

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo di sistemi Flame Retardant a base di EPDM



Relatore

firma del relatore
prof. Alberto Frache

Candidato

firma del candidato
Diego Annicchiarico Petruzzelli

Marzo 2019

Indice

INTRODUZIONE	3
1. ELASTOMERI	5
<i>1.1 Cenni storici sulla gomma naturale</i>	5
<i>1.2 Definizione di elastomeri e proprietà d'interesse</i>	6
1.2.1 Proprietà meccaniche	8
1.2.2 Proprietà reologiche	9
<i>1.3 Stadi di lavorazione della gomma</i>	11
1.3.1 Compounding	11
1.3.2 Miscelazione	16
1.3.3 Formatura	18
1.3.4 Vulcanizzazione	20
2. TECNOLOGIA DELLA GOMMA EPDM	25
<i>2.1 Proprietà, struttura e composizione dell'EPDM</i>	26
2.1.1 Contenuto di etilene-propilene	26
2.1.2 Tipologia di diene: ENB	26
2.1.3 Proprietà reologiche	27
2.1.4 Stabilità termica e alla luce	29
<i>2.2 Caratteristiche e attributi dell'EPDM</i>	30
<i>2.3 Applicazione modello per compound a base di EPDM</i>	31
3. RITARDO ALLA FIAMMA	
<i>3.1 Il ciclo di combustione dei polimeri</i>	33
<i>3.2 Evoluzione di un incendio</i>	37
<i>3.3 Famiglie di ritardanti di fiamma e loro specifica azione</i>	38
3.3.1 Composti fosforati	41
3.3.2 Idrossidi inorganici	44
4. MATERIALI E METODI	47
<i>4.1 Materiali utilizzati</i>	48
4.1.1 Prima parte -> miscela di laboratorio con composto fosforato	48
4.1.2 Seconda parte-> miscela di laboratorio con composti inorganici	53
<i>4.2 Stadi di lavorazione presso il laboratorio-pilota tecnologico</i>	56
<i>4.3 Caratterizzazione reologica</i>	57
4.3.1 Prova di viscosità	58
4.3.2 Prova reometrica	59

<i>4.4 Caratterizzazione meccanica</i>	60
4.4.1 Durezza di tipo Shore A	60
4.4.2 Carico di rottura, allungamento a rottura e lacerazione	61
4.4.3 Densità	62
<i>4.5 Prove di resistenza al fuoco</i>	63
4.5.1 Test di combustione orizzontale	63
4.5.2 Test LOI	64
4.5.3 Test al cono calorimetro	66
<i>4.6 Analisi termiche</i>	67
4.6.1 TGA (analisi termogravimetrica)	67
5. ANALISI E DISCUSSIONE DATI: COMPOSTO FOSFORATO	71
6. ANALISI E DISCUSSIONE DATI: COMPOSTI INORGANICI	93
6.1 Additivo antifiamma: $Al(OH)_3$	93
6.2 Additivo antifiamma: $Mg(OH)_2$	105
CONCLUSIONI	116
BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA	118

INTRODUZIONE

La scelta dello sviluppo di sistemi ritardati alla fiamma a base EPDM nasce dalla richiesta dell'azienda Cooper Standard Automotive S.p.A. di un'analisi specifica al fine di ottenere una miscela di produzione che risulti autoestingente, per applicazioni nel settore automotive/ferroviario. L'intero lavoro è stato svolto sotto la supervisione dei referenti aziendali, usufruendo delle loro conoscenze tecniche e della strumentazione a disposizione della divisione "Laboratorio Tecnologico". Le proprietà di ritardo alla fiamma dei materiali sono state valutate nei laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino.

I campi di applicazione dei compound a base EPDM sono abbastanza ristretti a causa della bassa stabilità termica e dell'infiammabilità dei prodotti derivati. Le gomme a base EPDM possono resistere alle alte T ($>150^{\circ}\text{C}$) solo per brevi periodi infatti l'esposizione a fonti di calore, come anche ad agenti chimici e luce solare, contribuisce a diminuirne il tempo di vita del polimero [1]. L'obiettivo principale per il tipo di applicazione finale, cui è destinato il compound oggetto d'indagine, risulta essere pertanto l'ottimizzazione dell'indice limite di ossigeno (LOI) che decreta la soglia di infiammabilità del compound.

La prima parte del progetto di tesi si è focalizzata sull'utilizzo di un additivo antifiamma che afferisce alla categoria dei composti fosforati (sale a base di azoto e fosforo). Le mescole sono state preparate mediante operazioni di compounding e miscelazione in laboratorio-pilota; i provini prodotti dalle diverse formulazioni sono stati stampati a compressione e caratterizzati dal punto di vista meccanico, reologico, termico e morfologico. Nella seconda parte del percorso di tesi è stata invece sondata una strada più tradizionale che consiste nell'utilizzo di composti inorganici come additivi ritardanti di fiamma: $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Si è proceduto addizionando la miscela di base con una quantità elevata di additivo antifiamma a base di $\text{Al}(\text{OH})_3$ ottenendo un valore di LOI massimo assoluto pari a 34,2%. Si è provato, in un secondo momento, a sostituire tale ingrediente con il più efficace idrossido di magnesio, additivandolo in quantità inferiore.

Nel primo capitolo verrà presentata la tipologia di materiali trattati ovvero gli elastomeri. Ad un breve cenno storico seguirà un'illustrazione delle proprietà principali che questi materiali presentano e degli stadi di lavorazione delle gomme. Verrà riportata dunque la composizione finale dei componenti prodotti, andando ad analizzare gli "ingredienti" principali che vengono miscelati in funzione dell'applicazione richiesta. Nel secondo capitolo seguirà un excursus sulla tecnologia della gomma EPDM, evidenziando le proprietà, la struttura e la composizione di tale elastomero. Successivamente, nel terzo capitolo, sarà presentato il fenomeno del ritardo alla fiamma a partire dallo studio del ciclo a combustione di un materiale polimero, finendo analizzando le varie famiglie di ritardanti utilizzabili con l'elastomero di base EPDM. Nel quarto capitolo verranno quindi presentate le tipologie di compound su cui si sono svolte le analisi, cioè i materiali alla base dei provini analizzati determinati tramite lo studio dei capitolati riportati dall'azienda. Verranno dunque presentate le analisi e i metodi di misura adottati. Seguiranno quindi due capitoli finali di risultati e discussione dedicati alle mescole prodotte con le due diverse classi di ritardanti di fiamma.

1. ELASTOMERI

1.1 *Cenni storici sulla gomma naturale*

Le prime testimonianze scritte che si riferiscono alla gomma, prodotto di una pianta nativa dell'America Meridionale, *Hevea brasiliensis*, risalgono alla metà del 16° secolo (Figura 1.1). Probabilmente fu Cristoforo Colombo il primo europeo che conobbe la gomma naturale, durante il suo viaggio del 1493-96, tuttavia fu necessario attendere il 1823 quando Charles Macintosh brevettò l'uso delle soluzioni di gomma naturale in oli leggeri per impermeabilizzare i tessuti.

La prima scoperta che aprì le porte all'uso della gomma fu quella di Thomas Hancock nel 1830 che la sottopose alla masticazione, ovvero un processo di intensa sollecitazione meccanica attraverso il quale si perdono progressivamente le marcate caratteristiche elastiche, andando ad ottenere un materiale adattabile a stampi. Se sottoposta alla masticazione e additivata con cariche varie, oli e pigmenti, la gomma poteva essere così stampata mediante compressione o estrusa.

Un'altra scoperta importante avvenne nel 1839 negli Stati Uniti quando Charles Goodyear scoprì che si potevano conferire qualità superiori alla gomma scaldandola con zolfo e ossido di piombo, dando origine ad un processo che Hancock chiamò 'vulcanizzazione' per preparare materiali con minore tendenza a diventare appiccicosi a caldo e insolubili nei solventi comuni. Con la masticazione, che rendeva possibile dare forma al materiale, e la vulcanizzazione, che permetteva di fissarne la forma, si ponevano le basi della tecnologia della gomma.

Per diminuire il costo dei prodotti finiti si diffuse l'abitudine di aggiungere sostanze estranee (oli insaturi, cariche inerti e pigmenti minerali), accorgendosi ben presto che tali aggiunte potevano modificare le proprietà delle miscele.

E' nel 1908 che si arriva alla scoperta che un certo numero di ammine aromatiche protegge efficacemente la gomma dall'ossidazione (Wilhelm Ostwald e Wolfgang Ostwald, Germania). Allo stesso periodo risale la scoperta dell'effetto rinforzante del nero di carbonio.

Contemporaneamente allo sviluppo delle tecnologie necessarie a utilizzare sempre più efficacemente la gomma naturale, si approfondivano gli studi per la sua caratterizzazione e per tentare di riprodurla in laboratorio. Nel 1909 E. Hofmann e C. Coutelle (Farbenfabriken Bayer) brevettarono la polimerizzazione del butadiene ovvero la concorrenza della gomma naturale. Nella Germania degli anni Trenta si ebbe un boom della produzione industriale di polibutadiene e, successivamente, dei copolimeri stirene-butadiene e stirene-acrilonitrile.



Figura 1.1: pianta di *Hevea brasiliensis* e lattice che viene raccolto praticando incisioni sulla corteccia [2].

Le gomme sintetiche si sono poi man mano sviluppate sia per la necessità di disporre di un'alternativa alla gomma naturale sia per la crescente esigenza di disporre di elastomeri resistenti a condizioni tecniche alle quali la gomma naturale non dava buoni risultati (resistenza all'invecchiamento in caso di esposizione ai raggi UV e all'ozono e scarsa inerzia chimica).

1.2 Definizione di elastomeri e proprietà d'interesse

“Si definisce elastomero o gomma un materiale capace di subire deformazioni rilevanti sotto l'azione di sforzi relativamente piccoli, e di recuperare rapidamente la forma e le dimensioni originali non appena lo sforzo viene rimosso” [3].

Proprietà peculiare per gli elastomeri vulcanizzati che, differentemente dai metalli e dai vetri, possono sopportare deformazioni molto grandi, senza subire rotture e ritornare poi alla loro forma originaria. Gli elastomeri sono materiali che non possiamo classificare né come solidi né come liquidi, ma come un qualcosa di intermedio; essi hanno dei liquidi le proprietà viscosi, dei solidi le proprietà elastiche: si tratta di un materiale viscoelastico.

Le condizioni necessarie affinché un materiale polimerico possa rientrare nella categoria degli elastomeri con evidenti proprietà elastiche sono [4]:

- la presenza di catene lunghe e altamente flessibili;
- la modesta entità dell'interazione fra le catene;
- la particolare struttura a reticolo.

Gli elastomeri sono costituiti da catene polimeriche in grado di modificare la loro disposizione ed estensione nello spazio a seguito dell'applicazione di uno sforzo, interessando gli angoli di legame tra gli atomi di carbonio che costituiscono il “backbone” (“nei polimeri l'unità più piccola interessata alla rotazione intorno a un legame semplice si chiama conformero e interessa segmenti molecolari” [4]).

La flessibilità di una catena polimerica è rappresentata da una ragionevole facilità alla rotazione intorno a un numero significativo di legami in catena e questo si verifica solamente per lunghe catene polimeriche prive di ramificazioni (impedimento sterico minimizzato).

Per quanto riguarda le interazioni fra catene, le forze intermolecolari (forze di van der Waals) devono essere deboli, non deve esserci cristallizzazione estensiva e il polimero non deve trovarsi allo stato vetroso. Solo in questa maniera è assicurata la libertà rotazionale dei diversi conformeri che, quando sollecitati, si muoveranno come se fossero un “gruppo di ingranaggi”.

In conclusione, per quanto riguarda la struttura a reticolo, al fine di avere una maglia tridimensionale compatta e capace di sopportare reversibilmente grandi deformazioni, le catene devono presentare dei “vincoli permanenti” denominati *cross-links*. Questi vincoli sono dei veri legami chimici introdotti con il processo di vulcanizzazione (Figura 1.2), oppure, in presenza di copolimeri a blocchi, da domini vetrosi o cristallini segregati. Sono punti di richiamo elastici necessari affinché sia impedito lo scorrimento viscoso.

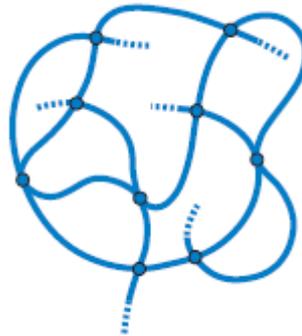


Figura 1.2: modello di reticolo ed elementi strutturali presenti [5].

Il numero dei cross-links, e la tipologia di elementi strutturali presenti nel reticolo elastico dipendono dalla modalità di vulcanizzazione e incidono pesantemente sulle proprietà fisiche, reologiche e meccaniche del materiale. Qualora vengano soddisfatte tutte le caratteristiche elencate si avranno le proprietà migliori possibili. Un controesempio è dato dalla gomma non vulcanizzata (cruda) che non presenta l’elevato allungamento a rottura tipico degli elastomeri.

Indagando il comportamento delle catene, normalmente ripiegate nello stato non deformato, in presenza di una forza esterna si nota come queste varino la loro distribuzione spaziale, allineandosi lungo la direzione dell’applicazione dello sforzo. La forza di richiamo elastica (di retrazione) avente la stessa direzione e verso opposto della forza deformante, tipica del comportamento degli elastomeri, è collegata alla naturale tendenza delle macromolecole a ritornare alla loro conformazione originaria e quindi verso una condizione di equilibrio. Dopo la rimozione della forza esterna infatti, ciascuna catena polimerica recupera la forma originale, minimizzando l’energia del sistema, portandosi verso uno “*stato caratterizzato da un maggior numero di conformazioni isoenergetiche*” [4]. La forza di richiamo (elastic recovery) risulta dalla tendenza naturale del sistema di opporsi alla diminuzione della propria entropia, fenomeno che accade quando si cerca di ordinare le catene lungo la direzione dello sforzo applicato. Al recupero della forma originaria corrisponde invece uno stato più disordinato, entropicamente favorito (Figura 1.3 immagini da e ad h).



Figura 1.3: stati caratteristici di deformazione elastica di un elastomero vulcanizzato e ΔS associato.

Quindi si ha a che fare con catene flessibili, con rotazione libera fra di loro, cosa che non si verifica per i materiali termindurenti (TI), per esempio: la distanza che c'è tra i punti di legame di un materiale TI è molto più piccola rispetto alla distanza che c'è tra i punti di legame delle catene di un elastomero e questo rende il materiale particolarmente rigido con un valore di allungamento a rottura basso.

1.2.1 Proprietà meccaniche

Esaminando un tipico grafico sforzo-deformazione di un elastomero vulcanizzato (Figura 1.4) si nota che: escludendo i primissimi valori di deformazione applicata, il valore dello sforzo assume un andamento quasi lineare rispetto ai valori in ascissa, ovvero il campione segue la ben nota legge di *Hooke*

$$\sigma = \varepsilon * E \quad (1.1)$$

con E modulo d'elasticità o di Young (Figura 1.4, tratto A-B). Nel tratto B-C della curva in Figura 1.4, invece l'andamento tende a piegare verso l'alto: un numero sempre maggiore di catene, in funzione delle loro dimensioni, raggiunge il massimo della propria estensione. Quanto detto comporta che, per allungamenti ulteriori, sia necessario applicare un sforzo progressivamente più intenso che vada a modificare la lunghezza dei legami carbonio-carbonio della catena molecolare, operazione che richiede un'energia molto maggiore rispetto a quella richiesta per far slittare le macromolecole le une sulle altre. In alcuni casi, ad elevate deformazioni, un elastomero con struttura non ramificata, può andare incontro a cristallizzazione: questo fenomeno, non sempre reversibile, richiederà l'applicazione di uno sforzo ulteriore di intensità più elevata per deformare ulteriormente il materiale (Figura 1.4, tratto da C in poi). Ovviamente, continuando l'azione di allungamento si porta il materiale alla rottura [6].

È bene ricordare che questo tipo di comportamento elastomerico è evidenziabile solo dopo il trattamento di vulcanizzazione della gomma, discusso nel paragrafo 1.3.4. Se si confronta una miscela vulcanizzata con una cruda infatti si nota come quest'ultima sia caratterizzata

da un comportamento principalmente viscoso con assenza quasi totale della componente elastica come per i vulcanizzati.

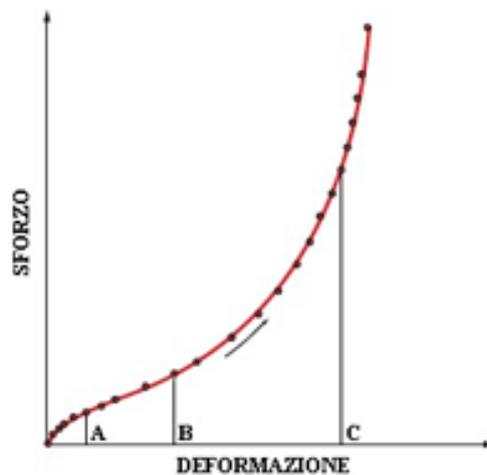


Figura 1.4: Andamento sforzo-deformazione in un elastomero vulcanizzato.

1.2.2 Proprietà reologiche

“Il termine gomma (o elastomero) all’interno della letteratura scientifica di settore si riferisce quasi esclusivamente al materiale reticolato (o vulcanizzato) inteso come solido viscoelastico incapace di dar luogo a fenomeni di scorrimento (shearing phenomena)” [7]. L’analisi reologica è utile per stimare i valori di viscosità e i lunghi tempi di rilassamento per **gli elastomeri non vulcanizzati** rispetto alle materie plastiche, al netto delle condizioni di lavorazione. La variazione del parametro viscosità, al variare della velocità di deformazione (shear rate) è continuo per materiali elastomerici, anche a bassi shear rate e quindi non si verifica la presenza di un andamento a plateau come accade per esempio per i polimeri termoplastici (Figura 1.5).

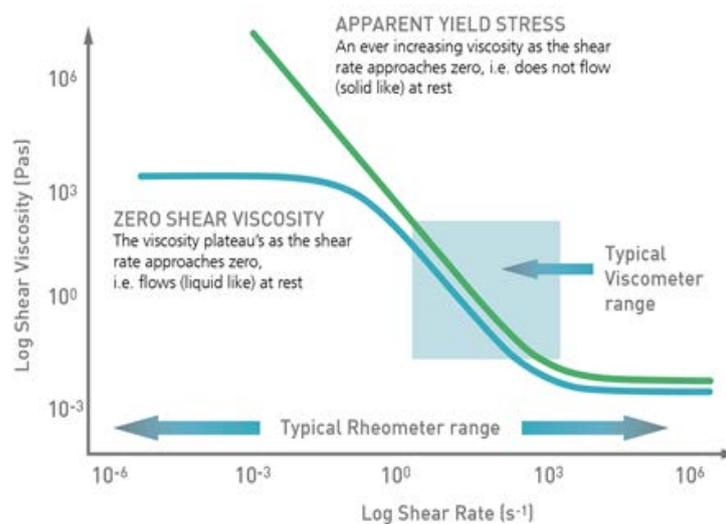


Figura 1.5: Confronto tra le curve modello di viscosità in scorrimento di un generico polimero TP (curva blu) e di un generico elastomero non vulcanizzato (curva verde) [8].

Gli strumenti più impiegati sul materiale crudo, per la caratterizzazione reologica, sono i viscosimetri Mooney, “*strumenti rotazionali per misurare il momento torcente necessario a mantenere il materiale in uno stato di scorrimento stazionario (steady shearing)*” [4]. Le caratteristiche dello strumento e la sua applicazione pratica verrà approfondita nel capitolo 4 “Materiali e metodi”.

In generale, la reologia in scorrimento del fluido è descritta dalla legge che lega sforzo di taglio (τ) e velocità di scorrimento (dy/dt) tramite una costante K (indice di consistenza) e un esponente di flusso n (legge di potenza tipica per descrivere il comportamento di un fluido non Newtoniano, pseudoplastico o dilatante):

$$\tau = K * \left(\frac{dy}{dt}\right)^n \quad (1.2)$$

con $n < 1$ per comportamento pseudoplastico, $n > 1$ per comportamento dilatante, $n = 1$ per comportamento newtoniano.

L’analisi dei comportamenti reologici, dei materiali polimerici, diventa sempre più complessa se si considerano i diversi compound realizzabili a partire dall’elastomero come matrice, ovvero polimeri addizionati di vari ingredienti tra cui le cariche rinforzanti. La carica produce un aumento della viscosità in condizioni di scorrimento del sistema e, a partire da una certa concentrazione (15%circa in volume), induce il manifestarsi di una soglia di scorrimento come si evince dalla curva verde riportata in Figura 1.6. In questo caso la viscosità diminuisce al crescere dell’intensità dello sforzo, come accade per tutti i fluidi pseudoplastici, ma questo materiale, poiché caricato, ha bisogno di una sollecitazione minima τ_0 per poter cominciare a scorrere. [9]

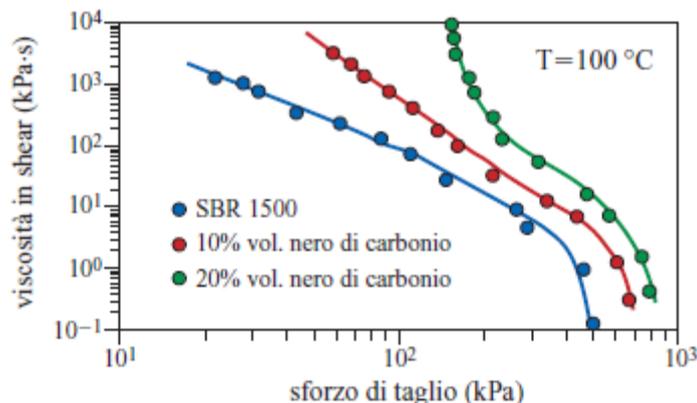


Figura 1.6: Effetto della carica sulle proprietà reologiche di un polimero in condizione di scorrimento [4].

Se si passa da SBR (dall’inglese Styrene Butadiene Rubber) tal quale ad SBR con aggiunta di un 20%vol di carbon black, si crea un network tra le catene dell’elastomero e le cariche che produce un aumento della viscosità di ordini di grandezza, a bassi sforzi di taglio. Questo aumento tende asintoticamente all’infinito, idealmente. Tale fenomeno permette di cambiare la viscosità della gomma in maniera esponenziale, attraverso l’inserimento di una quantità ben definita di cariche rinforzanti.

Anche la temperatura porta ad una variazione notevole della viscosità, infatti se si lavora a temperature inferiori alla T_g (temperatura di transizione vetrosa), la viscosità è alta e il materiale si comporterà per lo più come un solido elastico, mentre ad alte temperature, ovvero quando la viscosità si abbassa, il comportamento sarà simile a quello di un fluido viscoso.

1.3 Stadi di lavorazione della gomma

Una volta stabilite le caratteristiche volute per il prodotto finito, si scelgono l'elastomero di base e l'insieme degli additivi necessari per ottenere le proprietà richieste. Dopodiché si seguono una serie di step di lavorazione della gomma. Formulando miscele di elastomeri, con opportuni rapporti cariche/plastificanti ed altri ingredienti, si potrà esaltare una certa proprietà, considerata necessaria, piuttosto che un'altra.

1.3.1 Compounding

Il primo stadio, noto con il termine di **compounding**, si riferisce alla formulazione della mescole a base gomma e alla scelta dei vari ingredienti da additivare al compound. I vari componenti vengono prima miscelati intimamente (mescolati nei rapporti opportuni in macchine apposite) e successivamente "formati" (operazione che consiste nel dare alla miscela risultante la forma desiderata). La lista dei vari ingredienti, insieme alle indicazioni relative al modo di preparazione della miscela, costituisce la ricetta della miscela (Tabella 1.1).

"L'unità di misura comunemente utilizzata per la quantificazione ponderale dei vari costituenti della ricetta è il phr (per hundred rubber)", con cui si indicano le quantità di additivo aggiunte a 100 parti di gomma [4].

Tabella 1.1: ricetta per una mescola base EPDM per la produzione di sistemi da tenuta sigillanti in campo automotive con profilo compatto estruso.

INGREDIENTE	CATEGORIA	Mescola base	
		phr	%wt
EPDM MV60	Polimero base	79	21,1
EPDM MV30	Polimero base	20	5,3
Carbon black	Rinforzo (carica)	128	34,2
Carbonato di calcio	Carica inerte	51,5	13,7
Ossido di calcio	Deumidificatore	9	2,4
Olio minerale paraffinico	Plasticante	77	20,5
Acido stearico	Attivatore	0,5	0,1
Ossido di zinco	Attivatore	3,2	0,9
Poliutilen glicole	Coadiuvante di processo	1	0,3
Zolfo	Vulcanizzante	1,5	0,4
75% dialchiliditiofosfato di zinco 25% silice high-activity	Accelerante	2	0,5
80% dibenzotiazil disolfuro 20% epdm/eva		1	0,3
80% dibenzilditiocarbammato di zinco 20% epdm/eva		0,5	0,1
Sulfonammide	Ritardante	0,55	0,1
TOTALE		374,75	100

Gli ingredienti principali necessari per la realizzazione di una mescola, appartengono alle categorie elencate:

- **Polimero di base:** rappresenta l'ingrediente principale e può essere costituito da diverse tipologie di gomma: naturale, sintetica, o da elastomeri termoplastici.
- **Vulcanizzanti:** sostanze indispensabili per generare il reticolo tridimensionale (tramite fenomeno di cross-linking) che assegna alla gomma le caratteristiche volute (tipico vulcanizzante è lo zolfo, additivato in quantità dell'ordine di 0,5-3 phr).
- **Acceleranti:** sono le sostanze che interagiscono con il vulcanizzante, permettendo la reazione di vulcanizzazione e provvedendo a diminuire il tempo di vulcanizzazione. Sono parte attiva della reazione, così come specificato nel paragrafo 1.3.4. Le principali classi di composti utilizzati come acceleranti sono i ditiocarbammati e i tiazoli.

- Attivatori: sono costituiti da ossidi di metalli come zinco, piombo e magnesio, da carbonati e da idrossidi alcalini e vengono aggiunti in piccole quantità alla miscela (2-3 phr). Anche gli attivatori partecipano attivamente alla reazione di vulcanizzazione formando complessi chimici con gli acceleranti e modificano le velocità di vulcanizzazione e la densità di reticolazione. Nella più classica vulcanizzazione con zolfo è indispensabile l'uso di attivanti come l'ossido di Zn e acidi grassi (acido stearico).
- Ritardanti di vulcanizzazione: “sono sostanze che interagiscono con il sistema vulcanizzante-accelerante-attivatore determinando la comparsa di un periodo di tempo durante il quale la vulcanizzazione non ha luogo” [4]. Vengono aggiunti in quantità ridotte pari a 0,1-0,3 phr. Il loro compito principale è impedire la vulcanizzazione prematura di una miscela fino ad un intervallo limite di tempo e di temperatura. Sono solitamente sostanze a carattere acido come l'acido benzoico, l'acido salicilico o l'anidride ftalica.
- Acidi organici: sono sostanze acide la cui reazione con gli attivatori fornisce i cationi necessari a formare i complessi chimici con gli acceleranti. Solitamente sono acidi monobasici ad alto peso molecolare come gli acidi stearico, oleico, laurico, palmitico, miristico e oli idrogenati di palma, di ricino e di lino, in quantità di 1-3 phr.
- Plastificanti: Sono materiali capaci di ottimizzare la lavorabilità della miscela durante il processo di formatura, di diminuire la durezza e di incrementarne l'elasticità e la flessibilità del prodotto finito vulcanizzato. Inoltre permettono una migliore distribuzione delle cariche e abbassano il prezzo della miscela finale. L'introduzione di un plastificante è determinante per ottenere buona lavorabilità, basso consumo di energia e buoni scorrimenti ad esempio in stampatura. I plasticizzanti vanno ad agire sia sulla temperatura di transizione vetrosa (T_g) sia sull'intervallo di rammollimento, andando a variare i moti macro-browniani che si attivano una volta superata la T_g , permettendo così la determinazione della flessibilità dell'elastomero. La scelta del plastificante più adatto è effettuata sulla base di un criterio di compatibilità chimica; l'azione principale del plasticizzante infatti è quella di interporre tra le macromolecole così da abbassare le forze intermolecolari e quindi si osserva una forte dipendenza dal rapporto elastomero/plastificante. Il dosaggio di plastificante è sempre basato sulla quantità di carica presente in miscela; regola largamente usata nell'impostazione dello studio della miscela è quella di usare un plastificante in ragione del 10% di carica. Quando il plastificante viene usato per abbassare la durezza della miscela viene dosato secondo una regola empirica in ragione di 2phr per ogni punto di durezza shore-A da abbassare. Le proprietà richieste ad un olio plastificante sono: buon potere solvente nei confronti dell'elastomero, buona compatibilità chimica con gli ingredienti del compound in modo da limitare il fenomeno di essudazione, bassa volatilità e non migrabilità superficiale.
- Coadiuvanti di processo: sono additivi di diversa natura, addizionati per facilitare l'inglobamento dei diversi ingredienti (peptizzanti, promotori di adesione, disperdenti), per regolare le proprietà reologiche della miscela (lubrificanti) oppure per regolare il pH del compound in fase di lavorazione.
- Antiossidanti: hanno il compito di proteggere la gomma da fenomeni ossidativi, accelerati dalla luce e dall'ozono, che determinano generalmente una degradazione più o meno estesa della catena polimerica, con pesanti ricadute sulle proprietà meccaniche. Vengono aggiunti in quantità ridotte di 1-2 phr. Oltre alla classica scissione di catena, l'ossigeno può portare anche ad una **reticolazione** che causa indurimento e infragilimento del compound finale. Afferiscono a questa categoria le ammine secondarie, i fenoli impediti e i fosfiti organici.
- Cariche: menzione particolare va alle cariche che si suddividono essenzialmente in due gruppi:
 - Cariche inerti: utilizzate per variare alcune proprietà tecnologiche del vulcanizzato come la durezza, la densità o le proprietà elettriche.

Possono essere aggiunte in qualità di filler (riempitivo) per abbattere il costo del prodotto finito. Alcuni esempi sono: caolino, barite, carbonati di calcio e di magnesio, di ferro e di piombo.

- **Cariche rinforzanti:** hanno una grande ricaduta sulle caratteristiche meccaniche e dinamiche dell'elastomero vulcanizzato in quanto intervengono, in maniera sinergica, alla costruzione del reticolo elastico, interagendo con le macromolecole. Sono essenzialmente delle due tipologie sotto riportate:
 - a) **Nero di carbonio:** “è il termine generico usato per indicare una famiglia di materiali costituiti da carbonio elementare in forma di particelle sferoidali aggregate” [4]. Sono ottenute dalla decomposizione termica degli idrocarburi in difetto di acqua e vengono prodotti con diverse tecnologie. La tipologia *furnace blacks* rappresenta il 95% del mercato mondiale. Sono particelle con diametri medi da 10 a 100 nm ma risultano solitamente aggregate in strutture di maggiori dimensioni (60-200 nm), come evidente dalla Figura 1.7. Hanno un'area specifica elevata, fino a 150 m²/g e presentano in superficie gruppi funzionali reattivi acidi/basici (gruppi fenolici e chinonici, acidi carbossilici e lattoni). Il tipo e la quantità di gruppi funzionali, variabili a seconda del tipo di nero scelto e del processo di sintesi subito, influenzano l'attività superficiale nonché l'interazione con l'elastomero. Stesso dicasi per l'elevata superficie specifica che contribuisce a incrementare l'accoppiamento con l'elastomero nonché la distribuzione all'interno della miscela.

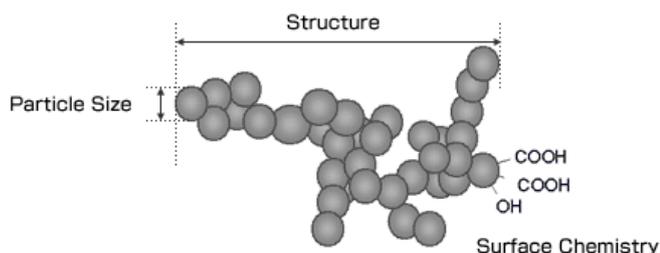


Figura 1.7: immagine indicativa della struttura aggregata e della chimica di superficie di un cluster di carbon black [10].

L'area superficiale delle particelle è misurata tramite il numero di iodio e si evidenzia che quanto più fine è il nero tanto maggiore sarà il valore del numero di iodio. Il numero di adsorbimento di iodio è un test titrimetrico standard per la determinazione dell'area superficiale del nerofumo. “Una quantità nota di iodio standardizzato viene aggiunta ad una quantità di nerofumo pesata e viene fatta reagire per un dato tempo agitando il sistema. La soluzione viene quindi filtrata (per rimuovere il nero) e l'eccesso di iodio viene retro-titolato con tiosolfato di sodio standardizzato. Un elevato numero di adsorbimento di iodio corrisponde ad una elevata area superficiale del nero” [11]. Un'alta area superficiale implica un miglioramento dell'interazione con le macro molecole della gomma in questione. L'aumento della finezza delle particelle (dispersione) migliora alcune proprietà meccaniche come: il carico di rottura, la durezza, la resistenza all'abrasione e la resilienza. Le dimensioni ridotte delle particelle però richiedono al contempo un maggior tempo di incorporazione della carica e contribuiscono all'aumento della viscosità. Il grado di aggregazione (la struttura) viene misurato invece utilizzando l'assorbimento di olio in modo tale che più alta è la struttura, maggiore risulti il volume d'olio assorbito. L'aumento del grado di aggregazione delle particelle migliora sensibilmente alcune proprietà meccaniche come modulo, durezza e sostenutezza a crudo, ma al contempo contribuisce ad aumentare la viscosità e il tempo

richiesto per l'incorporazione. Dal punto di vista cristallografico una particella sferoidale di carbon black risulta costituita da reticoli esagonali di atomi di carbonio in strati planari allineati parallelamente e sovrapposti, come nella grafite.

- b) Silici: “*presentano una struttura costituita da atomi di silicio e di ossigeno legati tetraedricamente in un reticolo silossanico imperfetto in cui non esiste un ordine cristallino a lungo raggio*” [4]. Le **silici** presenti sul mercato sono ottenute o per precipitazione da soluzioni di silicato di sodio trattate con acido solforico e in questo caso prevalgono in superficie i gruppi silanolici isolati (impiegati nel settore degli pneumatici), oppure idrolizzando il tetra-cloruro di silicio oltre i 1.000 °C (silici pirogeniche o fumed). In quest'ultimo caso dominano i gruppi silanolici vicinali e geminali (trovano impiego nel rinforzo della gomma siliconica). In ambo i casi i gruppi silanolici liberi rappresentano gli unici gruppi funzionali reattivi presenti sulla particella. Le silici producono un effetto rinforzante maggiore se miscelate con elastomeri polari come per esempio i copolimeri butadiene-acrilonitrile (NBR) e il policloroprene (CR), proprio a causa di questi gruppi silanolici presenti in superficie. Per aumentare la compatibilità della silice con la gomma si impiegano eventualmente dei mercaptosilani, in grado di reagire con i silanoli presenti sulla superficie, mettendo a disposizione un gruppo sulfureo utilizzabile per la formazione di legami con l'elastomero, durante il processo di vulcanizzazione. In Figura 1.8 viene riportato il mercaptosilano ancorato alla silice da un lato grazie alla reazione con i silanoli superficiali e all'elastomero dall'altro lato a causa dei ponti solfurei. Uno degli svantaggi principali delle silici è che a 30-40phr di concentrazione danno luogo a viscosità molto elevate con conseguente difficoltà di lavorazione del compound.

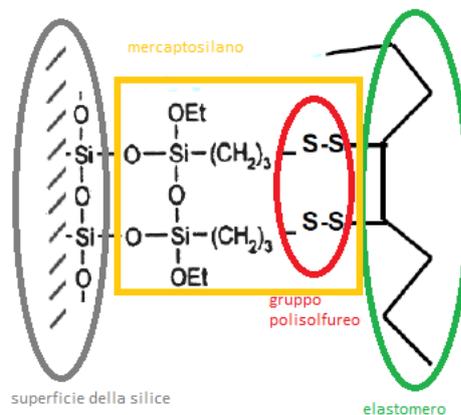


Figura 1.8: esempio di mercaptosilano ancorato alla superficie di una silice e ai ponti solfurei dell'elastomero vulcanizzato.

Sono stati elencati i principali additivi che si possono trovare all'interno di una miscela elastomerica, ma è possibile anche avere agenti particolari e specifici che vengono inseriti in determinate formulazioni quando vengono richieste caratteristiche particolari (per esempio per l'ottenimento di un materiale ritardato alla fiamma). Per questo ogni composizione risulta unica e determinata in base alle esigenze dell'applicazione del componente.

Il seguente lavoro di tesi tratterà in modo specifico le diverse classi di ritardanti di fiamma

utilizzabili qualora si voglia ritardare/rallentare la combustione di una mescole polimerica a base EPDM.

1.3.2 Miscelazione

Gli stadi della miscelazione di particelle solide con un materiale altamente viscoso sono tre:

- Incorporamento
- Dispersione
- Distribuzione

Le proprietà finali di un elastomero vulcanizzato dipendono dalle sue proprietà intrinseche quali composizione e struttura primaria, così come dal grado di omogeneità con il quale le cariche sono disperse al suo interno. Per conseguire quindi la viscosità ottimale che porta ad ottenere la plasticità voluta, si svolge un processo di masticazione della matrice seguito poi dell'incorporamento delle varie cariche all'interno della gomma.

Partendo dagli ingredienti di mescola separati, durante lo stadio di **incorporamento** si ottiene una massa omogenea in grado di fluire. Tale stadio può essere suddiviso in ulteriori tre momenti:

- a) incapsulazione: in cui la superficie libera dell'elastomero avvolge le cariche;
- b) suddivisione: l'azione sulle cariche incapsulate, deformate nello scorrimento o nell'elongazione, ne riduce le distanze reciproche e le dimensioni;
- c) immobilizzazione di una frazione considerevole di gomma all'interno dei vuoti contenuti negli aggregati di cariche: la conseguenza di questa fase è che il polimero schermato (*occluded rubber*) non partecipa al flusso.

Si sottolinea l'importanza che la gomma sia compatibile con l'additivo inserito, ricoprendo così totalmente la sua area superficiale, affinché l'incorporamento vada a buon fine.

