

Studio delle proprietà strutturali e del comportamento al fuoco di espansi poliisocianurici ad elevato indice di -NCO

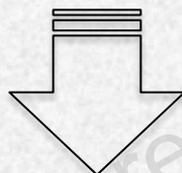
Ing. Francesca Piovesan

Anno Accademico 2015-2016

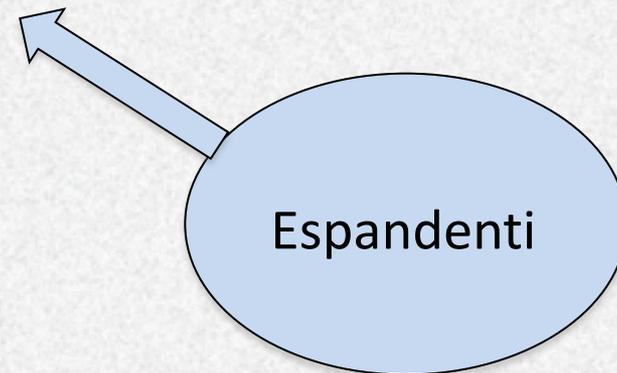
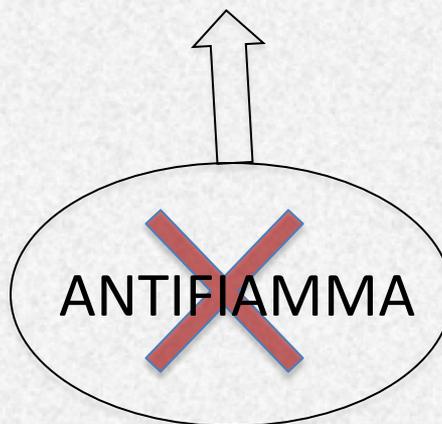
MILANO, 25 maggio 2017



**Preparazione di
poliisocianurati espansi rigidi**



**Condizioni ottimali per stabilità
termica e comportamento al fuoco**





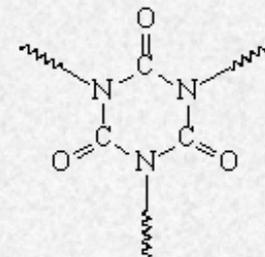
- ❖ Ottimizzazione della formulazione e sintesi di poliisocianurati ad elevato indice di $-NCO$
- ❖ Caratterizzazione chimica, fisico-meccanica, morfologica
- ❖ Analisi del comportamento al fuoco
- ❖ Conclusioni
- ❖ Sviluppi futuri



**MATRICE
POLIMERICA
TERMICAMENTE
STABILE**

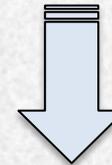
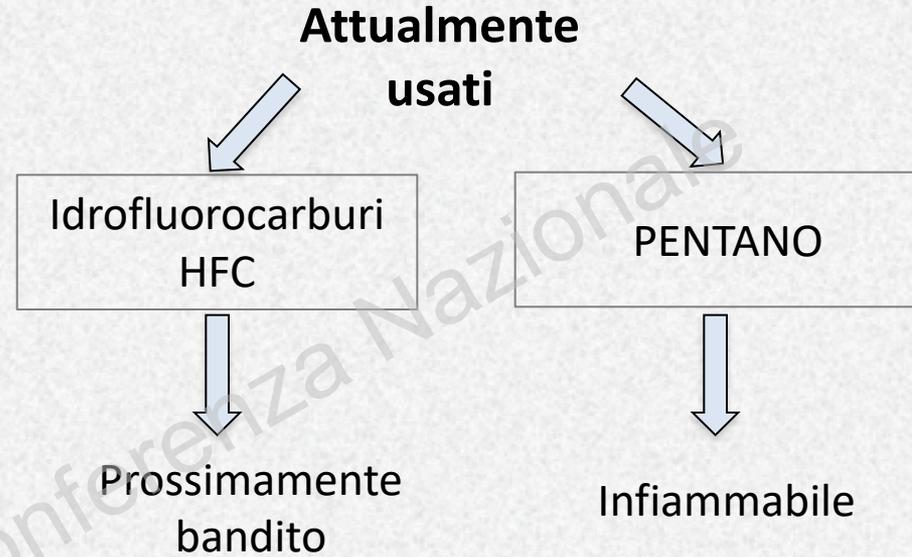
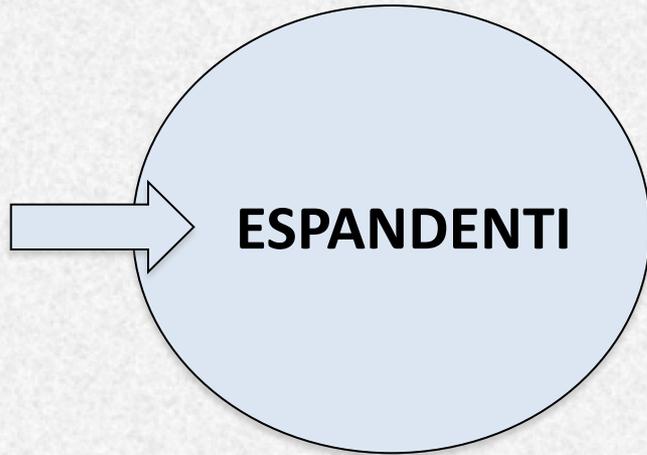


