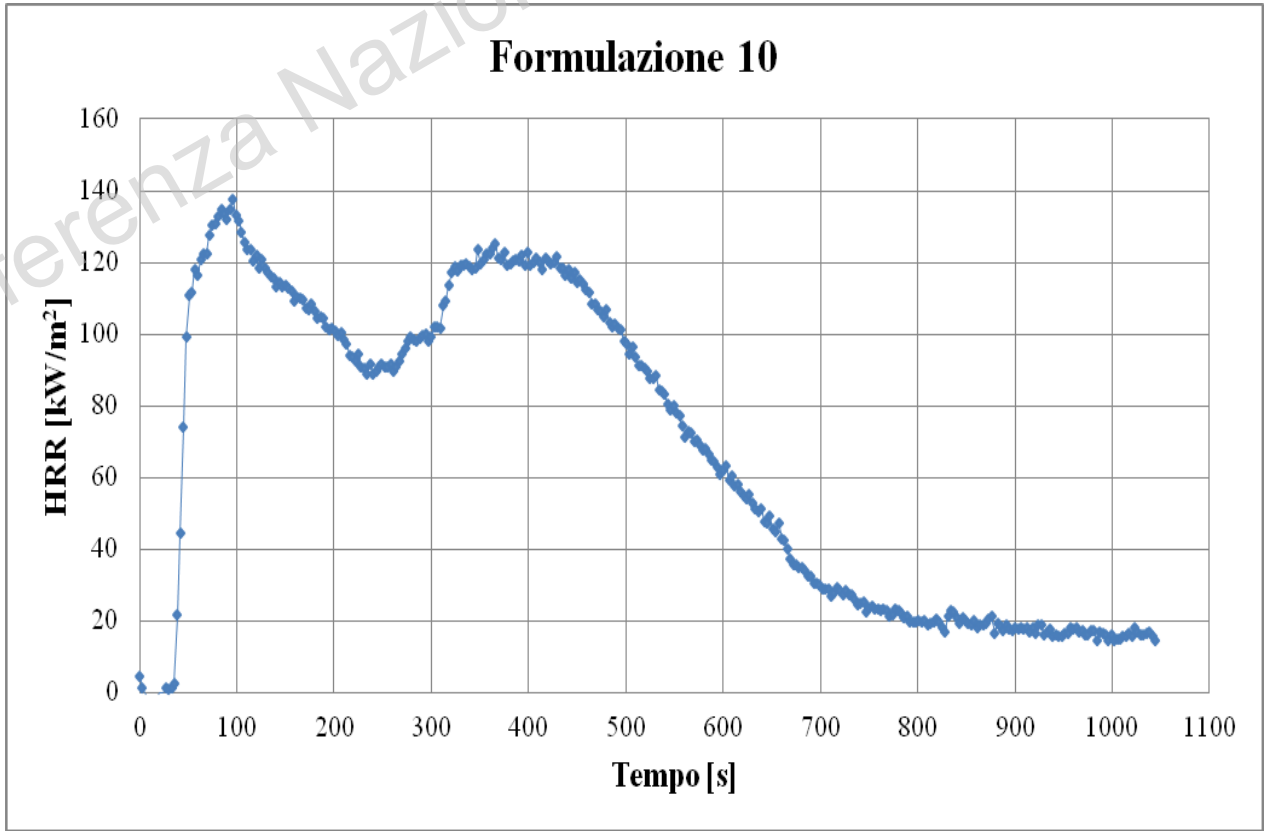
- talco monoclino [$Mg_3SiO_4O_{10}(OH)_2$];
- fosfato d'ammonio [$(NH_4PO_3)_4$];
- böhmite orto rombica [$AlO(OH)_2$];
- magnesio difosfato monoclino [$(Mg_2P_2O_7$];
- farringtonite monoclina [$Mg(PO_4)_2$];
- cristobalite tetragonale [SiO_2];
- mullite orto rombica Al_2SiO_5.