L'intero agglomerato di carica e gomma oclusa si comporta come se fosse un unico filler e quindi la frazione volumetrica effettiva di filler, nelle fasi iniziali della **dispersione**, è sempre elevata. Una mescola caratterizzata da una dispersione inefficiente possiede una viscosità sempre maggiore rispetto a un materiale in cui la carica è ben dispersa. Si rende necessario l'utilizzo di plastificanti poiché con la loro azione producono una maggiore mobilità molecolare, interponendosi tra le macromolecole, diminuendo dunque la frazione di gomma oclusa, riducendo la viscosità dell'intera massa e favorendo la successiva fase di dispersione. Nella fase di dispersione (Figura 1.9) si tende quindi ad ottimizzare la dimensione degli aggregati così da liberare la gomma, intrappolare e far diminuire la concentrazione di additivi.

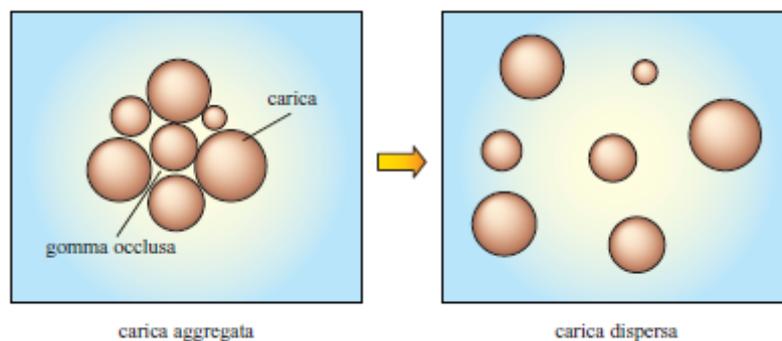


Figura 1.9: dispersione della carica e liberazione della gomma oclusa [4].

La dispersione è il fulcro per avere una buona mescola, se si riducono le dimensioni delle cariche distruggendo gli agglomerati in aggregati e questi in particelle primarie, si ha infatti una buona miscelazione delle catene polimeriche nel sistema, ma non basta. È necessario avere una buona **distribuzione** degli additivi affinché si riscontri un'azione efficiente delle cariche con riscontro positivo sia sulle proprietà meccaniche che funzionali del prodotto finale. Una perfetta combinazione di miscelazione distributiva e dispersiva è riportata nel riquadro destro nella Figura 1.10a.

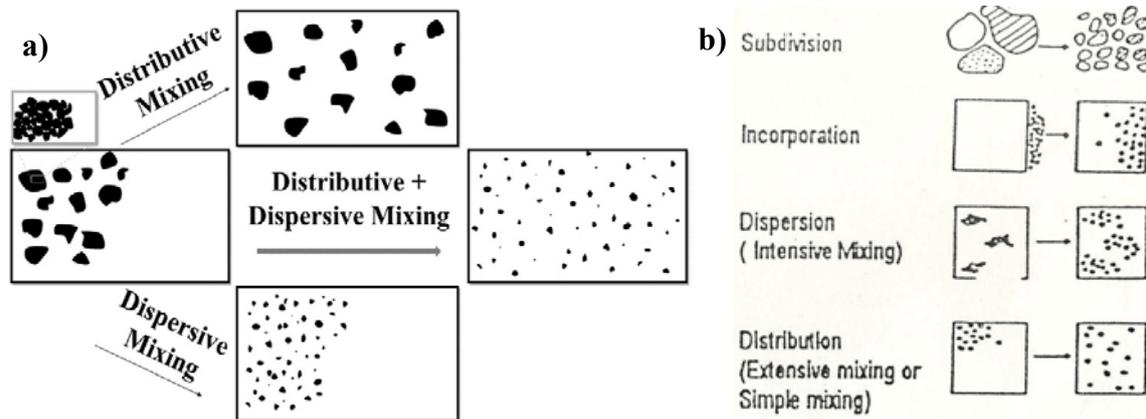


Figura 1.10: a) rappresentazione grafica del perfetto mix di miscelazione distributiva e dispersiva; b) step del processo di miscelazione [12].

Dal punto di vista tecnologico per la lavorazione della gomma sono principalmente utilizzati macchinari in discontinuo come il mescolatore a rulli o mescolatore aperto (two roll mill) e il mescolatore interno (internal mixer). Le cause dell'utilizzo di macchine che lavorano in discontinuo è dovuto: alla mancanza di gomma lavorata in granuli (pellet) a un costo paragonabile a quello della gomma stoccata in balle; alla difficoltà nel dosaggio preciso di un gran numero di ingredienti; alla scarsa versatilità dei mescolatori in continuo non adatti a lavorare differenti tipi di gomma e differenti formulazioni, senza dover modificarne di volta in volta gli assetti. Al contrario, proprio per la grande versatilità e per la buona capacità di accettare gomma in balle, il **mescolatore interno** rappresenta la macchina più utilizzata dall'industria della gomma. Sono disponibili due mescolatori interni di base: il mixer Banbury (tipo a rotore tangenziale) e l'Intermix (tipo a rotore intermittente). Il mescolatore Banbury è il più utilizzato per di materiali elastomerici e il suo schema di funzionamento è riportato nella Figura 10 sottostante.

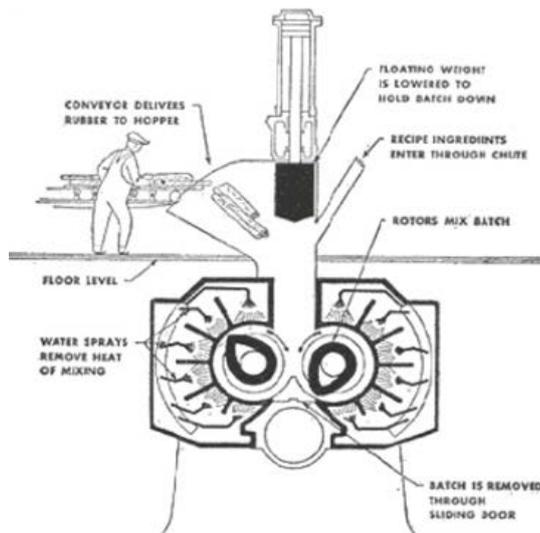


Figura 1.11: rappresentazione schematica di un mescolatore interno tipo Banbury [13].

L'apparato strumentale consiste in una camera di miscelazione contenente due rotori controrotanti a forma di spirale interrotta, da una sezione di caricamento (tramoggia) a cui appartiene un "peso pressatore" ovvero un pistone fluttuante che ha la funzione di forzare la materia prima all'interno della camera imponendo una certa pressione. La parte inferiore della camera è equipaggiata con la porta di scarico che consente l'evacuazione del prodotto. I rotori ruotano con velocità leggermente diverse all'interno di una camera di miscelazione di forma e dimensioni opportune progettate in modo da sottoporre i materiali ad azioni di rimescolamento, taglio e compressione. In particolare gli sforzi di taglio risultano molto elevati, perché non si hanno semplici rulli, ma ho delle "viti sagomate" con un certo disegno. Si può lavorare sul disegno dei filetti e sull'angolo che formano rispetto al cilindro principale. Il principio di miscelazione del mescolatore Banbury si basa su una lama affusolata tra il rotore e la parete laterale del mescolatore per fornire la dispersione della miscela. Si basa inoltre sul trasferimento di materiale attorno alla camera di miscelazione e da un rotore all'altro per dare distribuzione della miscela. Principalmente l'effetto di miscelazione viene raggiunto tra rotore e parete della camera. Sono disponibili varie forme del rotore per diversi lavori di miscelazione. Almeno il 50% di tutta la gomma miscelata nel mondo è tuttora miscelata su rotori tangenziali a 2 ali. I rotori a 2 ali però non consentono un'alta produttività, da qui lo sviluppo del rotore a 4 ali che è stato inizialmente sviluppato per mescolatori più grandi, ma è stato gradualmente introdotto per tutte le dimensioni dei macchinari, soprattutto quando il processo richiede una miscelazione più rapida.

Nei processi produttivi industriali vengono utilizzati più macchinari in sequenza e la miscela subisce passaggi ripetitivi o all'interno dello stesso mescolatore o da un mescolatore interno ad un mescolatore aperto. Ogni step è caratterizzato da velocità e temperature differenti per ottimizzare il mixing.

1.3.3 Formatura

Al processo di miscelazione segue di solito una fase di formatura e, successivamente, di vulcanizzazione. Nel caso dello stampaggio a compressione la fase di formatura e vulcanizzazione coincidono poiché la miscela ottenuta, opportunamente sagomata, viene inserita in uno stampo ad alta T e pressata in modo da ottenere la forma desiderata. Questa tecnologia è stata utilizzata all'interno di questo lavoro di tesi per ottenere delle opportune

placchette da cui ricavare i provini per vari test meccanici, reologici e di resistenza alla fiamma.

Nella formatura per estrusione, utilizzata per la preparazione di tubi o nastri, la fase di vulcanizzazione è invece separata e viene eseguita in continuo o in bagni di sali ad alta temperatura (200-300 °C), o in tunnel ad aria calda trasportando il profilo su cilindri riscaldati.

“L'estrusione è un processo di produzione industriale della tipologia di deformazione plastica che consente di produrre pezzi a sezione variabile (tubi, profilati, lastre). Consiste essenzialmente nel forzare per compressione il materiale, allo stato pastoso, a passare attraverso una sagoma (matrice) che riproduce la forma esterna del pezzo che si vuole ottenere. Se la sezione di questo è cava, sarà presente un'anima che riprodurrà il profilo della cavità interna” [14].

Spesso a livello industriale si realizza un processo di co-estrusione, in cui diversi estrusori, che lavorano materiali diversi, vengono fatti convogliare in un'unica matrice, cosicché si ottengano, per esempio, guarnizioni compatte con un'anima rigida (spesso metallica) che funge da supporto e una parte esterna morbida o spugnosa che garantisce una buona ermeticità. A tal proposito in Figura 1.12 viene riportata una testa di estrusione, che è la parte contenente l'elemento da formare, in cui convogliano due diversi estrusori contenenti la miscela compatta e spugnosa.



Figura 1.12: immagine di una testa matrice di co-estrusione.

La produzione industriale si avvale spesso della tecnologia della vulcanizzazione in continuo che permette di ottenere profili di lunghezza considerevole ed una stabilità dimensionale ottenibile immediatamente dopo l'estrusione, evitando indesiderate deformazioni dovute all'utilizzo di padelle per il posizionamento a crudo nei forni di cottura.

1.3.4 Vulcanizzazione

“Il processo di vulcanizzazione determina la formazione, tra le macromolecole, di legami che risultano statisticamente (casualmente) spaziatosi lungo l’asse molecolare con una frequenza di un nodo ogni 50-100 unità monomeriche” [4]. La vulcanizzazione di un elastomero dienico, per esempio, in presenza di zolfo e acceleranti o donatori di zolfo, porta dunque alla formazione di un reticolo tridimensionale tra le macromolecole della gomma in cui sono presenti legami covalenti di zolfo a ponte tra le molecole di un polimero (Figura 1.13). Lo zolfo può essere legato alle catene polimeriche in forma di gruppi solforici ciclici intramolecolari e di gruppi pendenti del tipo R-Sy-X dove X è un frammento accelerante e $y > 1$. Può verificarsi una modifica delle strutture olefiniche della molecola della gomma che può portare alla formazione dei dieni e trieni coniugati nelle catene principali del polimero. La formazione di questo reticolo conduce a rilevanti modifiche fisiche dell’elastomero di base che si trasforma da solido gommoso viscoso a solido elastico esibendo proprietà meccaniche tecnologicamente utili.

Il numero e il tipo di nodi intermolecolari, venutisi a creare a causa del processo di vulcanizzazione (curing), influenzano enormemente le proprietà dell’elastomero vulcanizzato. La frequenza di questi nodi dipende dal grado di avanzamento del processo di vulcanizzazione e dal tipo di attivante/accelerante utilizzati. *“All’aumentare della densità di reticolazione aumentano i moduli elastici statico e dinamico (ad alta frequenza) e la durezza, mentre diminuiscono i valori di deformazione permanente dopo compressione (compression set); il carico di rottura, la resistenza alla lacerazione e la resistenza a fatica presentano un massimo” [4].*

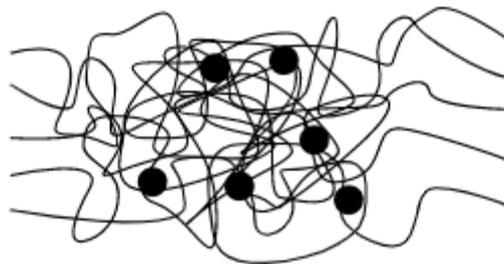


Figura 1.13: Le catene polimeriche di un vulcanizzato sono raffigurate come dei "fili" collegati in alcuni punti (detti cross-link e segnati con dei pallini neri) attraverso dei legami chimici. Nello stato a riposo il polimero si presenta come una "matassa"[15].

Occorre fare un distinguo in base ai tipi di legami che si formano a ponte tra due atomi di carbonio appartenenti a due macromolecole diverse, durante il processo di vulcanizzazione. I legami più lunghi, come il legame polisolfureo del tipo C-S_x-C ($x > 2$) migliorano le proprietà meccaniche come i carichi di rottura, il comportamento a fatica e la resistenza alla lacerazione. Mentre i legami più corti (es: legame tioeterico), del tipo C-S_x-C ($x < 2$), migliorano il compression set, la stabilità termica e le proprietà dinamiche. All’aumentare del tempo di vulcanizzazione si osserva un’evoluzione del tipo di legami intermolecolari infatti i polisolfurei decrescono con l’avanzare del tempo mentre i monosolfurei aumentano. Quindi in base alla/e proprietà che si vogliono ottimizzare andrà stabilito in anticipo il tempo di vulcanizzazione per un determinata miscela elastomerica.

La vulcanizzazione a **zolfo** è la tecnica più comunemente utilizzata in quanto, per numerose applicazioni, essa rappresenta l’unico modo per ottenere un’azione ritardata di reticolazione compatibile con l’insieme delle varie fasi di preparazione del manufatto finale.

- Sistemi a zolfo accelerati

Affinché il processo di vulcanizzazione sia rapido ed efficiente è necessario additivare la miscela, in fase di miscelazione, con composti contenenti zolfo, attivatori e acceleranti come visto nella sezione 1.3.1. L'aggiunta di soli acceleranti/attivatori non garantisce però l'assenza di reazioni di reticolazione prematura durante la fase di miscelazione degli ingredienti, rendendo difficoltosa l'operazione di compounding. Questo problema rende obbligatoria l'aggiunta di ritardanti di vulcanizzazione permettono così di ridurre il rischio di pre-vulcanizzazione, senza modificare sostanzialmente la velocità del processo.

È possibile dividere il processo di vulcanizzazione in 3 fasi:

1. Fase di induzione – controllata dagli attivatori;
2. Fase di formazione di un primo vulcanizzato – controllata dagli acceleranti e ritardanti inseriti;
3. Fase di propagazione delle reazioni di vulcanizzazione- controllato dal composto a base zolfo.

Il meccanismo di vulcanizzazione è una reazione estremamente complessa, tuttora oggetto di indagine. A titolo esemplificativo si può pensare ad un sistema costituito da un accelerante (Ac, tipo tiazolo), un attivatore a base Zn (tipo ZnO), l'elastomero parte integrante della reazione (per semplicità un polimero dienico) e il composto reticolante a base zolfo. “*Se è presente il catione Zn^{2+} generato dalla reazione di ossido di zinco (attivatore) e acido stearico, si ha la formazione di un complesso con l'accelerante Ac che reagisce rapidamente con lo zolfo (reazione ionica) per dare un polisolfuro lineare il quale, a sua volta, somma più rapidamente sulla insaturazione olefinica della gomma, con formazione della specie gomma- S_n -Ac*” come riportato in Figura 1.14 [5].

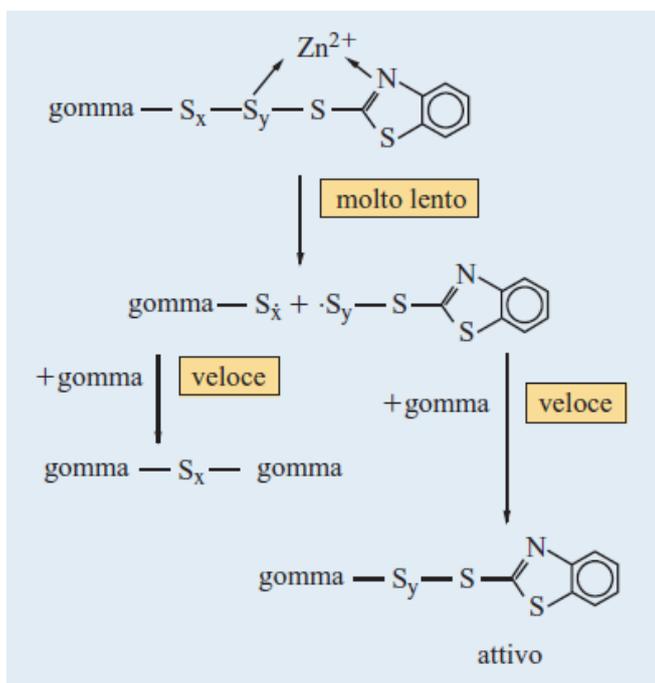


Figura 1.14: Meccanismo della vulcanizzazione con zolfo del poliisoprene con MBT (2-mercaptobenzotiazolo), in presenza di un attivatore (Zn^{2+}) [5].

Lo step successivo prevede una rottura omolitica di un gruppo S_x-S_y che rende disponibili specie radicaliche $S_x\cdot$ e $S_y\cdot$ che, a loro volta, daranno vita ad un meccanismo radicalico di addizione al doppio legame della gomma. Avvengono numerose reazioni con formazione di ponti tra le catene macromolecolari tanto più lunghi quanto maggiore è il tenore di zolfo. Si formano anche ponti doppi o cicli. (Figura 1.15). Ne deriva pertanto una buona densità di reticolazione in quanto il legame intermolecolare contiene un ridotto numero di legami S-S.

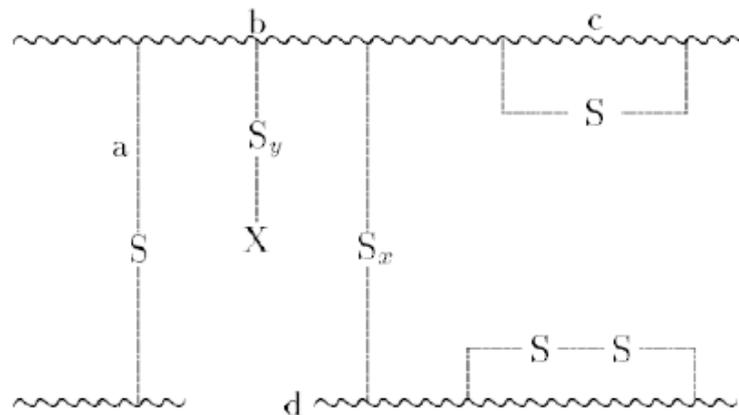


Figura 1.15: schema rappresentativo dei ponti solfurei, ponti ciclici e ramificazioni tra le macromolecole durante il processo di vulcanizzazione.

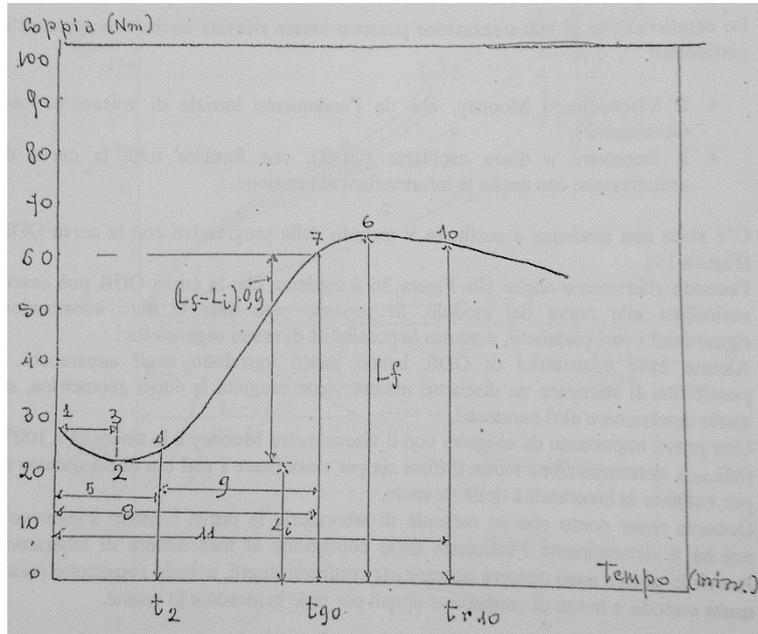
La velocità di vulcanizzazione e il livello di reticolazione di un campione elastomerico sono ricavati con degli strumenti di misura detti vulcanometri. Si tratta di apparecchi reometrici in grado di misurare i parametri viscoelastici e la viscosità di un materiale sotto diverse condizioni. Il principio su cui si basa la misura è:

“al procedere della vulcanizzazione la viscosità del materiale aumenta e tale aumento è misurato dall’incremento del momento torcente necessario a mantenere costante l’ampiezza dell’oscillazione. In particolare, il modulo di taglio è direttamente proporzionale alla densità di reticolazione” [4].

A causa delle alte temperature presenti in camera si tende ad escludere l’incidenza dell’effetto viscoso del polimero stesso sull’aumento del momento torcente in modo che tale incremento sia esclusivamente proporzionale al numero di nodi, per unità di volume, venutisi a creare durante il processo di reticolazione. La camera di misura è costituita da un rotore o da una cavità oscillante a contatto con la miscela mantenuta a una temperatura programmata, come riportato nel paragrafo 4.3.2. Il reometro misura quindi un grado di reticolazione, nel tempo, ad una data temperatura.

Un grafico che riporta il valore di coppia misurato, nel tempo, produce una tipica curva di *curing* simile a quella riportata in Figura 1.16. L’andamento può essere suddiviso in diversi step: 1) un primo periodo, detto di **induzione**, in cui vi è una leggera flessione della coppia dovuta a fenomeni di plasticizzazione del compound elastomerico, sino al raggiungimento di un minimo locale, e in cui sono attivi i sistemi ritardanti che rallentano l’inizio della reazione di reticolazione inibendo la formazione della specie complessa gomma- S_n -Ac; 2) segue un periodo di **accelerazione** della reazione, contraddistinto da un aumento repentino del valore della coppia, in cui sono chiaramente attivi gli acceleranti e gli attivanti della reazione di vulcanizzazione; 3) infine si nota uno step di **stabilizzazione**, con

raggiungimento di valori di plateau da parte del momento torcente. A questo livello una diminuzione di questo valore è sintomo di rottura dei legami intermolecolari causata dalla temperatura (*reversion*), mentre un aumento è legato a un'ulteriore reticolazione del materiale (*sovrareticolazione*).



Legenda punti grafico

- 1: viscosità iniziale
- 2: Coppia minima (L_i)
- 4: Inizio scottatura (scorch)
- 6: Coppia massima (L_f)

Legenda intervalli grafico

- 3: Termoplasticità
- 5: Tempo di induzione (t_2)
- 7: Optimum $(L_f - L_i) \cdot 0.9$
- 8: t_{90}
- 9: Tempo di vulcanizzazione ($t_{90} - t_2$)
- 10: Reversione (10% di L_f)
- 11: Tempo di reversione (t_{-10})

Figura 1.16: curva reometrica modello e valori rilevanti, estrapolabili sperimentalmente.

La curva reometrica ottenuta è un'impronta digitale del comportamento del compound durante la reticolazione e il processing. I parametri elencati in Figura 1.16 possono darci informazioni esaustive sul comportamento e sulle proprietà del compound finale. In particolare, tra i parametri più significativi ci sono:

- Coppia minima (L_i o M_L): fornisce una misura indiretta della **viscosità** del compound a base gomma, non ancora vulcanizzato ad una data T;
- Tempo di induzione (t_2): non appena la reticolazione parte, la coppia aumenta di valore. Il t_2 (t_{s2}) è il tempo che trascorre dall'inizio del test reometrico al tempo in cui la coppia è aumentata di 2 unità rispetto al valore di coppia minima (L_i). Dà informazioni sullo *scorch time* ovvero il tempo a cui inizia realmente la reticolazione.
- t_{90} : è l'intervallo di tempo dall'inizio del test sino al punto in cui il 90% di L_f è raggiunto. È dichiarato come il tempo per raggiungere l'optimum della densità del network reticolato ad una data T.
- Coppia massima (L_f o M_H): è la coppia misurata quando la reticolazione può essere giudicata completa. Fornisce una misura indiretta della **rigidezza** del compound finale a base gomma, vulcanizzato a temperatura fissata T.

2. TECNOLOGIA DELLA GOMMA EPDM

Le gomme EPDM sono ter-polimeri ottenuti dalla copolimerizzazione di etilene, propilene e da un terzo monomero rappresentato da un diene.

“L’acronimo EPDM deriva dalla designazione concordata da ASTM e IISRP per le gomme etilene-propilene dove le lettere “E” e la “P” stanno rispettivamente per etilene e propilene, la lettera “D” designa il diene non coniugato, che fornisce un sito di insaturazione per la vulcanizzazione con zolfo, e infine la lettera “M” si riferisce alla catena dorsale (backbone) satura del polimero di polimetilene” [1], ovvero l’unità ripetitiva $-(CH_2)_n-$, come si evince dalla Figura 2.1.

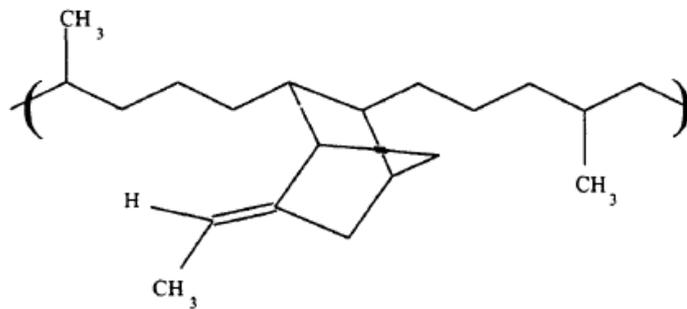


Figura 2.1: struttura dell'EPDM contenente il monomero dienico ENB (etilidene norbornene)[1].

Solitamente i siti di insaturazione in un polimero sono i punti di attacco primario per le varie reazioni con le diverse specie chimiche, come per esempio gli ossidanti. La rottura del doppio legame porta alla riduzione del peso molecolare il che si riflette su una perdita delle proprietà fisico-meccaniche del polimero. Il backbone saturo dell’EPDM è la causa primaria quindi dell’eccellente inerzia chimica di questo elastomero e della resistenza agli agenti atmosferici. In particolare i siti di insaturazione di questo terpolimero sono pendenti rispetto al backbone e quindi un’eventuale ossidazione non va ad intaccare la catena principale non causando una variazione delle proprietà strutturali del polimero oggetto d’interesse. L’EPDM commerciale contiene solitamente da 0 a 10%wt di diene non coniugato.

Complessivamente l’EPDM espone una superficie non polare che ne determina l’eccellente compatibilità con i composti aromatici, naftalenici e gli oli minerali paraffinici. A causa della sua apolarità interagisce con il carbon black in maniera meno forte rispetto all’interazione mostrata dalle gomme dieniche, per esempio; questo fenomeno porta all’ottenimento di una viscosità Mooney ragionevole del compound finale nonché buone proprietà reologiche e meccaniche.

Ad oggi sono prodotte diverse tipologie di EPDM a diversi pesi molecolari. L’EPDM ad alto peso molecolare (da 300000 a 1mln di Da) è usato per lo più per il mercato dell’automotive, per applicazioni come sigillanti per portiere, cavi e fili, tubi flessibili, paraurti in elastomero termoplastico, ammortizzatori e cinture. La qualità di EPDM ad alto peso molecolare è normalmente commercializzata come prodotto “*olio estesi*”: sono infatti addizionate dalle 50 alle 100 phr di olio minerale per 100 parti di gomma per abbassare la viscosità del polimero vergine in modo da migliorarne la processabilità. I prodotti EPDM a

peso molecolare intermedio (da 80000 a 300000 Da) sono invece vantaggiosi in applicazioni stampate ed estruse oppure come componenti di elastomeri termoplastici e come plasticizzanti reattivi per compound elastomerici ad alto peso molecolare. Infine i prodotti EPDM a basso peso molecolare, che vanno da oligomeri liquidi a polimeri con peso molecolare sino a 80000 Da, trovano uso come plasticizzanti reattivi, modificatori di viscosità, adesivi, sigillanti ecc.

2.1 Proprietà, struttura e composizione dell'EPDM

2.1.1 Contenuto di etilene-propilene

Le caratteristiche dell'elastomero EPDM cambiano molto in relazione al contenuto di etilene e nello specifico al rapporto etilene/propilene, che caratterizza il backbone del polimero. I polimeri commerciali contengono generalmente una percentuale in peso di etilene che va dal 50 all'80%wt. Questi valori limite sono stati scelti in base a considerazioni pratiche infatti per concentrazioni maggiori del 75%wt, il polimero risulta estremamente duro e difficile da miscelare nei mixer interni, mentre per concentrazioni inferiori al 50%wt la lavorazione del polimero, ricco in propilene, risulta più lenta e più costosa. Per EPDM "propylene-rich" risulta infatti che il catalizzatore Ziegler-Natta, a base di vanadio, abbia difficoltà ad incorporare propilene durante il processo di polimerizzazione e questo si ripercuote sulla velocità complessiva dell'intero processo.

Il contenuto del monomero etilene, inoltre, si ripercuote sulla cristallinità del prodotto finale e quindi sulle proprietà meccaniche esibite. In particolare polimeri con un contenuto di etilene basso (50-55 %wt) sono totalmente amorfi e risultano particolarmente flessibili e morbidi con mantenimento della flessibilità anche a basse temperature. Al contrario polimeri con alto contenuto di etilene (68-80%) esibiscono alta resistenza al verde, alta resistenza a trazione e tenacità per quanto riguarda il vulcanizzato e sono in grado di accettare alte percentuali di filler in mescola. A causa della presenza di una doppia transizione di fase, al di sotto della temperatura ambiente e tra i 40-60°C, il polimero ad alto contenuto di etilene avrà proprietà a bassa temperatura sicuramente inferiori rispetto a quelle previste per i polimeri amorfi.

2.1.2 Tipologia di diene: ENB

Il monomero etilidene-norbornene (ENB) è sicuramente il più utilizzato a livello di produzione industriale perché permette di velocizzare l'operazione di vulcanizzazione, in un sistema a base zolfo. Si presenta come un diene ciclico (Figura 2.2) che consiste in un gruppo etilenico addizionato al norbornene [16].

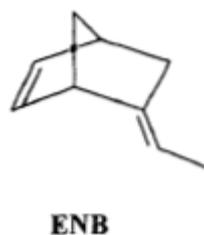


Figura 2.2: diene ENB commerciale usato per EPDM [1].

La molecola contiene due siti di insaturazione fondamentali rispettivamente per la copolimerizzazione, a formare la macromolecola EPDM, e per la vulcanizzazione. Nel processo di polimerizzazione interviene il doppio legame contenuto nel norbornene, a causa della deformazione dell'anello impartita da quest'ultimo. Questa deformazione viene dunque eliminata con l'addizione elettrofila al doppio legame e l'incorporazione nel backbone del polimero a base di etilene-propilene, caratterizzante l'elastomero EPDM. L'altro sito di insaturazione, presente sul gruppo etilenico, è invece disponibile per dare processo di crosslinking [1].

Il polimero EPDM, che contiene come diene ENB, può presentare ramificazione più o meno estesa a causa della reazione del doppio legame presente sul gruppo etilenico, durante il processo di polimerizzazione. Il grado di ramificazione va controllato in modo da modulare la processabilità dell'elastomero target. Il grado di ramificazione (branching) può essere determinato indirettamente dallo studio del parametro $\tan\delta$ (rapporto tra il modulo di perdita viscoso e il modulo di conservazione elastico) durante lo svolgimento di un'analisi meccanica dinamica (DMA), considerando che genericamente all'aumentare del grado di ramificazione corrisponde una diminuzione del valore di $\tan\delta$. Questo avviene perché i polimeri ramificati sono maggiormente non-Newtoniani e quindi presentano un viscosità del compound finale più bassa. In alternativa le informazioni sul grado di ramificazione, di differenti tipi di gomma EPDM con la stessa viscosità Mooney iniziale, possono essere ottenute dal rapporto tra la viscosità Mooney del polimero puro e quella del compound: un rapporto più basso indica un minore livello di ramificazione.

Il composto organico ciclico (ENB) influenza in particolar modo le proprietà a bassa temperatura dell'EPDM, aumentandone la temperatura di transizione vetrosa a causa della sua struttura rigida che viene addizionata al backbone, e inoltre contribuisce a diminuirne la cristallinità, interrompendo la sequenza etilenica e creando un effetto di ingombro sterico.

2.1.3 Proprietà reologiche

Si prenda in considerazione una serie di quattro polimeri (A-D) che variano per il grado di ramificazione e la distribuzione del peso molecolare (MWD) riportati in Figura 2.3 [1].

	Polymer A	Polymer B	Polymer C	Polymer D
ML1 + 4 at 125°C	63	62	60	66
E/P, Wt. Ratio	53/47	57/43	52/48	56/44
Diene content, %	0	2.0 ENB	2.0 ENB	3.0 DCPD
Mw ($\times 10^{-5}$), (PS equiv.)	4.3	5.0	5.7	4.6
Mn ($\times 10^{-5}$)	1.9	1.7	1.7	1.2
Mw/Mn	2.2	3.0	3.3	3.7

Figura 2.3: proprietà di quattro polimeri base EPDM

Da un'analisi meccanico-dinamica, realizzata con strumento RPA a 100°C, è possibile evincere che il copolimero lineare (A) con un basso MWD (deducibile dal rapporto Mw/Mn, corrispondente all'indice di polidispersità), a bassi shear rate, abbia la più bassa viscosità e ramificazione (Figura 2.4). Il polimero D presenta invece valori di viscosità più alta a causa dell'alto grado di ramificazione ("*highly branched DCPD terpolymer*") e al più alto valore di MWD. Il punto in cui le curve si sovrappongono intersecandosi (crossover point)

corrisponde al valore di viscosità Mooney, comune ai quattro polimeri, per quei determinati shear rate; è un risultato abbastanza prevedibile considerando i valori simili di viscosità Mooney (range 60-66 ML) per i polimeri, riportati in Figura 2.3. A più alti shear rate i polimeri sono per lo più classificabili in base al peso molecolare medio numerale e/o al MWD: è evidente comunque come gli andamenti si invertano infatti il polimero D risulta avere una viscosità più bassa rispetto al polimero A. Dal punto di vista qualitativo la ramificazione ha un effetto importante sull'andamento delle curve riportate, infatti più è ramificato il polimero di partenza maggiore sarà la presenza di entanglements inter-catena il che comporta una viscosità iniziale (η_0 a bassi shear rate) più alta. Il polimero in questione avrà poi un andamento della viscosità dinamica decrescente con pendenza maggiore, all'aumentare delle velocità di deformazione, proprio perché ha una struttura più ordinata in partenza e quindi un tempo di memoria λ più alto. Al superamento del crossover point, il polimero più ramificato avrà dunque una η sempre inferiore a quella dei polimeri meno ramificati. Le strutture più ramificate risultano quindi più viscosi quando hanno ancora diversi entanglements "attivi", ma una volta sbrogliate le catene polimeriche, a causa per esempio dell'applicazione di un carico esterno, le strutture risulteranno meno dense e non ci saranno più interazioni tra le catene libere. Questo fenomeno comporta una diminuzione netta della viscosità a shear rate elevati.

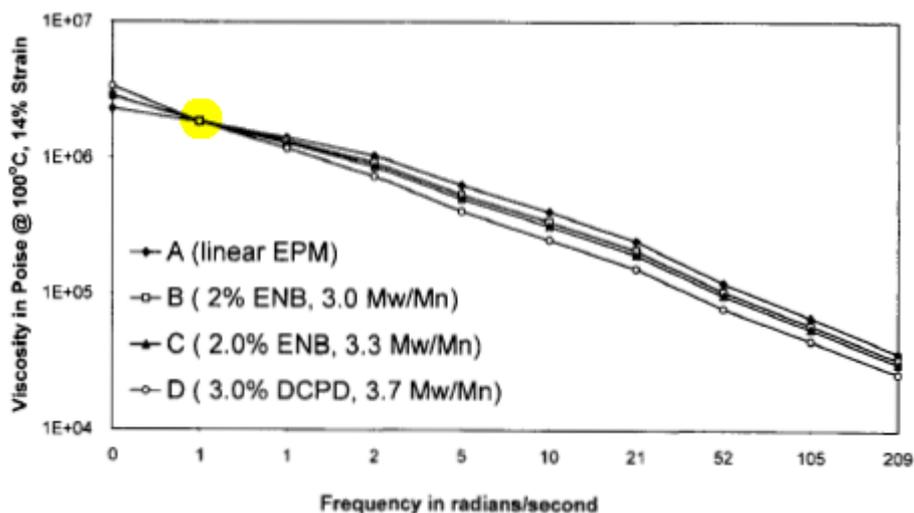


Figura 2.4: Viscosità dinamica vs frequenza per diversi polimeri EPDM che variano in ramificazione e distribuzione del peso molecolare [1].

L'effetto del parametro MWD è ben evidente se si confrontano i polimeri B e C, entrambi terpolimeri che contengono ENB come diene, con un livello intermedio di ramificazione, ma che si differenziano per la distribuzione di peso molecolare (infatti il polimero C ha una MWD leggermente più larga). Questo dato comporta che ad alti shear rate il polimero C abbia una viscosità leggermente inferiore rispetto al polimero B.

Il parametro $\tan\delta$ differenzia i polimeri in modo più significativo rispetto alla viscosità dinamica, infatti dalla Figura 2.5 si nota come il polimero D ramificato abbia il valore più basso in assoluto di $\tan\delta$ dalle frequenze più basse sino al crossover point; questo comportamento è indice di grande elasticità da parte del polimero D. Contrariamente il polimero lineare A risulta avere il più alto valore di $\tan\delta$, a bassi shear rate, sottintendendo la sua preponderante natura viscosa. Come per la viscosità dinamica, il valore $\tan\delta$ è

fortemente influenzato dal peso molecolare numerale infatti, a shear rate elevati, il polimero A, che ha il Mn più alto, presenta il valore di $\tan\delta$ più basso e polimero D, che ha il Mn più basso, risulta avere più alto $\tan\delta$. A parità di peso molecolare, invece, il polimero C ha un MWD più ampia rispetto al polimero B il che conduce ad un più basso valore di $\tan\delta$, a bassi shear rate, indicativo di una maggiore elasticità a causa della presenza di frazioni a più alto peso molecolare per il polimero C.