Aumento del contenuto di
strutture isocianuriche



Poliolo alifatico/aromatico

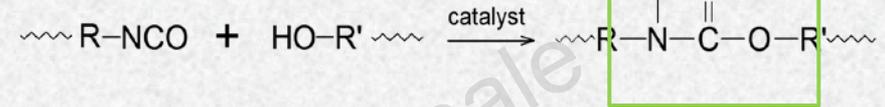
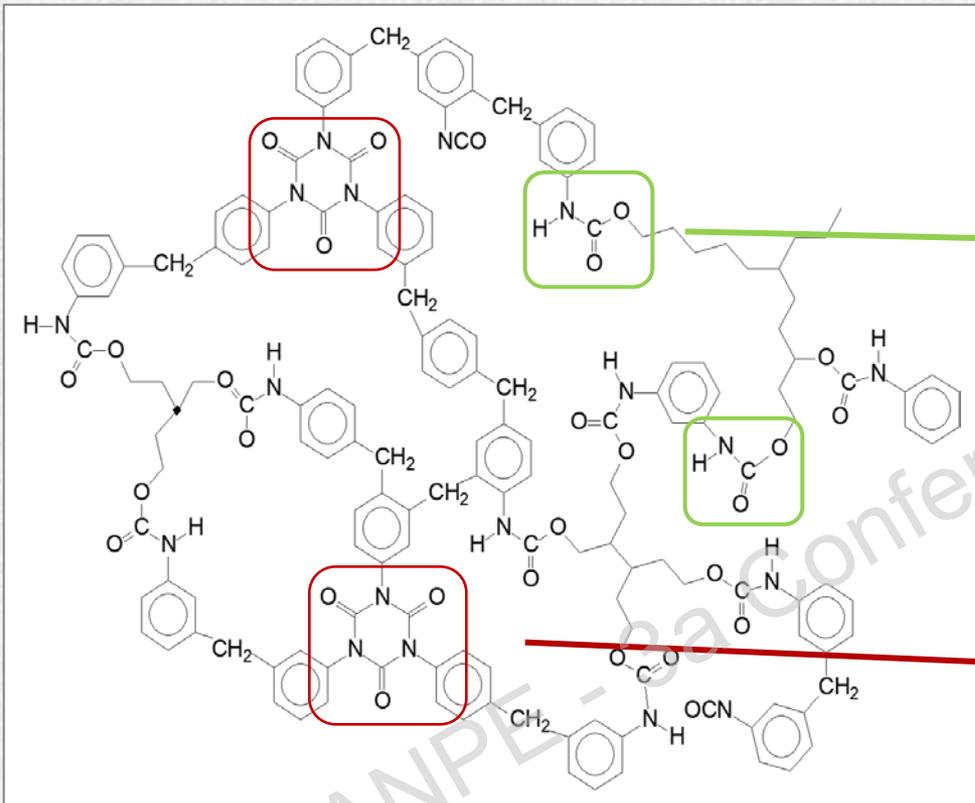




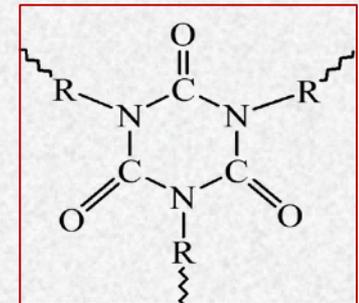
Soluzione: nuovi HFO

$CF_3-CH=CClH$
Honeywell

	ODP	GWP	Situazione attuale
<i>CFC 11</i>	1	4600	Bandito
<i>HCFC 141B</i>	0,11	700	Bandito
<i>HFC 245</i>	0	990	Ammesso con limitazioni
<i>HFC 365</i>	0	910	Ammesso con limitazioni
<i>HC-pentano</i>	0	11	Ammesso
<i>Acqua</i>	0	0	Ammesso
<i>HFO</i>	0	1	Ammesso



URETANO



**ISOCIANURATO
(trimero)**

$$\text{Indice di isocianato} = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \cdot 100$$