ANPE - 4a Conferenza Nazionale

CARATTERIZZAZIONE

Il **test al calorimetro a cono** è stato effettuato per valutare il comportamento al fuoco dei materiali

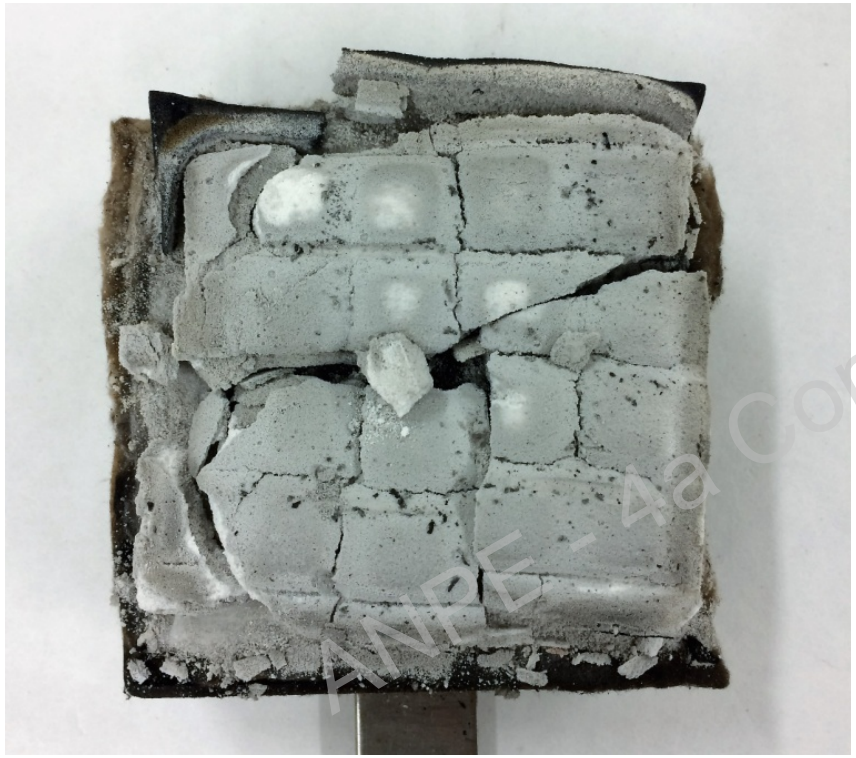
Formulazione	Tempo di ignizione [s]	Tempo di flame out [s]	HRR massimo picco [kW/m^2]
3	31 – 24	780 - 812	119 - 156
6	16 – 19	609 - 628	128 - 145
8	17 – 22	527 - 830	169 - 196
10	29 – 35	850 - 912	125 - 138
12	29	879	122



ANPE - 4a Conferenza Nazionale

CARATTERIZZAZIONE

Aspetto di alcuni campioni dopo il test con il calorimetro a cono



Formulazione 3
(Carbonato di calcio)

Formulazione 12
(APP:ATH:wollastonite 1:2:2,5)