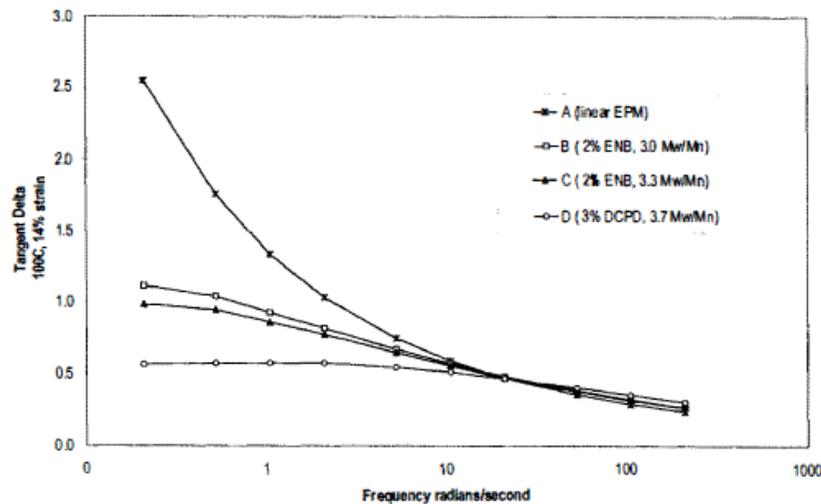


Figura 2.5: $\tan\delta$ vs frequenza per diversi polimeri EPDM che variano in ramificazione e distribuzione del peso molecolare [1]

2.1.4 Stabilità termica e alla luce

Le gomme a base EPDM possono resistere alla alte T (>150°C) solo per brevi periodi infatti l'esposizione a fonti di calore, come anche ad agenti chimici e luce solare, contribuisce a diminuirne il tempo di vita del polimero. Il processo di degradazione termico subito dall'elastomero in questione comporta sia scissione intra-catena (chain scission) che fenomeno di reticolazione (crosslinking). L'entità e l'evoluzione della degradazione possono essere studiate attraverso misure reologiche di viscosità complessa e/o $\tan\delta$, entrambe tecniche sensibili a questi tipi di fenomeno di degradazione. Il parametro $\tan\delta$, in particolar modo, rivela l'aumento del modulo di dissipazione (G'') a causa della scissione intra-catena. Dalla Figura 2.6 riportata, in cui si analizza l'effetto di invecchiamento in temperatura (a 121°C) di EPDM in presenza di antiossidanti fenolici, si può notare come inizialmente, per tempi brevi, il valore di $\tan\delta$ non cambi in maniera significativa poiché i fenomeni di crosslinking e chain scission si bilanciano. All'aumentare del tempo di invecchiamento, invece, il fenomeno di crosslinking predomina, la viscosità sale e il $\tan\delta$ diminuisce repentinamente.

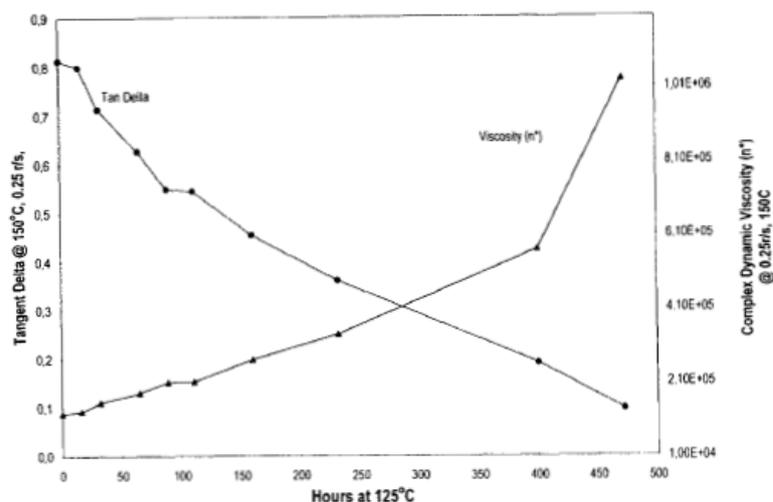


Figura 2.6: viscosità dinamica e $\tan\delta$ di EPDM invecchiato [1].

Allo stesso modo l'esposizione alla luce solare induce la foto-degradazione del polimero di base, con formazione di idroperossidi altamente reattivi che possono portare alla creazione di uno strato di gel superficiale tramite processo di reticolazione (surface gelation). Si assiste alla formazione di una singola struttura macroscopica superficiale. A quel punto della reazione, che è definita come "gel point", il sistema perde fluidità e la viscosità diventa molto grande. Questo fenomeno implica la diminuzione del parametro $\tan\delta$ a causa della crescente reticolazione superficiale, dando luogo ad un andamento simile a quello riportato in Figura 2.6. Bisogna prestare molta attenzione soprattutto qualora il polimero si presenti nella forma "olio esteso" perché gli olii utilizzati possono risultare fotosensibili.

2.2 Caratteristiche e attributi dell'EPDM

Vengono riportate le caratteristiche del polimero EPDM.

- 1) Backbone saturo
- 2) Termonomero ENB per processo di vulcanizzazione
- 3) Versatilità della struttura polimerica a causa di: modulazione del rapporto etilene/propilene, tipo e quantità di diene, peso molecolare, MWD, grado di ramificazione
- 4) Costo basso

La presenza del backbone saturo consente di avere un polimero con bassa reattività chimica e l'apolarità mostrata rende questo polimero resistente ai fluidi polari come acqua e soluzioni acquose. L'EPDM risulta adeguato per applicazioni outdoor dove è richiesta una buona resistenza all'ozono e agli agenti atmosferici o in ambienti di reazione severi dove è raccomandabile un'eccellente resistenza al calore e all'ossidazione. L'EPDM, dal punto di vista delle proprietà meccaniche, mostra anche eccellente flessibilità a basse temperature e alta resilienza.

Vengono riportati in Figura 2.7 diversi parametri che se variati, alterando la struttura polimerica, possono influenzare le proprietà macroscopiche. Ad esempio l'incremento del

rapporto etilene/propilene contribuisce ad aumentare il modulo elastico e la resistenza al verde del polimero, aumentando la cristallinità della sua struttura. Aumentano anche la resistenza a trazione del vulcanizzato nonché la durezza del polimero. Lo scotto da pagare è sulle proprietà a bassa temperatura del polimero e sullo step di miscelazione che diventa più difficoltoso. L'aumento del peso molecolare contribuisce al miglioramento delle proprietà meccaniche elencate in figura, permette l'aggiunta di quantità più elevate di cariche/filler, ma rallenta il processo di estrusione, come svantaggio principale, a causa della richiesta di temperature e pressioni più alte. Contrariamente una distribuzione di peso molecolare ristretta (MWD) aumenta la velocità di estrusione e aumenta le proprietà a basse temperature, contrapponendosi agli svantaggi introdotti dall'alto contenuto di etilene e l'alto peso molecolare. In ultima analisi il tipo e la quantità del monomero dienico possono influenzare la velocità di vulcanizzazione del polimero: se il contenuto di diene aumenta, diminuisce infatti lo *scorch time*. In aggiunta si riscontra un aumento del modulo elastico del vulcanizzato oltre ad un aumento del compression set. Ovviamente l'eventuale aumento del grado di vulcanizzazione, a causa dell'incremento della concentrazione del diene, comporta una diminuzione dell'allungamento a rottura e dell'invecchiamento termico del vulcanizzato.

High MW	Increased green strength Potential for poorer mixing Increased vulcanizate tensile/tear strength Poor calenderability Slower extrusion (higher temperature required) Higher loading possible
Narrow MWD	Increased extrusion rate Smooth extrusion surface Lower die swell Improved low-temperature properties Increased cure rate and state of cure Faster mixing
Broad MWD	Higher green strength Improved mill handling and calendering
High ethylene content	Increased cold green strength More difficult to mix Increased tensile strength of vulcanizate Higher filler/oil loading possible Poorer low-temperature properties Higher hardness
Increasing diene content	Decreased scorch safety Faster rate of cure Improved compression set of vulcanizate Increased modulus of vulcanizate Decreased elongation and heat aging of vulcanizate

Figura 2.7: struttura polimerica e suo effetto sulle proprietà

2.3 Applicazione modello per compound a base di EPDM

Viene analizzata una classica applicazione in campo automotive, per cui si utilizza l'elastomero EPDM come polimero base della miscela, in modo da ottenere sistemi

sigillanti (guarnizioni) spugnosi a celle chiuse. Tali sistemi vengono prodotti attraverso processo di estrusione e successivamente vulcanizzati in forni a microonde o ad aria calda oppure in bagni di sale; il processo dura meno di 3.5min a $T \approx 180-200^\circ\text{C}$. È stato riportato questo particolare esempio perché direttamente correlato all'applicazione finale cui è destinato lo studio effettuato per il presente lavoro di tesi. In Figura 2.8 sono elencati gli ingredienti della formulazione in esame, per questa determinata applicazione. Ogni ingrediente avrà un ruolo preciso, così come chiarito nel paragrafo 1.3.1.

<i>Masterbatch</i>		
EPDM	100	E/P = 57/43 ENB = 8.5 (high) MWD = medium
Zinc oxide	4	Activator (for cure/CBA)
Stearic acid	1	Activator, process aid
Carbon black, N-660	110	Lower reinforcing
Carbon black, N-550	20	Reinforcing
Whiting	30	Filler and nucleating agent
Paraffinic oil	80	Plasticizer
Brown Factice	15	Extender, resiliency
<i>Acceleration</i>		
Mercaptohenzyl thiazole	1.5	Ultra-fast accelerator
TEDC (tellenum diethyldithiocarbamate)	0.7	Ultra-fast accelerator
ZBDC (zinc dibutyldithiocarbamate)	1.5	Ultra-fast accelerator, sulfur donor
Dipentamethylene thiuram tetrasulfide	1.2	donor
Sulfur	2	Cure/Crosslink
9 μm ADZ (azodicarbonamide)	7.5	Gas formation

Figura 2.8: formulazione per spugne sigillanti "closed-cell", vulcanizzate in forni a microonde [1].

La vulcanizzazione della spugna a celle chiuse è tipicamente condotta con composti a base zolfo, facendo uso di acceleranti. È necessaria inoltre l'aggiunta del carbon black come ingrediente di promozione recettiva affinché il calore generato sia sufficiente per avviare la reticolazione del crudo, utilizzando forni a microonde. Fondamentale è l'inserimento in mescola di un agente rigonfiante (come un azodicarbonammide) che decompone liberando grandi quantità di azoto. Nel caso della vulcanizzazione in forni a microonde, nella fase pre-espansione è necessario raggiungere almeno il 30% della reticolazione finale voluta, in modo da avere delle celle resistenti (con modulo elastico elevato) tali da contenere la pressione del gas generato nel successivo step di decomposizione della sostanza rigonfiante.

3. RITARDO ALLA FIAMMA

3.1 Il ciclo di combustione dei polimeri

I polimeri sono dei solidi complessi che presentano un diversità di stati fisici al variare della temperatura, da quello vetroso a quello gommoso quando la temperatura supera la T_g (temperatura di transizione vetrosa del polimero in esame), alla stato viscoso, fase in cui il materiale inizia a fondere (per $T > T_m$ (temperatura di fusione)). Quindi all'aumentare della temperatura ho un materiale che cambia di fase, come riportato schematicamente in Figura 3.1. Le transizioni che coinvolgono le fasi amorfa e cristallina influenzano fortemente le proprietà della fase solida. Si hanno diverse temperature di T_g , diverse temperature di fusione T_m e diverso grado di cristallinità per ogni tipo di polimero preso in considerazione.

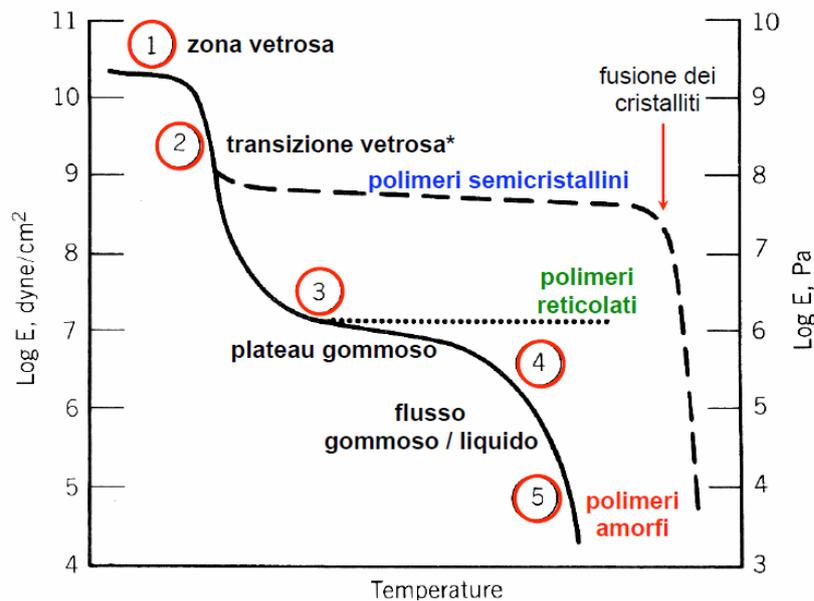


Figura 3.1: variazione della rigidità del materiale (modulo elastico) in funzione della temperatura [17]

Il fenomeno della combustione per i combustibili standard (qualsiasi sostanza capace di infiammarsi, organica o inorganica come ad esempio idrocarburi e solventi vari) di solito si basa sul triangolo della combustione o del fuoco, in cui viene mostrato come il combustibile, in presenza di ossigeno (comburente) e sorgente di calore (fonte d'innesco), genera una fiamma che si autosostiene fintanto che si ha la permanenza di tutti e tre i componenti (Figura 3.2).

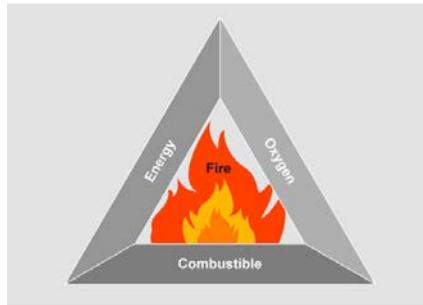


Figura 3.2: triangolo del fuoco come rappresentazione visiva del processo chimico-fisico della combustione [18]

Questo fenomeno è verificabile anche per i materiali polimerici soltanto però quando possiamo considerare i polimeri allo stato di combustibile. Un polimero solido per diventare un combustibile deve prima passare allo stato di gas/vapore; finché il polimero è allo stato solido condensato non può essere considerato come un combustibile. Per i polimeri la degradazione termo-ossidativa è dunque più complicata, non è rappresentabile visivamente tramite il semplice e immediato triangolo del fuoco, ma lo schema di combustione diventa un ciclo (Figura 3.3).

“La combustione inizia quando i prodotti volatili generati dal calore fornito al polimero dalla sorgente d’innesco, mescolandosi con l’aria, raggiungono, in concentrazione, l’intervallo dei limiti di infiammabilità e superano in temperatura, quella d’accessione”. [19].

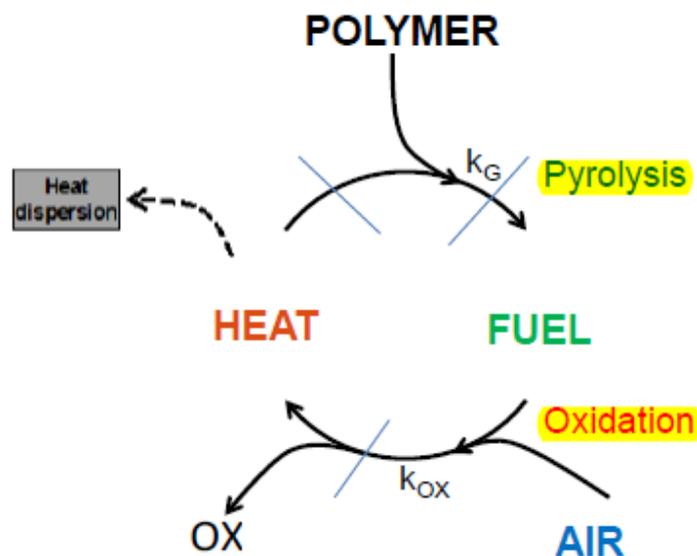


Figura 3.3: ciclo di combustione dei materiali polimerici [20].

Il ciclo di combustione prevede una prima reazione di degradazione termica del polimero (pirolisi) i cui prodotti volatili di reazione faranno da combustibile per la susseguente reazione di combustione (per esempio gli oligomeri del polietilene (PE) volatili, ottenuti come prodotto della pirolisi, svolgono il ruolo di combustibile, ma non il polietilene in sé, per questo motivo il polimero tal quale non può avere un limite di infiammabilità dichiarato). Il combustibile si miscela con l'aria dando vita ad una reazione di ossidazione, una redox, producendo come prodotti CO_2 , acqua e calore. Il calore rilasciato andrà a

riscaldare ulteriormente la superficie del polimero che continuerà a produrre dei prodotti volatili e farà ripartire il ciclo. Man mano che la quantità di prodotti di degradazione aumenta, si accresce la quantità di calore che viene rilasciato e quindi si è in presenza di un ciclo che cresce esponenzialmente, autoalimentandosi. Tale fenomeno è evidente se si analizza la forma della fiamma innescata e l'area interessata sulla superficie del polimero: la fiamma che si innesca e propaga non è costante, all'inizio è piccola e localizzata nella zona lambita dalla fonte di calore, perché è bassa la concentrazione di combustibile disponibile, poi, grazie a questo ciclo e alla produzione crescente di prodotti volatili, tende a spandersi. Questo avviene nel caso in cui il calore fornito dalla sorgente d'innesco sia trascurabile rispetto a quello trasmesso al polimero nel ciclo di combustione, dovuto allo svolgimento delle reazioni di termossidazione. Il ciclo si autosostiene fin quando il calore che produce è sufficiente a darci una quantità di combustibile (prodotti volatili) che sia al di sopra del limite di infiammabilità di quel combustibile per bruciare con l'aria. Se a un certo punto il calore diminuisce e quindi la quantità di prodotti di degradazione che si producono scende sotto il limite di infiammabilità, il ciclo si interrompe. Il triangolo del fuoco è dunque una semplificazione visiva valida, nel caso della combustione dei materiali polimerici, soltanto dallo step di pirolisi in poi.

Globalmente si è in presenza di due stadi chimici (pirolisi e ossidazione) e due fasi fisiche (fase gas e fase solida). È importante che si tengano in conto due fasi per volta quando si indagano le diverse classi di additivi antifiamma da incorporare nel compound finale, per migliorare le performance al fuoco e quindi peggiorare la combustione di un polimero. Si potrà infatti agire in maniera indipendente o sinergica in entrambe le fasi. La distinzione delle due fasi e dei due diversi step chimici sono ben riassunti nella Figura 3.4.

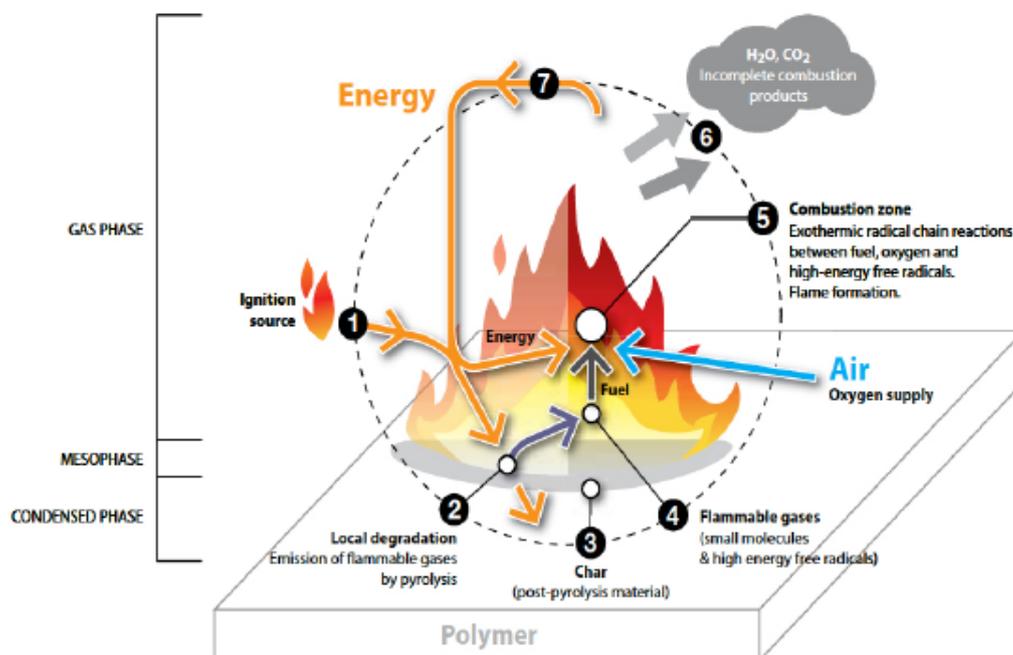


Figura 3.4: rappresentazione schematica del ciclo di combustione dei materiali polimerici con le diverse fasi fisiche e i diversi step chimici. [21]

Focalizzando l'attenzione sulla zona di combustione (n°5) della Figura 3.4, si può affermare come la combustione di per sé sia una reazione radicalica esotermica tra il combustibile, il

comburente e i radicali liberi nella fiamma. L'ossigeno è consumato per reazione con radicali $H\bullet$, reazioni del tipo:



La combustione avviene sempre in fase gassosa; quando si assiste alla combustione di un oggetto in materiale polimerico, in realtà stanno bruciando i gas che il polimero degradato sta svolgendo (prodotti volatili di degradazione termica). Non brucia mai la fase solida di per sé.

Se si vuole studiare in maniera più dettagliata come questo ciclo di combustione possa essere interrotto o rallentato e quindi su che fase si possa intervenire e in che modo, è possibile fare riferimento allo schema in Figura 3.5.

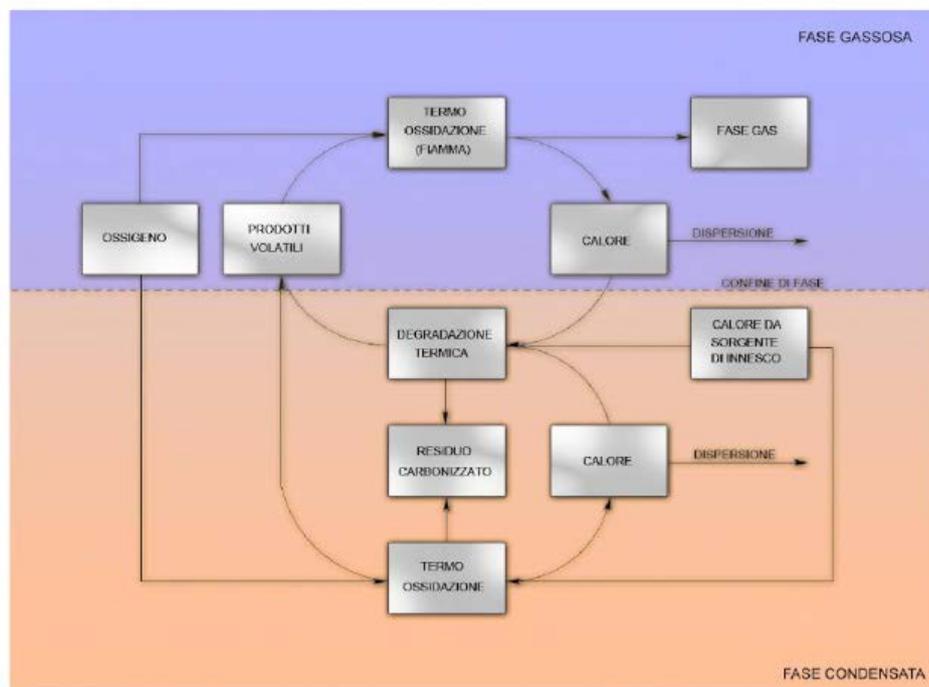


Figura 3.5: schema del processo di combustione dei polimeri [19].

Come già anticipato, è importante distinguere le due fasi fisiche interessate dal processo di degradazione termo-ossidativa dei polimeri, ovvero quella gassosa e quella condensata:

- fase gas: si può intervenire limitando l'azione dell'ossigeno, incrementando la diluizione dei prodotti volatili degradati, tramite inserimento di un gas non combustibile come per esempio il vapor d'acqua o l'anidride carbonica, che sono già al massimo dell'ossidazione. Se diluendo si riesce ad andare sotto il limite di infiammabilità per quella specie, la fiamma si spegne. L'alternativa è quello di cercare di disperdere il calore fornito dalla fiamma, con dei sistemi che sono in grado di dissiparlo. Si riesce, in questa maniera, ad abbassare la temperatura del processo il che causa un rallentamento del processo di degradazione termica e la concentrazione di prodotti volatili tende ad abbassarsi generando lo stesso effetto di diminuzione della concentrazione del combustibile;
- fase condensata: in questa fase l'effetto dell'ossigeno è bassissimo e si ha pura degradazione termica. Se si riesce a promuovere la formazione di un residuo carbonizzato, piuttosto che prodotti volatili, come ad esempio un composto a base di anelli aromatici condensati, stabili

ad alte T, queste specie non vanno a dare prodotti volatili combustibili e quindi contribuiscono ad abbassare direttamente la concentrazione di questa specie. Ovviamente anche in fase condensata si può disperdere il calore in modo da abbassare la temperatura di questa fase che mi porta ad avere meno degradazione termica o una degradazione termica con meccanismi di reazione differenti che producano, a loro volta, una minor concentrazione di prodotti volatili oppure, a parità di concentrazione, specie meno infiammabili.

3.2 Evoluzione di un incendio

Si può monitorare come varia la temperatura in funzione del tempo, durante il divampare di un incendio, all'interno di una stanza modello sacrificale, come previsto dalla normativa di riferimento.

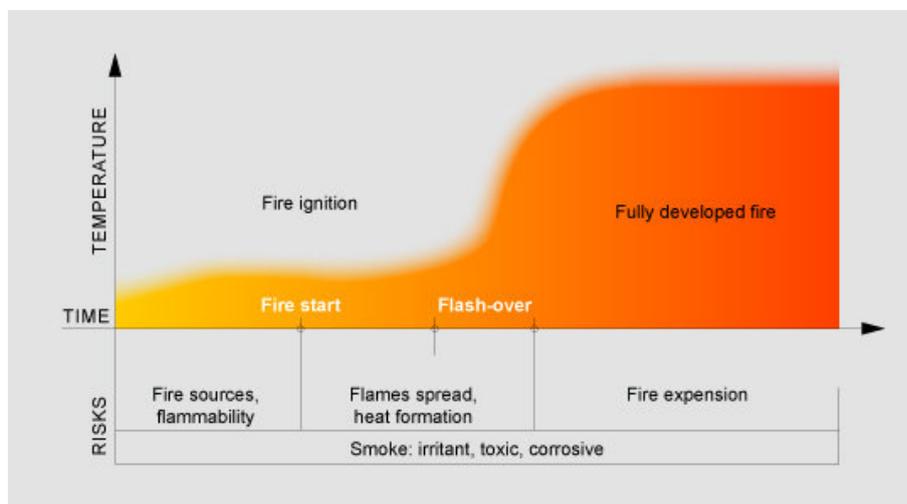


Figura 3.6: sviluppo temporale di un incendio [21].

Inizialmente una fonte di calore innesca il materiale combustibile, che inizia a bruciare, a generare calore e ad innescare altro materiale. Si individua in questo stadio iniziale (Figura 3.6) un tempo di innesco caratteristico da quando inizia ad esserci la possibilità di incendio a causa di un innalzamento di temperatura sino a quando l'incendio parte. Ovviamente questo tempo iniziale può variare a seconda dell'oggetto e del polimero che sto valutando. La propagazione dell'incendio è dunque incentivata dall'aumento del rilascio di calore e dalla temperatura elevata dell'ambiente circostante. Dopo il primo step c'è un intervallo di tempo (tra *fire start* e *flash over*) dove l'incendio inizia ad essere sì sviluppato ma la temperatura ha un andamento crescente con pendenza molto bassa, a causa dello scambio termico che il materiale innescato riesce ancora ad attuare con il resto del sistema. Qualsiasi sistema di estinzione/ritardo è necessario che intervenga entro questo punto. Successivamente l'incendio è cresciuto così tanto che l'intero carico nella stanza si decompone con l'evoluzione di una miscela di gas infiammabile. L'accensione del gas, a questo punto, causa un incendio estremamente elevato, persino esplosivo, diffuso in tutta la stanza, chiamato "flashover", che porta alla fase in cui l'incendio risulta completamente sviluppato. La temperatura della stanza supera i 1.000 ° C. Utilizzando i sistemi **ritardanti di fiamma** è possibile diminuire la facilità di innesco e/o la velocità di propagazione della combustione in modo tale da aumentare l'intervallo di tempo nel quale è possibile intervenire per estinguere l'incendio prima dell'avvento del "flashover".

Da quando inizia ad esserci la possibilità di un incendio (per $t=0$), a causa di un innalzamento di temperatura, sino a quando l'incendio si sviluppa completamente c'è un intervallo di tempo che viene chiamato TTF (time to flashover). Come riportato in Figura 3.7 questo TTF a sua volta risulta essere pari alla somma di: un intervallo di tempo di innesco (TTI - time to ignition) ovvero l'intervallo di tempo valutabile sino alla formazione della prima fiamma vera e propria (bisogna infatti dare il tempo necessario al polimero affinché degradi e che i prodotti di degradazione raggiungano la concentrazione tale da superare il limite di infiammabilità); al tempo di innesco si somma il tempo di crescita dell'incendio, fino al flashover (FGF - Fire growth time to flashover). L'azione per un buon ritardante di fiamma nei due intervalli temporali TTI e FGF sarà: nel primo intervallo TTI di ritardare il più possibile l'innesco della fiamma o al limite evitarlo, nel secondo intervallo FGF diminuire o stoppare la velocità di combustione. Il ritardante di fiamma deve agire o prima che si inneschi o tra l'innesco e l'inizio del flash over, perché quando si raggiunge la T di flash over non si riesce più ad arginare il fronte dell'incendio.

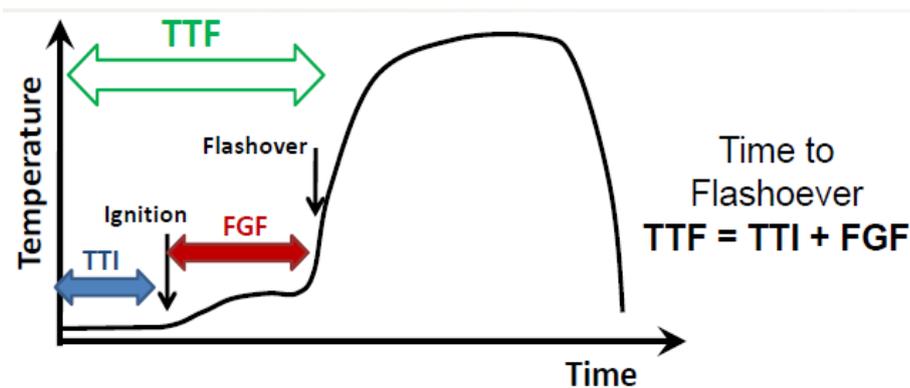


Figura 3.7: andamento relativo al “fire scenario”.

3.3 Famiglie di ritardanti di fiamma e loro specifica azione

“Il consumo mondiale di ritardanti di fiamma ammonta a oltre 2,25 milioni di tonnellate all'anno[18].

Secondo uno studio di mercato del 2016 svolto da IHS Consulting, il ritardante di fiamma maggiormente utilizzato risulta essere l'idrossido di alluminio (38%) seguito dai sistemi alogenati (prodotti bromurati e clorurati) utilizzati assieme all'ossido di antimonio (31%) per una percentuale totale pari al 31% (Figura 3.8). Tuttavia, i sistemi polimerici ritardati alla fiamma contenenti **alogeni** generano grandi quantità di fumo, gas tossici e sostanze corrosive durante la combustione, che potrebbero portare a soffocamento delle persone esposte ai fumi e danneggiare apparecchiature costose. Motivo per cui nell'ultimo decennio c'è una marcata tendenza ad utilizzare prodotti antifiamma “halogen-free”.

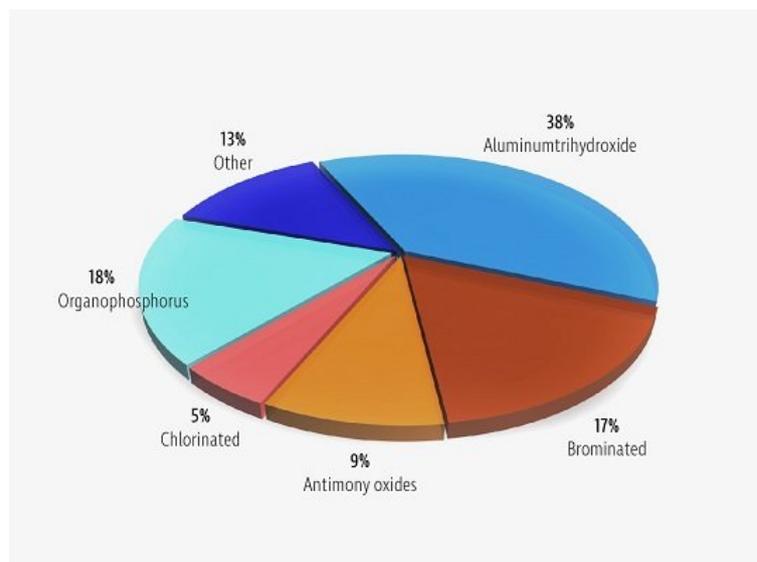


Figura 3.8: studio di mercato del 2016 svolto da IHS Consulting [18].

I composti organici/inorganici a base fosforo e le altre tipologie di ritardanti di fiamma, come quelli a base zinco e azoto, rappresentano il restante 31%. Tra le altre tipologie citate rientrano i sistemi antifiamma intumescenti. L'intumescenza è una strategia di ritardo alla fiamma che coinvolge la formazione, al riscaldamento, di una struttura multicellulare carboniosa termicamente stabile, che isola il materiale sottostante dall'azione della fiamma. Negli ultimi anni, gli additivi ritardanti di fiamma con effetto intumescente (IFR) sono stati ampiamente sviluppati e utilizzati nel ritardo di fiamma dei materiali polimerici.

Un “buon” ritardante di fiamma deve avere tre caratteristiche fondamentali: permettere la conservazione delle proprietà del materiale soggetto a combustione, in cui è incorporato il ritardante; coniugare la stabilità termica e il meccanismo di azione alle specifiche di processing del materiale target; avere una buona compatibilità ambientale con la sostenibilità come obiettivo [22].

Le strutture chimiche con proprietà ritardanti di fiamma possono essere:

- a) introdotte mediante modificazione chimica o copolimerizzazione;
- b) introdotte per mezzo di additivi.

a) Nel primo caso si agisce a livello di sintesi chimica utilizzando dei monomeri che provochino una copolimerizzazione o dei pendagli graffiati, agganciati alla macromolecola, che siano intrinsecamente ritardati alla fiamma. Il processo ideale è quello che genera un ritardante di fiamma disperso lungo tutta la catena del polimero e in questo modo si esclude la possibilità di avere fenomeni di migrazione del ritardante durante l'utilizzo, poiché agganciato alla catena polimerica. Questa categoria è limitata al caso in cui la struttura macromolecolare venga sintetizzata contestualmente alla fabbricazione del prodotto finale, quindi si usa o per polimeri termoindurenti, in cui, al momento della sintesi, si può provvedere ad “agganciare” questi pendagli oppure per polimeri speciali. Per esempio un campo in cui si adopera l'introduzione di ritardanti tramite copolimerizzazione è il campo dei filati, del settore tessile.

b) Nel resto dei casi si usa introdurre le strutture chimiche ritardanti di fiamma tramite additivi. Questo approccio è più generale e flessibile, infatti permette di aggiungere al materiale polimerico target diversi ritardanti di fiamma in diverse quantità, a seconda del grado di ritardo alla fiamma voluto. Come per qualsiasi carica introdotta in mescola, è

necessario però ottimizzare i processi di distribuzione e dispersione dell'additivo, altrimenti la sua azione potrebbe risultare solo puntuale. I fattori chiave che determinano un'efficiente dispersione sono la qualità dell'additivo (dimensione delle particelle, morfologia e trattamenti superficiali) e la corretta miscelazione [23]. Nel caso degli elastomeri si utilizza il secondo caso, ovvero quello dell'additivazione.

L'elastomero deve essere sufficientemente viscoso alle temperature di processing per assicurare un adeguato *shear input* in modo da ottenere una buona de-agglomerazione e dispersione ottimale dell'additivo. Un altro svantaggio rispetto al caso a) risiede nel fatto che durante l'utilizzo questi additivi possano migrare in superficie, inconveniente derivante da una eventuale bassa compatibilità con il polimero che fa da matrice. A seguito di un invecchiamento naturale in cui si verifica migrazione superficiale, quindi una diminuzione della concentrazione di questi additivi al passare del tempo, il materiale mutato potrà rispondere in modo non ottimale all'eventuale verificarsi di un incendio, nonostante questo fosse inizialmente certificato come idoneo secondo la normativa di riferimento. Nonostante la loro efficacia in termini di costo e la facilità di applicazione in varie matrici, gli additivi FR hanno però diversi svantaggi, uno su tutti risulta essere l'impatto sulle proprietà fisiche del materiale come la Tg e la stabilità meccanica.

I ritardanti di fiamma possono rallentare o addirittura interrompere il processo di combustione mediante l'azione fisica o chimica nella fase solida o gassosa. Gli studi effettuati sui meccanismi di azione hanno in realtà indicato che molto spesso i ritardanti di fiamma agiscono con una combinazione di diversi meccanismi che dipende dal tipo di polimero in cui sono utilizzati. I processi più importanti, rappresentati in Figura 3.9, sono:

- Azione fisica: mediante raffreddamento (processo endotermico della decomposizione del ritardante di fiamma (FR)) o diluizione del substrato nella fase gassosa (cioè formazione di acqua) e fase solida, o mediante rivestimento del substrato (schermatura contro l'attacco di ossigeno e calore).
- Azione chimica: nella fase gassosa FR interferisce con i processi di combustione eliminando i radicali H• e OH• ad alta energia tramite alogenuri generati da ritardanti di fiamma alogenati, composti metallici alogenati dal triossido di antimonio e/o frammenti contenenti fosforo da ritardanti di fiamma a base di composti fosforati (processo di "avvelenamento da fiamma").