400 - 900



Caratterizzazione

Fisico-meccanica

- Conducibilità termica
- Resistenza a compressione

Chimica

- FT-IR
- NMR

Morfologica

- ESEM:
riferimento
residuo di combustione

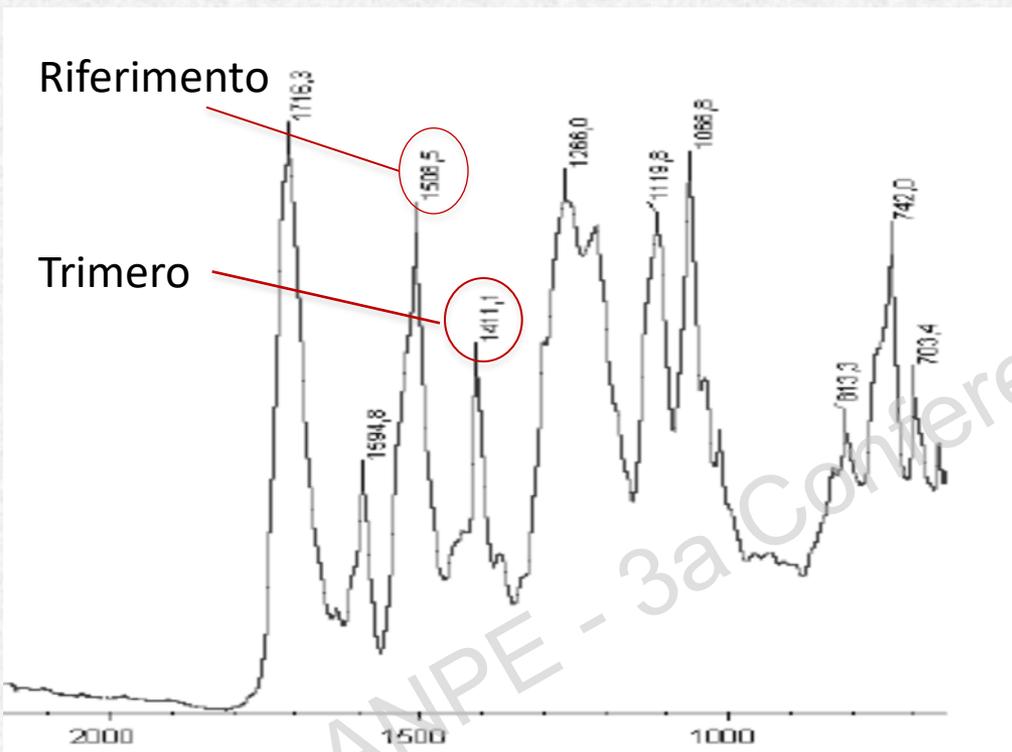
Reazione al fuoco

- LOI
- Piccola fiamma
- Pannello radiante
- Calorimetro a cono

Termica

- TGA
- DMA

Scopo: valutazione del contenuto di trimero nell'espanso poliisocianurico

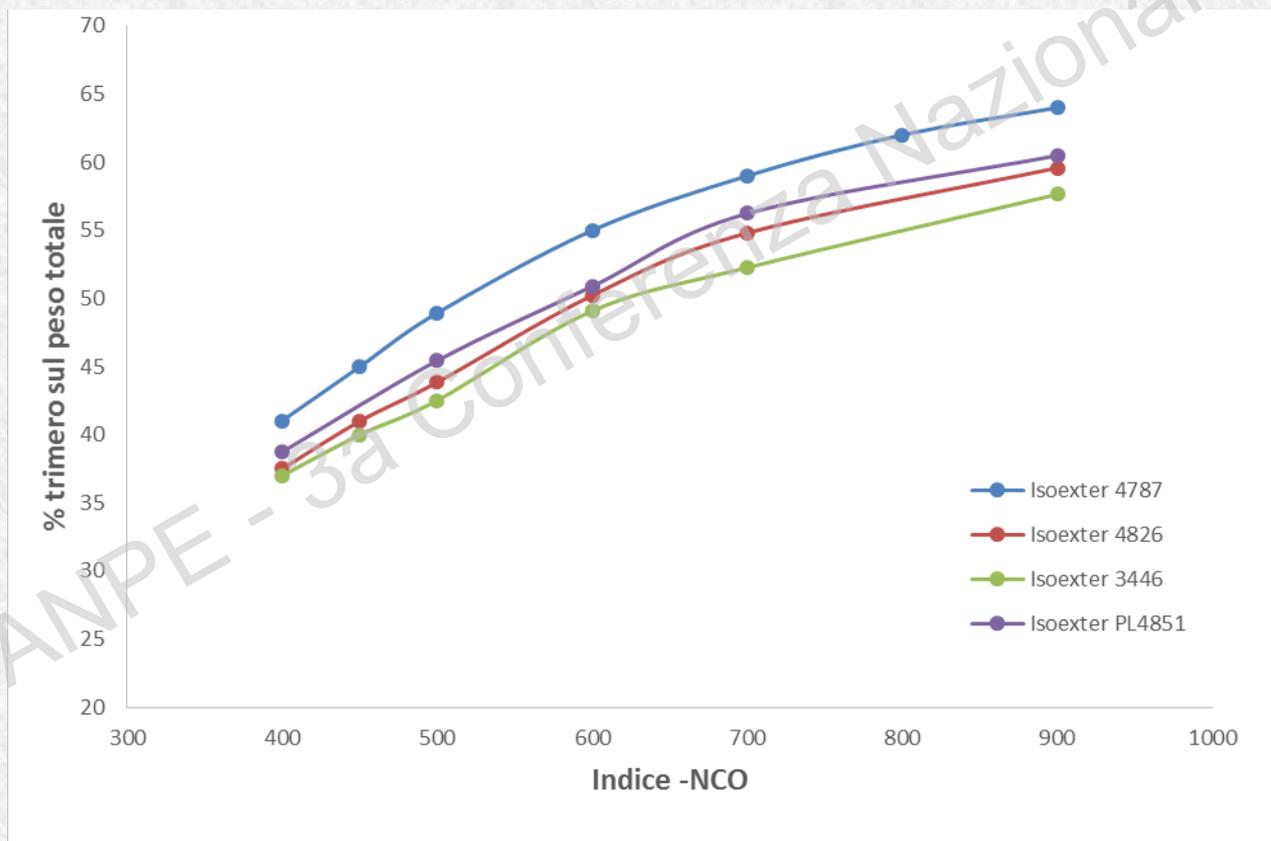


Numero d'onda [cm ⁻¹]	Assegnazione
2273	Stretching N=C=O (gruppo isocianico)
1716	Stretching C=O carbonile
1595	Respiro dell'anello aromatico
1508	Stretching C=C dell'anello aromatico
1411	Deformazione dell'anello isocianurico
1266	Stretching CCO asimmetrico estere aromatico
1220	Stretching C=O (uretano)
1120	Stretching OCC simmetrico estere aromatico
1067	Bending C-O-V
742	Bending out-of-plane CH aromatici

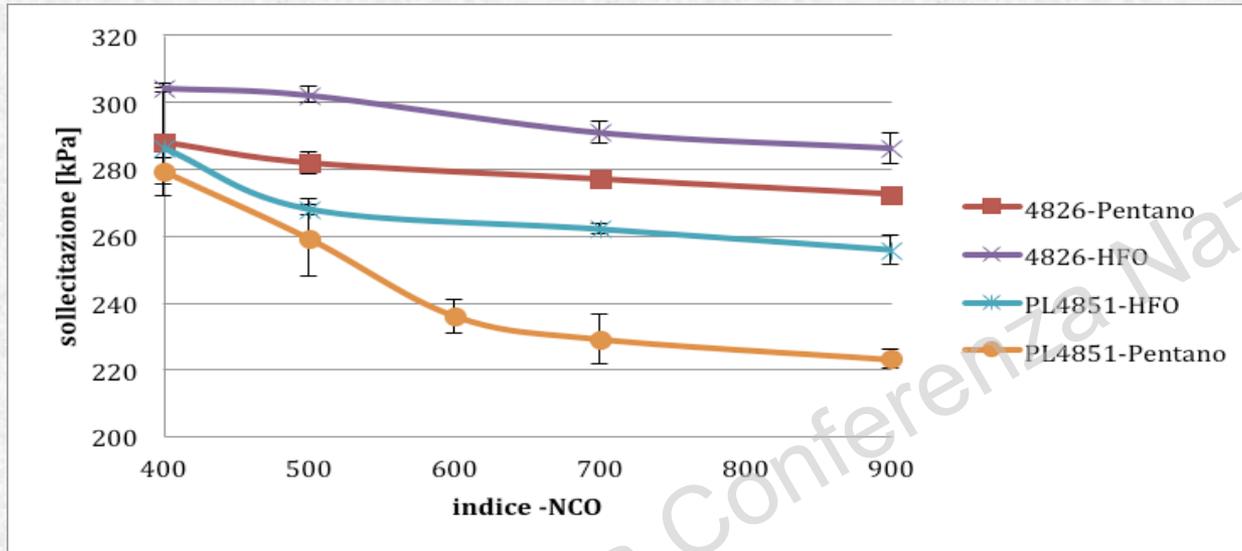
$$C_{trimero} = \frac{A_{1410}}{A_{1510}} \cdot \frac{\epsilon_{aromatico}}{\epsilon_{trimero}} \cdot C_{aromatici}$$



Contenuto di trimero negli espansi



Resistenza a compressione: sollecitazione [kPa]



- ✓ Diminuisce all'aumentare dell'indice di isocianato
- ✓ Più alta per espansi ad idrofluoro olefine (HFO) rispetto a quelli a pentano
- ✓ Più alta per poliolo alifatico che aromatico



CONDUCIBILITÀ TERMICA INIZIALE

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

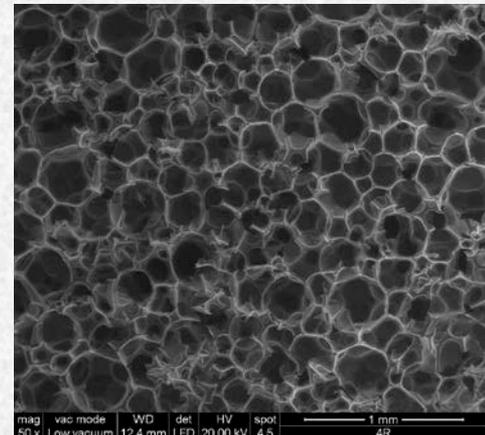
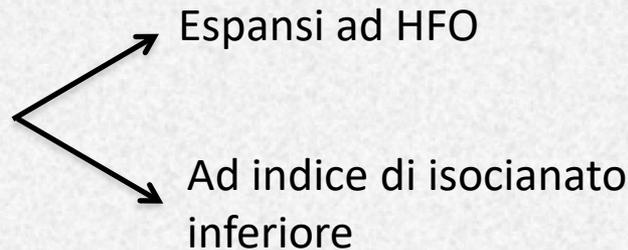
Contributo radiativo
proporzionale al
diametro cellulare