AIPE - 4a Conferenza Nazionale

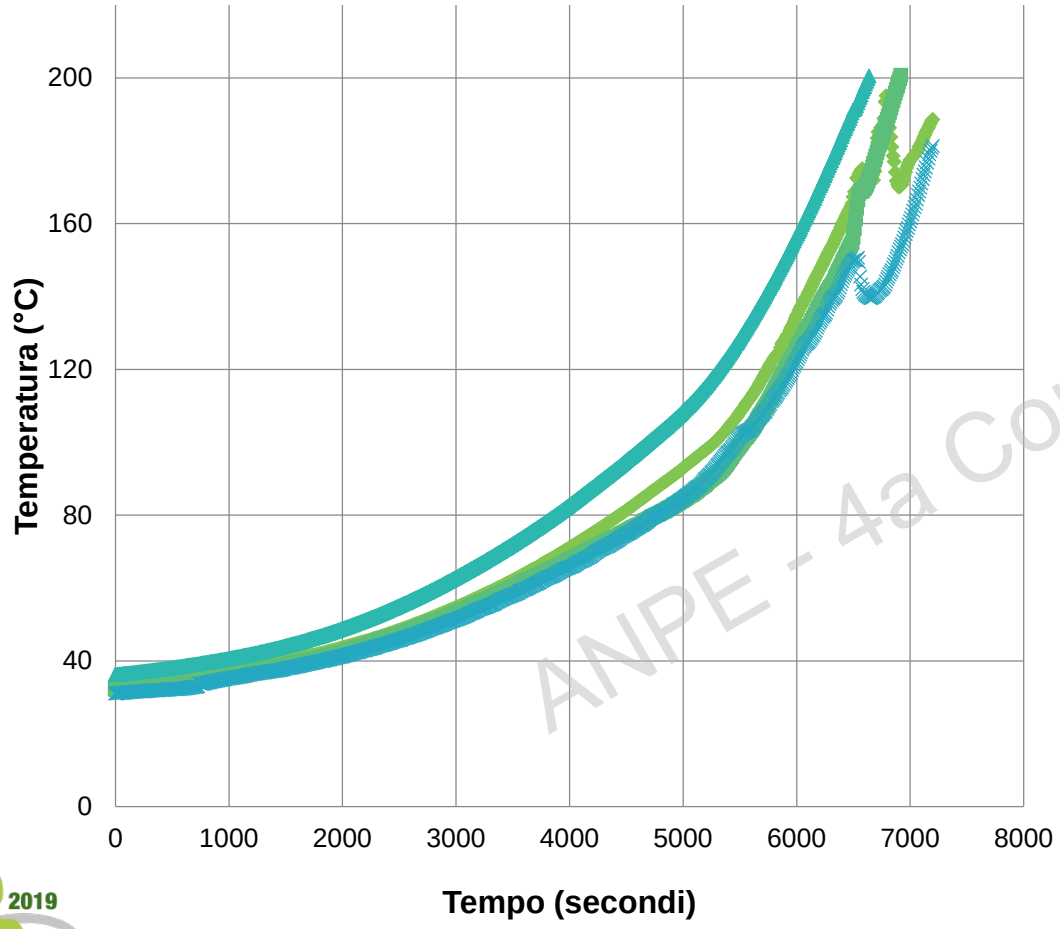
CARATTERIZZAZIONE

Valutazione del parametro isolamento in un **test di resistenza al fuoco** di profili di serramenti (piccola scala, muffola)