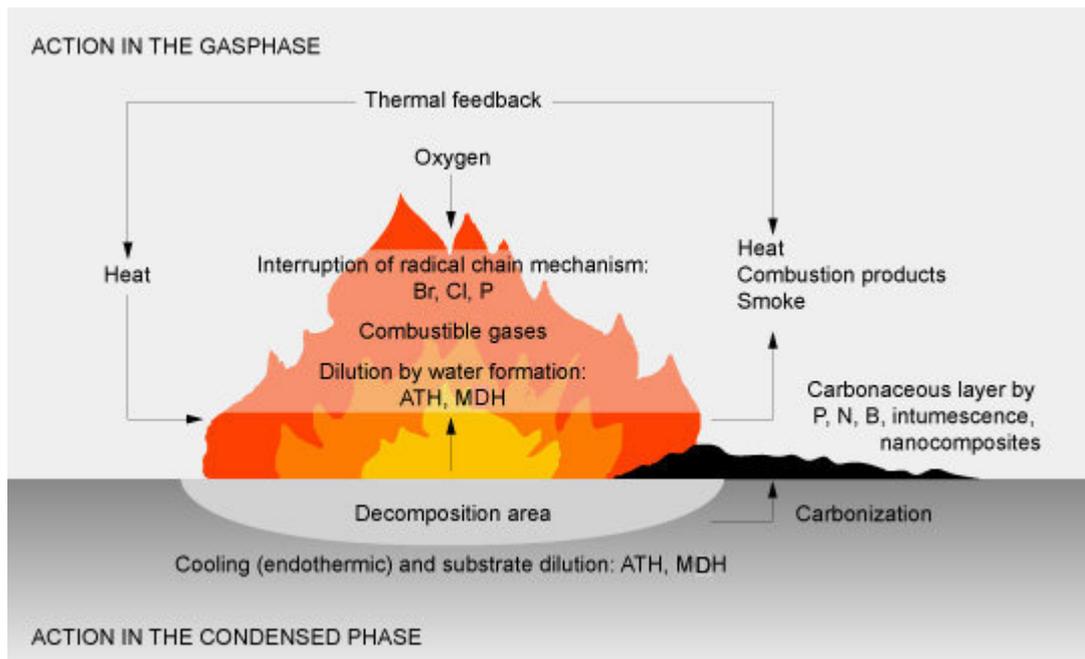


Figura 3.9: rappresentazione schematica dei meccanismi dei FR, agenti in ambo le fasi condensata e gassosa [18].

Vengono di seguito illustrate le famiglie di ritardanti di fiamma utilizzate per questo lavoro di tesi corredate da diversi studi riportati in letteratura, inerenti al tema del ritardo alla fiamma di compound a base EPDM.

3.3.1 Composti **fosforati**

I composti fosforati, come ritardanti di fiamma, sono diventati un'alternativa di spicco alle loro controparti alogenate. Risultano essere sistemi molto versatili: dal punto di vista strutturale (strutture organiche o inorganiche), dal punto di vista del contenuto effettivo di fosforo (da $\approx 100\%$ per il fosforo rosso sino al 14.33% per il derivato DOPO) e infine a causa del differente stato di ossidazione (da 0 a +5) che comporterà un diverso meccanismo di azione chimica.

Il fosforo ha il vantaggio di poter essere disponibile in strutture organiche ed inorganiche con un diverso legame tra fosforo e ossigeno. I composti organici fosforati usati sono quelli a base fosfato, oppure del tipo fosfonato/fosfinato e la differenza risiede in quanti atomi di ossigeno sono legati al fosforo. Si può anche avere una struttura totalmente inorganica come il fosforo rosso (strutture tridimensionali di atomi di fosforo) oppure tipo APP (polifosfato di ammonio) con liberazione di NH_3 in ambiente di reazione oppure MPP (melammina polifosfato) con struttura più complessa e con la melammina come contro-ione rispetto al polifosfato. I sistemi ritardanti di fiamma a base fosforo commercialmente disponibili, tipo APP, richiedono di essere addizionati in miscela in quantità inferiori rispetto ai corrispettivi sistemi ritardanti inorganici, a parità di efficacia finale. Questo consente il maggior mantenimento delle proprietà del materiale di partenza. L'eventuale aggiunta di coadiuvanti e sinergizzanti, come ossidi di metallo, agenti carbonizzanti, nano cariche, contribuisce invece ad aumentare l'efficacia del prodotto finale. [22]

Gli organofosfati, come il triaril-fosfato, forniscono non soltanto un ottimo effetto di ritardo alla fiamma ma svolgono anche il ruolo di plastificante per il compound e vengono infatti

utilizzati per rimpiazzare l'olio paraffinico o gli ftalati. Possono funzionare come “flame retardant” in entrambe le fasi gassosa e condensata.

Facendo riferimento alla Figura 3.9 è possibile spiegare i meccanismi di ritardo alla fiamma di questa classe di FR andando ad esaminare le due fasi interessate:

- **Fase condensata:** il composto si trasforma in acido fosforico/polifosforico e favorisce la formazione di un composto carbonioso stabile alle alte T (Figura 3.10). Questo fenomeno avviene inducendo ciclizzazione, reticolazione e grafitizzazione per disidratazione della struttura polimerica. “Lo strato protettivo è costituito da network compenetranti di carbonio e ossidi di fosforo” [18]. Questo processo diminuisce la concentrazione di prodotti volatili che vengono normalmente liberati dalla fase condensata e raggiungono la fase gas durante la degradazione termica, e che vanno ad alimentare la fiamma in qualità di combustibile.

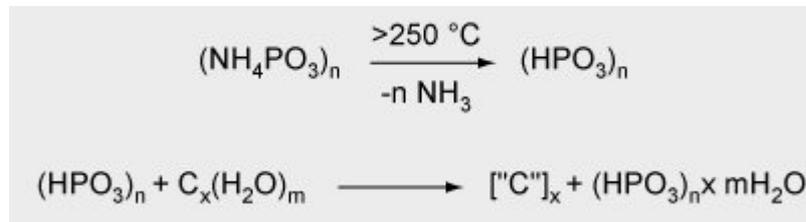


Figura 3.10: (a) reazione di decomposizione del composto ammonio-fosfato in acido fosforico; (b) reazione di carbonizzazione [18]

- **Fase gas:** il fosforo passa in fase gas per riscaldamento (evapora o decompone dando frammenti volatili) e si ossida dando dei radicali PO• che catalizzano la ricombinazione dei radicali H• e OH•, che sono i promotori della reazione di propagazione della combustione (azione di “avvelenamento della fiamma”).

Il meccanismo complessivo è di tipo chimico in questo caso e viene riportato in Figura 3.11.

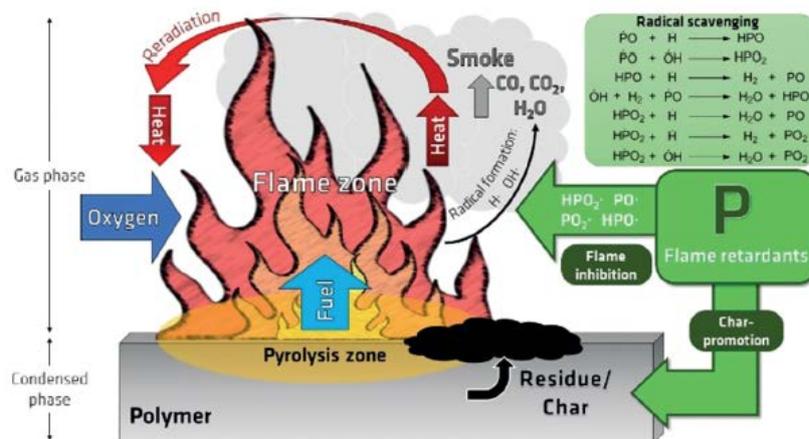


Figura 3.11: ciclo di combustione di materiale polimerico e ruolo dei ritardanti di fiamma a base di fosforo (P-FRs) [22].

Un vantaggio di queste strutture è che la specie attiva non è una specie a molecola singola, ma è una specie oligomerica e quindi si aggiunge in miscela un additivo che non evaporerà

così facilmente, ma è più facile che rimanga a disposizione nella miscela e che non vada ad inquinare.

Come aspetti negativi si ha una bassa efficienza, rispetto ai sistemi basati su composti alogenati (non trattati perché ormai quasi completamente banditi), che comporta l'aggiunta di ingrediente in quantità elevate, da additivare alla miscela, dell'ordine del 25%wt. Le elevate concentrazioni hanno un impatto rilevante sulle proprietà meccaniche, sulla difficoltà di estrusione e di stampaggio, sui costi ecc. L'altro aspetto da tenere in considerazione è l'impatto ambientale e sull'uomo, tuttora sotto osservazione, a causa delle strutture organiche rimanenti dopo la liberazione del fosforo o dell'acido fosforico (parte organica del precursore dell'additivo antifiamma fosforato che richiama strutture tossiche e cancerogene come diossine e benzofurani). "Per esempio l'uso degli eteri penta, octa e decabromodifenile è stato limitato dalla Convenzione di Stoccolma sugli Inquinanti Organici Persistenti a causa dei rischi per la salute, evidenziando così la necessità di alternative "halogen free" [24].

Negli ultimi anni è cresciuto l'interesse, da parte della comunità scientifica, per l'implementazione di sistemi antifiamma a base fosforo contenenti eteroatomi in struttura (come azoto, silicio, zolfo e boro). A causa del vasto range di interazioni specifiche con il fosforo, queste strutture complesse permettono di ridurre la quantità di additivo antifiamma necessario in miscela, a parità di proprietà finali richieste, e di massimizzare l'efficienza dell'intero sistema. In particolare la combinazione sinergica di fosforo con azoto (P-N) nel compound d'interesse sembra promuovere la formazione di networks con le catene polimeriche durante i test alla fiamma. Questo fenomeno porterebbe ad una maggiore ritenzione del fosforo in fase condensata e dunque alla formazione di uno strato di *char* molto più stabile [25].

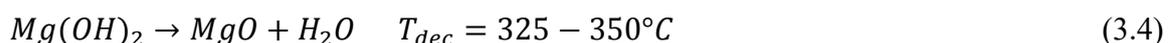
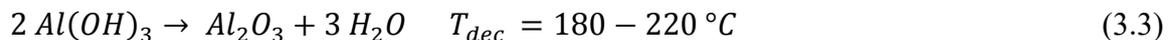
Un esempio classico di ritardante di fiamma a base di fosforo inorganico è il fosforo rosso. È stato utilizzato da Schartel *et al.* [26], per esempio, come additivo in un materiale composito a base di PA 6,6, rinforzato con fibre di vetro. I principali vantaggi nell'utilizzo di fosforo rosso, riportati nel lavoro citato, sono: un elevato contenuto di P a disposizione in miscela e l'alta efficienza che ne deriva, con la sola aggiunta di piccole quantità. Una concentrazione pari al 7% in peso è risultata infatti sufficiente per ottenere eccellenti prestazioni di ritardo alla fiamma. Il fosforo rosso agisce per lo più in fase condensata. "L'uso del fosforo rosso si traduce in una maggiore quantità di residuo prodotto, in una corrispondente diminuzione del rilascio totale di calore oltre alla decrescita del picco indicante la massima velocità di perdita di massa che si traduce in un decremento del tasso di rilascio del calore" [26]. L'effetto ritardante di fiamma è imputabile, secondo Schartel *et al.*, alla formazione del composto carbonioso stabile denominato *char* che agisce da barriera fisica limitando il trasferimento di massa (prodotti volatili) e di calore che risulta in una riduzione netta della velocità di rilascio del calore. Si tiene dunque conto del fatto che una diminuzione dei prodotti volatili porti anche a una diminuzione della produzione di calore nella zona della fiamma.

Tang *et al.* hanno eseguito uno studio sull'inflammabilità e degradazione termica di un composito EPDM ritardato alla fiamma, caratterizzato dall'utilizzo di un sistema "flame retardant" innovativo intumescente (IFR) [27]. In questo studio più raffinato, il composto a base fosforo (ammonio polifosfato APP) è solo uno dei co-agenti che determina l'azione di ritardo alla fiamma del compound d'interesse. Per avere il comportamento intumescente, infatti, le formulazioni devono contenere un composto capace di fornire la fase carbonizzata (agente carbonifico-un composto poliossidrilato, ricco in carbonio come una melamina), un agente spumifico per conferirle struttura cellulare (un composto organico azotato tipo

melammina o APP), e un catalizzatore per la formazione di char (un acido inorganico (sia libero sia ottenuto in situ per decomposizione termica di un opportuno precursore → APP). I sistemi intumescenti, in breve, formano per riscaldamento una fase carbonizzata espansa a struttura multicellulare, termicamente stabile che isola il materiale sottostante dall'azione della fiamma. Nel lavoro citato [27] infatti, l'APP microincapsulato in gel silice (MCAPP) in combinazione con il pentaeritritolo (PER) è stata utilizzata per preparare i compositi EPDM con elevata proprietà autoestinguenta. Nel sistema IFR, l'ammonio polifosfato (APP) svolge il ruolo di fonte acida (polifosforico), quindi catalizza la formazione di char. È stato dimostrato come i compositi EPDM, contenenti il 40% in peso di IFR, possano ottenere la classificazione V-0 per il test UL 94 con un valore di LOI molto elevato del 31%, partendo da un valore di LOI pari a 19.5% per l'EPDM puro. Dal confronto dei valori ottenuti dagli spettri relativi al test al cono-calorimetro si è notato come l'incorporazione dell'IFR in EPDM abbia inoltre ridotto significativamente il picco di rilascio di calore (pk-HRR) e il rilascio totale di calore (THR) dell'81,2% e del 30,4% rispettivamente, se confrontati con i valori ottenuti per l'EPDM tal quale. I risultati ottenuti dall'analisi TGA delle mescole preparate hanno indicato che l'aggiunta di IFR in EPDM possa migliorare drasticamente la resa (frazione residuo) e la stabilità termica del char ad alta temperatura rispetto all'EPDM vergine.

3.3.2 Idrossidi Inorganici

Gli idrossidi inorganici più utilizzati sono l'idrossido di alluminio, $Al(OH)_3$ e l'idrossido di magnesio, $Mg(OH)_2$ [23]. I due idrossidi a una determinata temperatura, ($T \sim 200^\circ C$ per l' $Al(OH)_3$, $\sim 350^\circ C$ per il $Mg(OH)_2$), subiscono una reazione di disidratazione, quindi producono acqua e si trasformano nel loro relativo ossido, come evidenziato nelle equazioni sotto riportate



Questa reazione di decomposizione è ovviamente chimica, ma il meccanismo degli idrossidi come ritardanti di fiamma nel polimero è classificato come di tipo fisico perché il FR non interagisce mai, né con la fase condensata né con la fase gas, dal punto di vista chimico.

Facendo riferimento alla Figura 3.9, è possibile spiegare i meccanismi di ritardo alla fiamma di questa classe di FR andando ad esaminare le due fasi interessate:

- Fase condensata: essenzialmente il compito è quello di abbassare la temperatura del polimero attraverso differenti vie. La reazione di disidratazione è endotermica e quindi affinché avvenga necessita di somministrazione di calore. Quindi sottrae un po' di calore al sistema, calore necessario a produrre degli altri prodotti volatili. Questa reazione non dissipa tutto il calore presente, perché necessita solo di $\sim 350 \text{ cal/g}$ per avvenire, però svolge comunque un effetto importante soprattutto se sommato agli altri effetti sinergici. Il secondo effetto sinergico riguarda il calore latente di vaporizzazione dell'acqua perché se viene prodotta dell'acqua in fase condensata, a $200\text{-}300^\circ C$ quest'ultima non rimarrà allo stato liquido ma evaporerà. L'acqua durante la sua evaporazione, nuovamente una reazione endotermica, va a sottrarre altro calore dal sistema. La temperatura del polimero decresce anche per l'aumento della capacità termica dovuta all'accumulo di Al_2O_3 o MgO sulla superficie del materiale. Le particelle di ossido che

hanno una capacità termica superiore a quella del polimero, faranno da scudo termico alle macromolecole di polimero che stanno al di sotto di questi scudi inorganici.

Si hanno quindi questi tre effetti combinati per via di queste reazioni. Si abbassa dunque la T del polimero in fase condensata, questo abbassamento mi porta ad una diminuzione della velocità di degradazione termica e quindi alla diminuzione dei composti volatili che si formano e alimentano la fiamma. Se si riesce ad abbassare la concentrazione di combustibile fino al di sotto del limite inferiore di infiammabilità, si assiste allo spegnimento della fiamma.

- Fase gas: il vapore acqueo prodotto passa dalla fase condensata a quella gassosa provvedendo a diluire i prodotti combustibili. A parità di volume iniziale, in questo frangente, si avrà la copresenza di aria, combustibile (prodotti volatili degradati) e vapor d'acqua, quindi la concentrazione di combustibile dovrà essere ancora più alta per poter alimentare la fiamma.

I vantaggi nell'utilizzo degli idrossidi inorganici come ritardanti di fiamma sono diversi infatti, in qualità di cariche inorganiche, non hanno nessun impatto ambientale degno di nota poiché come prodotto di reazione si formano acqua ed ossidi. In particolare la formazione di acqua nella fase gas mi abbassa anche il potere oscurante dei fumi, perché l'acqua è trasparente, quindi non ha dei residui carboniosi, tipo la fuliggine che mi incrementa il potere oscurante dei fumi.

Per poter scegliere al meglio la tipologia di idrossido da additivare al compound, bisogna però prestare molta attenzione alla temperature di processo. Infatti non risulta possibile additivare, per esempio, l'idrossido di alluminio ad un polimero che richiede una temperatura di lavorazione maggiore di 180°C, pena la disidratazione prematura dell'additivo antifiamma, durante il processo di formatura, e quindi la disattivazione del FR. La decomposizione precoce del FR deve essere evitata, mentre la sovrapposizione delle temperature di decomposizione del FR e del polimero dovrebbero essere massimizzate. Sovente si cerca di aggiungere all'interno del compound una miscela di idrossidi che degradano a T diverse (Figura 3.12) ottenendo un vantaggio importante: l'incendio ha infatti un graduale aumento di T (Figura 3.7), quindi se si additivano diversi FR inorganici che degradano a T diverse si riesce ad intervenire in tutti gli stadi del "fire scenario".

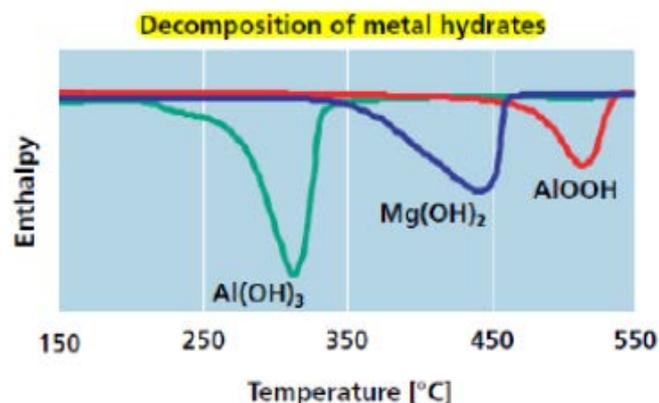


Figura 3.12: andamento dell'entalpia di reazione al variare della temperatura per diversi idrossidi inorganici

L'ulteriore aspetto negativo di questa classe di additivi è l'**efficienza** molto **bassa** del processo complessivo, il che rende necessarie concentrazioni molto elevate del composto

antifiamma dell'ordine del 50-60%wt. Queste concentrazioni così elevate hanno un ricaduta importante sulle proprietà meccaniche dell'oggetto finale che risulterà molto rigido, duro e fragile, ma anche sulle proprietà reologiche della miscela, con un aumento consistente della sua viscosità, il che potrebbe causare difficoltà operative nel successivo processo di formatura. A causa delle alte concentrazioni di queste cariche inorganiche, spesso i compound caricati vengono trattati con agenti come stearati e silani per migliorare la dispersione. I filler possono essere anche pretrattati con agenti di accoppiamento prima di essere dispersi in miscela, per migliorare l'interazione con la matrice polimerica. L'idrossido di alluminio e di magnesio possono svolgere sia il ruolo di ritardante di fiamma che quello di soppressore dei fumi. In particolare l'idrossido di magnesio rilascia il 31%wt di acqua partendo da una $T_{deg}=310^{\circ}C$; è generalmente più costoso dell'idrossido di alluminio, ma può risultare più efficace a causa del più alto calore latente associato alla sua reazione di disidratazione [23].

In letteratura sono riportati diversi lavori sul meccanismo di ritardo alla fiamma e soppressione del fumo del compound a base EPDM con idrossido di alluminio (ATH), considerando che questo additivo sia ormai ben noto per i suoi effetti anti fiamma [28,29]. Nel lavoro [29] riportato sono stati preparati diversi compound utilizzando l'elastomero EPDM come matrice e le miscele di nerofumo (HAF) / idrossido di alluminio (ATH) come riempitivi. Questo studio prevedeva la messa a punto di rivestimenti isolanti resistenti alla fiamma per cavi elettrici e cavi. Canaud *et al* [29] sono giunti alla conclusione che per ottenere una buona resistenza alla fiamma, sia necessario utilizzare almeno 160 phr di ATH, coerentemente con quanto asserito circa la scarsa efficienza del processo di ritardo alla fiamma per questa classe di ritardanti. Le formulazioni contenenti concentrazioni di ATH >160phr hanno infatti raggiunto un indice di propagazione pari a V-0, in riferimento al test normato UL94, cui fa rimando l'industria elettrica alla quale è destinato il prodotto in questione. L'introduzione di quantità così elevate di additivo antifiamma si ripercuote però sulle proprietà fisico-meccaniche e sulla processabilità della miscela ottenuta, come già spiegato precedentemente.

Recentemente Yen *et al.* [30] hanno indagato invece l'effetto sinergico dell'idrossido di alluminio e delle nano-argille sul meccanismo di ritardo alla fiamma dei compositi a base EPDM. La stabilità termica e le proprietà di ritardo alla fiamma sono state valutate mediante analisi termogravimetrica (TGA), valutazione dell'indice di ossigeno (LOI), test UL-94, cono calorimetro e test "smoke density chamber". I risultati del loro studio indicano che la sostituzione della nanorgille nei compositi EPDM / ATH aumenta la temperatura di degradazione del composito rispetto al sistema semplice senza nano-cariche e aumenta anche il valore di LOI, mentre riduce il picco di velocità di rilascio di calore (pk-HRR), il coefficiente di estinzione (Ext Coef) e la massima densità del fumo (Dm). Una piccola quantità di nano-argille (1-6% in peso) aggiunta al composito EPDM / ATH causerebbe quindi una migliore stabilità termica e proprietà anti fiamma del materiale, rispetto al campione senza la nano-argille. Questo fenomeno è stato attribuito alla generazione di una barriera fisica isolante rinforzata (strato di char/nanoargille) basata sulla dispersione e l'esfoliazione della nano-argille nella matrice composita che limita la diffusione dell'ossigeno e dei prodotti volatili organici decomposti.

4. MATERIALI e METODI

I campi di applicazione dei compound a base EPDM, nonostante i vantaggi nell'utilizzo di tale elastomero come base di compoundazione, abbondantemente discussi nel capitolo 3, sono abbastanza **ristretti** a causa **dell'infiammabilità** dei prodotti (in condizioni standard di T e P) e della loro **bassa stabilità termica**. È necessario dunque additivare il compound con degli agenti ritardanti di fiamma affinché l'infiammabilità dei manufatti sia ridotta.

La scelta dello sviluppo di sistemi ritardati alla fiamma a base EPDM nasce dalla richiesta dell'azienda Cooper Standard Automotive S.P.A. di un'analisi specifica al fine di mettere a punto una miscela di produzione che risulti ritardata alla fiamma, per applicazione nel settore ferroviario.

L'azienda Cooper Standard Automotive S.P.A., con quartier generale a Novi, Michigan, USA, è un fornitore leader a livello mondiale di sistemi e componenti per l'industria automobilistica. I prodotti includono sistemi di tenuta in gomma e plastica, tubi di trasferimento dei fluidi e sistemi antivibranti. In qualità di fornitore leader a livello mondiale di sistemi e componenti per l'industria automobilistica, Cooper Standard è classificata come il principale fornitore globale di sistemi di tenuta (sigillanti). Produce dunque guarnizioni per la carrozzeria, le portiere e i vetri degli autoveicoli, tramite processo di co-estrusione a partire dall'elastomero base EPDM (Figura 4.1).

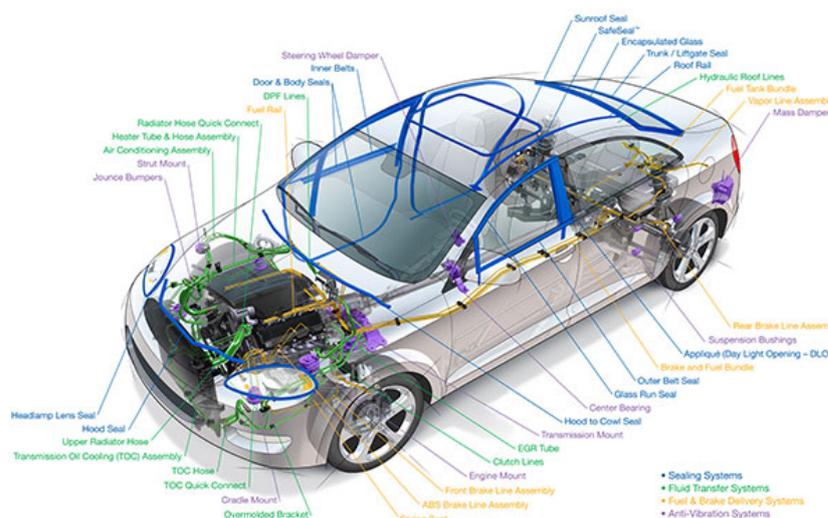


Figura 4.1: sistemi prodotti dall'azienda Cooper Standard relativi al campo automotive.

La filiale dell'azienda Cooper Standard, presso cui è stata svolta l'intera attività di tesi, si colloca presso il comune di Ciriè. La divisione in cui si è sviluppato il lavoro è quella del Laboratorio Tecnologico, afferente all'area "Ricerca e Sviluppo". Questa divisione specializzata si occupa del controllo qualità sul prodotto finito e sui vari ingredienti della miscela, di analizzare i componenti richiesti dal cliente, di determinare il materiale da utilizzare e della ricetta di nuove mescole.

I vari step di produzione della miscela sono stati eseguiti presso il laboratorio pilota tecnologico presente in linea di produzione, sotto la supervisione di un dipendente tecnico specializzato.

4.1 *Materiali utilizzati*

4.1.1 Prima parte → mescole di laboratorio con **composto fosforato**

La mescola di partenza (EHP71) è composta da un blend di elastomeri appartenenti alla classe degli EPDM con due diversi valori di viscosità Mooney certificata (riportata in Tabella 4.1), a causa della diversa composizione chimica dei due polimeri di base.

Tabella 4.1: composizione elastomero e sua viscosità

Polimero	Etilene (%wt)	Propilene (%wt)	ENB (%wt)	Viscosità Mooney (ML 1+4 100°C)
EPDM MV 60	68,6	27	4,4	60
EPDM MV 30	70	25	5	30

È stato scelto un prodotto ritardante di fiamma, privo di alogeni, a bassa emissione di fumi e alta stabilità termica fino a 340 °C, come riportato sulla relativa scheda tecnica. Durante il processo di decomposizione non vengono generati gas tossici o corrosivi. Il trattamento superficiale (silane coating) favorisce la compatibilità del filler e della matrice polimerica e quindi migliora le proprietà meccaniche del composto. Per quanto riguarda la grandezza delle particelle il d_{50} riportato risulta essere sub-micrometrico (0.8 – 1.1 μm) con un'area superficiale massima pari a 11m²/g.

Vengono riportati in Tabella 4.2 gli ingredienti della mescola di partenza (EHP 71, mescola di produzione classica) e della mescola additivata con il composto fosforato (EHP 71 ATF) con le relative concentrazioni (phr e %wt), nonché il ruolo svolto dal singolo componente all'interno del compound (CATEGORIA).

Tabella 4.2: lista ingredienti per mescole di produzione (EHP 71) e antifiamma (EHP71 ATF), con corrispettiva concentrazione in phr e peso (wt%), nonchè categoria d'afferenza.

		EHP 71		EHP 71 ATF	
INGREDIENTE	CATEGORIA	phr	%wt	phr	%wt
EPDM MV60	Polimero base 1	79	21,1	79	21,2
EPDM MV30	Polimero base 2	20	5,3	20	5,4
Carbon black					
	Rinforzo (carica)	128	34,2	100	26,8
Carbonato di calcio	Rinforzo (carica)	51,5	13,7	35	9,4
Sale di fosforo e azoto	Ritardante di fiamma	/	/	100	26,8
Ossido di calcio	Deumidificatore	9	2,4	9	2,4
Olio minerale paraffinico	Plastificante	77	20,5	20	5,4
Acido stearico					
	Attivante	0,5	0,1	0,5	0,1
Ossido di zinco	Attivante	3,2	0,9	3,2	0,9
Polietilen glicole	Coadiuvante di processo	1	0,3	1	0,3
Zolfo					
	Reticolante	1,5	0,4	1,5	0,4
75% dialchiliditiofosfato di zinco 25% silice high-activity	Accelerante	2	0,5	2	0,5
80% dibenzotiazil disolfuro 20% epdm/eva		1	0,3	1	0,3
80% dibenzilditiocarbammato di zinco 20% epdm/eva		0,5	0,1	0,5	0,1
Sulfonammide	Ritardante	0,55	0,1	0,55	0,1
TOTALE					
		374,7	100	373,2	100

- *I campagna di misurazioni*

In questa prima campagna di misurazioni si è partiti da alcuni test preliminari, già effettuati in precedenza dall'azienda, suggerendo ulteriori 4 mescole, cambiando degli ingredienti in modo da cercare di combinare la necessità di avere un prodotto ritardato alla fiamma (per ottemperare alle richieste della normativa DIN EN 45545-2) con quella della lavorabilità per il successivo processo di estrusione in linea di produzione.

L'obiettivo essenziale è quello di valutare l'incidenza delle quattro variabili principali (sotto riportate) sulle caratteristiche meccaniche e reologiche nonché il comportamento alla fiamma del compound oggetto d'indagine.

➤ Variabili valutate
%wt sale azoto e fosforo (ATF)
%wt carbon black
%wt silici e silicati
Tipologia olio

È necessario sottolineare che quando si interviene cambiando la formulazione della gomma questa si porti dietro una concatenazione di elementi ergo non si può semplicemente sostituire un elemento con l'altro, ma la mescola va in un certo senso bilanciata con le quantità di phr. Per esempio nei test 4,5 e 7 (in Tabella 4.3) la quantità di carbon black addizionata risulta fortemente ridotta rispetto alla quantità dello stesso ingrediente nella mescola di base EHP71 ed EHP71 ATF; questa riduzione è voluta proprio per indagare l'effetto del carbon black sulla resistenza al fuoco del campione, ma inevitabilmente la sua riduzione produce una diminuzione dell'effetto di rinforzo, tipico di questo componente, provocando un sensibile abbattimento delle proprietà meccaniche. Il bilanciamento si ottiene aggiungendo, come ingredienti sostitutivi, silici e silicati che svolgono il ruolo di rinforzo e riempitivi.

Tabella 4.3: lista ingredienti per mescole di produzione (EHP 71) e antifiama (EHP71 ATF), con corrispettiva concentrazione in phr e peso (wt%), nonchè categoria d'afferenza.

INGREDIENTE	CATEGORIA	TEST n°5		TEST n°4		TEST n°7		TEST n°00	
		phr	%wt	phr	%wt	phr	%wt	phr	%wt
EPDM MV60	Polimero base 1	60	16,3	60	15,6	60	18,9	60	16,0
EPDM MV30	Polimero base 2	40	10,8	40	10,4	40	12,6	40	10,7
Silicato di magnesio idrato	Filler	60	16,3	60	15,6	60	18,9	60	16,0
Silice corpuscolare e caolinite lamellare	Filler + rinforzo (carica)	50	13,6	50	13,0	50	15,8	50	13,3
Carbon black	Rinforzo (carica)	10	2,7	10	2,6	5	1,6	110	29,3
Sale di azoto e fosforo	Ritardante di fiamma	110	29,8	110	28,6	60	18,9	/	/
Ossido di calcio	Deumidificatore	10	2,7	10	2,6	10	3,2	10	2,7
Olio minerale paraffinico	Plastificante	10	2,7	/	/	/	/	25	6,7
tris (2-etilesil) fosfato	Plastificante + flame ret	/	/	25	6,5	/	/	/	/
2-etilesil difenil fosfato	Plastificante + flame ret	/	/	/	/	15	4,7	/	/
Miscela di esteri e saponi di acidi grassi	Coadiuvante di processo	3	0,8	3	0,8	3	0,9	3	0,8
Acido stearico	Attivante	1,0	0,3	1,0	0,3	1	0,3	1,0	0,3
Ossido di zinco	Attivante	5	1,4	5	1,3	5	1,6	5	1,3
Polietilen glicole	Coadiuvante di processo	2	0,5	2	0,5	2	0,6	2	0,5
Zolfo	Reticolante	1,5	0,4	1,5	0,4	1,5	0,5	1,5	0,4
75% dialchiliditiofosfato di zinco 25% silice high-activity	Acceleranti	2	0,5	2	0,5	2	0,6	2	0,5
80% mercaptobenzotiazolo 20% di epdm/eva		1,5	0,4	1,5	0,4	0,5	0,2	1,5	0,4
80% dibenzotiazil disolfuro 20% epdm/eva		1,5	0,4	1,5	0,4	1	0,3	1,5	0,4
80% dibenzilditiocarbammato di Zn 20% epdm/eva		1,5	0,4	1,5	0,4	1	0,3	1,5	0,4
Sulfonammide	Ritardante	/	/	/	/	/	/	1,5	0,4
TOTALE		369	10	384	100	317	100	375	100

- *Il campagna di misurazioni*

Nella seconda campagna di misurazioni, avendo appurato che il carbon black non sia infiammabile ma anzi possa aiutare l'effetto di ritardo alla fiamma e vada combinato con il composto fosforato per avere un'azione sinergica importante, si è cercato di dosarli in modo da ottimizzare il loro rapporto all'interno della miscela (Tabella 4.4).

➤ Variabili valutate
%wt sale azoto e fosforo (P)
%wt carbon black (CB)

Tabella 4.4: lista ingredienti per mescole antifiamma della II campagna di misurazioni,, con corrispettiva concentrazione in phr e peso (wt%), nonchè categoria d'afferenza.

INGREDIENTE	CATEGORIA	TEST V.01		TEST V.03		TEST V.04	
		phr	%wt	phr	%wt	phr	%wt
EPDM MV60	Polimero base 1	60	15,8	60	15,8	60	15,8
EPDM MV30	Polimero base 2	40	10,6	40	10,6	40	10,6
Silicato di magnesio idrato	Filler	60	15,8	60	15,8	60	15,8
Carbon black	Rinforzo (carica)	70	18,5	90	23,7	80	21,1
Sale di azoto e fosforo	Flame retardant	100	26,4	80	21,1	90	23,7
Ossido di calcio	Deumidificatore	10	2,6	10	2,6	10	2,6
tris (2-etilesil) fosfato	Plasticante	25	6,6	25	6,6	25	6,6
Miscela di esteri e saponi di acidi grassi	Coadiuvante di processo	3	0,8	3	0,8	3	0,8
Acido stearico	Attivante	1,0	0,3	1,0	0,3	1,0	0,3
Ossido di zinco	Attivante	3	0,8	3	0,8	3	0,8
Polietilen glicole	Coadiuvante di processo	2	0,5	2	0,5	2	0,5
Zolfo	Reticolante	1	0,3	1	0,3	1	0,3
75% dialchiliditiofosfato di zinco 25% silice high-activity	Acceleranti	2	0,5	2	0,5	2	0,5
80% dibenzotiazil disolfuro 20% epdm/eva		1	0,3	1	0,3	1	0,3
80% dibenzilditiocarbammato di zinco 20% epdm/eva		1	0,3	1	0,3	1	0,3
TOTALE		379	100	379	100	379	100

4.1.2 Seconda parte → mescole di laboratorio con **composti inorganici**: Al(OH)₃ e Mg(OH)₂

In questa seconda parte del percorso di tesi è stata invece **sondata un'altra strada più tradizionale** che consiste nell'utilizzo di composti inorganici come additivi ritardanti di fiamma. Per le prime tre mescole realizzate abbiamo focalizzato la nostra attenzione sull'idrossido di alluminio Al(OH)₃ che risulta essere la sostanza maggiormente utilizzata nei compound a base EPDM ad oggi presenti in commercio [28, 29].

Per questa seconda parte del lavoro di tesi si è partiti dalla ricetta già esistente di una mescola antifiamma fornitaci dai colleghi tedeschi dell'azienda, appurando che raggiungesse un valore di LOI pari a quello certificato (tale ricetta non viene riportata). Partendo da questa ricetta base si è proceduto al rimaneggiamento della mescola iniziale usando gli ingredienti interni, stanziati in magazzino, aggiungendo la mescola con una quantità, in primis, elevata di additivo antifiamma, pari a 190phr (V.02) svolgendo tutte le caratterizzazioni necessarie e i test opportuni, come da protocollo.

In un secondo momento si è provato a diminuire la quantità di idrossido di alluminio presente in mescola, una volta appurato il suo effettivo impatto negativo sulle proprietà visco-elastiche, meccaniche e sui costi (uno degli svantaggi nell'utilizzo di questa classe di prodotti antifiamma infatti è la necessità di concentrazioni in peso elevate dell'additivo dell'ordine del 50-60%wt).

La tipologia di EPDM utilizzato con la corrispettiva composizione e i valori di viscosità Mooney nonché la distribuzione di peso molecolare sono riportati in Tabella 7.

Tabella 4.5: composizione elastomero e sua viscosità.

Polimero	Etilene (%wt)	Propilene (%wt)	ENB (%wt)	Viscosità Mooney (ML 1+4 100°C)	MWD (Dow Test Method)
EPDM MV 25	70	25,1	4,9	25	Ampia
EPDM MV 70	70	25,1	4,9	70	Media

La lista degli ingredienti è riportata in Tabella 4.6.