Dimensione celle [μm]	PENTANO		
	I _{NCO} =400	I _{NCO} =600	I _{NCO} =900
4826	240	265	300
3446	203	268	312
PL 4851	280	340	-

Dimensione celle [μm]	HFO		
	I _{NCO} =400	I _{NCO} =600	I _{NCO} =900
4826	250	268	293
PL 4851	254	287	304

Minore conducibilità
termica iniziale per gli
espansi con dimensione
cellulare inferiore



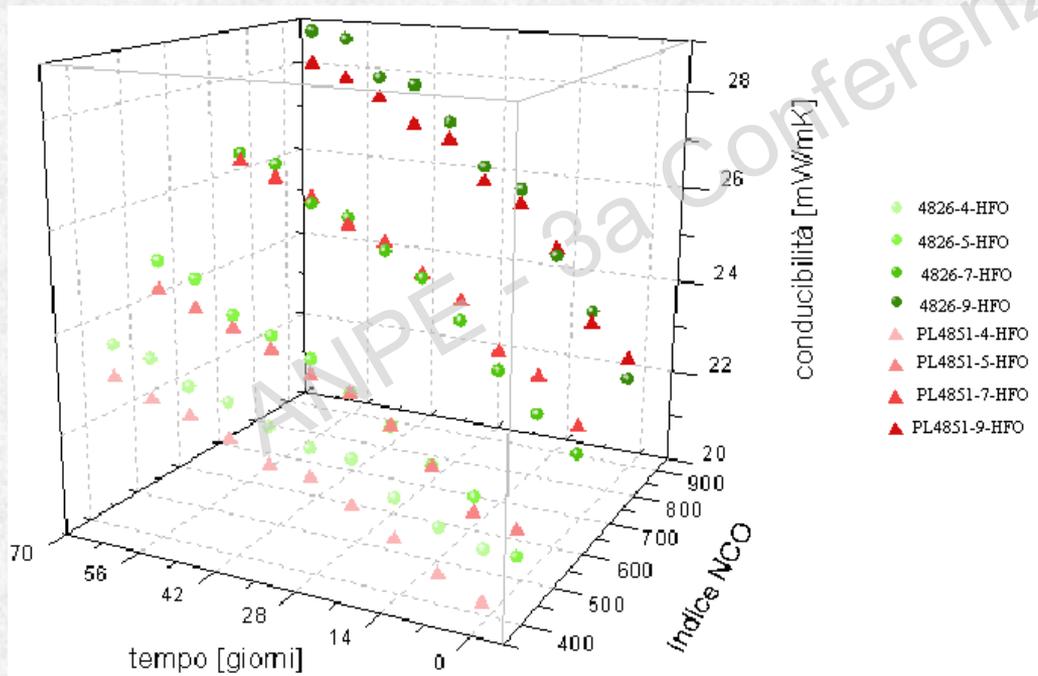
Aging: aumento della conducibilità per diffusione dell'espandente e controdiffusione dell'aria



Dipende da:

- Permeabilità dei gas nel materiale
- Percentuale di celle chiuse

Campione	Celle chiuse [%]
4826-4-HFO	88,0 %
4826-5-HFO	89,8 %
4826-7-HFO	88,1 %
4826-9-HFO	85,9 %
PL4851-4-HFO	89,9 %
PL4851-5-HFO	89,9 %
PL4851-7-HFO	88,0 %
PL4851-9-HFO	85,0 %
PL4851-4-PENT	87,5 %
PL4851-6-PENT	79,6 %

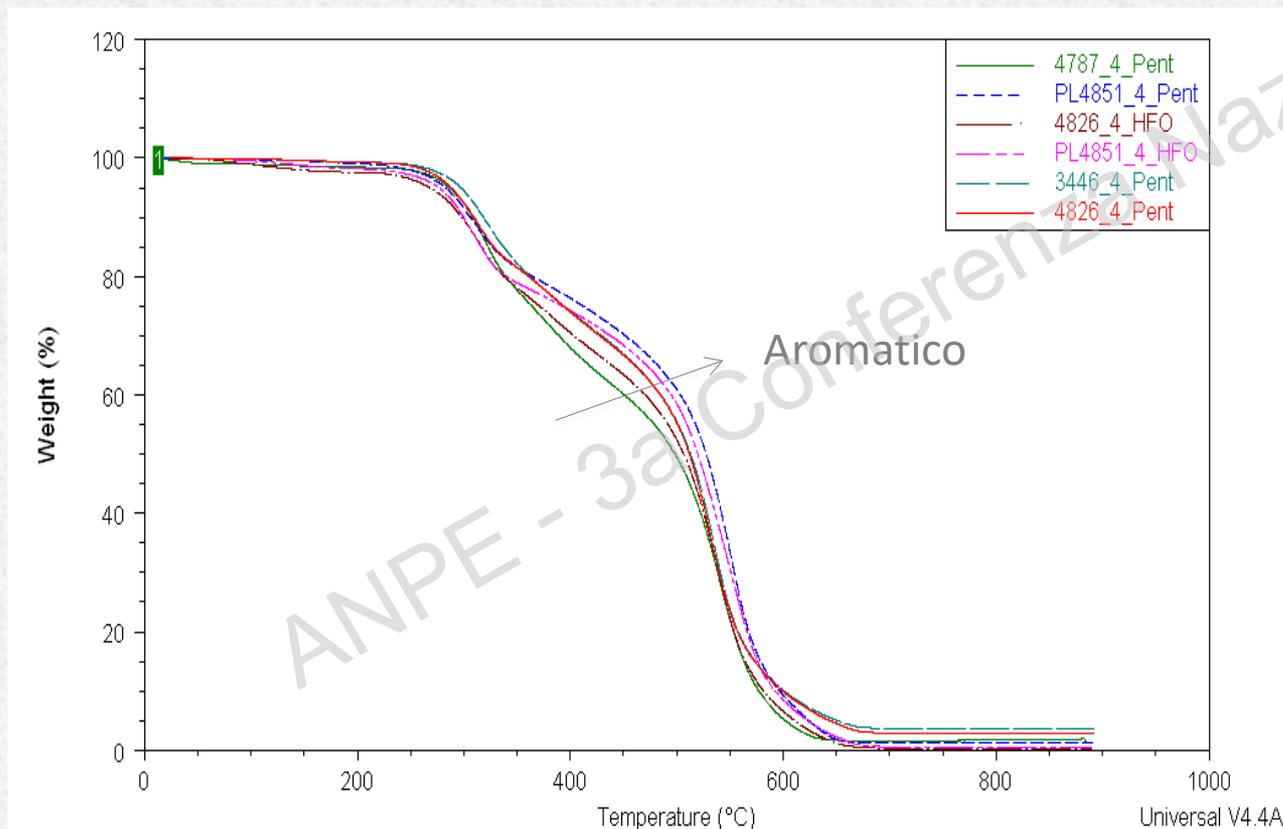


✓ L'incremento della conducibilità termica è maggiore all'aumentare dell'indice di isocianato