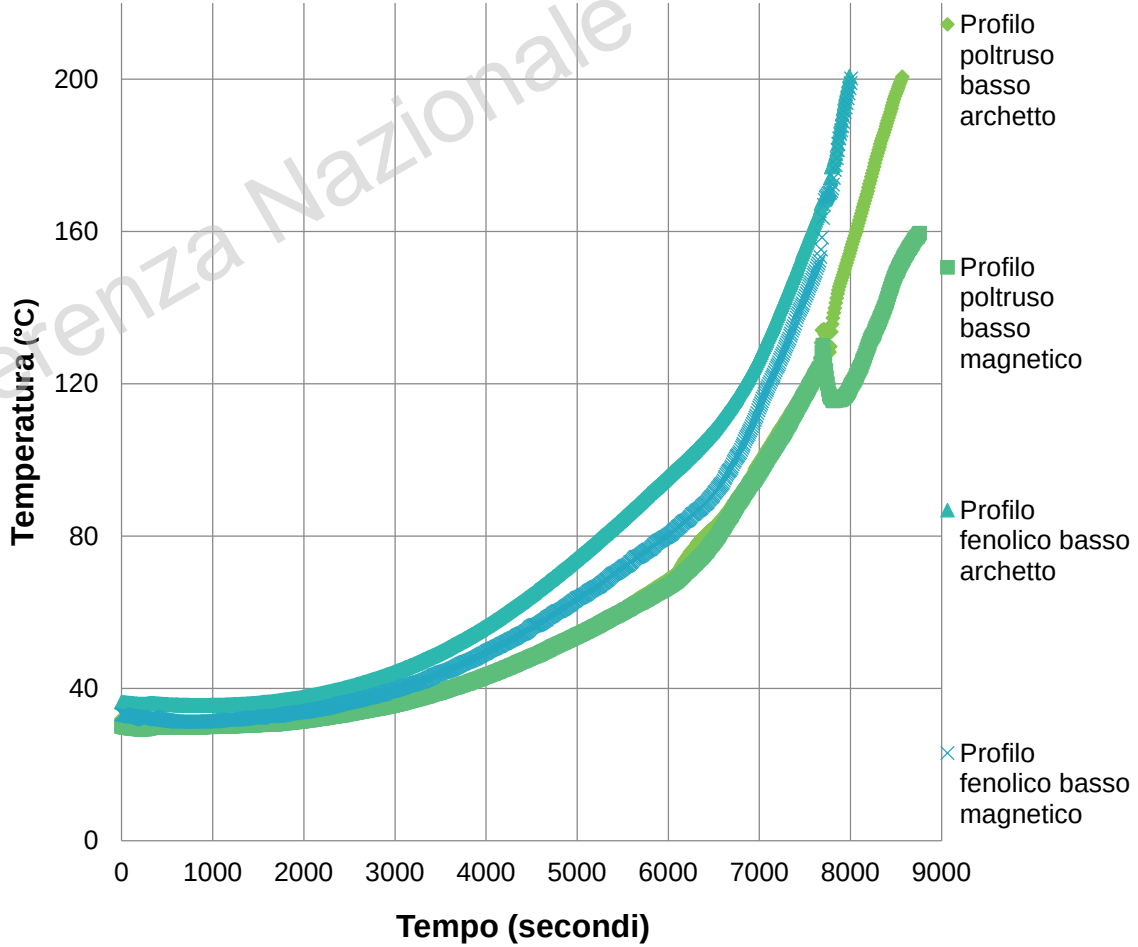
ANPE – 4a Conferenza Nazionale

CARATTERIZZAZIONE

Formulazione 10 TALCO:ATH:APP



Formulazione 3 CALCIO CARBONATO



ANPE - 4a Conferenza Nazionale

CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni:

- la metodologia “A” è sicuramente migliore rispetto a quella “B” per ottenere le caratteristiche desiderate;
- i test di compressione evidenziano una diminuzione della proprietà meccaniche fino alla temperatura di 700°C a cui segue un aumento fino alla temperatura di 1200°C;
- l’analisi SEM ha permesso di verificare una *cementificazione* dei componenti a temperature elevate (1000°C);
- l’analisi XRD ha confermato l’aumento di cristallinità e una variazione della fase cristallina all’interno del campione;
- il calorimetro a cono ha evidenziato che, alla temperatura di analisi, il riferimento ha un comportamento al fuoco paragonabile ai campioni in cui si verifica la *ceramizzazione*, risultando però meno coeso. L’uso di ATH e wollastonite come silicato migliora il comportamento al fuoco dei materiali.

ANPE - 4a Conferenza Nazionale

RINGRAZIAMENTI

- Relatrice:

  Prof.ssa E. Salatelli (elisabetta.salatelli@unibo.it)

- Correlatori :

  Dott. L. Bertucelli (lbertucelli@dow.com)

  Dott. G. Zattini (giorgio.zattini3@unibo.it)

AIMAT - 4a Conferenza Nazionale

Grazie per l'attenzione

Alessandro Franchini

ANPE - 4a Conferenza Nazionale

www.poliuretano.it