➤ **Variabili valutate**

%wt Al(OH)₃

È stato scelto un nuovo tipo di idrossido di alluminio precipitato fine, con prestazioni di compoundizzazione migliorate, maggiore stabilità termica (T ≈ 220°C), migliore scorrevolezza della polvere e maggiore densità di massa dopo il trasporto, oltre a una minore viscosità del composto. Per quanto riguarda la grandezza delle particelle il d₅₀ riportato risulta essere micrometrico (1.6 – 1.9 μm) con un'area superficiale massima pari a 6-8 m²/g.

Tabella 4.6: lista ingredienti per mescole antifiamma con Al(OH)₃, con corrispettiva concentrazione in phr e peso (wt%), nonché categoria d'afferenza.

		<i>MESCOLA: V-KU 70-00</i>					
INGREDIENTE	CATEGORIA	V.02		V.03		V.04	
		phr	%wt	phr	%wt	phr	%wt
EPDM MV 25	Polimero base 1	20	5,6	30	9,7	30	9,0
EPDM MV 70	Polimero base 2	80	22,6	70	22,6	70	20,9
Carbon black	Rinforzo (carica)	25	7,1	20	6,5	25	7,5
Al(OH) ₃	Ritardante di fiamma	190	53,6	150	48,5	170	50,9
Ossido di calcio	Deumidificatore	9	2,5	9	2,9	9	2,7
Olio minerale paraffinico	Plasticante	8	2,3	8	2,6	8	2,4
Miscela di acidi grassi, alcoli ed esteri di acidi grassi	Coadiuvante di processo	5,0	1,4	5,0	1,6	5	1,5
Miscela di esteri e saponi di acidi grassi	Coadiuvante di processo	3	0,8	3	1,0	3	0,9
Acido stearico	Attivante	1,5	0,4	1,5	0,5	1,5	0,4
Ossido di zinco	Attivante	3,5	1,0	3,5	1,1	3,5	1,0
Polietilen glicole	Coadiuvante di processo	4	1,1	4	1,3	4	1,2
Zolfo	Reticolante	1,2	0,3	1,2	0,4	1,2	0,4
75% dialchiliditiofosfato di zinco 25% silice high-activity	Acceleranti	2	0,6	2	0,6	2	0,6
80% dibenzotiazil disolfuro 20% epdm/eva		1	0,3	1	0,3	1	0,3
80% dibenzilditiocarbammato di zinco 20% epdm/eva		0,5	0,1	0,5	0,2	0,5	0,1
Sulfonammide	Ritardante	0,5	0,1	0,5	0,2	0,5	0,1
TOTALE		354,2	100	309,2	100	334,2	100,0

L'ultima mescola prodotta contiene come ritardante di fiamma l'idrossido di magnesio (Mg(OH)₂) in quantità pari al 70% (130 phr) rispetto alla quantità di idrossido di alluminio (Al(OH)₃) presente nella mescola V-KU 70-00 versione V.02 (190phr), a parità degli altri

ingredienti. Il fattore moltiplicativo pari a 0.7 è stato calcolato empiricamente, sulla base di misure strumentali e verrà spiegato nel capitolo di analisi e discussione dati relativo 5.2.2.

➤ **Variabili valutate**

%wt Mg(OH)₂

Tabella 4.7: lista ingredienti per mescole antifiamma con Mg(OH)₂, con corrispettiva concentrazione in phr e peso (wt%), nonché categoria d'afferenza.

		<i>MESCOLA: V-KU 70-00</i>	
		V.05	
INGREDIENTE	CATEGORIA	phr	%wt
EPDM MV 25	Polimero base 1	30	10,2
EPDM MV 70	Polimero base 2	70	23,8
Carbon black	Rinforzo (carica)	25	8,5
Mg(OH) ₂	Ritardante di fiamma	130	44,2
Ossido di calcio	Deumidificatore	9	3,1
Olio minerale paraffinico	Plasticante	8	2,7
Miscela di acidi grassi, alcoli ed esteri di acidi grassi	Coadiuvante di processo	5,0	1,7
Miscela di esteri e saponi di acidi grassi	Coadiuvante di processo	3	1,0
Acido stearico	Attivante	1,5	0,5
Ossido di zinco	Attivante	3,5	1,2
Polietilen glicole	Coadiuvante di processo	4	1,4
Zolfo	Reticolante	1,2	0,4
75% dialchiliditiofosfato di zinco 25% silice high-activity	Acceleranti	2	0,7
80% dibenzotiazil disolfuro 20% epdm/eva		1	0,3
80% dibenzilditiocarbammato di zinco 20% epdm/eva		0,5	0,2
Sulfonammide	Ritardante	0,5	0,2
TOTALE		294,20	100,0

È stato scelto un idrossido di magnesio di elevata purezza, trattato con uno coating di vinil silano. Il trattamento superficiale favorisce la compatibilità del filler e della matrice polimerica e quindi migliora le proprietà meccaniche del composto. Rappresenta un ritardante di fiamma privo di alogeni con bassa emissione di fumi e alta stabilità termica fino a 340 °C. Durante il processo di decomposizione non vengono generati gas tossici o corrosivi. Per quanto riguarda la grandezza delle particelle il d_{50} riportato risulta essere micrometrico (0.8 – 1.1 μm) con un'area superficiale massima pari a 8-11 m^2/g .

4.2 Stadi di lavorazione presso il laboratorio-pilota tecnologico

- Compounding

Una volta fissate le caratteristiche del prodotto finito (ritardato alla fiamma, nel nostro caso), si individuano l'elastomero di base (EPDM) e l'insieme degli ingredienti necessari per ottenere le proprietà richieste (mix di vulcanizzanti, acceleranti, ritardanti ecc... come riportato nel paragrafo 1.3.1). Una volta stabilita la ricetta della miscela campione di laboratorio, in modo che risulti bilanciata dal punto di vista dei phr, si predispongono tutti gli ingredienti per la fase successiva di miscelazione. Questa fase di dosatura iniziale prevede una misura della massa di tutti gli ingredienti della miscela in serie, così come riportati sulla ricetta, raggruppando le cariche, gli additivi antifiamma e le cere in un sacchetto di EVA imbevute di olio plastificante e raggruppando gli acceleranti, i ritardanti e l'agente vulcanizzante in un altro sacchetto di EVA separato dal primo. Il polimero EPDM vergine, sotto forma di balle, viene sezionato ed inserito tal quale durante la fase di miscelazione.

- Miscelazione

La miscelazione avviene all'interno di un mescolatore chiuso da laboratorio (mini Brandbury in scala 1:10 riportato in Figura 4.2) con una capienza massima di 3kg. Dopo una breve pulizia iniziale della camera del mescolatore vengono immessi in ordine prima i polimeri vergini dalla porta di carico superiore. Ad ogni aggiunta il pistone, che, se alzato, permette di introdurre i vari ingredienti della miscela nella camera di miscelazione, viene abbassato e mantiene la gomma nella regione in cui viene mescolata. La camera di miscelazione è dotata di due rotori controrotanti sagomati che permettono lo svolgimento delle tre fasi tipiche della miscelazione: incorporamento, dispersione e distribuzione delle cariche nella massa fluida elastomerica (così come spiegato nel paragrafo 1.3.2). Inizialmente viene settata una velocità di rotazione del rotore pari a 50rpm e viene monitorata costantemente la temperatura dei rulli.

Solitamente per $T=25^\circ\text{C}$ viene immesso il pacchetto cariche+olio+cere eseguendo sempre le operazioni di pressatura, macinazione e mescolazione tramite spostamento del pistone fluttuante e rotazione dei rotori controrotanti. A $T\approx 50^\circ\text{C}$ viene inserito il pacchetto acceleranti+ritardanti+vulcanizzante in modo da poter procedere allo scarico della miscela a $T\approx 70-80^\circ\text{C}$ dalla porta di scarico situata in basso. L'acqua di raffreddamento a quel punto passa attraverso i rotori, le pareti della camera e la porta di scarico.



Figura 4.2: apparato strumentale per un miscelatore in scala 1:10 (mini-Brandbury).

A questo primo stadio di miscelazione segue un secondo stadio che avviene trasportando la massa del compound appena scaricata all'interno di un miscelatore aperto o a rulli. I rulli girano in verso opposto a differente velocità con un rapporto che varia tra 1 e 1,1; il basso volume della zona tra i rulli, caratterizzata da alte densità di potenza, e la grande superficie della zona che riporta la gomma dallo scarico alla zona tra i rulli, garantiscono un controllo dell'aumento della temperatura più efficace rispetto a quello di altri processi di miscelazione. Questo ulteriore passaggio garantisce una migliore distribuzione e dispersione delle cariche all'interno della massa polimerica. Questa tecnologia è adatta proprio per piccole produzioni a livello laboratorio.

- **Formatura e Vulcanizzazione**

Alla preparazione della mescola segue di solito una fase di formatura e, successivamente, di vulcanizzazione; le due fasi in questo caso coincidono perché si procede allo stampaggio a compressione di placchette campione, utili per le successive caratterizzazioni meccaniche, reologiche, analisi chimiche-fisiche e prove al fuoco. Il processo consiste nel mettere una parte di mescola opportunamente sagomata in uno stampo; la chiusura dello stampo e l'applicazione di una pressione elevata 150bar determinano l'adattamento della gomma alla forma, mentre l'eliminazione della parte in eccesso viene effettuata attraverso fori opportuni. È evidente che durante la permanenza del materiale nella forma ad alta temperatura (si raggiungono i 100-150°C) si attivi il processo di vulcanizzazione.

4.3 *Caratterizzazione reologica*

I test vengono indicati all'interno del capitolato con un "numero" che si riferisce alla norma ASTM, in cui vi è descritta la prova da svolgere e come ricavare i valori della caratteristica studiata. Una volta svolta la prova si deve confrontare il valore ottenuto con quello riportato a capitolato così da determinare l'adeguatezza della mescola utilizzata. Spesso sono riportati range di valori ottimali così da permettere a ogni produttore di progettare la propria mescola, probabilmente con "ricette" diverse, ma con un risultato confrontabile.

Si deve evidenziare un'ulteriore distinzione sui test che devono essere svolti sulla mescola cruda per analizzare ad esempio la viscosità o il tempo di vulcanizzazione (test di natura

reologica), e i test da svolgere sul componente vulcanizzato (test meccanici e prove alla fiamma).

4.3.1 Prova di viscosità

Il viscosimetro Mooney è uno strumento rotazionale che permette di misurare Viscosità, Pre-vulcanizzazione (Scorch) e Rilassamento (Stress Relaxation) di polimeri o mescole di gomma. È costituito da un disco zigrinato rotante all'interno di una cavità cilindrica riempita di polimero a una temperatura prefissata come riportato in Figura 4.3b. Lo strumento utilizzato è un Mooney MV 2000E della Monsanto.

“La prova viene effettuata misurando la coppia che è necessario applicare al rotore, in condizioni di pressione e temperatura definite, per mantenerlo in rotazione con velocità stabilità di rotazione (di 2 giri/min). La resistenza opposta dalla gomma alla rotazione è espressa come viscosità Mooney del provino”. Il risultato della misura quindi ha le dimensioni di un momento torcente, anche se viene comunemente indicato come viscosità Mooney. La camera è riscaldata elettricamente e la temperatura è mantenuta costante entro 0,5 gradi C.

Il campione è ottenuto dalla mescola cruda, dopo la sua produzione, e viene prodotto ricavato tramite utilizzo di un cutter in modo da ottenere una quantità di mescola tale da riempire la camera. Il volume del campione è volutamente superiore a quello della camera e quindi il materiale in eccesso traboccherà e permetterà la verifica dell'avvenuto riempimento. Il campione di mescola cruda viene posizionato sul disco zigrinato all'interno della camera di misurazione, interponendo un film sottile di poliammide, in grado di resistere alle temperature di prova, che permette il distacco e non interferisce con la misurazione.

Per svolgere le prove, il macchinario viene portato alla temperatura di esercizio e solo quando la temperatura è stabile verrà caricato il provino di prova. La prova continuerà per un tempo sufficiente a ottenere il valore di viscosità voluto. Nello specifico per il compound a base EPDM il test è stato eseguito a 100°C per 5 minuti. Il valore di viscosità Mooney viene ricavato automaticamente dal software di elaborazione dati, in dotazione con lo strumento, collegato ad un terminale per un'analisi online.

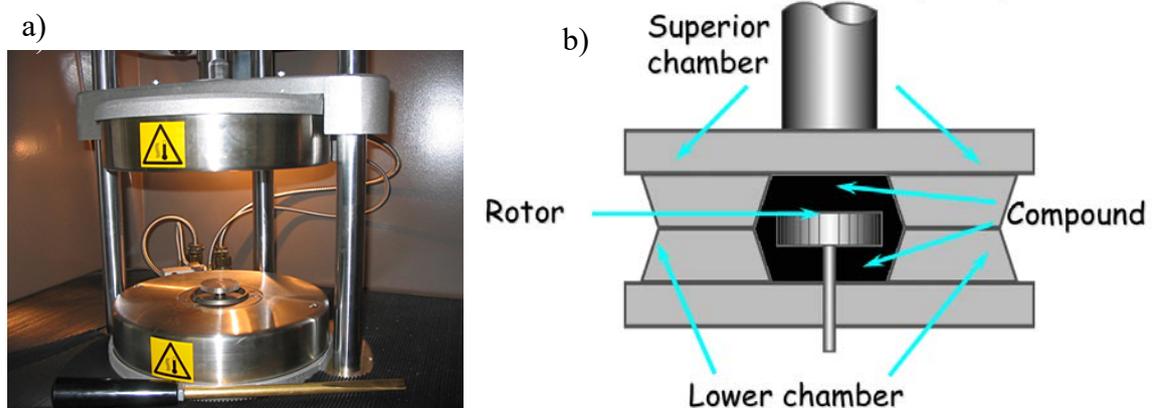


Figura 4.3: a) viscosimetro Mooney lab; (b) rappresentazione schematica della camera di prova

Con lo stesso apparato strumentale ma con un diverso settaggio dei parametri iniziali di prova ($T_{camera}=120^{\circ}C$ e tempo test $t=13min$) è possibile effettuare una prova di *scorch*. Il t_5

ricavabile è il tempo che trascorre dall'inizio del test reometrico al tempo in cui la coppia è aumentata di 5 unità rispetto al valore di coppia minima (M_L). Dà informazioni sullo *scorch time* ovvero il tempo a cui inizia realmente la reticolazione.

4.3.2 Prova reometrica

La seconda prova che viene eseguita sulla mescola cruda prima di essere lavorata è il test che permette di misurare le principali caratteristiche di vulcanizzazione delle mescole come: il tempo necessario per ottenere una completa vulcanizzazione, il tempo di scottatura (*scorch time*), la rigidità della mescola. Lo strumento fornisce in output una curva reometrica come quella già analizzata nel paragrafo 1.3.4.

Nello specifico lo strumento utilizzato per questo lavoro di tesi è un MDR (Moving Die Rheometer) Monsanto MDR2000 a disco oscillante (con un angolo di 3°) che misura come cambia nel tempo la coppia imposta dall'esterno all'albero motore (ovvero la resistenza alla deformazione del provino al quale viene imposta una deformazione ciclica). *“Il Moving Die Rheometer viene utilizzato per determinare il comportamento del materiale viscoelastico in stato plastificato durante la vulcanizzazione e dopo la vulcanizzazione del campione di materiale”* [31].

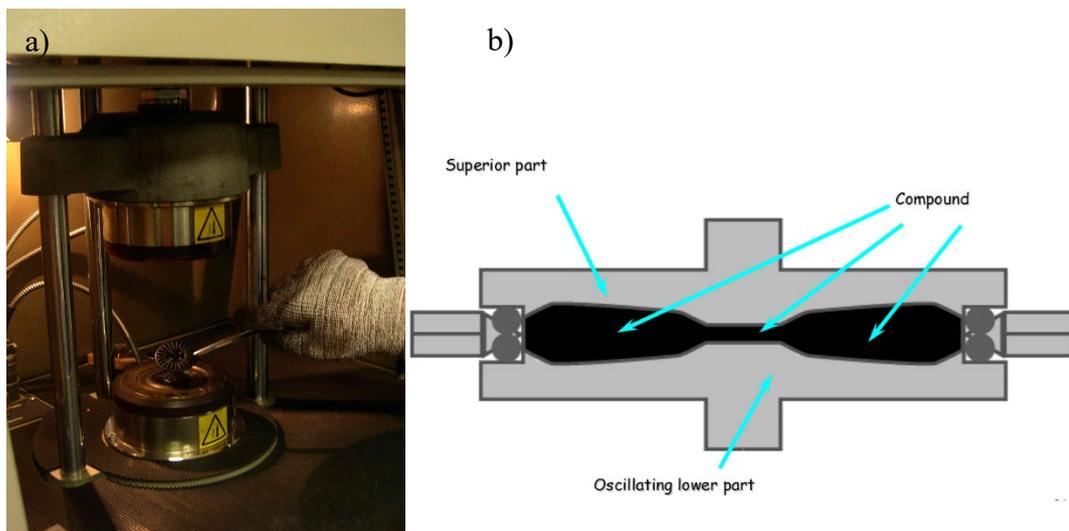


Figura 4.4: a) reometro MDR lab; (b) rappresentazione schematica della camera di prova

Il campione è compresso tra due piastre riscaldate a cui viene applicata una forza oscillante. Il grado di vulcanizzazione determina la caratteristica di polimerizzazione del campione quando viene riscaldato e compresso. È costituito da una camera porta campione e da un meccanismo di chiusura, da un sistema di controllo della temperatura della camera, dal rotore e da un sistema di misurazione della coppia. La forma del campione deve essere cilindrica e deve permettere di riempire la camera motivo per cui viene fustellato preventivamente prima di essere posizionato sul piatto rotante. Viene impostata una temperatura $T=180^\circ\text{C}$ e un tempo per l'intero test di 3min. È possibile inserire un film inerte di poliammide tra il provino e il macchinario, in grado di resistere alle temperature di lavorazione e senza interferire con la prova. I dati ricavati sono la coppia minima (M_L), la coppia massima (M_H), il tempo di induzione ts_2 e il tempo di vulcanizzazione t_{90} così come riportato nella curva esemplificativa di Figura 1.16.

Vengono riportati in Tabella 4.8 dei valori di riferimento standard per un compound base EPDM, forniti dall'azienda presso cui è stato svolto l'intero percorso di tesi, che ricadono all'interno di range di valori comunemente accettati nel mondo degli elastomeri.

Tabella 4.8: range di valori per i vari test eseguibili su un compound a base EPDM e valori standard comunemente accettati per una mescola di produzione base.

RHEOMETRIC TEST (180°C, 3')	RANGE	STD
ML (dN.m)	1,50/2,50	1,80
T _{50,5} (min)	0,400/0,600	0,495
T ₅₂ (min)	0,600/0,800	0,677
T ₉₀ (min)	< 2,40	2,21
M _H (dN.m)	11,0/17,0	14,61
VISCOSITY	RANGE	
MV(1+4)100°C		63,20
SCORCH 120°C	RANGE	
M _m		49,60
t ₅		8,00
Mechanical characteristics	RANGE	
HARDNESS (ShA)	72/78	74
TENSILE STRENGHT (N/mm ²)	≥ 8	11,4
ELONGATION AT BREAK (%)		350
TEAR (N/mm)	≥ 30	42
DENSITY (g/cm ³)	1,220/1,260	1,246

4.4 Caratterizzazione meccanica

4.4.1 Durezza di tipo Shore A

La durezza è la grandezza che permette di definire la deformabilità del materiale e viene definita andando a penetrare il materiale con un indentatore e osservando la resistenza che il campione oppone al penetratore. Esistono diverse scale di durezza, utilizzate per materiali con proprietà diverse. Le due scale più comuni, utilizzando sistemi di misurazione leggermente diversi, sono le scale di tipo A e D che rispondono alla normativa ASTM D2240. La scala A è per le mescole più morbide, mentre la scala D è per quelle più dure. La strumentazione (Figura 4.5) è composta da un piano di appoggio su cui viene posizionato un campione cilindrico con diametro di base di 4 cm e spessore minimo di 6 mm, precedentemente fustellato. Lo strumento utilizzato è del tipo “Automatic Hardness – Micro I” della Gibitre Instrumentns SRL.



Figura 4.5: durometro e banco di lavoro.

Lo strumento è in grado di rilevare la durezza istantanea nel momento in cui l'indentatore entra a contatto con il campione. Il durometro, come molti altri test di durezza, misura la profondità di una indentazione nel materiale creata da una data forza. La lettura si fa direttamente su un quadrante graduato in gradi Shore. Il valore finale della durezza dipende dalla profondità del penetratore dopo che è stato applicato per 15 secondi sul materiale. Se il penetratore penetra nel materiale per 2,54 mm (0,100 pollici) o più, il durometro è 0 per quella scala. Se non penetra affatto, allora il durometro è 100 per quella scala. Ogni scala produce un valore compreso tra 0 e 100, con valori più alti che indicano un materiale più duro.

4.4.2 Carico a rottura, allungamento a rottura e lacerazione

La misura in questione permette di ottenere sia il carico a rottura che l'allungamento a rottura, e in generale le proprietà tensili dei materiali. L'apparato strumentale è composto da una cella di carico, un dinamometro che permette di misurare la forza applicata con una precisione del 2% e un estensimetro meccanico per misurare l'allungamento differenziale con una precisione del 10%. Vi è un basamento su cui è caricato il morsetto fisso e una traversa mobile su cui è collegata la cella di carica e il morsetto mobile. Tra i due morsetti viene fissato il provino da analizzare e durante la misura la traversa mobile scorrerà verso l'alto. Lo strumento utilizzato è del tipo Tensometer 10K della Alpha Technologies. I provini ricavati dalle placchette del compound in esame, precedentemente realizzate tramite stampaggio a compressione, presentano una forma ad osso di cane con dimensioni standardizzate. A causa della possibile anisotropia che si genera durante lo stampaggio a compressione, i provini vengono fustellati manualmente in direzione mutuamente ortogonale (due in verticale e due in orizzontale) in modo da rendere più isotropa possibile la misurazione finale. Nei test svolti sono stati usati quattro provini di spessore 2 mm. Lo spessore viene misurato grazie a uno calibro manuale dall'operatore di turno. Sul tratto rettilineo del provino viene quindi evidenziato il tratto utile a cui vengono agganciati i due morsetti dell'estensimetro. Dopo il fissaggio del provino, la prova può essere eseguita e verranno quindi misurate le seguenti grandezze come media delle misure ottenute

dall'analisi dei quattro provini: carico a rottura, allungamento a rottura, tensione di snervamento.

“La resistenza alla lacerazione viene definita come il rapporto tra la massima forza che bisogna applicare per lacerare il provino, che presenta un intaglio sul tratto utile, e lo spessore del provino stesso”. La strumentazione utilizzata è la stessa di quella utilizzata per il carico a rottura ma in questo caso non si utilizza l'estensimetro perché la grandezza da misurare è solamente la forza applicata. La macchina lavora con una velocità costante e procede fino alla rottura del componente. Sul profilo è presente un intaglio di dimensioni $0,50 \pm 0,05$ mm sulla zona centrale del campione e questo permetterà l'innesco della frattura a causa della concentrazione degli sforzi nell'intorno dell'intaglio.

4.4.3 Densità

Per questa prova si segue una normativa specifica ASTM D297. Alla base della misura vi è il metodo idrostatico che non richiede l'utilizzo di strumentazioni particolari. È uno strumento di misura della densità di un solido, basato sulla spinta di Archimede. La strumentazione necessaria per svolgere questa prova è un densimetro (Figura 4.6) che consiste in una bilancia elettronica con sensibilità di 0,001 g, un dispositivo che permette la traslazione verticale del becher, il quale contiene il liquido di riferimento (nel nostro caso acqua) e un porta provino composto da una struttura che sorregge un ago su cui verrà fissato il campione incognito.



Figura 4.6: densimetro utilizzato.

Il campione da analizzare viene fustellato a partire dalla placchetta stampata a compressione della miscela target. Si misura quindi la massa del campione in aria (m_1). Successivamente il sistema automatizzato solleva il becher fino a immergere totalmente il campione e a quel punto la strumentazione effettua nuovamente una misurazione della massa del becher con il campione al suo interno (m_2). Dopo aver eseguito le seguenti misurazioni lo strumento procede al calcolo della densità relativa usufruendo della legge che regola la spinta di Archimede. Lo strumento fornisce in output automaticamente il valore di densità del provino dopo aver registrato le due masse pre e post immersione in acqua.

4.5 Prove di resistenza al fuoco

4.5.1 Test di combustione orizzontale

Questo test serve per decretare la velocità con cui la fiamma si propaga. In particolare in base allo spread rate calcolato, al provino può essere assegnata la classe di flame spread di appartenenza.

La strumentazione necessaria per questa prova prevede una cappa chiusa, da laboratorio, dotata di sistema di aspirazione. All'interno di essa deve essere posizionato, sul piano d'appoggio, un sostegno metallico su cui fissare il portacampioni così da tenere in posizione orizzontale il provino. Il provino presenta dimensioni di 254 x 50 mm e sulla lunghezza maggiore viene individuato un tratto utile di lunghezza 216 mm rispetto ad un'estremità, come mostrato in figura 43. Il provino viene ricavato dalle placchette precedentemente stampate a compressione al termine del processo di miscelazione al mini Brandbury.

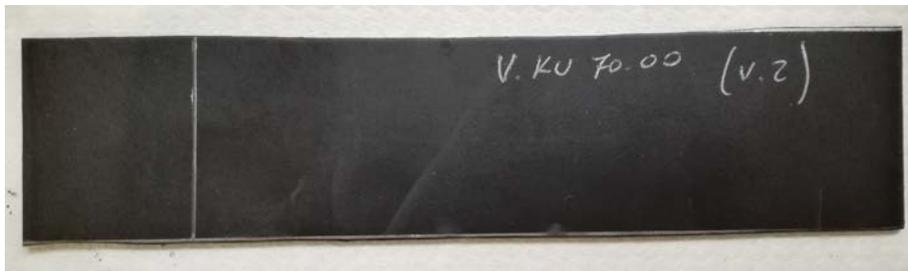


Figura 4.7: provino “tipo” di miscela antifiamma per test di combustione orizzontale.

Una volta posizionato il provino sull'apposito sostegno, sotto cappa, è necessario disporre di un becco bunsen che permetta di generare una fiamma con angolazione di 45° rispetto al piano del provino, mantenendo una distanza di 4cm tra il beccuccio e l'estremità libera del campione, come visibile dalla Figura 4.8.

La prova comincia quando viene applicata la fiamma all'estremità libera del provino (delimitata dal tratto utile) per 15 sec. Dopo il tempo predefinito, la fiamma viene rimossa e il campione, se infiammabile, procede con la combustione. Nel momento in cui il fronte avanzante della fiamma varca la linea iniziale del tratto utile si aziona il cronometro che rimane attivo fino o allo spegnimento della fiamma oppure fino alla combustione completa dell'intero provino.



Figura 4.8: immagine rappresentativa dell'apparato strumentale utilizzato per il testo di combustione orizzontale.

Dall'analisi svolta quindi si ottiene un tempo di combustione (t) e una distanza di combustione (l) (nel caso in cui il provino sia completamente infiammabile, la distanza di combustione corrisponde all'intera lunghezza del tratto utile) che deve essere convertito in velocità di propagazione della fiamma (flame spread S) dall'operatore, secondo la seguente formula:

$$S = \frac{l}{t} * 60 \left[\frac{mm}{min} \right] \quad (4.1)$$

4.5.2 Test LOI (Limiting Oxygen Index)

L'indice di ossigeno limite (LOI) è la concentrazione minima di ossigeno, espressa in percentuale, che sosterrà la combustione di un polimero. Lo scopo di tale test è proprio la determinazione della concentrazione minima di ossigeno, in una miscela ossigeno e azoto, affinché una volta rimossa la fiamma, il provino continui a bruciare in maniera autonoma per 180s o per 5cm della sua lunghezza. L'apparecchiatura strumentale consiste in un tubo di vetro resistente al calore (campana) attraverso cui si può introdurre una miscela di gas contenenti ossigeno. Questa campana di vetro ha un'altezza di 500 ± 50 mm e un diametro di 75-100mm. La campana incapsula interamente un porta provini metallico che ha il compito di sostenere un provino verticalmente al centro del camino. L'intero apparecchio è collegato ad un dispositivo di misurazione e controllo delle portate dei gas che dà info sulla concentrazione % di ossigeno, nella miscela gassosa, flussata all'interno della campana e del flusso con cui essa scorre nel camino (≈ 18 L/min). In ultimo è necessario disporre di un accenditore di fiamma che prevede un tubo lungo, talché possa essere inserito dall'alto nel camino, per applicare la fiamma, dalla cui imboccatura finale fuoriesce il combustibile (propano).

Sono stati realizzati dai 15 ai 30 provini (Figura 4.9a) per ogni miscela opportunamente ricavati dalle placchette stampate a compressione del compound oggetto d'indagine. Ogni provino risulta avere una lunghezza di 80mm, una larghezza di 10 mm e uno spessore di circa 2mm.

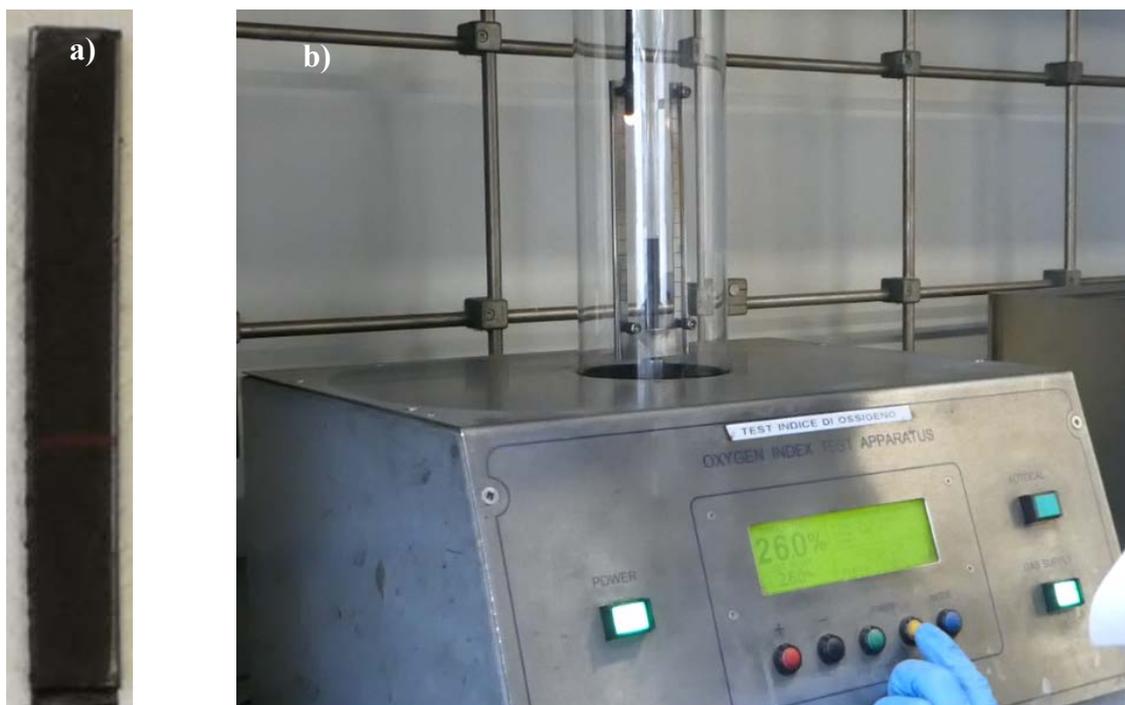


Figura 4.9:(a) provino di compound base EPDM per test LOI; (b) apparato strumentale per test LOI.

Inizialmente se non si conosce il materiale e il suo comportamento al fuoco si prova a bruciarlo in aria e se brucia rapidamente si imposta una concentrazione di ossigeno pari al 18%, se brucia lentamente a 21% o se non brucia si sale sino a 25%. Tramite dispositivo (Figura 4.9b) si regola il flusso della miscela di gas azoto/ossigeno a 18L/min, si attende che la T raggiunga i 22-23°C e si regola la %O₂, nella miscela, desiderata per ogni test. Regolata la fiamma di propano dell'accenditore a 16mm la si applica sulla sommità del provino per 5s verificando che tutta la superficie sia ricoperta dalla fiamma. Se il provino non brucia si ripete l'operazione fino ad un totale di 6 volte, facendo partire il cronometro, ogni volta, subito dopo l'applicazione della fiamma. In particolare se la lunghezza bruciata non supera il limite indicato sul provino (tratto utile di 5cm) o la fiamma si estingue prima di un tempo limite pari a 180s la prova è superata (O); se invece il limite viene varcato, la prova supera i 180s oppure cadono pezzi incandescenti la prova non è superata (X). Qualora la prova non sia superata (X) si dovrà settare una concentrazione di O₂ più bassa per il test sul provino successivo, della medesima miscela; qualora invece risulti superata (O), e quindi il provino smetta di bruciare, la concentrazione di O₂ successiva dovrà essere aumentata sino ad arrivare ad una concentrazione O₂ tale che il provino bruci completamente per un $t > 180s$ e/o per una lunghezza di 5cm. L'esperimento si ripete sino a quando non si trovano due concentrazioni differenti l'una dall'altra di una percentuale $< 1\%$ e il LOI risulterà compreso tra questi due valori di concentrazione di O₂.

Il test LOI è stato effettuato su tutti i provini delle diverse mescole prodotte presso i laboratori dell'azienda, in quanto secondo la normativa, che prevede i criteri di classificazione dei materiali resistenti al fuoco per il settore ferroviario, questo parametro risulta essere vincolante per la nostra applicazione finale, perché decreta la soglia di infiammabilità di un materiale polimerico.

4.5.3 Test al cono calorimetro

Questo test può fornire abbondanti informazioni sul comportamento a combustione della miscela campione. Il materiale in questo caso è forzato a bruciare e i parametri relativi alla combustione sono misurati online.

L'apparato strumentale consiste di un elemento riscaldante a forma di tronco di cono che garantisce un irraggiamento omogeneo su una superficie $10 \times 10 \text{ cm}^2$ e un porta campioni collegato ad una cella di carico che registra in tempo reale la perdita di peso del campione. Tra il cono e il campione è situato un accenditore (*spark igniter*) a 1.5cm dalla superficie del campione, che genera una scintilla in grado di innescare il campione. L'intera struttura è sormontata da una cappa di aspirazione che raccoglie i gas che vengono svolti e analizzati dal sensore principale, che misura la concentrazione di ossigeno. Lungo il percorso dei fumi svolti si trova un laser che mi valuta in tempo reale l'opacità dei fumi. L'apparato strumentale è riportato schematicamente nella Figura 4.10.

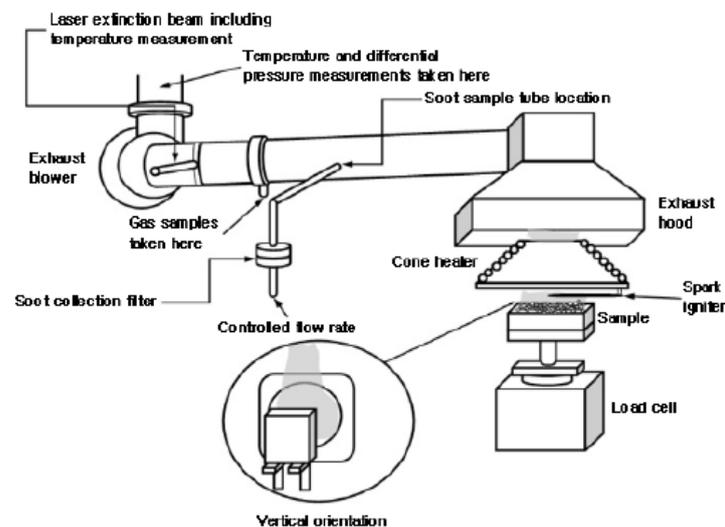


Figura 4.10: apparato strumentale per il test al cono-calorimetro.

Il principio su cui si basa l'intera misurazione è che durante la combustione di un composto organico si produca una quantità di calore proporzionale alla quantità di ossigeno che si consuma durante la sua combustione e quindi monitorando la concentrazione di ossigeno nei fumi svolti, tramite apposito sensore, si riescono a ricavare importanti parametri in tempo reale.

Dopo aver impostato il flusso di calore desiderato (35 kW/m^2), dimensioni e massa della placchetta del campione (che dovrà avere area superficiale 100 mm^2), valori di pressione, umidità e temperatura ambientali, la prova viene fatta partire avendo cura di decretare il tempo di innesco quando si nota l'accensione della fiamma viva sul campione e il tempo di flame out quando il campione si spegne del tutto. Il software di misura fornisce in tempo reale il grafico riportato in Figura 4.11 in cui viene riportato il parametro principale HRR (velocità di rilascio del calore) in funzione del tempo.

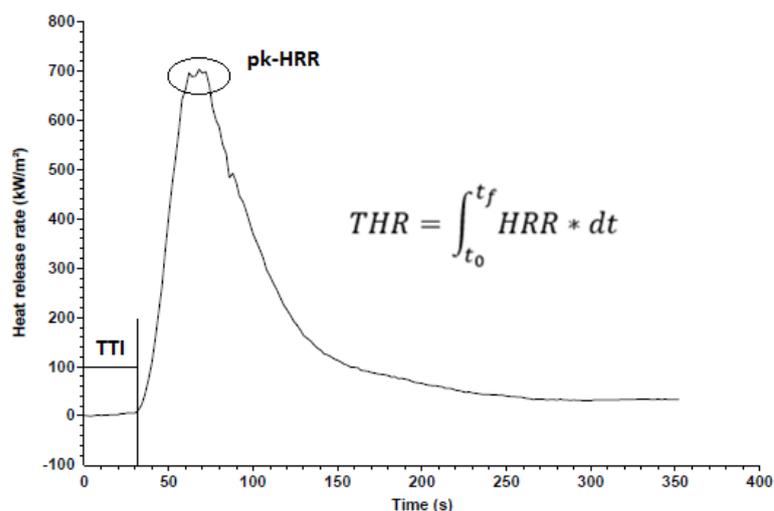


Figura 4.11: andamento di HRR in funzione del tempo di misurazione, ottenuto dalla misurazione al conocalorimetro per una miscela di produzione base EHP71.