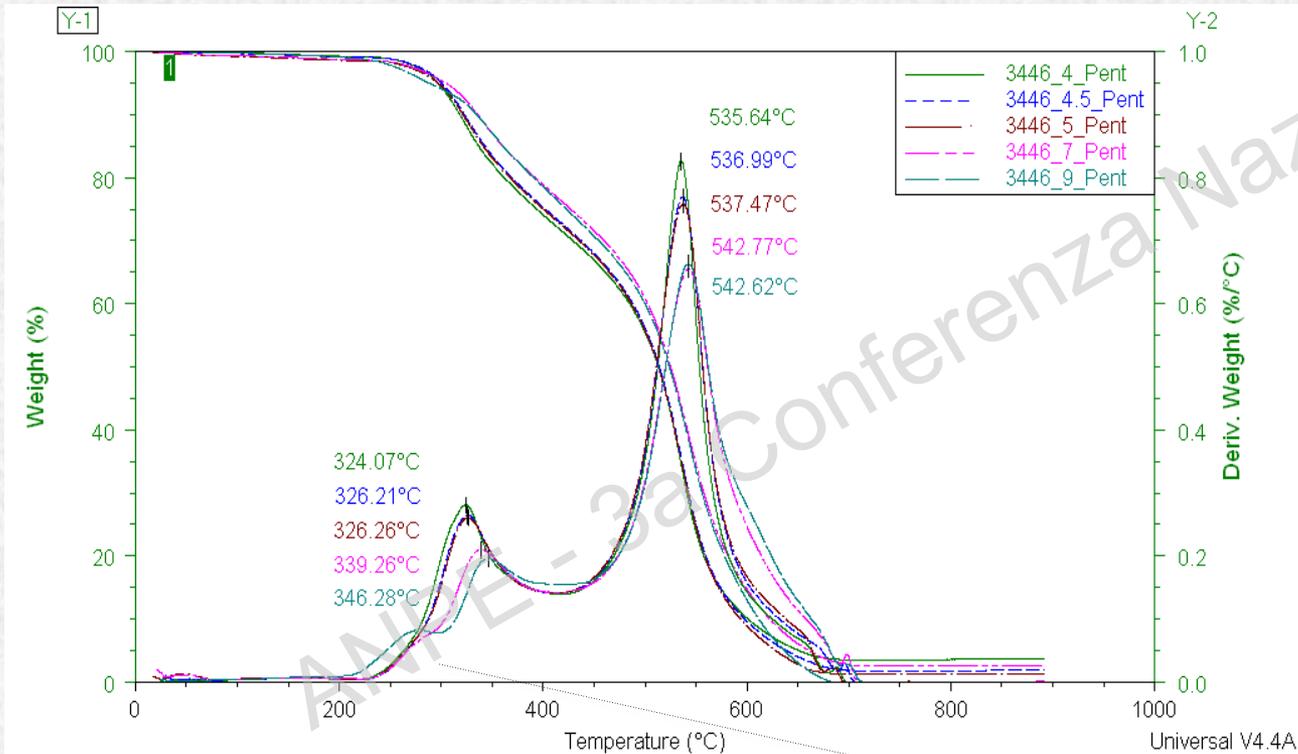
Conducibilità ± 0.5 [mW/m K]



Termogrammi di espansi ad indice di isocianato 400,
al variare del poliolo (atmosfera ossidante)



Termogrammi di espansi con poliolo aromatico, al variare dell'indice di isocianato (atmosfera ossidante)



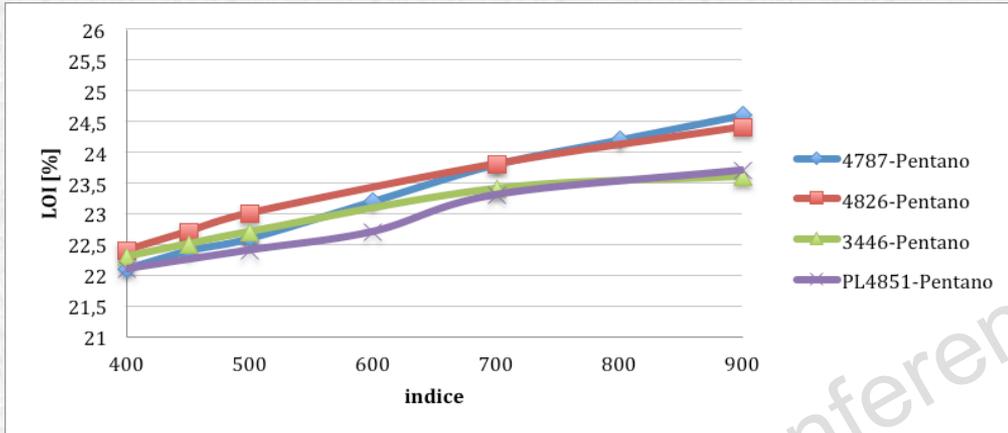
Derivata della TGA → velocità di degradazione del materiale



LOI = Limiting Oxygen Index

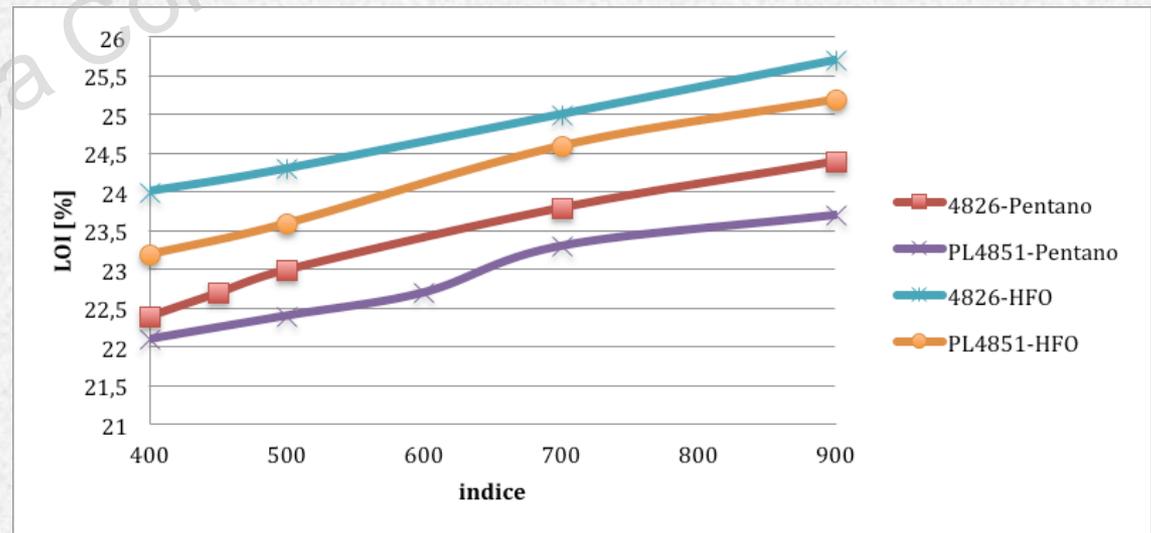
$$LOI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \cdot 100 [\%]$$