I parametri essenziali ricavabili da questo tipo di test sono:

- TTI: tempo di innesco che corrisponde al tempo in cui si innesca la fiamma sul provino;
- pkHRR: picco dell'andamento riportato in figura 4.11; da informazioni sulla massima velocità di rilascio di calore nel tempo ed è intrinsecamente legato alla pericolosità del materiale;
- THR: area sottesa dall'andamento in figura 4.11 che fornisce un dato significativo sul calore rilasciato per unità di superficie;

Un altro parametro fondamentale a cui si fa riferimento è il:

- TSR: totale di fumi rilasciati durante l'esperimento analizzati tramite l'apposito sensore laser. Fornisce informazioni su quantità e opacità dei fumi svolti. Il parametro viene calcolato integrando la curva del tasso di fumo rilasciato nel tempo [32].

Per ogni campione da analizzare sono previste tre prove su tre diversi provini dello stesso campione e i dati/curve ricavati/e sono automaticamente mediati/e dal software dell'elaboratore.

Il seguente test fornisce ottime indicazioni sull'eventuale azione del ritardante di fiamma scelto per l'applicazione finale. La funzione del ritardante infatti risulta essere quella di ritardare l'innesco e diminuire la velocità di combustione nonché il calore rilasciato nel tempo. Quindi a parità di condizioni iniziali si potrà fare un confronto comparativo tra curve diverse ottenute testando compound diversi additivati o meno con ingredienti antifiamma delle differenti famiglie, già descritte nel capitolo 4.

4.6 Analisi termiche

4.6.1 TGA (analisi termogravimetrica)

Per indagare i meccanismi di degradazione termo-ossidativa sono state effettuate diverse analisi termo-gravimetriche su tutte le miscele di laboratorio. Questa prova permette di analizzare il comportamento del materiale mentre viene esposto a un riscaldamento

controllato e nello specifico permette di determinare la perdita di peso percentuale in funzione della crescita della temperatura. All'aumentare della temperatura il campione subisce modifiche chimiche irreversibili che portano alla rottura dei legami chimici. Da questa analisi quindi si ricava in modo qualitativo/quantitativo la composizione della miscela, infatti a seconda degli additivi e dell'elastomero di base, la miscela mostrerà un comportamento diverso. Si riescono ad avere informazioni utili sulla stabilità relativa dei vari ingredienti che compongono la singola miscela, ma soprattutto questa tecnica permette di fare dei confronti comparativi tra i termogrammi delle diverse miscele additivate o meno con determinati ingredienti (come ad esempio, nel caso oggetto di studio, un ingrediente ritardante di fiamma). Ci aspettiamo di vedere un cambiamento nell'andamento del termogramma al variare della miscela analizzata e a seconda di quello che troviamo possiamo ipotizzare quale sia il meccanismo che si sta verificando nel materiale. Per lo svolgimento di questa analisi è necessario una quantità molto piccola di materiale infatti il campione consiste in uno o più cubetti di materiale che deve avere una massa tra 5 e 20 mg. Questo campione, opportunamente sezionato e pesato, viene posizionato all'interno di un crogiolo solitamente di allumina e posizionato all'interno del macchinario. Il macchinario utilizzato è dotato di una bilancia analitica interna sensibile al μg , un fornello termoelettrico con velocità di riscaldamento massime di $100^\circ\text{C}/\text{min}$, un gas di spurgo (N_2) per atmosfera inerte o ossidante ed un elaboratore collegato online per analisi ed elaborazione dati. In Figura 4.12 è riportato il macchinario utilizzato per le analisi termiche in questione, TGA4000 della Perkin Elmer.

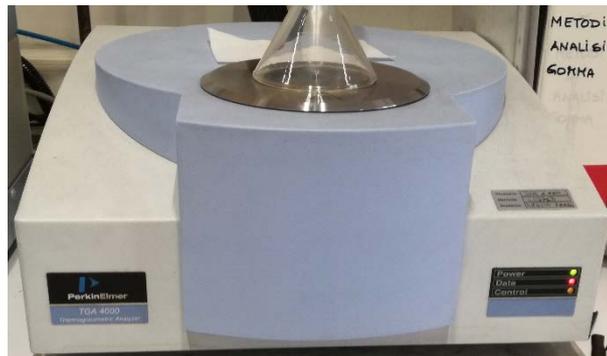
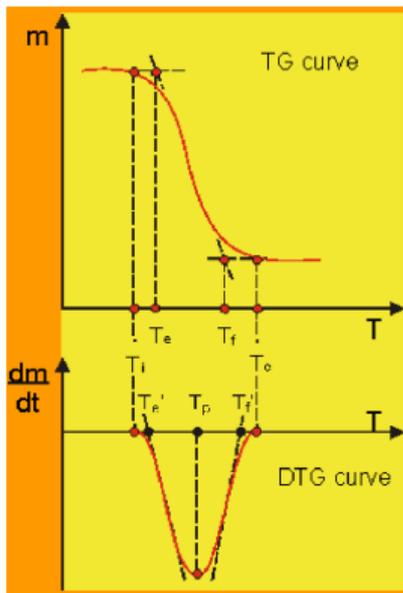


Figura 4.12: dispositivo utilizzato per effettuare analisi TGA

Dopo aver inserito il campione si procede al settaggio dei parametri della macchina, definendo la rampa termica a cui verrà sottoposto il campione e la T_{max} di riscaldamento (fondoscala). Inoltre va definita l'atmosfera in cui eseguire la prova, infatti è possibile eseguirla in ossigeno per testare il comportamento termico in un ambiente simile all'atmosfera o in azoto per avere un'atmosfera inerte e osservare le sole caratteristiche termiche senza l'influenza dell'ossidazione (degradazione per pirolisi).

I risultati ottenuti sono dei grafici (termogrammi) che permettono di individuare i vari step di degradazione e quindi l'esistenza o meno di un numero definito di elementi, presenti in miscela, che resistono fino alle temperature indicate da ogni step. Viene riportato in Figura 4.13 un termogramma didattico e le corrispondenti grandezze caratteristiche determinabili, utili per un confronto tra termogrammi di miscele differenti (curva TG). Nel grafico sottostante viene riportato l'andamento in derivata del termogramma classico (curva DTG).



Grandezze caratteristiche

- T_i e T_c : temperature di inizio e fine perdita peso;
- T_e e T_f : temperature di inizio e fine perdita di peso estrapolate sulla curva integrale (Tonset) con il metodo delle tangenti;
- T'_e e T'_f : temperature di inizio e fine perdita di peso estrapolate sulla curva Derivata (DTG);
- T_p : temperatura del picco della curva derivata che corrisponde alla T alla quale la reazione ha velocità massima (punto di flesso della curva integrale)
- R : peso residuale a T_c ovvero residuo presente quando è terminato lo step di degradazione

Figura 4.13: termogramma didattico integrale e derivato ed elenco delle grandezze caratteristiche rilevate

Il termogramma riportato è puramente esemplificativo e riguarda il meccanismo di degradazione termo-ossidativo di una sola sostanza come, per esempio, l'elastomero EPDM puro, base del compound antifiamma, riportato in Figura 4.14a. Le misurazioni TGA sono effettuate in un flusso d'aria (trattasi di miscela ossigeno-azoto con 40%v/v di ossigeno) di 30mL/min e con una rampa termica pari a 20°C/min, partendo da una $T_{iniziale}=30^\circ\text{C}$ sino ad una $T_{finale}=900^\circ\text{C}$. L'EPDM puro inizia a decomporsi a 360 °C, in aria, e il processo di degradazione termo-ossidativa presenta solo uno step di degradazione nell'intervallo di temperatura di 400-500 ° C con un picco della derivata (DTG) a 460 °C (T_p).

Il termogramma dell'intera miscela risulterà avere invece diversi step di degradazione, ben evidenti dalla comparsa dei diversi picchi nello spettro in derivata, in base agli ingredienti presenti e alla loro storia termica, nonché una percentuale di residuo variabile in base alla presenza o meno dell'additivo ritardante di fiamma, in miscela (esempio in Figura 4.14b). Si può valutare sperimentalmente l'entità della variazione della perdita di peso ($\Delta\%wt$) per ogni singolo step di degradazione: si potranno dunque individuare i diversi "salti" compiuti dalla curva integrale al variare della T , e in corrispondenza dei punti di flesso di questa curva integrale si evidenzieranno dei picchi nella curva derivata DTG. La temperatura di onset, così come i vari step di degradazione normalmente si individuano più facilmente se si indaga il termogramma della curva derivata in quanto al diminuire della massa del componente che si sta degradando, corrisponde un rapido incremento dell'andamento della curva derivata.

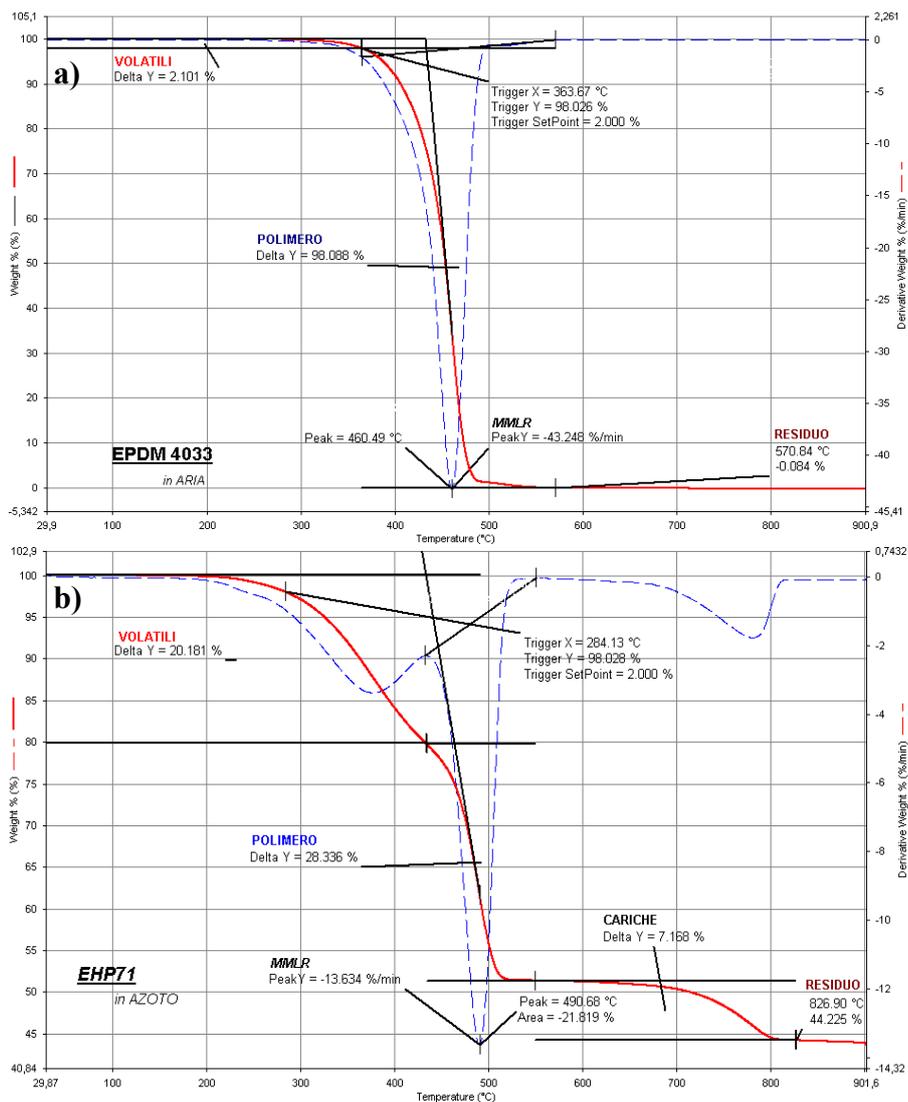


Figura 4.14: (a) termogramma esemplificativo dell'elastomero EPDM tal quale (in aria) e (b) della miscela di produzione EHP71 (in azoto) con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione nella consueta suddivisione volatili, polimero, cariche, residuo.

Per completare le caratterizzazioni di alcuni aspetti, sono state effettuate ulteriori analisi di tipo:

- morfologico: facendo uso della tecnica di microscopia elettronica a scansione (SEM), con l'ausilio dello strumento LEO 1400VP Series, investigando direttamente i residui di combustione derivanti delle prove al cono-calorimetro;

- termico: attraverso la tecnica di calorimetria a scansione differenziale (DSC), utilizzando lo strumento Mettler DSC 30 TC10A/TC15, sui prodotti puri commerciali a base di idrossido di alluminio e magnesio, come riportato nel paragrafo 6.2;

- qualitativo: avvalendosi della tecnica di spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FT-IR), facendo uso dello strumento Spectrum Two prodotto dalla società Perkin Elmer, in modalità ATR (*Attenuated total reflectance*). Tale tecnica è stata utilizzata per ottenere lo spettro IR dei residui di degradazione di alcuni ingredienti (paragrafo 6.1) al termine del trattamento di invecchiamento accelerato in muffola a 900°C per 10min.

5. ANALISI E DISCUSSIONE DATI: COMPOSTO FOSFORATO

Genericamente il compito dei ritardanti di fiamma è quello di rallentare e/o ritardare il processo di combustione nei materiali polimerici, prima che l'eventuale incendio sia totalmente sviluppato.

Partendo dalla miscela di produzione base EHP 71 (di cui vengono riportati gli ingredienti in Tabella 4.2) si nota che l'aggiunta del ritardante di fiamma a base fosforo e azoto per la formulazione della miscela EHP71 ATF, porta ad un aumento repentino del LOI (Tabella 5.1 variazione del 41%) passando da un valore di 21.6% di O₂ per la miscela di base EHP71 ad un valore pari a 30.5% di O₂ per la miscela antifiamma. Ovviamente pesa molto, sull'incremento di questo valore, anche la brusca diminuzione della concentrazione di olio plastificante paraffinico altamente infiammabile, ridotto di 57phr.

Tabella 5.1: valori di LOI per le due mescole riportate EHP71 e EHP71 versione antifiamma.

	EHP 71	EHP 71 ATF
Concentraz. O₂ % (LOI)	21,6	30,5

Dal test di combustione orizzontale normato, per un provino di una miscela di produzione classica (**EHP71**), il compound risulta essere sì infiammabile ma a *lenta velocità di combustione*: questo dato risulterà essere vantaggioso per lo scopo finale di questo lavoro di tesi ovvero il ritardo alla fiamma del compound base infiammabile EHP71, con additivi scelti ad hoc. Lo spread rate è pari in media a ≈ 20 mm/s. Lo stesso test effettuato sul provino della miscela EHP71 ATF ha consentito di decretare la miscela antifiamma come *autoestinguente* perché al rilascio della fiamma d'innescò si è notato che la combustione proceda ma si propaghi solo nella zona adiacente a quella lambita dalla fiamma, non raggiungendo il primo riferimento posto a 38 mm dall'estremità del provino.

Dall'analisi delle caratterizzazioni reologiche e meccaniche risulta però che la miscela antifiamma EHP71 ATF abbia una minor processabilità (Tabella 5.2). Analizzando il test reometrico è infatti evidente, per esempio, come il valore di M_L sia molto elevato e quindi fuori range e questo si ripercuota sull'impossibilità di rilevare la viscosità Mooney (a causa dello stallo dello strumento dovuto all'eccessiva viscosità della miscela testata). Anche il T_{S2} (indicativo dell'inizio del processo di vulcanizzazione) rasenta il limite inferiore del range canonico e le altre proprietà viscoelastiche sono comunque al di fuori dei limiti accettabili. I valori standard (STD) riportati in Tabella 5.2 sono quelli più comunemente accettati ed usati dall'azienda presso cui è stata svolta l'attività di tesi. Tali valori sono di natura empirica e derivano dall'esperienza pluriennale nell'ambito della lavorazione della gomma. I limiti inferiore e superiore che vengono forniti sono ottenuti difatti dallo storico di dati raccolti su quel particolare tipo di miscela, sviluppata dall'azienda negli anni. Una volta standardizzata la miscela, questa dovrà rispecchiare sempre quei valori dichiarati e quindi se si notano anomalie queste solitamente sono dovute a: deviazioni di processo, materie prime non conformi.

Tabella 5.2: range di valori per i vari test reologici e meccanici eseguiti su mescole di laboratorio EHP71 ed EHP71ATF. Valori standard comunemente accettati per una mescola di produzione base.

		EHP 71	EHP 71 ATF
RHEOMETRIC TEST (180°C, 3')	RANGE	STD	
ML (dN.m)	1,50/2,50	1,80	9,55
TS0,5(min)	0,400/0,600	0,495	0,382
TS2(min)	0,600/0,800	0,677	0,605
T50(min)		0,95	0,79
T90(min)	< 2,40	2,21	1,34
MH(dN.m)	11,0/17,0	14,61	16,28
VISCOSITY	RANGE		
MV(1+4)100°C		63,20	/
SCORCH 120°C	RANGE		
Mm		49,60	/
t5		8,00	/
MECH. CHARACTERISTICS	RANGE		
HARDNESS (ShA)	72/78	74	86
TENSILE STRENGTH (N/mm ²)	≥ 8	11,4	6,3
ELONGATION AT BREAK (%)		350	305
TEAR (N/mm)	≥ 30	42	37
DENSITY (g/cm ³)	1,220/1,260	1,246	1,35

Questa mescola di prova è quindi inutilizzabile per scopi pratici (d'altronde è solo un test iniziale da laboratorio, utile esclusivamente per verificare la bontà del prodotto ATF fornito).

Per le caratterizzazioni meccaniche e reologiche di ambo le campagne di misurazione è bene analizzare, di volta in volta, i diversi parametri e stabilire la possibilità di accettare variazioni o meno, all'interno di un certo range di valori:

- La **viscosità** deve rimanere più simile possibile al valore della mescola di produzione EHP 71 perché così il processo produttivo industriale non deve subire particolari variazioni dal punto di vista dei suoi parametri. Infatti se aumentasse o diminuisse notevolmente si avrebbe uno scorrimento diverso del materiale all'interno dell'estrusore il che causerebbe una produzione difettosa. In particolare se il valore di M_L risultasse particolarmente basso, nell'estrusore la mescola sarebbe troppo fluida correndo il rischio di non riuscire a riempire la matrice posta a valle dello strumento (si hanno infatti solitamente delle geometrie particolari da estrudere a progetto e non semplici profili per tubi). Con una viscosità più alta invece lo scorrimento sarebbe ostacolato e si potrebbe riscontrare un blocco del macchinario. Questo evento si è verificato provando ad estrudere la mescola più performante Test V.03 (della II campagna) utilizzando un mini estrusore da laboratorio. L'impossibilità di estrudere tale mescola ha portato allo stallo della testata e al blocco dell'intero apparato strumentale con la

necessità di un intervento tempestivo di manutenzione.

- Il parametro TS2 e di conseguenza anche il T90 sono vincolati al processo di vulcanizzazione che risulta essere il *rate determining step* dell'intero processo di linea, che porta all'ottenimento del manufatto finale. Se la vulcanizzazione avviene in linea, in continuo, saranno necessari tempi di vulcanizzazione rapidi quindi questi valori saranno ottimizzati in base al tipo di forni/bagni di cui si dispone. Se il TS2 dovesse risultare troppo basso, per esempio, rispetto al valore standard, (condizioni di vulcanizzazione celere) si potrebbe andare incontro ad una sovra vulcanizzazione o una reversione, al termine del passaggio del manufatto nei vari forni posti in serie, con possibile degradazione del polimero.

- Le **proprietà meccaniche** non hanno dei limiti dichiarati a progetto in quanto l'obiettivo del lavoro svolto è quello di mettere a punto una “*sistema flame retardant a base EPDM*”, in fase puramente sperimentale. Una volta ottimizzata la miscela antifiamma si potrà intervenire sugli altri ingredienti base al fine di migliorare le proprietà meccaniche per andare incontro alle esigenze del cliente. In ogni caso è necessario mantenere i valori più alti possibili di resistenza meccanica, allungamento e lacerazione, cercando però di rientrare nei range canonici e ponendo particolare attenzione ai valori di durezza rilevati e alla densità finale del compound. Le basse durezza sono richieste per quelle applicazioni che hanno il compito di ammortizzare, bloccare, tappare come per esempio nel caso di soffiotti. Al contrario le alte durezza sono indispensabili per materiali rigidi, compatti che devono essere calzati. Viscosità e durezza sono intimamente correlate e quindi alle alte/basse durezza corrisponderanno gli stessi vantaggi/svantaggi già discussi per il parametro viscosità. In particolare l'elevata durezza, che comporta fenomeni di alta viscosità, si ripercuoterà su una maggiore possibilità che ci verifichino fenomeni di *scottatura* della miscela, a causa dell'incremento locale delle pressioni e degli shear stress.

La densità è più legata invece alla resa del materiale in termini quantitativi ovvero al volume di pezzi finali prodotti a parità di massa degli ingredienti iniziali della formulazione: bassa densità implica resa maggiore, alta densità implica resa minore. Sicuramente una densità più bassa implica anche che la miscela preparata sia più ricca in polimero addizionato, il carico di rottura sia maggiore, la miscela risulti più elastica, più nervosa ma anche più difficile da lavorare.

- *I campagna di misurazioni*

In questa prima campagna di misurazioni si è partiti da alcuni test preliminari, già effettuati in precedenza dall'azienda, e quindi sono state analizzate ulteriori quattro mescole cambiando di volta in volta degli ingredienti, ma avendo come miscela di riferimento sempre la EHP71 di produzione, dichiarata infiammabile. Le varie formulazioni sono state messe a punto cercando sempre di unire la necessità di avere un prodotto ritardato alla fiamma con quella della lavorabilità, per il successivo processo di estrusione in linea di produzione.

Come già accennato nel paragrafo 4.1.1, il secondo passaggio prevede la valutazione delle 4 variabili principali: *quantità di carbon black, quantità di additivo antifiamma a base fosforo, quantità di silici/silicati e tipologia di olio.*

Tabella 5.3: valori di LOI per le mescole riportate Test n°5,4,7 e 00

	TEST n°5	TEST n°4	TEST n°7	TEST n°00
Concentraz. O₂ % (LOI)	25,5	27,4	25	27

Tenendo presente le diverse ricette delle quattro mescole testate (Tabella 4.3) dalla comparazione dei Test n°4 e 5 risulta fondamentale, per l'ottenimento di una miscela ritardata alla fiamma, la sostituzione dell'olio paraffinico con un olio fosfato a catena lineare, con proprietà antifiamma. La presenza di olio paraffinico (10phr) nella miscela n°4 infatti, nonostante l'aggiunta dell'additivo antifiamma (composto fosforato in 110phr) e la drastica riduzione della concentrazione di carbon black a 10 phr, porta ad un valore basso di LOI pari a 25.5%. Sostituendo l'olio paraffinico con olio plastificante fosfato e lasciando invariata la concentrazione del composto fosforato, il valore di LOI invece sale a 27,4%. È dunque opportuno escludere l'olio minerale paraffinico dalla formulazione del compound, come preventivato. Comparando, a questo punto, le ricette delle mescole n°4 e n°7 si evidenzia che se viene diminuita la concentrazione del composto fosforato antifiamma e viene cambiato l'olio plastificante fosfato, passando ad un aromatico, il valore di LOI scende a 25%. Questo controllo incrociato dimostra come la presenza del composto fosforato, con una ben determinata concentrazione, sia importante per ottenere il fenomeno di ritardo alla fiamma e che il primo olio fosfato a catena lineare dia un risultato migliore rispetto alla seconda tipologia di olio fosfato aromatico. Infine si è creato un Test 00, andando a ritroso nelle formulazioni, senza ingrediente ritardante di fiamma, in cui si è immesso nuovamente il carbon black, in concentrazione pari a 110 phr e l'olio minerale paraffinico in concentrazione pari a 25 phr. Il valore di LOI ricavato sperimentalmente è risultato essere pari al 27%, nonostante la presenza dell'olio paraffinico altamente infiammabile. Questo risultato implica che il carbon black sia essenziale per il fenomeno di ritardo alla fiamma e vada reintegrato nonché combinato con il composto fosforato, nei giusti rapporti, per ottimizzare l'effetto di resistenza alla combustione dell'intero compound.

In Tabella 5.4 viene riportato un confronto visivo molto intuitivo che si ottiene incrociando i valori di LOI delle diverse mescole antifiamma testate, analizzandole a coppie di volta in volta. Il criterio seguito è quello di utilizzare il simbolo (\approx) quando la differenza di LOI tra le due mescole è inferiore o uguale a 0.5 ($\Delta LOI \leq 0.5$); indicare con il simbolo ($>$) quando la differenza di LOI tra le due mescole è maggiore di 0.5 ($\Delta LOI > 0.5$) e con il simbolo ($>>$) quando la differenza di LOI tra le due mescole è molto maggiore di 0.5 ($\Delta LOI >> 0.5$). È evidente che la miscela antifiamma Test n°4, quando rapportata alle altre mescole (Test 00, Test n°5 e Test n°7), dia dei valori di LOI sempre più alti o al massimo paragonabili (come nel caso del confronto con il Test 00). Quindi questa miscela risulta essere la più performante, come resistenza al fuoco, dell'intera I campagna di misurazioni.

Tabella 5.4: tabella di confronto visivo tra mescole antifiamma della I° campagna di misurazioni

	TEST n°00	TEST n°4	TEST n° 5	TEST n° 7
TEST 00	/	\approx	$>>$	$>>$
TEST n°4	\approx	/	$>>$	$>>$
TEST n°5	$<<$	$<<$	/	\approx
TEST n°7	$<<$	$<<$	\approx	/

Anche per la I campagna di misurazioni le proprietà reologiche e meccaniche testate risultano essere abbondantemente fuori range e quindi potrebbero esserci delle limitazioni nell'estrusione di alcuni profili. **Andranno** dunque ulteriormente **ottimizzate**.

Tabella 5.5: range di valori per i vari test reologici e meccanici eseguiti sulle mescole di laboratorio elencate. Valori standard comunemente accettati per una mescola di produzione base.

I CAMPAGNA

		STD	TEST n°5	TEST n°4	TEST n°7	TEST n°00
RHEOMETRIC TEST (180°C, 3')	RANGE					
ML (dN.m)	1,50/2,50	1,80	3,21	4,17	4,53	1,49
TS0,5(min)	0,400/0,600	0,495	0,313	0,227	0,243	0,981
TS2(min)	0,600/0,800	0,677	0,411	0,323	0,34	1,395
T50(min)		0,95	0,67	0,34	0,43	1,62
T90(min)	< 2,40	2,21	1,7	0,48	0,89	2,35
MH(dN.m)	11,0/17,0	14,61	15,07	8,83	12,36	7,87
VISCOSITY	RANGE					
MV(1+4)100°C		63,20	99,6	115,6	127,1	58,6
SCORCH 120°C	RANGE					
Mm		49,60	82,4	97,1	111,9	44,6
t5		8,00	3,3	2,07	2,35	18,78
MECH. CHARACTERISTICS	RANGE					
HARDNESS (ShA)	72/78	74	82	72	77	68
TENSILE STRENGTH (N/mm ²)	≥ 8	11,4	4,5	4,7	6,6	5,5
ELONGATION AT BREAK (%)		350	503	491	641	708
TEAR (N/mm)	≥ 30	42	30	29	42	20
DENSITY (g/cm ³)	1,220/1,260	1,246	1,425	1,389	1,397	1,375

- *Il campagna di misurazioni*

Appurato dunque che il carbon black (CB) e il composto fosforato (P) diano un apporto significativo al fenomeno di ritardo alla fiamma si è provato a combinarli in diversi rapporti di concentrazione.

Tabella 5.6: rapporti di concentrazione P/CB dei rispettivi ingredienti: carbon black e sale di azoto-fosforo

INGREDIENTE	TEST V.01		TEST V.03		TEST V.04	
	phr	%wt	phr	%wt	phr	%wt
Carbon black	70	18,5	90	23,7	80	21,1
Sale di azoto e fosforo	100	26,4	80	21,1	90	23,7
<i>Rapporto P/CB</i>	<i>1,43</i>		<i>0,89</i>		<i>1,12</i>	

Vengono riportati i valori per l'indice di ossigeno, ottenuti sperimentalmente, per le tre mescole antifiamma testate:

Tabella 5.7: valori di LOI per le mescole riportate Test V.01, 0.2, 0.3

	TEST V.01	TEST V.03	TEST V.04
<i>Concentraz. O₂ % (LOI)</i>	29,6	29,8	28,7

Se ci si concentra **sul rapporto P/CB** che varia tra 0,89 e 1,43 si ottiene un valore di LOI che varia tra 28.7% e 29.8%. Il **rapporto ottimale**, in accordo con quanto rappresentato nel Grafico 1, sembra essere pari a **0,89** e lo si evince dal valore del LOI del test V,03 per cui si è raggiunto il valore **massimo assoluto di 29,8%**. È un risultato ottimo considerando il valore iniziale di LOI, per la mescola di produzione EHP71 infiammabile, pari a 21,6%. Si è riusciti ad ottenere un valore di LOI simile a quello riportato per la mescola EHP71 ATF però con delle proprietà meccaniche migliorate tali da rendere la mescola più lavorabile.

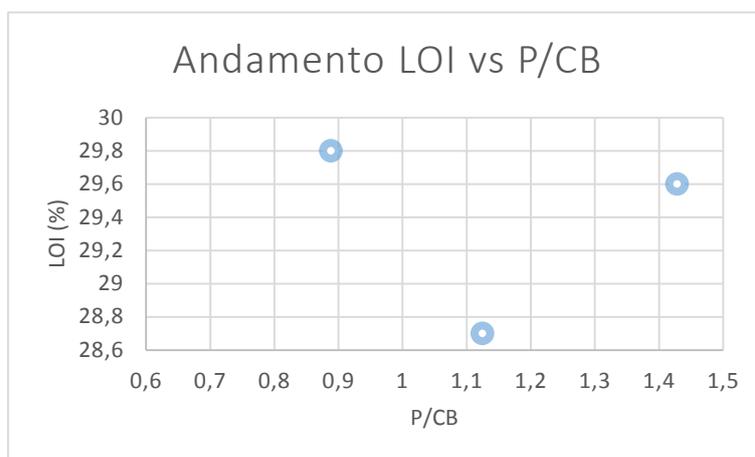


Figura 5.1: andamento dell'indice di ossigeno (LOI) in funzione del rapporto tra le concentrazioni del composto fosforato (P) e del carbon black (CB).

Dalle varie caratterizzazioni (reologiche e meccaniche) effettuate sulle mescole della II campagna, le proprietà meccaniche migliori riscontrate risultano essere quelle del Test V.03, che è anche la mescola per cui si è riusciti ad ottenere il valore di LOI più alto in assoluto. I valori riportati risultano in ogni caso ancora ampiamente fuori range, se confrontanti con i valori standard di riferimento, forniti dall'azienda.

Tabella 5.8: range di valori per i vari test reologici e meccanici eseguiti sulle mescole di laboratorio elencate. Valori standard comunemente accettati per una mescola di produzione base.

II CAMPAGNA

		STD	TEST V.01	TEST V.03	TEST V.04
RHEOMETRIC TEST (180°C, 3')	RANGE				
ML (dN.m)	1,50/2,50	1,80	2,74	3,73	3,5
TS0,5(min)	0,400/0,600	0,495	0,508	0,452	0,465
TS2(min)	0,600/0,800	0,677	0,714	0,656	0,672
T50(min)		0,95	0,73	0,67	0,66
T90(min)	< 2,40	2,21	0,98	0,92	0,89
MH(dN.m)	11,0/17,0	14,61	6,99	7,99	7,26
VISCOSITY	RANGE				
MV(1+4)100°C		63,20	94,3	105,8	99,4
SCORCH 120°C	RANGE				
Mm		49,60	78	87,7	81,5
t5		8,00	4,78	5,61	6,72
MECH. CHARACTERISTICS	RANGE				
HARDNESS (ShA)	72/78	74	83	82	82
TENSILE STRENGTH (N/mm ²)	≥ 8	11,4	4,3	5,2	4,8
ELONGATION AT BREAK (%)		350	538	394	443
TEAR (N/mm)	≥ 30	42	29	36	31
DENSITY (g/cm ³)	1,220/1,260	1,246	1,359	1,361	1,36

Un'altra peculiarità da segnalare è che la versione Test V.03 sia classificabile come **ininfiammabile** poiché, come previsto dalla specifica del test di combustione orizzontale normato, il materiale brucia solo nella zona lambita dalla fiamma d'innescio e, al rilascio della stessa, non si ha proseguimento della combustione, ovvero la fiamma si spegne e il provino smette immediatamente di comburere. Questa peculiarità non è stata riscontrata per le altre mescole antifiamma testate, soprattutto quelle afferenti alla prima campagna di misurazioni.

Per indagare i meccanismi di degradazione termo-ossidativa sono state effettuate diverse analisi termo-gravimetriche su tutte le mescole di laboratorio testate. Vengono riportati alcuni termogrammi esemplificativi per osservare le differenze di composizione, a causa del cambiamento degli ingredienti della mescola, e le differenze di comportamento durante il processo di degradazione termo-ossidativa.

Tutte le misurazioni TGA sono state effettuate in un flusso d'aria (trattasi di miscela ossigeno-azoto con 40%v/v di ossigeno) di 30mL/min e con una rampa termica pari a 20°C/min, partendo da una $T_{iniziale}=30^{\circ}\text{C}$ sino ad una $T_{finale}=900^{\circ}\text{C}$.

- *I campagna di misurazioni*

Viene riportato il termogramma della miscela di produzione **EHP71** infiammabile, con corrispettivo **frazionamento dei prodotti di degradazione** nella consueta suddivisione *volatili, polimero, cariche, residuo* in base alle diverse aree sondate del termogramma (Figura 5.2).

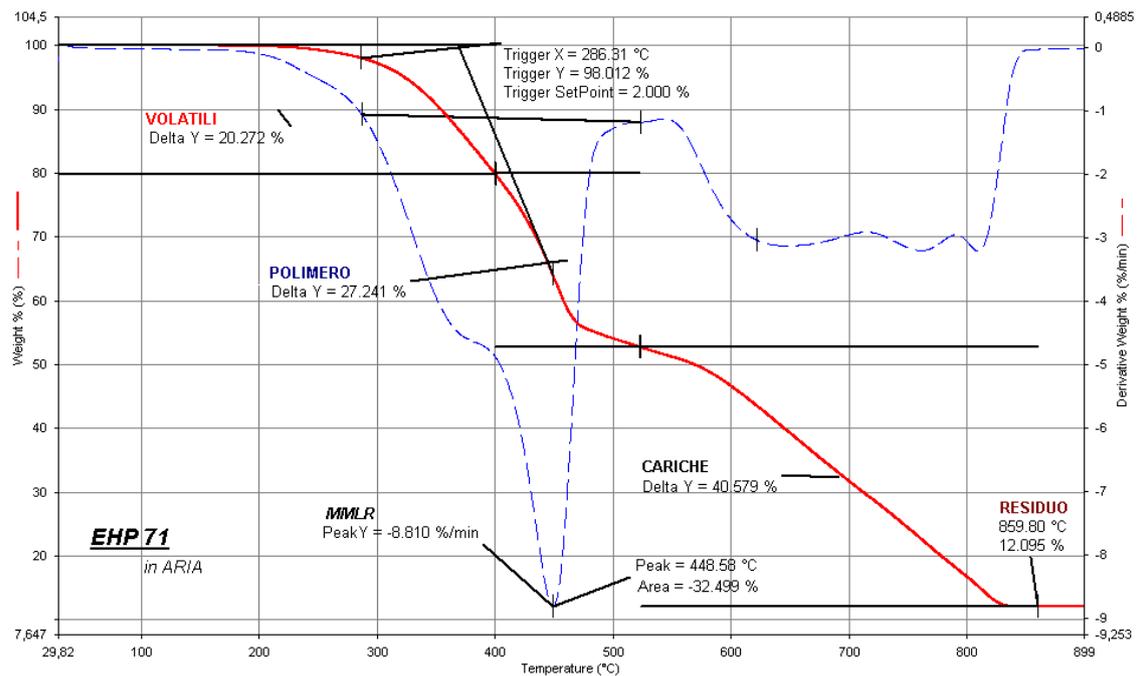


Figura 5.2: termogramma della miscela di produzione EHP71 con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione

Tabella 5.9: valori caratteristici del termogramma della miscela EHP71

<i>Step degradazione</i>	Prodotti (%wt)	Tmax (°C)	MMLR (%w/min)
VOLATILI	20,272	360	/
POLIMERO	27,241	448,58	-8,81
CARICHE	40,579	630/810	-3,03
RESIDUO	12,095	/	/

T_{onset} (2%)	286,31
-------------------------------	--------

In Tabella 5.9 sono riportati: i prodotti dei vari step di degradazione con corrispettiva perdita in peso percentuale (%wt); la temperatura in corrispondenza dei picchi della curva derivata

(Tmax), che corrisponde alla T alla quale si registra la velocità massima di perdita di peso (MMLR: maximal mass loss rate) per quel determinato prodotto di degradazione; la T_{onset} al 2% ovvero la temperatura alla quale la perdita di peso ha raggiunto il 2% rispetto al peso iniziale che, nel caso in esame, decreta l'inizio della degradazione termo-ossidativa della miscela. [27]

Viene riportato il termogramma della miscela antifiamma **Test n°4** (Figura 5.3) la più performante della I campagna di misurazioni, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione nella consueta suddivisione *volatili, polimero, cariche, residuo* (valori riportati in Tabella 5.10).

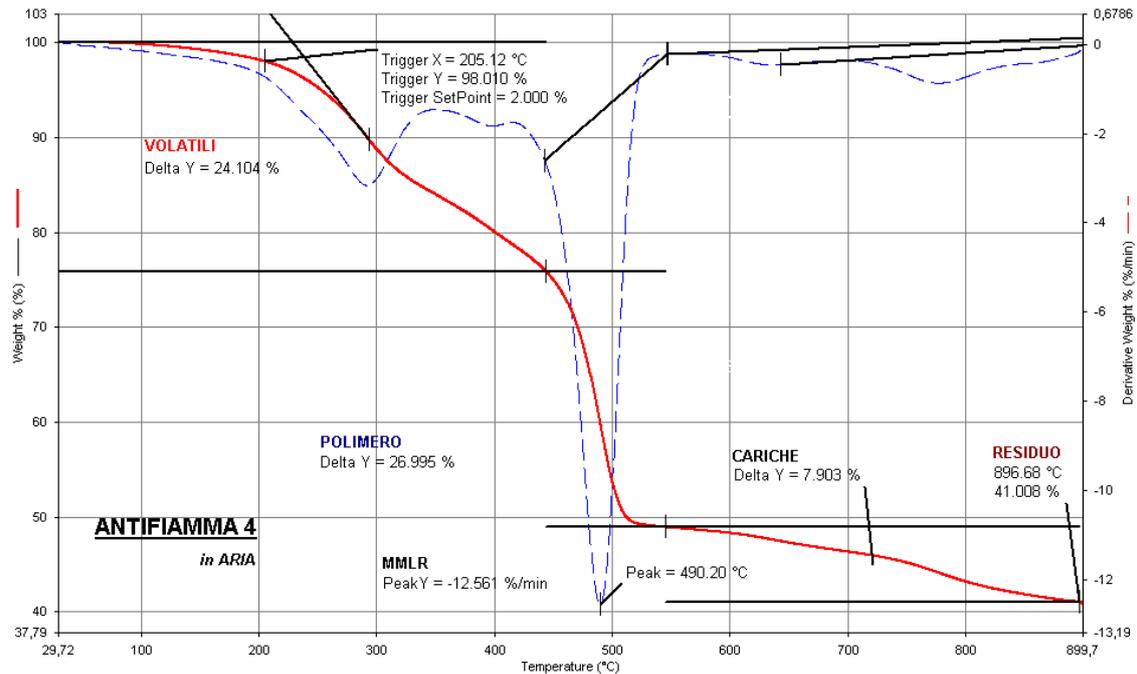


Figura 5.3: termogramma della miscela antifiamma Test n°4 con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione

Tabella 5.10: valori caratteristici del termogramma della miscela Antifiamma 4

<i>Step degradazione</i>	Prodotti (%wt)	Tmax (°C)	MMLR (%w/min)
VOLATILI	24,1	290,8	-3,1
POLIMERO	26,9	490,2	-12,6
CARICHE	7,9	643/777	-0,9
RESIDUO	41,0	/	/

T_{onset} (2%)	205,1
-------------------------------	-------

Viene riportato infine il termogramma del Test 00 (Figura 5.4), privo di ingrediente ritardante di fiamma, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione (Tabella 5.11) nella consueta suddivisione *volatili, polimero, cariche, residuo*.

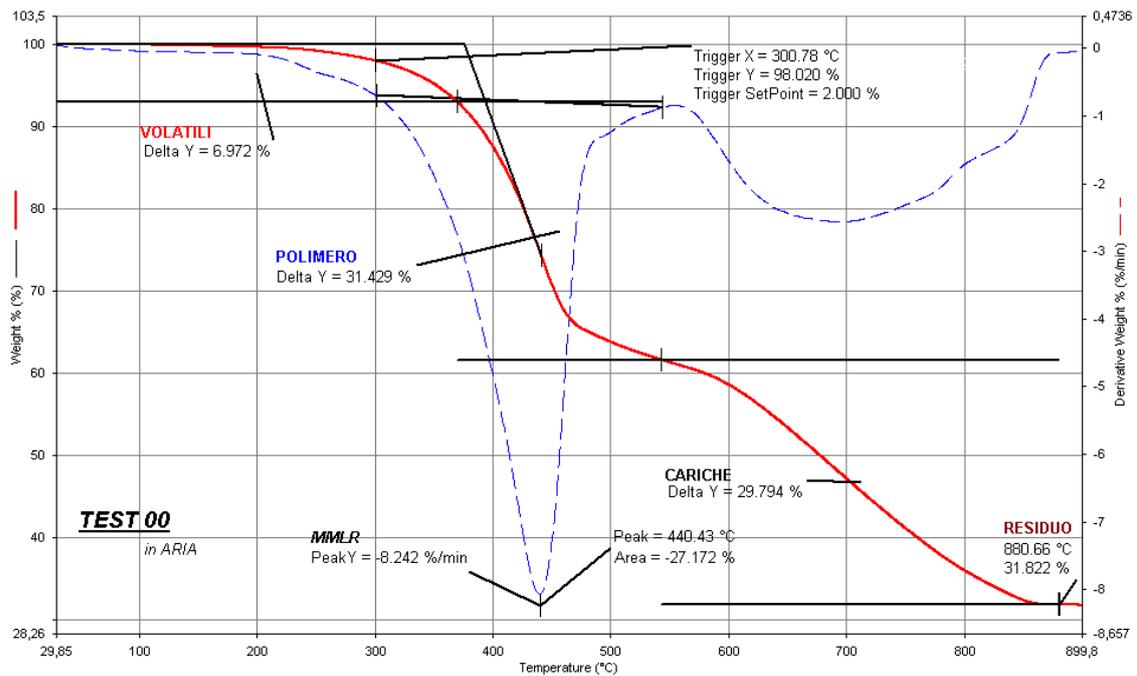


Figura 5.4: termogramma della miscela Test 00, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione

Tabella 5.11: valori caratteristici del termogramma della miscela Test 00

Step degradazione	Prodotti (%wt)	Tmax (°C)	MMLR (%w/min)
VOLATILI	6,9	/	/
POLIMERO	31,4	440,4	-8,2
CARICHE	29,8	700	-2,6
RESIDUO	31,8	/	/

T_{onset} (2%)	300,8
-------------------------------	-------

Infine è analizzato un termogramma di confronto in Figura 5.5 tra le curve sovrapposte delle miscele elencate (EHP 71, Test n°4 (Antifiamma 4) e Test 00). Ci aspettiamo di vedere un **cambiamento nell'andamento del termogramma** e a seconda dell'area sotto osservazione, si può ipotizzare quale sia il meccanismo che si sta verificando nel materiale, in quel determinato range di temperature.

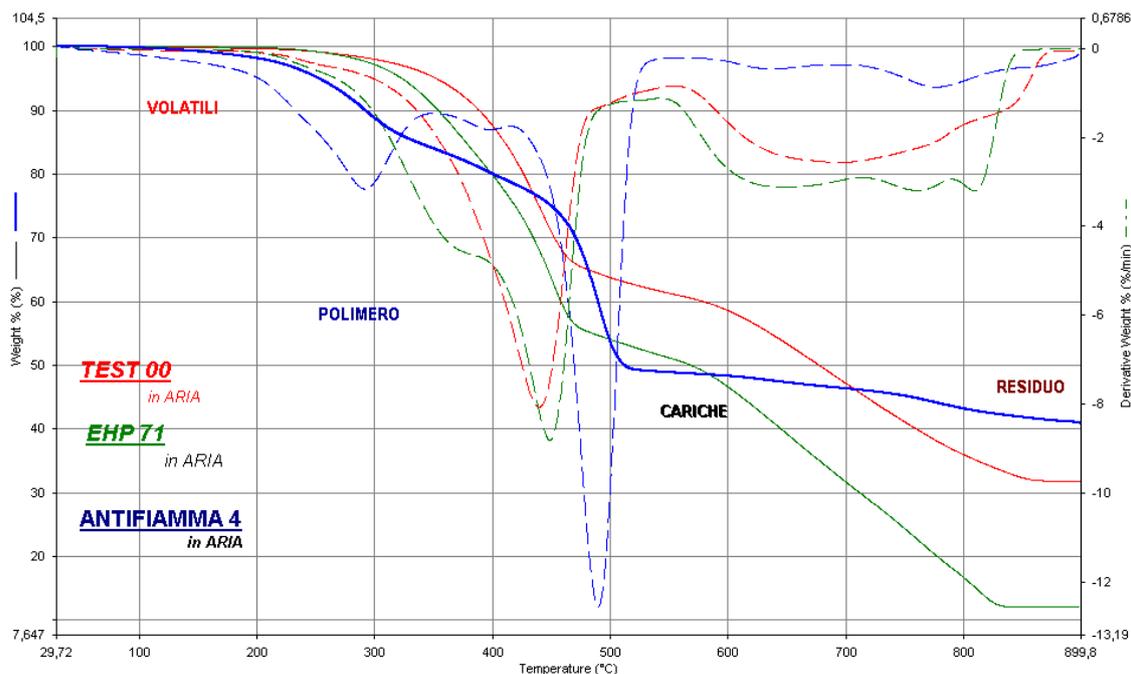


Figura 5.5: termogramma di confronto delle mescole TEST 00, EHP71 e TEST n°4, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione.

Tabella 5.12: dati TG e DTG delle tre mescole confrontate

Campione	T _{2%} (°C)	T _{max} polimero (°C)	MMLR polimero (%wt/°C)	Residuo (%wt)
EHP 71	286,3	448,6	-8,8	12,1
Test 00	300,8	440,4	-8,2	31,8
Test n°4	205,1	490,2	-12,6	41,0

Dal confronto grafico riportato in Figura 5.5 e considerando i dati in Tabella 5.12 è possibile evidenziare come ci sia una quantità di residuo maggiore nel caso del Test n°4 (curva blu) a 900°C, suggerendoci che il materiale sia preservato maggiormente a T alte. Questo dato è confermato dal confronto tra i valori numerici delle Tabelle 5.2-5.4. È evidente altresì come il picco della curva derivata (blu) del Test n°4 (che esprime la massima velocità di perdita di massa) sia spostato a T più alte: questo shift indica che il **processo di degradazione è ritardato in temperatura**. Queste osservazioni confermano la bontà dell'agente antifiamma e l'efficacia nel ritardare il processo di degradazione. Va inoltre precisato che la degradazione termo-ossidativa parta a temperature più basse nel caso della mescola antifiamma Test n°4 (si veda la curva blu che comincia a diminuire a T_{onset} inferiori), fenomeno che potrebbe sembrare contro intuitivo, consistente però con quanto trovato in letteratura [27] perché il composto fosforato, durante la sua degradazione in fase condensata ad acido polifosforico, contribuisce a far degradare prima il compound, ma, al contempo, induce la formazione di una fase più stabile che quindi ritarda il processo in temperatura successivamente, a T più elevate.

• *Il campagna di misurazioni*

Si è ottenuto il termogramma del Test V.03 (Figura 5.6), il più performante dal punto di vista della resistenza al fuoco (LOI=29.8%), della resistenza meccanica e delle proprietà reologiche.

In questo caso specifico è stata effettuata una minuziosa mappatura dell'intero termogramma, frazionato nei vari prodotti di degradazione. In ogni area dello spettro vengono riportare le percentuali dei vari ingredienti degradati in quei range di temperature, presenti nella miscela di partenza (%wt perse dei vari prodotti di degradazione, attinte dai singoli termogrammi svolti per i singoli ingredienti della miscela). Si nota come ci sia un'ottima corrispondenza tra i valori calcolati e sperimentali per i volatili e il polimero ma anche una parziale discordanza tra i valori % dei prodotti calcolati (teorici) e sperimentali, per le cariche e il residuo riportati nelle prime due colonne della Tabella 5.13 mostrata in basso.

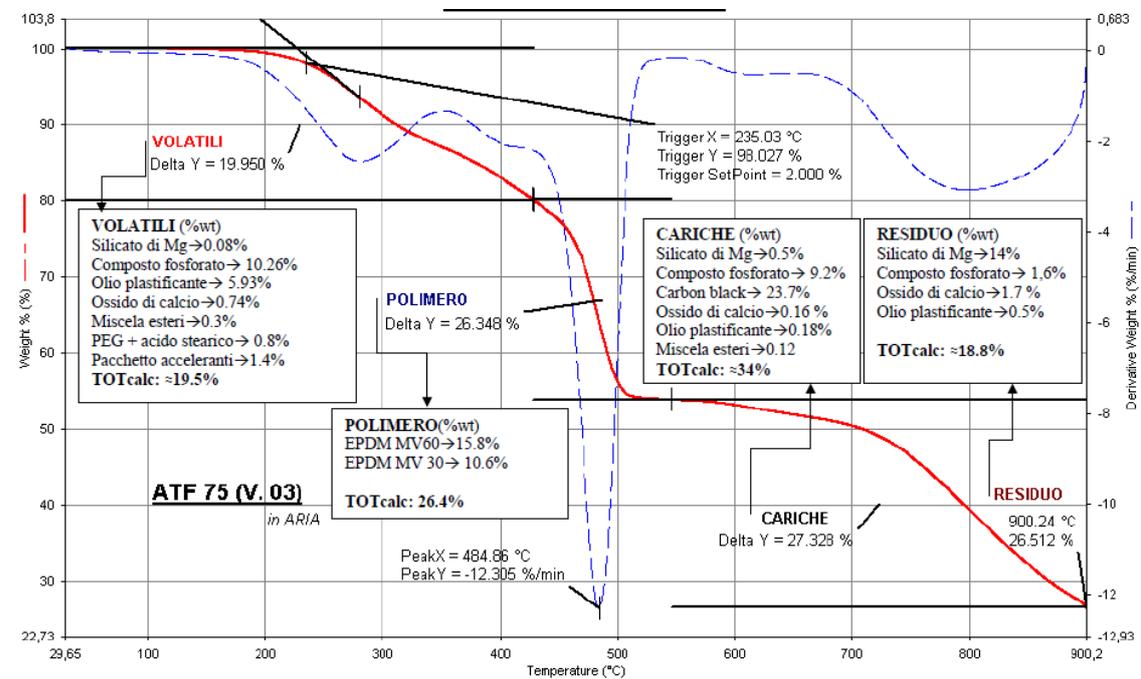


Figura 5.6: termogramma della miscela Test V.03, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione e mappatura del termogramma

Tabella 5.13: valori caratteristici del termogramma della miscela ATF 75 (V.03)

Step degradazione	Prodotti (%wt, sp)	Prodotti (%wt, calc)	Tmax (°C)	MMLR (%w/min)
VOLATILI	19,9	19,5	270	-2,8
POLIMERO	26,3	26,4	484,9	-12,3
CARICHE	27,3	34	800	-3,5
RESIDUO	26,5	18,8	/	/

T_{onset} (2%)	235,03
-------------------------------	--------

Dai calcoli teorici effettuati ci si aspetterebbe un valore di %wt perse per la frazione Cariche più alto e un valore di %wt perse per la frazione Residuo più basso. Bisogna ricordare che i valori calcolati sono relativi ai singoli termogrammi dei singoli ingredienti tal quali, non interagenti, analizzati in serie seguendo l'elenco ingredienti della corrispettiva ricetta. Evidentemente la presenza dell'additivo antifiamma, ritardando in temperatura il processo di degradazione, come già appurato dall'analisi della Figura 54, fa slittare una % di prodotti calcolati dalle Cariche alla frazione che si considera erroneamente come Residuo, ovvero dove cessa la misura a 900°C (questo è testimoniato anche dal fatto che l'andamento della curva integrale sembra essere bruscamente interrotto, una volta che si giunge alle T=900°C e non procede sino a plateau, oscillando attorno al valore della frazione Residuo, come accadeva per gli altri termogrammi precedentemente mostrati). Se si riuscisse ad arrivare a T più alte (T>900°C) si avrebbe il termogramma completo e si riuscirebbero a frazionare correttamente i prodotti di degradazione. Se si procede al calcolo della differenza tra i valori dei prodotti di degradazione sperimentale e calcolati sulla frazione residuo:

$$\Delta Prodotti_{residuo} = Prodotti_{residuo,sp} - Prodotti_{residuo,calc} = 26.512 - 18.8 \\ \approx 7.7\%wt$$

e si somma questa differenza al valore sperimentale in peso dei prodotti degradati della frazione Cariche, si ottiene proprio il valore calcolato:

$$Prodotti_{cariche,calc} = Prodotti_{cariche,sp} + \Delta Prodotti_{residuo} = 27.328 + 7.7 \\ \approx 35\%wt$$

a testimonianza di quanto precedentemente asserito. È una prova ulteriore del fatto che l'antifiamma stia agendo facendo ritardare in temperatura il processo di degradazione dell'intera miscela, che quindi a 900°C avrà una componente Residuo consistente rispetto alla quantità di residuo trovata sperimentalmente per la miscela priva di ritardante e quindi infiammabile.

Viene dunque analizzato un termogramma di confronto tra le curve sovrapposte delle mescole elencate (EHP 71, Test n°4 (Antifiamma 4) e Test V.03) con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione (Figura 56).

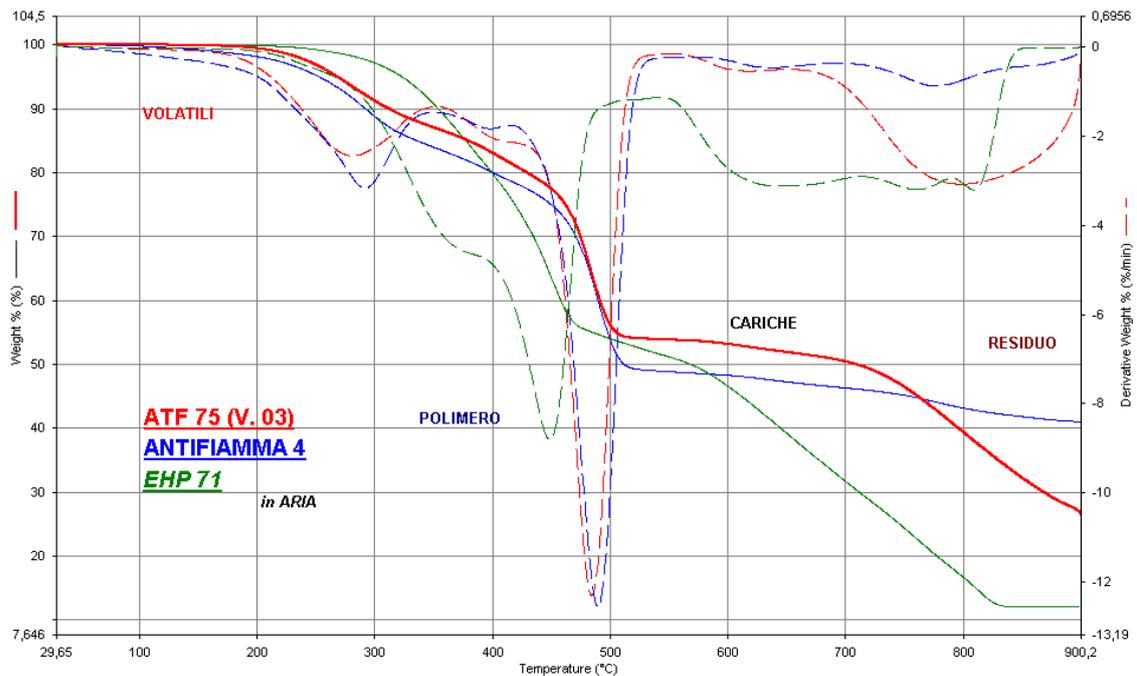


Figura 5.7: termogramma di confronto delle mescole Test V.03, EHP71 e TEST n°4, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione.

Tabella 5.14: dati TG e DTG delle tre mescole confrontate

Campione	T _{2%} (°C)	T _{max} polimero (°C)	MMLR polimero (%wt/°C)	Residuo (%wt)
EHP 71	286,3	448,6	-8,8	12
Test n°4 (I campagna)	205,1	490,2	-12,6	41
Test V.03 (II campagna)	235,0	484,9	-12,3	26,5

Dal confronto riportato in Tabella 5.14 è possibile evidenziare che la T_{onset} al 2% del Test V.03 sia aumentata di un 15% rispetto a quella del Test n°4, ma sia comunque inferiore a quella relativa al campione di EHP71 come già appurato, per via della degradazione preventiva del composto fosforato. Il disavanzo può essere imputato alla diversa quantità di composto fosforato presente nelle due mescole (la mescola Test V.03 contiene infatti 30phr in meno di ritardante rispetto al Test n°4). È evidente come il picco della curva derivata (rossa) sia spostato a T più alte rispetto a quello relativo alla curva dell'EHP71 (verde), e coincida circa con il picco relativo alla curva del Test n°4 (blu): questo shift, rispetto al picco relativo alla mescola infiammabile, sta ad indicare che il **processo di degradazione sia comunque ritardato in temperatura**, ma che non ci sia un ulteriore ritardo (Δt) per il Test V.03 rispetto al Test n°4, della I campagna e quindi non si evince un miglioramento della stabilità termica. È importante menzionare la quantità di residuo ritrovata al termine dell'esperimento. Il Test n°4 ha una quantità di residuo sensibilmente maggiore (37% in più) rispetto al Test V.03, ma questo è dovuto non tanto al fatto che il materiale risulti preservato maggiormente a T alte, quanto alla presenza in mescola Test n°4 dell'ingrediente "silice corpuscolare e caolinite lamellare" in quantità pari al 13%wt, ingrediente assente nella mescola Test V.03. Il suddetto ingrediente finisce interamente nella frazione Residuo poiché resistente ad alte $T > 900^\circ\text{C}$ e quindi questo spiega la marcata differenza. Nel Test

V.03, invece, la quantità di silice rimossa è stata reintegrata, al momento della formulazione, con l'aggiunta di carbon black, che aiuta ad avere un LOI più alto (29,8 vs 27,4), ma che degrada per $600 < T < 900^{\circ}\text{C}$ (poiché sostanza organica) e finisce interamente nella frazione Cariche tant'è che in quella regione della Figura 56 l'andamento delle due curve (rossa vs blu) risulta essere totalmente differente.

➤ Curva TGA calcolata vs sperimentale

In accordo con quanto trovato in letteratura [33] se la curva TGA calcolata della miscela, ottenuta come una semplice media pesata delle curve TGA sperimentali effettuate per i singoli ingrediente della ricetta, coincide esattamente con la curva TGA sperimentale della miscela, ricavata dall'analisi strumentale termo-gravimetrica, questa sovrapposizione è rappresentativa di un **comportamento non interagente tra i componenti**. Quindi se la curva calcolata è perfettamente sovrapponibile a quella sperimentale questo comportamento indica che le degradazione dei singoli ingredienti della ricetta non sia influenzata dalla copresenza delle altre specie in miscela.

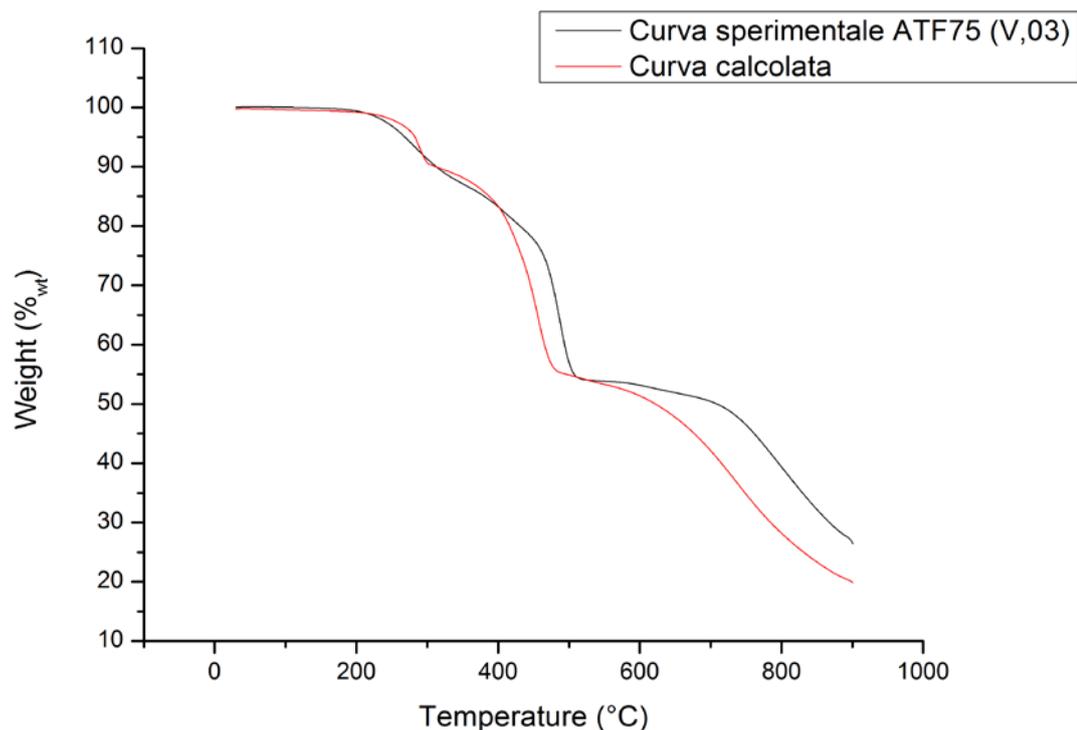


Figura 5.8: Confronto tra curva calcolato e curva sperimentale per la miscela antifiamma Test V.03

Dall'analisi del termogramma riportato in Figura 5.8 risulta come il comportamento di decomposizione termica della miscela più performante Test V.03, della II campagna di misurazioni, differisca da quello teorico previsto sulla base del semplice comportamento additivo dei singoli ingredienti della miscela [34].

Il primo tratto sino a $T \approx 350^{\circ}\text{C}$ è dovuto allo step iniziale di degradazione dei composti volatili ed è simile per entrambe le curve. La T_{onset} è in effetti comparabile, nonostante la

curva calcolata presenti degli step di degradazione intermedi iniziali, che risultano però poco significativi ai fini del confronto. Nella zona compresa tra i 400 e i 500°C vi è il secondo step di degradazione afferente alla decomposizione del polimero per entrambe le curve e si nota la presenza di un ΔT di circa 20-30°C (zona a forma di cappio centrale) tra la curva calcolata e quella sperimentale. Questa differenza di T indica che per la curva sperimentale ci sia un'interazione tra i prodotti (che degradano a temperature più basse) e polimero, cosa che non avviene nel caso della curva calcolata, proprio perché per ipotesi si considerano i vari ingredienti non interagenti. Questo effetto d'interazione reciproca fra le varie sostanze componenti il compound antifiamma si ripercuote inizialmente nello spostamento in temperatura dello step di degradazione del polimero, e dopo i 500°C fornendo maggiore stabilità termica alla miscela. Teoricamente intorno ai 550°C dovrebbe azionarsi l'ultimo step di degradazione, stando all'andamento della curva calcolata (decremento del tratto finale), ma la curva sperimentale rimane stabile per almeno altri 150°C. Tale fenomeno indica che intorno ai 550°C si formi molto probabilmente una struttura che resta stabile in quell'intervallo di temperature; questo evento contraddistingue solamente l'andamento della curva sperimentale. Probabilmente trattasi proprio della struttura stabile carboniosa (detta *char*) che degraderà successivamente, dai 700°C in poi poiché materia organica.

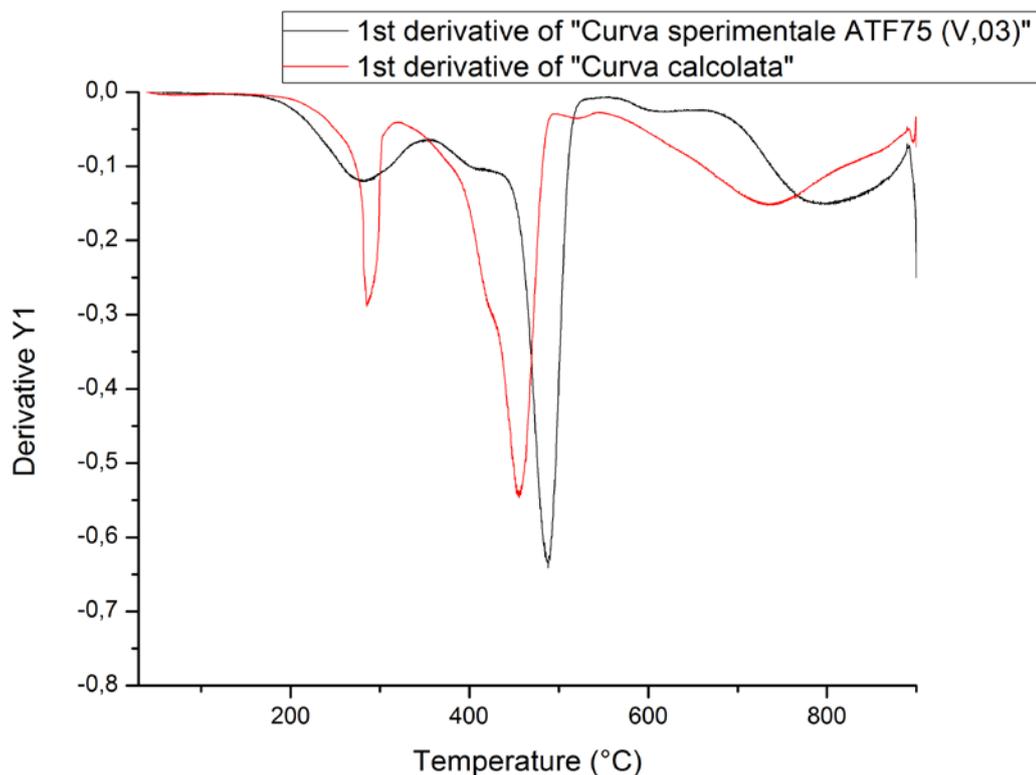


Figura 5.9: spettro in derivata delle curve calcolata e sperimentale, per la miscela antifiamma Test V.03

Passando al termogramma in derivata (Figura 5.9) si può calcolare il ΔT che esiste tra i due picchi centrali, di massima velocità di perdita di massa, inerenti alla degradazione della frazione Polimero (EPDM), che risulta essere pari a $\approx 32^\circ\text{C}$. L'effetto è quindi quello di ritardare in temperatura la degradazione del polimero e di andare probabilmente a

sviluppare una struttura stabile, che garantisce la protezione del materiale stesso, nel terzo e ultimo step. Si può sostenere che questo composto antifiamma a base fosforo espliciti un'azione chimica sull'elastomero di base, garantendo non soltanto una protezione di natura fisica (scudo termico), ma formando una specie stabile organica che degraderà a partire da $T > 700^\circ\text{C}$.

Come ultimo step sperimentale, per quanto concerne i test al fuoco, è stato effettuato un test al cono calorimetro per la miscela di produzione base EHP71 e le miscela antifiamma Test V.03, riportati in Figura 5.10.

Tale test può fornire abbondanti informazioni sul **comportamento a combustione della miscela**. Come già spiegato nel capitolo 4.5.2 il materiale è forzato a bruciare e quindi i parametri relativi alla combustione sono misurati.

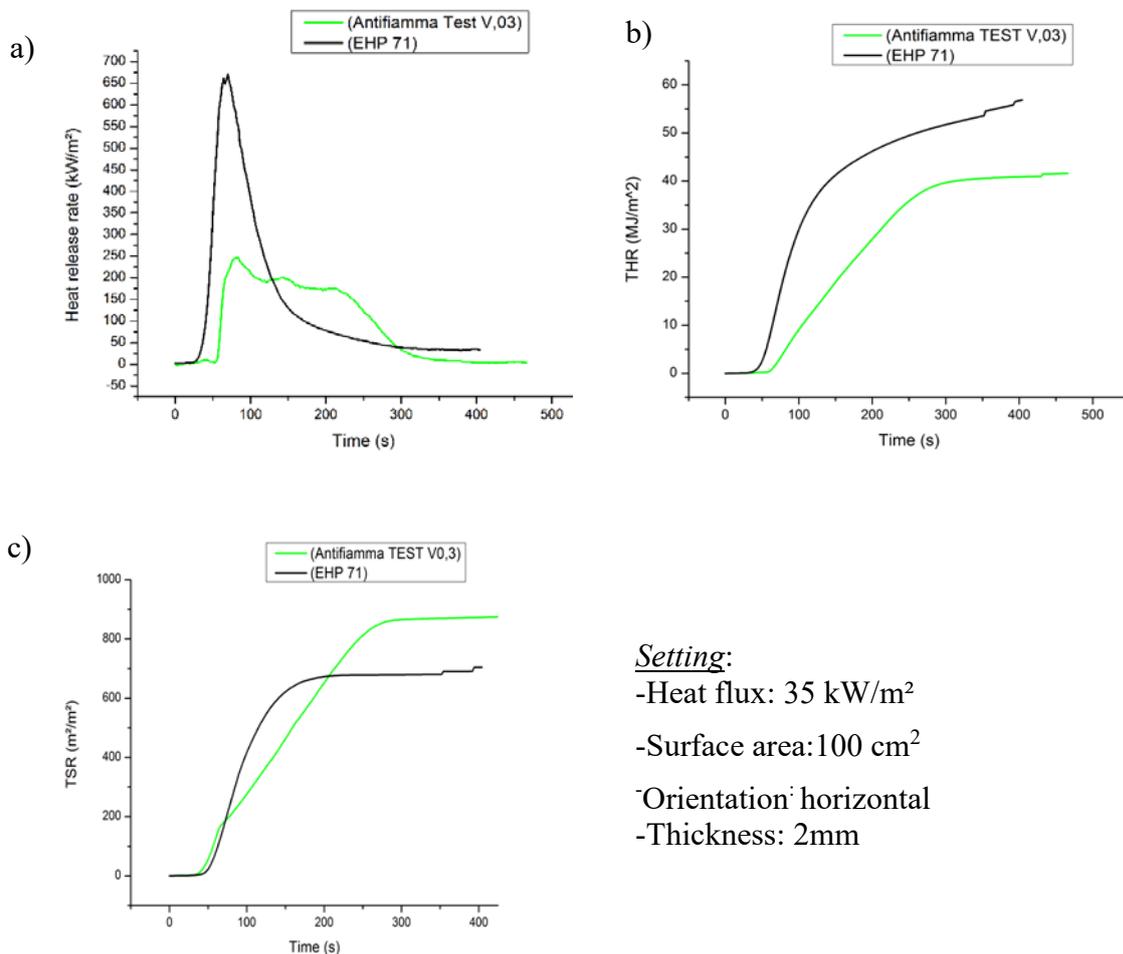


Figura 5.10: a) andamento del parametro principale HRR in funzione del tempo di misura; (b) andamento del parametro THR in funzione del tempo di misura; c) andamento del parametro TSR in funzione del tempo di misura.

Tabella 5.15: parametri caratteristici della misura al cono-calorimetro.

Campione	TTI (s)	pkHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
EHP71	36	686	54	675
Test V.03	64	247	40	868

È evidente come con l'aggiunta del ritardante di fiamma a base fosforo il tempo di innesco risulti quasi raddoppiato (Tabella 5.15), con un aumento del TTI del 76% e il picco di velocità del rilascio calore sia più che dimezzato con un decremento del pkHRR del 64%. La parte superiore piatta della curva HRR per la miscela antifiamma Test V.03 (curva verde), che contrasta con il picco acuto della curva HRR per la miscela EHP71 (curva nera), potrebbe confermare la formazione della struttura stabile carboniosa aromatica policiclica, la conseguente limitazione del processo di combustione e l'aumento della stabilità termica. Anche il calore totale rilasciato risulta più basso (THR) con una differenza del 26% rispetto al valore di THR della miscela EHP71. Dal punto di vista pratico, se si immagina che debbano intervenire i vigili del fuoco per domare l'incendio o si debba usare un estintore per estinguere la fiamma, si deve intervenire prima che l'incendio raggiunga il picco altrimenti il materiale, se è già a questo livello di combustione, fornirà una quantità di calore (THR) così elevata da costringere l'operatore di turno a posizionarsi ad una distanza maggiore di sicurezza, con conseguente maggiore difficoltà nell'intervento. È possibile decretare che l'additivo antifiamma stia svolgendo bene la sua funzione ovvero quella di **ritardare l'innesco e diminuire la velocità di combustione nonché il calore rilasciato.**

Menzione particolare va alla quantità di fumi rilasciata (identificata dal parametro adimensionale TSR) che risulta essere maggiore in presenza dell'additivo antifiamma a base fosforo. Qualora questo valore sia molto alto, il fenomeno può incidere sulla possibilità di copertura visiva delle vie di fuga con conseguente possibile soffocamento, durante il divampare di un incendio. L'innalzamento di questo valore è dovuto alla maggiore difficoltà dimostrata dal materiale a bruciare, che quindi fornisce una quantità di fumi maggiore. Per limitare questo fenomeno si rende necessaria l'aggiunta di una sostanza "smoke suppressor", come ad esempio, la melamina fosfato (MP). Un'ulteriore spunto per la spiegazione di questo fenomeno viene fornito dal lavoro di *Zhou et al* [34]: sulla base di quanto riportato in letteratura infatti l'acido fosforico, formatosi durante il processo di decomposizione del composto a base fosforo e azoto, potrebbe contribuire a coprire la superficie del materiale con formazione locale di *char*, impedendo il contatto tra l'ossigeno e il materiale sottostante, portando alla combustione incompleta del materiale. Questo causerebbe un aumento della quantità di fumi svolti durante la combustione forzata del provino.

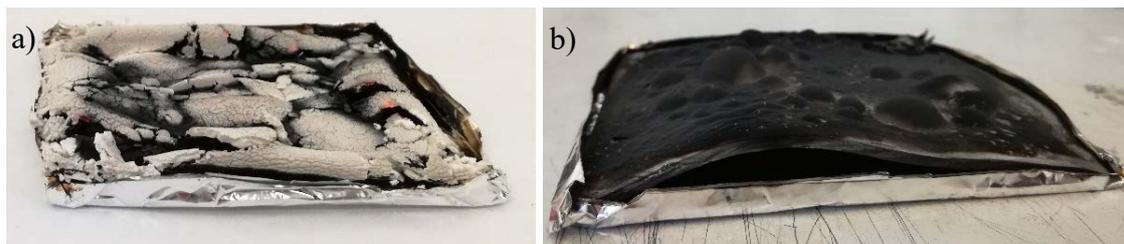


Figura 5.11: residuo del provino ottenuto dal test al cono calorimetro delle mescole a) EHP71 e b) Test V.03.

In Figura 5.11 sono riportate due immagini dei residui ottenuti al termine del test al cono calorimetro, per le mescole analizzate EHP71 e Test (V.03). Da un semplice confronto visivo macroscopico risulta come la mescola antifiamma b) sia maggiormente preservata. Il provino, con superficie carbonizzata (char superficiale), tende ad incurvarsi e a dare dei parziali rigonfiamenti in superficie (fenomeno di “bubbling”) senza però sfaldarsi, non perdendo dunque la sua competenza strutturale [35]. Si può affermare che il provino dia vita ad un debole fenomeno di intumescenza, senza netto rigonfiamento come ci aspetteremmo da letteratura, confermato dall’analisi microscopica al SEM sotto riportata. Nel caso della mescola di produzione EHP71 infiammabile si nota come la superficie invece risulti ricoperta da cenere grigia e come il residuo finale sia totalmente friabile e sfaldato. Il materiale tende a sgretolarsi al tatto. La differenza morfologica macroscopica superficiale è sicuramente dovuta all’effetto dei ritardanti di fiamma presenti solo nella mescola V.03.

Chen *et al.* [35] riportano come nel caso di bassi flussi di calore, $25\text{-}30\text{ kW m}^{-2}$, si possa assistere a fenomeni di “*transitory flaming*” che consiste nel perdurare della fiamma sulla superficie del campione per un tempo inferiore ai 10s, senza che la fiamma riesca poi ad autosostenersi. Ciò è dovuto all’azione preventiva dei ritardanti di fiamma che rallentano la decomposizione della gomma EPDM. Evidentemente la quantità di prodotti volatili decomposti infiammabili non riesce a supportare il sostenimento della fiamma poiché in quantità inferiori al limite di infiammabilità. I ritardanti di fiamma sembrano perdere la loro efficacia però ad alti flussi di calore esterni e la regione di transizione, di tali flussi, risulta essere compresa tra $35\text{ e }40\text{ kW m}^{-2}$ [35]. È stato possibile osservare il fenomeno di fiamma transitoria anche nel nostro caso sperimentale, per la mescola antifiamma Test V.03.