ISO 4589



✓ LOI aumenta all'aumentare dell'indice di isocianato

✓ LOI aumenta con HFO come espandente



Campioni con poliolo aromatico PL4851, indice 400, in funzione di indice ed espandente

- ✓ Spazio percorso dalla fiamma diminuisce usando HFO e aumentando l'indice di isocianato
- ✓ Velocità di propagazione della fiamma diminuisce all'aumentare dell'indice ed utilizzando HFO

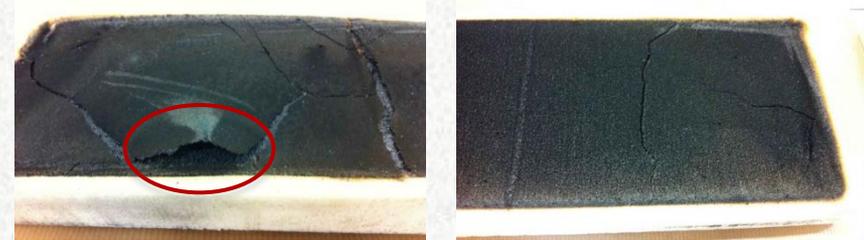


Pentano

HFO



Campioni con poliolo alifatico 4826, espanso a pentano, in funzione dell'indice di NCO



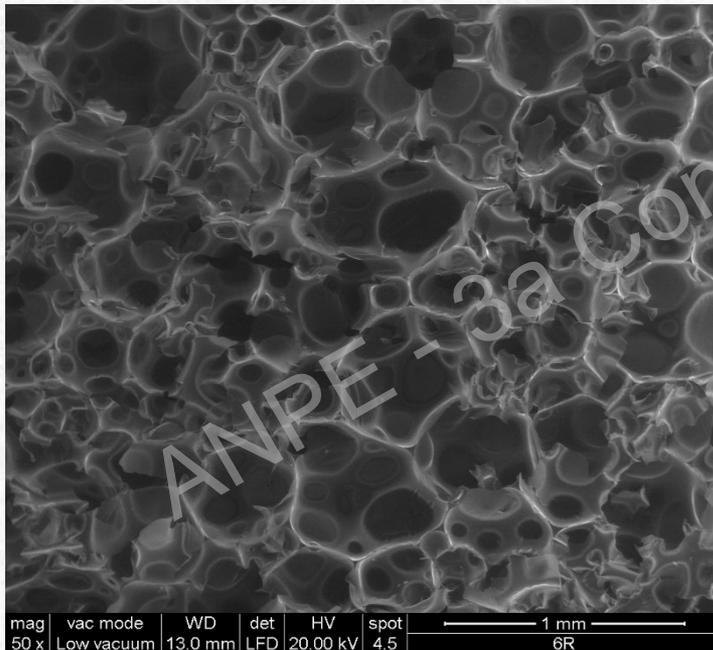
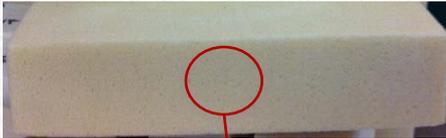
$I_{NCO} = 400$

$I_{NCO} = 900$

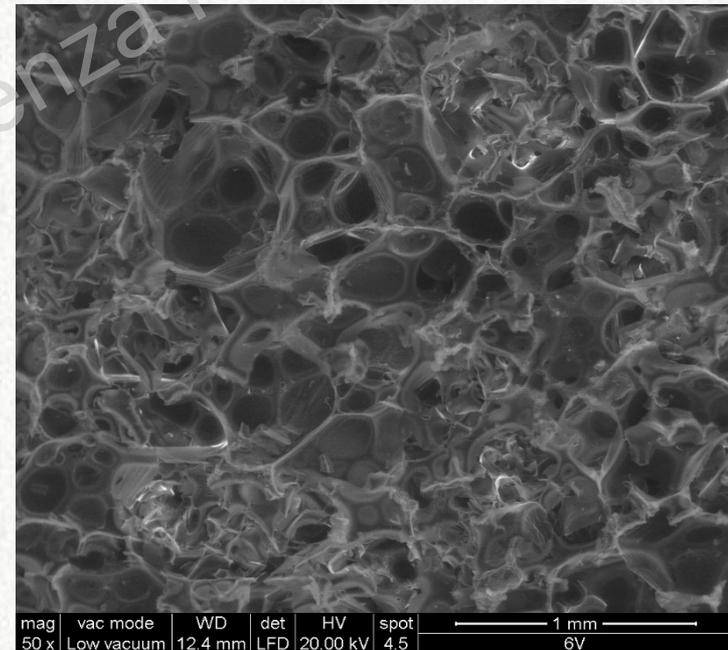
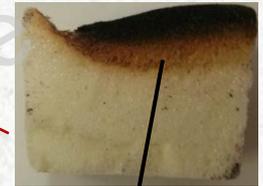
- ✓ Char più compatto all'aumentare dell'indice

Norma UNI 9174

Campione con poliolo aromatico PL4851, indice di NCO = 900, espanso a pentano



Riferimento



Residui combustione

Informazioni sul reale comportamento al fuoco,
soprattutto nella fase di propagazione.

Norma ISO 5660

PARAMETRI DETERMINABILI DALLA PROVA

HRR

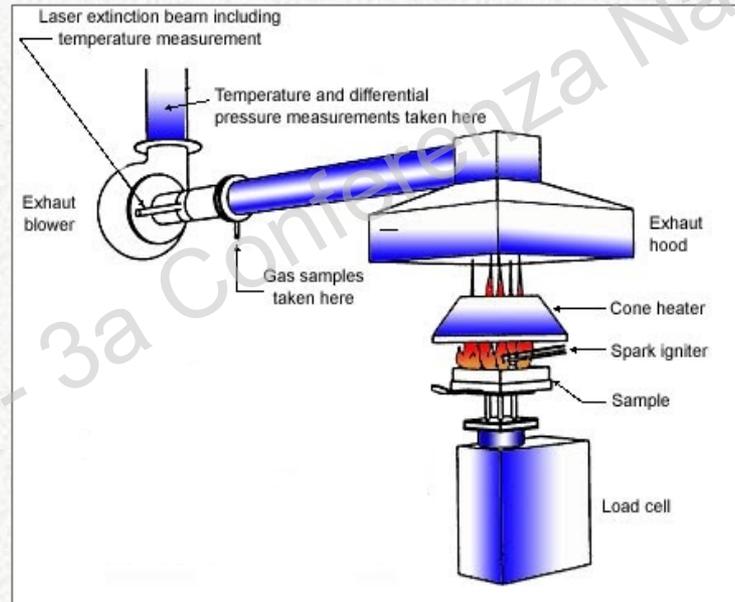
heat release rate
[kW/m²]

pHRR

peak of heat release rate
[kW/m²]

THR

total heat release
[MJ/kg]



TML

total mass release
[g]

sviluppo di **CO** e di **CO₂**
⇒ **CO/CO₂**
[kg/kg]

TTI

time to ignition
[s]

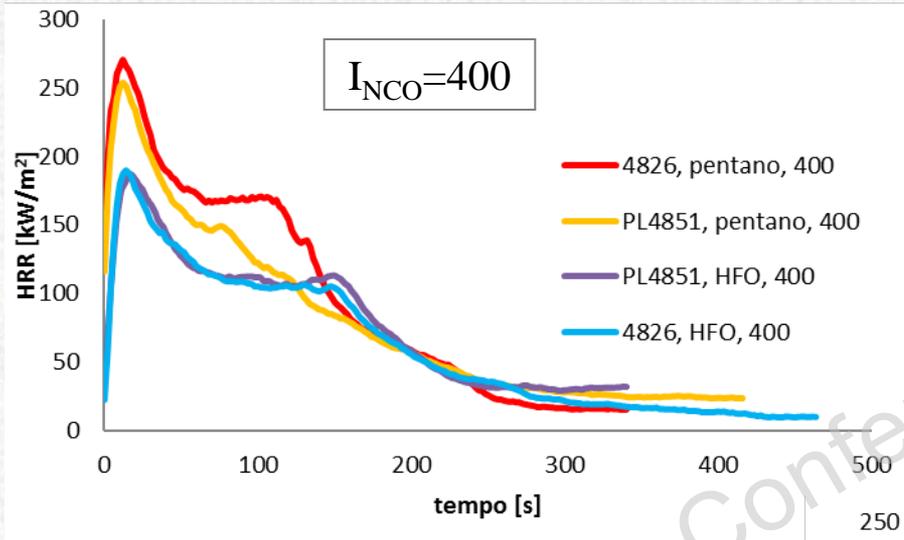
TSR

total smoke release
[m²/m²]

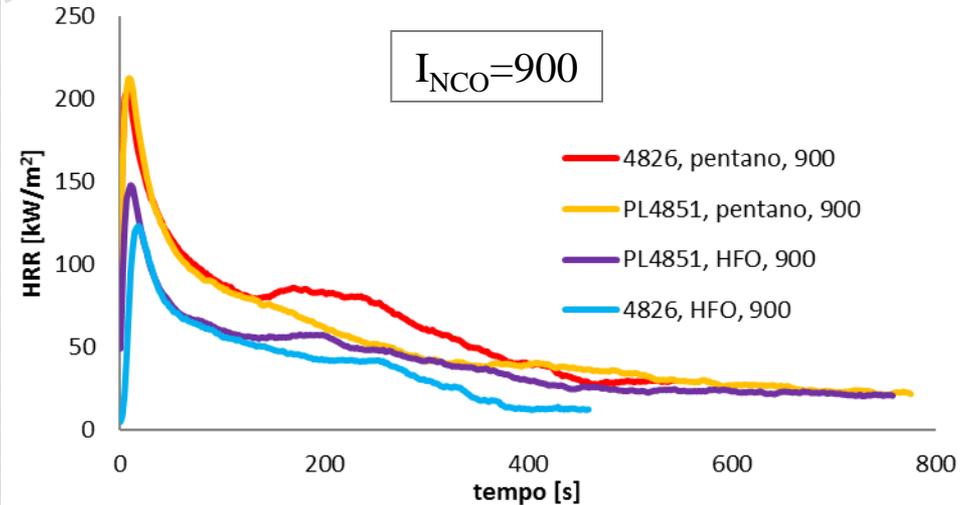
SPR

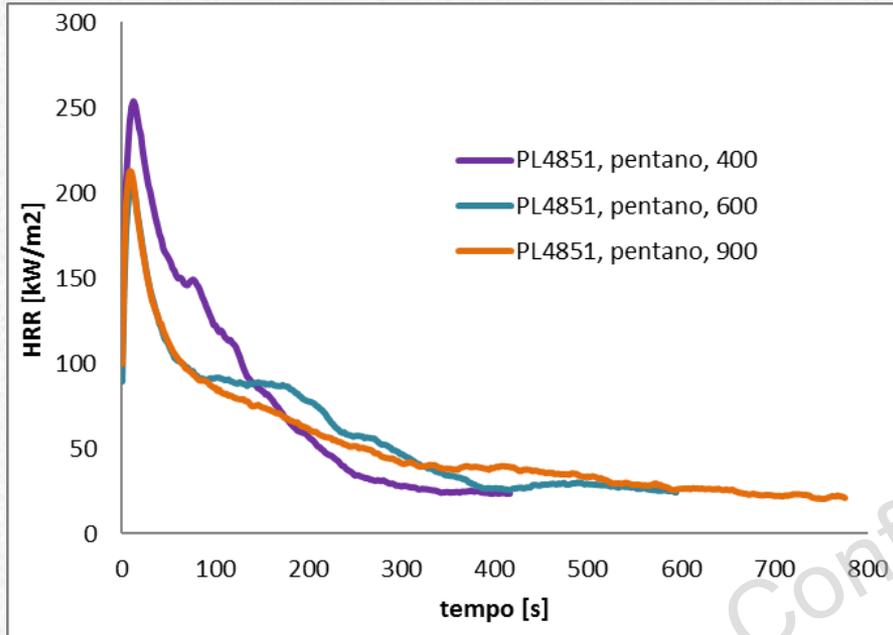
smoke production rate

Velocità di rilascio del calore (HRR) al variare di poliolo ed espandente

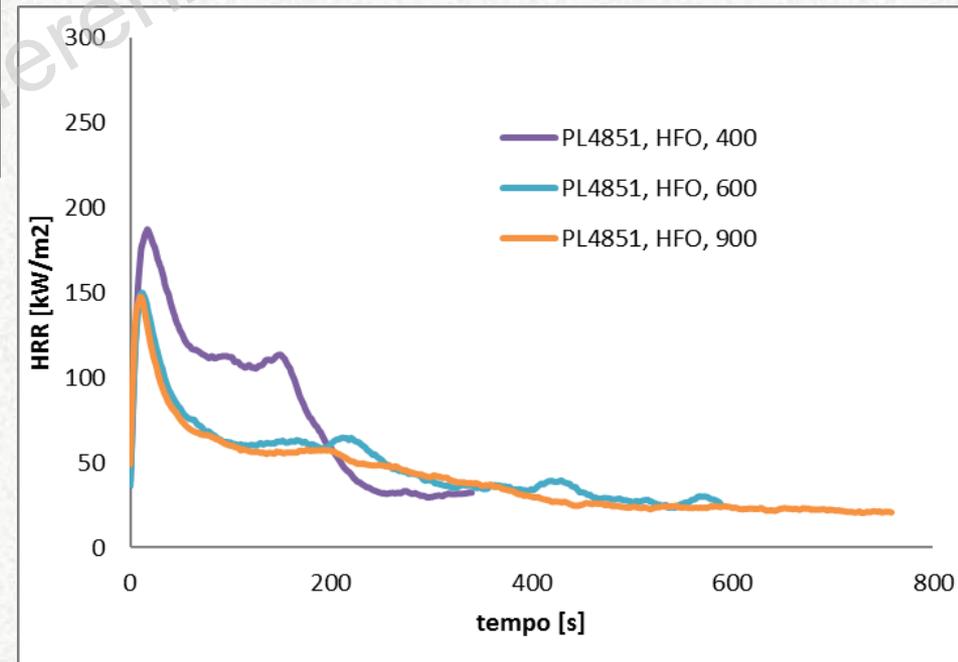


- ✓ pHRR ridotto per HFO
- ✓ pHRR diminuisce all'aumentare dell'indice di isocianato
- ✓ *Char* più compatto all'aumentare dell'indice





Confronto HRR al variare dell'indice di isocianato





$I_{NCO} = 400$



$I_{NCO} = 600$

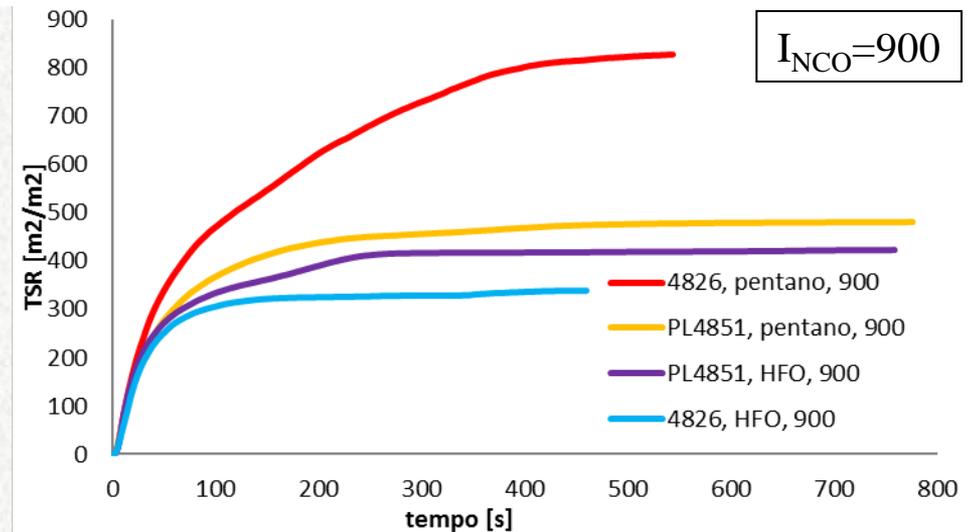
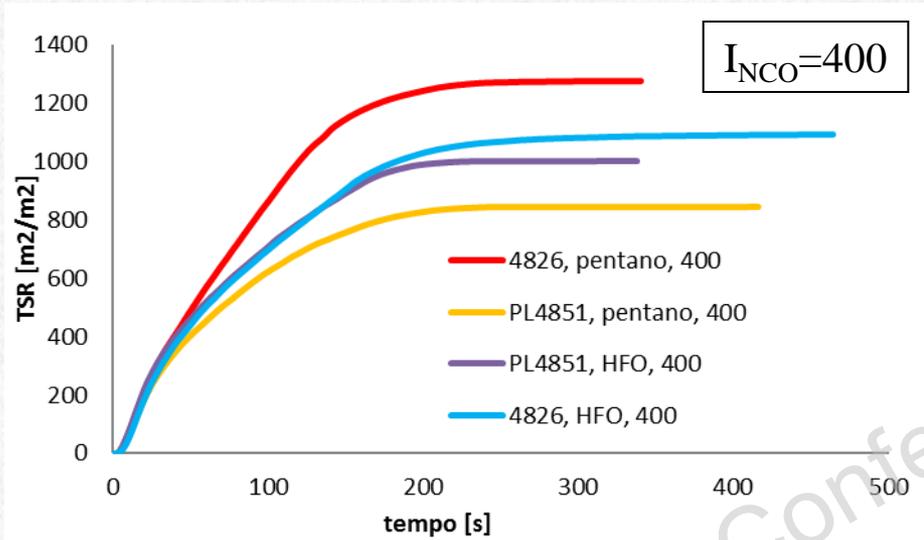


$I_{NCO} = 900$

Espanso a pentano, poliolo alifatico



Rilascio di fumi (TSR) al variare di poliolo ed espandente





- ✓ L'aumento dell'indice di isocianato influenza negativamente le proprietà meccaniche, ma migliora la stabilità termica e la reazione al fuoco del materiale.
- ✓ HFO, rispetto al pentano, conferisce agli espansi migliori proprietà di isolamento termico, meccaniche e di reazione al fuoco.
- ✓ L'introduzione di poliolo aromatico contribuisce positivamente alla stabilità termica.
- ✓ L'aumento dell'indice di isocianato diminuisce il picco di rilascio del calore e la quantità di fumi emessi.

- ✓ Introduzione di agenti antifiamma, possibilmente *halogen free*, per incrementare le proprietà al fuoco della matrice poliisocianurica.
- ✓ Aumento della sostenibilità di tali materiali mediante introduzione di polioli aromatici *bio-based* (base cardanolo).





Grazie per l'attenzione

ANPE - 3a Commissione Nazionale