Infine è stata utilizzata la microscopia elettronica a scansione (SEM) per indagare la morfologia del residuo carbonizzato derivante dal test al cono-calorimetro, riportato in Figura 5.11b per il Test V.03. Il campione è stato precedentemente rivestito con uno strato conduttivo. Le micrografie del residuo sono state ottenute impostando i seguenti parametri: una tensione di accelerazione di 20 KV, una corrente del fascio di 3,075 A, una distanza di lavoro di 13 mm, intero sistema in alto vuoto. L’analisi morfologica è stata eseguita rivelando sia gli elettroni secondari (SE) che quelli retrodiffusi (BSE), ottenendo rispettivamente informazioni sulla topografia superficiale e sulla composizione del materiale.

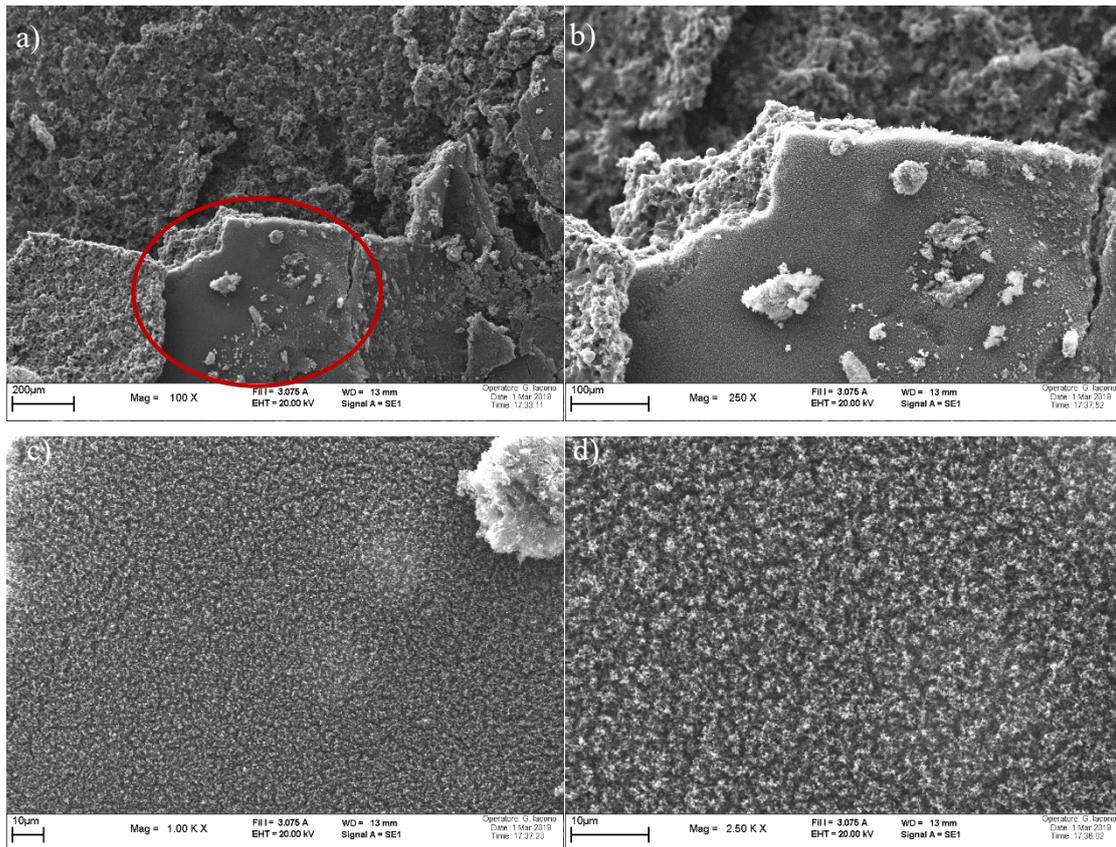


Figura 5.12: micrografie SEM del residuo delle mescola Test V.03. Superficie esterna indagata a diversi ingrandimenti: a)100X; b) 250X; c)1000 X e d) 2500X con rivelazione di elettroni secondari (SE)

Le prime micrografie riportate si riferiscono alla parte esterna superficiale del prodotto analizzato (evidenziato dal riquadro rosso). In questo frangente vengono prevalentemente indagate le micrografie ottenute tramite la raccolta di elettroni secondari. È evidente che la struttura formatosi sia compatta e la superficie risulti abbastanza piatta, come riscontrato anche macroscopicamente. Evidentemente la struttura superficiale compatta creata è tale da rallentare effettivamente l'allontanamento dei prodotti decomposti dalla superficie del polimero verso la fiamma, oltre ad impedire al calore e all'ossigeno un trasferimento verso il cuore del materiale. Questi risultati sono in accordo con quanto dedotto a seguito del test al cono-calorimetro.

Il secondo set di micrografie (Figura 5.13) si riferisce alla parte interna del residuo analizzato (evidenziato dall'ovale rosso). La raccolta degli elettroni secondari permette di osservare come la superficie risulti essere molto più frastagliata e rugosa, con cospicua presenza di alveoli. Ciò potrebbe provenire dalla fuga di gas non combustibile durante il processo di combustione.

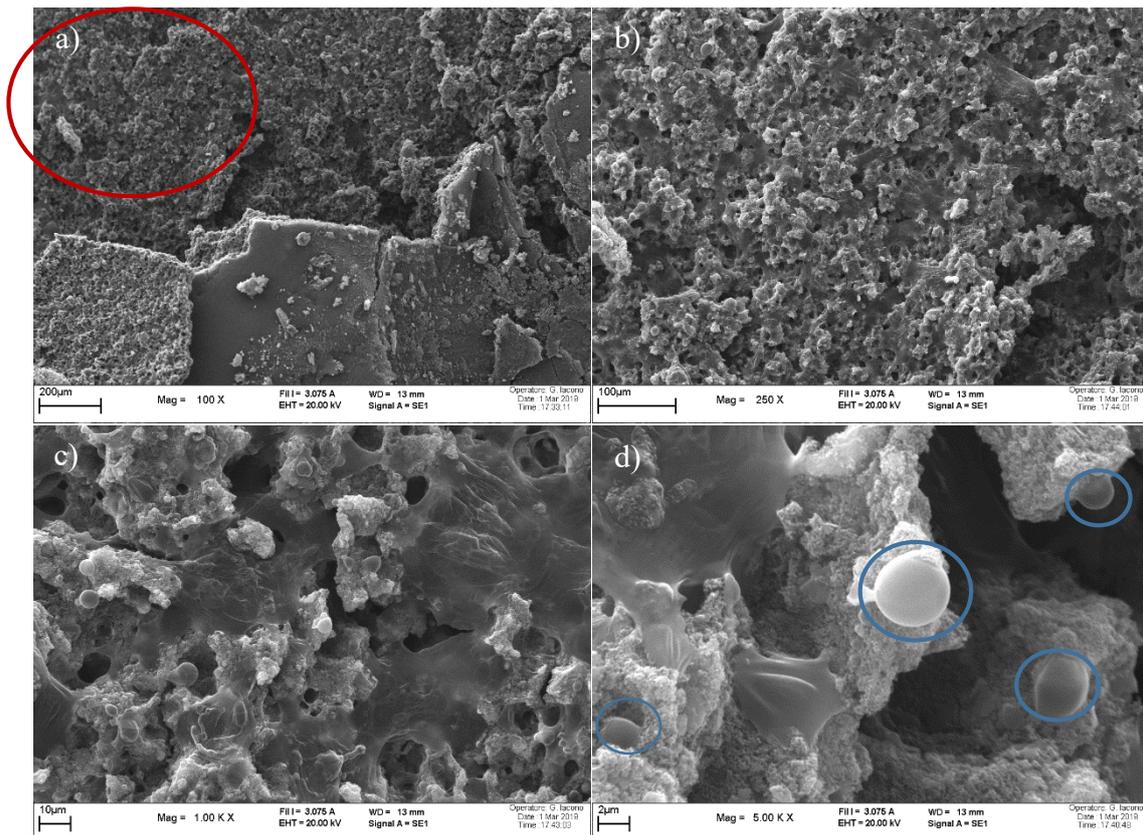


Figura 5.13: micrografie SEM del residuo delle mescola Test V.03. Superficie esterna indagata a diversi ingrandimenti: a)100X; b) 250X; c)1000 X e d) 5000X con rivelazione di elettroni secondari (SE)

Ad un ingrandimento di 5000X è possibile evidenziare nettamente la presenza di globuli, di dimensioni pari a qualche μm (Figura 5.13d, cerchietti blu), molto probabilmente dovuti al rilascio di ammoniaca (NH_3) avvenuto durante il processo di decomposizione del composto a base di fosforo e azoto. Nonostante il ritardante di fiamma utilizzato non sia un vero e proprio sistema intumescente canonico, si nota comunque un principio di fenomeno di intumescenza: è dovuto alla presenza di un agente spumifico che conferisce struttura cellulare al residuo analizzato, ma che svolge anche il ruolo di catalizzatore per la formazione di *char*. Oltre ai globuli infatti sembra che in alcuni punti la superficie sia ricoperta da un “velo” indice dell’inizio della formazione della struttura denominata *char*. Gli strati che si formano sono molto sottili, dal punto di vista di quantità di materiale. La forma a velo evidenziata è un accenno di formazione di questa struttura, ovviamente non omogenea e non compatta. Una spiegazione plausibile di questo accenno di struttura carbonizzata risiede nel fatto che solitamente la struttura chimica sviluppata del *char* è una struttura aromatica policondensata che in un caso come quello in esame, in cui parto da un terpolimero (EPDM) a catena praticamente lineare, non è semplice da ottenere proprio a causa dell’assenza nel backbone di strutture cicliche. In più la combustione avviene molto velocemente e questo fa sì che non tutta l’efficienza del flame retardant sia sviluppata. Ipoteticamente a flussi di calore impostati inferiori ($\approx 25 \text{ kW/m}^2$) si dovrebbe assistere alla formazione di un “velo” più compatto e a flussi molto bassi (15 kW/m^2) si arriverebbe ad un punto in cui il provino non brucia più perché si darebbe il tempo al sistema di creare una struttura molto compatta, prima del raggiungimento del flashback.

La rivelazione degli **elettroni retrodiffusi** permette, invece, di ottenere un'immagine strettamente legata alla composizione del materiale. In particolare vengono riportate due micrografie a 1000X e a 2500X, in Figura 5.14, che permettono di evidenziare le zone più chiare (segnale più intenso) come zone con elementi a maggiore peso atomico. Tali zone si presentano più chiare proprio a causa della presenza di fosforo che ha un peso atomico maggiore dell'elemento carbonio (evidenziate con un circoletto blu). È possibile che il fosforo sia presente sottoforma di complessi fosfati-carbonio, semplici carburi, acido polifosforico o composto fosforato iniziale non reagito, mentre il char consista di strutture aromatiche (zone più scure in Figura 5.14).

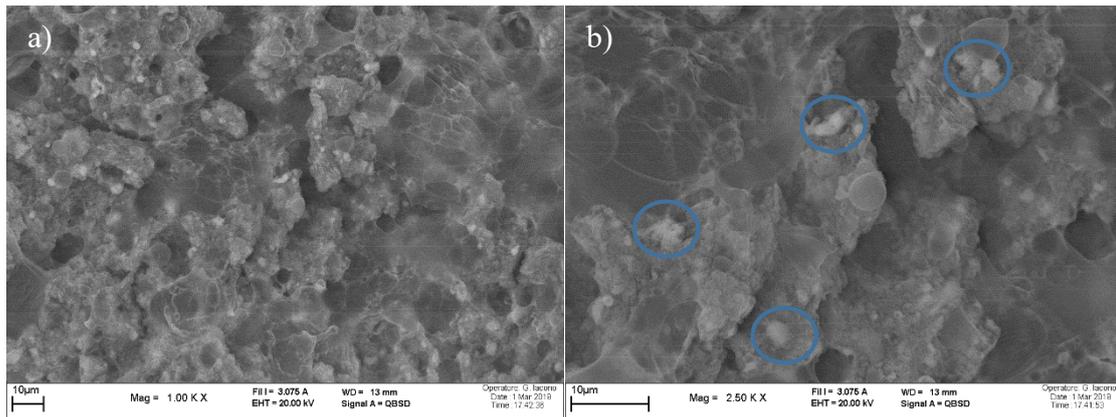


Figura 5.14: micrografie SEM del residuo delle miscela Test V.03. Superficie interna indagata a diversi ingrandimenti: a)1000; b) 2500X con rivelazione di elettroni retrodiffusi (BSE).

6. ANALISI E DISCUSSIONE DATI: COMPOSTI INORGANICI

6.1 Additivo antifiamma: $Al(OH)_3$

Una seconda parte di studio si è focalizzata sull'utilizzo di un'altra famiglia di ritardanti di fiamma: gli idrossidi inorganici. Dapprima si è introdotta nella miscela di base una quantità elevata di additivo antifiamma a base di $Al(OH)_3$, pari a 190phr (miscela V.03) e si è trovato un valore di LOI pari a **34,2%** (Tabella 6.1). Dopodiché è stata diminuita la quantità di additivo antifiamma, a parità di concentrazione degli altri ingredienti. Un primo tentativo è stato quello di abbassarla significativamente ovvero di 40phr (20% rispetto alla versione precedente) e questo ha portato ad una diminuzione evidente del LOI conseguendo un valore pari a 29.6 %. Si è raggiunto un livello di indice di ossigeno simile a quello raggiunto per le mescole più performanti contenenti il composto fosforato della II campagna, ma con delle meccaniche migliorate, come si vedrà successivamente.

Tabella 6.1: valori di LOI per le mescole riportate Test V.0.2, V.03, V.04

V-KU 70-00			
	V.02	V.03	V.04
Concentraz. O ₂ % (LOI)	34,2	29,6	31,1

In ultima analisi è stata realizzata una miscela con una quantità intermedia di additivo antifiamma (170phr di $Al(OH)_3$, come riportato in Tabella 4.6) in modo da combinare la necessità di voler ottenere un valore di indice di ossigeno più alto possibile (risultato essere pari a 31,1%), con la necessità di realizzare una miscela lavorabile (buone proprietà reologiche), per il successivo processo di formatura in linea di produzione, e con buone proprietà meccaniche.

Dal test di combustione orizzontale normato i provini delle tre mescole testate risultano tutti autoestinguenti.

La miscela V.03 è stata realizzata con l'intento di abbassare la viscosità e la durezza della miscela iniziale V.02 avente valori largamente fuori range, come si evince dalla Tabella 25 sotto riportata e che avrebbero comportato problemi di lavorabilità durante il processo di formatura. L'obiettivo di ottimizzare le caratteristiche meccaniche e reologiche è stato raggiunto con la miscela V.04, per la quale si nota che i valori dei singoli parametri valutati ricadono nel range voluto o comunque in un intorno ristretto di tale range (Tabella 6.2). Se si confrontano le proprietà meccaniche relative alla tre mescole antifiamma prodotte (Test V.02, V.03 e V.04), i risultati mostrano un aumento della resistenza a trazione e una diminuzione dell'allungamento a rottura, con l'aumentare del contenuto dell'ingrediente antifiamma $Al(OH)_3$ (crf V.02 vs V.03 che contengono rispettivamente 190 e 150 phr di idrossido di alluminio).

Tabella 6.2: range di valori per i vari test reologici e meccanici eseguiti sulle mescole di laboratorio elencate. Confronto con valori standard, comunemente accettati, per una mescola di produzione base.

		<i>V-KU 70-00</i>			
		STD	V.02	V.03	V.04
RHEOMETRIC TEST (180°C, 3')	RANGE				
ML (dN.m)	1,50/2,50	1,80	1,92	0,97	1,58
TS0,5(min)	0,400/0,600	0,495	0,548	0,705	0,623
TS2(min)	0,600/0,800	0,677	0,771	0,981	0,9
T50(min)		0,95	1,10	1,3	1,28
T90(min)	< 2,40	2,21	1,99	2,23	2,21
MH(dN.m)	11,0/17,0	14,61	14,56	12,04	13,74
VISCOSITY	RANGE				
MV(1+4)100°C		63,20	79,30	46,3	65,4
SCORCH 120°C	RANGE				
Mm		49,60	61,2	34,8	52,6
t5		8,00	6,75	13,18	9,8
MECH. CHARACTERISTICS	RANGE				
HARDNESS (ShA)	72/78	74	85	77	80
TENSILE STRENGTH (N/mm ²)	≥ 8	11,4	8,1	7,6	7,7
ELONGATION AT BREAK (%)		350	480	516	479
TEAR (N/mm)	≥ 30	42	31	26	28
DENSITY (g/cm ³)	1,220/1,260	1,246	1,448	1,377	1,416

La perdita dell'allungamento a rottura è dovuta alla rigidità delle particelle inorganiche inserite all'interno in quantità significativa. Questo effetto blocca l'estensione delle catene dell'elastomero EPDM durante il test a trazione.

Per indagare i meccanismi di degradazione termo-ossidativa sono state effettuate diverse analisi termo-gravimetriche sulle tre mescole di laboratorio. Vengono riportati di seguito i tre termogrammi al fine di osservare le differenze di comportamento durante il processo di degradazione termo-ossidativa e come varino le percentuali in peso (%wt) dei prodotti di degradazione, al variare delle concentrazioni degli ingredienti in mescola.

La seguente analisi TGA (Figura 6.1) è stata effettuata in un flusso d'aria (in realtà trattasi di miscela ossigeno-azoto con 40%v di ossigeno) di 30mL/min e con una rampa termica pari a 20°C/min, partendo da una $T_{iniziale}=30^{\circ}\text{C}$ sino ad una $T_{finale}=900^{\circ}\text{C}$.

In Tabella 6.3 sono invece riportati i valori ricavati dall'analisi dettagliata del termogramma di Figura 6.1.

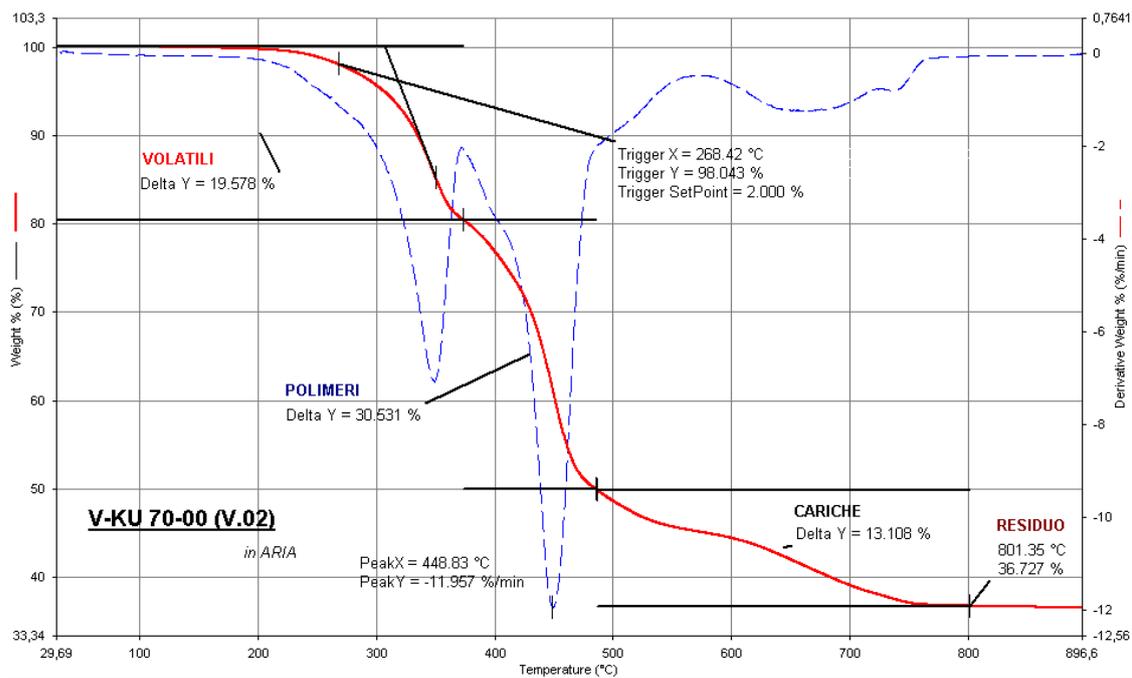


Figura 6.1: termogramma della miscela Test V.02, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione

Tabella 6.3: valori caratteristici del termogramma per la miscela Test V.02

<i>Step degradazione</i>	Prodotti (%wt, sp)	Tmax (°C)	MMLR (%w/min)
VOLATILI	19,6	≈350	-7,3
POLIMERO	30,5	448,8	-11,9
CARICHE	13,1	≈650	/
RESIDUO	36,7	/	/

T_{onset} (2%)	268,4
-------------------------------	-------

Lo successive analisi TGA sono state invece effettuate sempre in flusso d'aria di 30mL/min ma con una rampa termica pari a 10°C/min (per aumentare la risoluzione della misura e discretizzare al meglio i vari picchi di degradazione), partendo da una T_{iniziale}=30°C sino ad una T_{finale}=900°C.

Viene riportato, in Figura 6.2, il termogramma della miscela antifiamma **Test V.03**, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione nella consueta suddivisione *volatili, polimero, cariche, residuo*

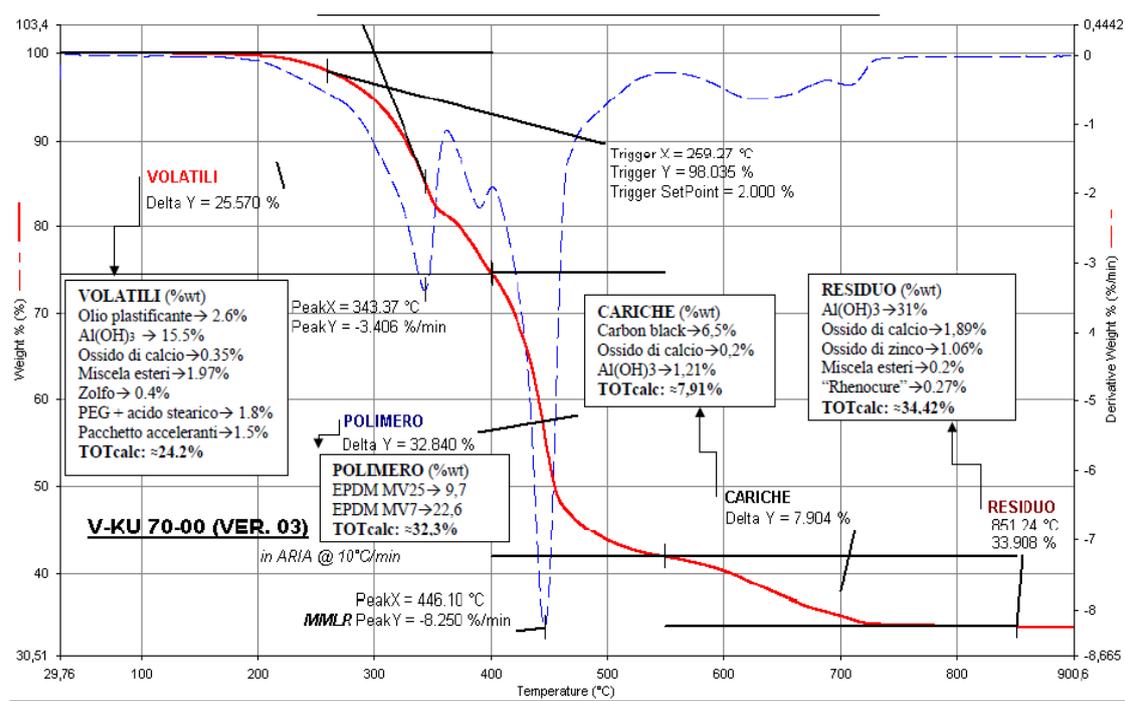


Figura 6.2: termogramma della miscela Test V.03, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione.

In questo caso specifico è stata effettuata una mappatura completa dell'intero termogramma, frazionato nei vari prodotti di degradazione. In ogni area vengono riportate le percentuali dei vari ingredienti degradati in quei range di T (%wt perse, attinte dai singoli termogrammi svolti per i singoli ingredienti della miscela) per verificare che ci sia una concordanza tra i valori percentuali dei prodotti degradati sperimentali e teorici.

Tabella 6.4: valori caratteristici del termogramma della miscela V.03

Step degradazione	Prodotti (%wt, sp)	Prodotti (%wt, calc)	Tmax (°C)	MMLR (%w/min)
VOLATILI	25,6	24,2	343,4	-3,4
POLIMERO	32,8	32,3	446,1	-8,2
CARICHE	7,9	7,9	≈640	/
RESIDUO	33,9	34,4	/	/

T_{onset} (2%)	259,3
-------------------------------	-------

Dal confronto dei valori riportati nella Tabella 6.4 si evince come ci sia una buona concordanza tra i valori percentuali dei prodotti degradati ottenuti sperimentalmente e gli stessi valori calcolati come somma percentuale dei vari ingredienti degradati in quei range di temperature.

Viene infine riportato in Figura 6.3 il termogramma della miscela antifiamma **Test V.04**, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione, i cui valori sono richiamati in Tabella 6.5.

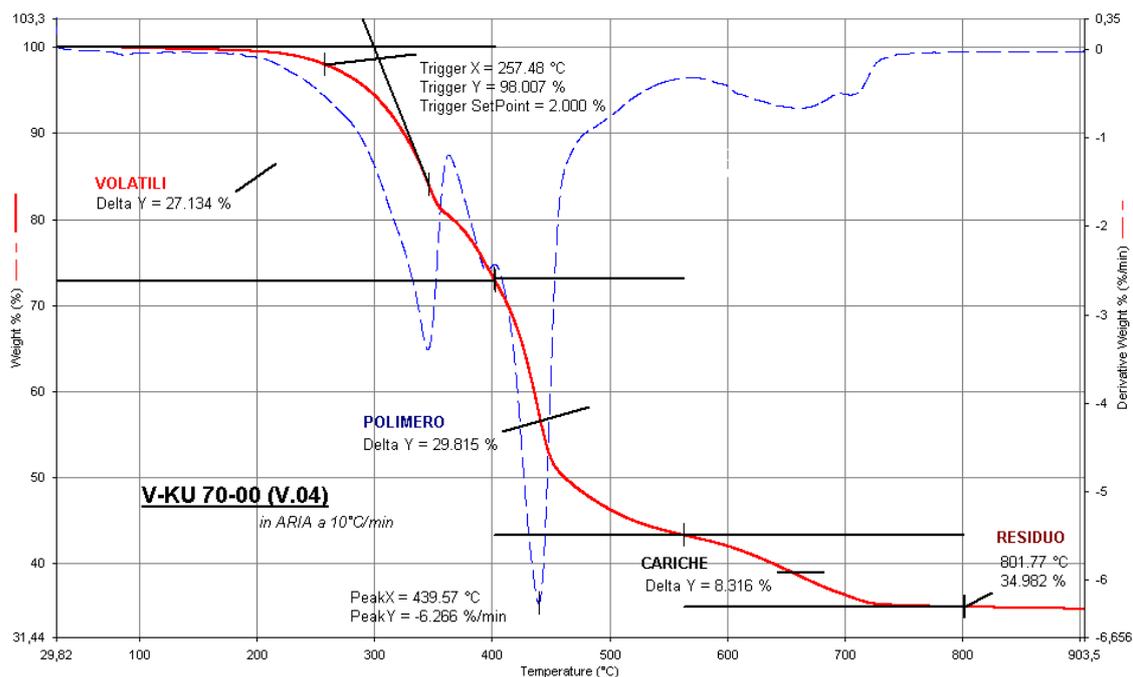


Figura 6.3: termogramma della miscela Test V.04, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione

Tabella 6.5: valori caratteristici del termogramma della miscela V.04

<i>Step degradazione</i>	Prodotti (%wt, sp)	Tmax (°C)	MMLR (%w/min)
VOLATILI	27,1	≈350	≈-3,5
POLIMERO	29,8	439,6	-6,3
CARICHE	8,3	≈650	/
RESIDUO	35	/	/

T_{onset} (2%)	257,5
-------------------------------	-------

È stato eseguito, in ultimo, un termogramma di confronto (Figura 6.4) tra le curve sovrapposte delle miscele elencate (EHP 71, V-KU 70-00 Test V.02) con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione.

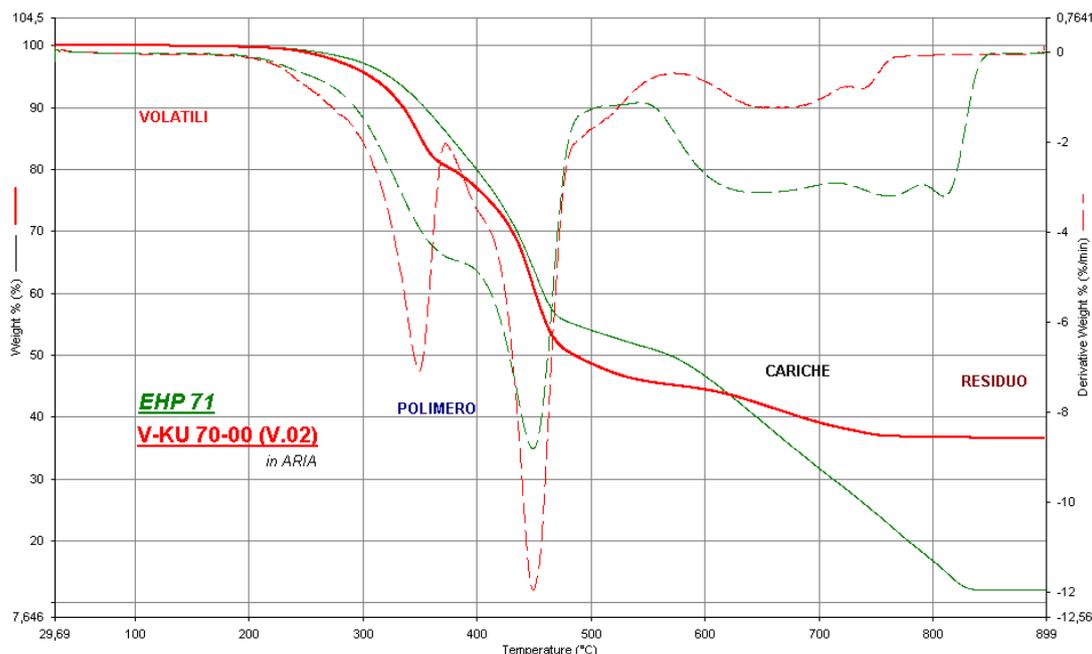


Figura 6.4: termogramma di confronto delle mescole Test V.02 ed EHP71, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione.

Tabella 6.6: dati TG e DTG delle tre mescole confrontate

Campione	T _{2%} (°C)	T _{max} polimero (°C)	MMLR polimero (%wt/min)	Residuo (%wt)
EHP 71	286,3	448,6	-8,8	12,1
TEST V.02	268,4	448,8	-11,9	36,7

Dal confronto riportato in Tabella 6.6 è possibile evidenziare come nella curva TGA per le mescola antifiamma contenente l'idrossido di alluminio (Test V.02), la temperatura di decomposizione iniziale del materiale sia di circa $T_{onset} \approx 270^{\circ}\text{C}$ e coincida con l'inizio della decomposizione del componente idrossido, come riportato in Figura 6.4 e in letteratura [36]. È fondamentale che questa reazione avvenga prima che il polimero degradi perché altrimenti si corre il rischio che non si formi lo strato di ossido superficiale e non dia effetto di ritardo, anche in larga scala (crf. test al cono-calorimetro). Quindi la degradazione della mescola antifiamma è anticipata in temperatura se rapportata alla T_{onset} della mescola generica di produzione EHP71, non contenente l'additivo antifiamma. È inoltre possibile rilevare come ci sia una quantità di residuo maggiore nel caso del Test V.02, ovvero la mescola contenente la concentrazione maggiore di additivo antifiamma (190phr), il che implica che il **materiale sia preservato** maggiormente a T alte sino a 900°C . In particolare questa preservazione deriva dalla disidratazione dell'idrossido di alluminio il quale forma uno strato di ossido di alluminio superficiale ("scudo fisico-termico") che serve a rallentare la decomposizione della mescola in temperatura ottenendo un valore di residuo più alto a T elevate. È rilevante riportare come i picchi delle due curve verde vs rossa, che esprimono la massima velocità di perdita di massa per la frazione Polimero per le due mescole in questione, siano praticamente **coincidenti** (T_{max} polimero in Tabella 6.6). Tale fenomeno potrebbe indicare come questo ritardante di fiamma inorganico **non contribuisca ad un vero effetto di ritardo in temperatura della degradazione termo-ossidativa**, cui è

sottoposto il polimero. Per fornire una spiegazione esaustiva è necessario indagare l'azione svolta dal ritardante di fiamma scelto: nel caso del composto fosforato, discusso nel Capitolo 5, il meccanismo principale di azione di ritardo alla fiamma avviene in fase gas e condensata, mentre il meccanismo dell'idrossido di alluminio si svolge principalmente in fase condensata. In particolare se l'azione di ritardo alla fiamma implica una reazione chimica, si ha un riscontro diretto dal termogramma, perché si assiste allo spostamento della curva di degradazione della frazione Polimero in temperatura, come riportato in Figura 5.5. Il ritardante a base fosforo interviene infatti nella reazione chimica che promuove la formazione di *char*, agendo da catalizzatore e formando anche dei complessi a base di fosforo-carbonio. Nel caso dell'idrossido di alluminio invece, essendoci un meccanismo fisico dominante, il polimero continua a degradare alla stessa temperatura a cui degradava per la miscela infiammabile EHP71, mostrando un picco della curva derivata invariato (i legami tra gli atomi C-C del backbone del polimero in esame, continuano a scindersi alla medesima temperatura). Essenzialmente l'idrossido darà la reazione di disidratazione prevista (3.3) in maniera autonoma e non interagendo con il polimero, mentre quest'ultimo degraderà imperturbato, come se i due fenomeni fossero separati. In particolare la formazione dello scudo termico-fisico superficiale attesa, dato dall'accumulo della lamelle di ossido alla superficie del polimero, non si riesce ad apprezzare in un campione di pochi mg, come quello utilizzato nel test TGA. Per vedere questi effetti nella fase condensata è necessario disporre di un provino macroscopico e non di un provino informe di pochi mg. Tale fenomeno sarà dunque evidenziabile analizzando i dati sperimentali del test al cono-calorimetro: il picco della curva di velocità rilascio di calore (pkHRR) risulterà ridotto per ipotesi, ad esempio, proprio per l'effetto di scudo fisico menzionato, ma sarà quindi una questione di natura fisica che si potrà apprezzare solo su un manufatto macroscopico.

Prendendo in considerazione la frazione residuo del Test V.03 e gli ingredienti degradati che ricadono in quell'area, si è deciso di utilizzare la spettroscopia IR per **un'analisi qualitativa del residuo della miscela**.

Viene riportato per primo uno spettro IR in Figura 6.5 dell'idrossido di alluminio (nome commerciale Martinal 107) puro. In Figura 6.6 invece viene riportato lo spettro IR dell'idrossido di alluminio post invecchiamento (Martinal 107 Residuo) in muffola a 900°C per 10min comparato con il residuo della miscela Test V0.3 post invecchiamento, in muffola a 900°C per 10min.

L'intento è quello di osservare se il residuo della miscela Test V.03, in cui ci aspettiamo di trovare per lo più idrossido di alluminio trasformatosi in allumina (ossido di alluminio – Al_2O_3) al termine del processo di combustione (come si evince dalla frazione Residuo dal termogramma in Figura 6.4 in cui viene riportato una concentrazione del 31%wt di idrossido), coincida con lo spettro IR del residuo del prodotto Martinal vergine che sappiamo di certo essere degradato da idrossido ad ossido, secondo la reazione (3.3).

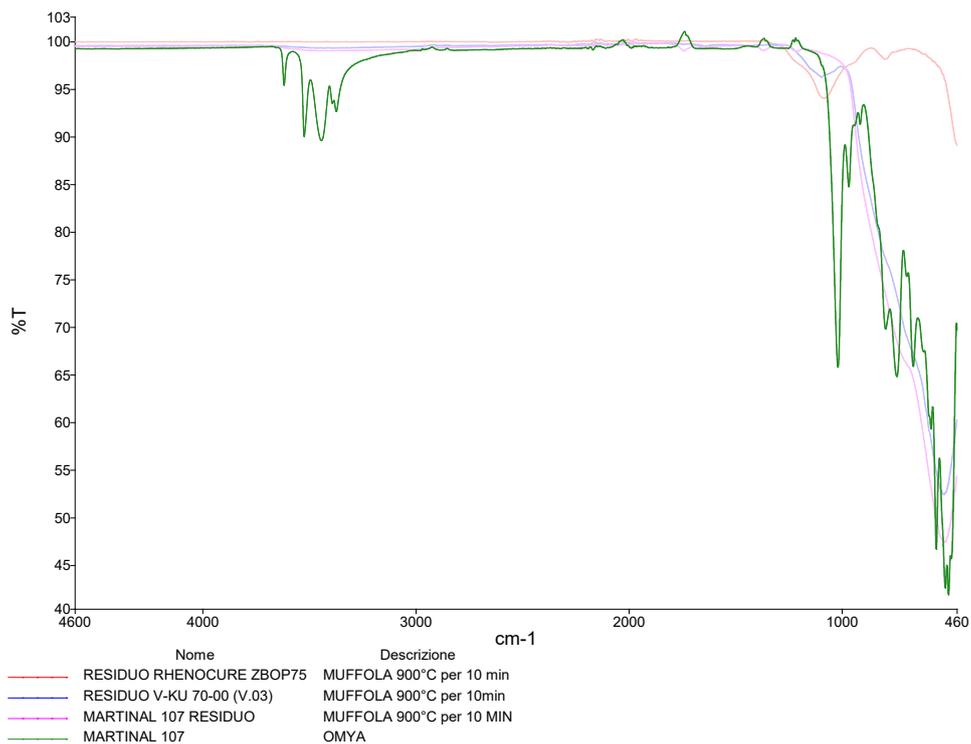


Figura 6.5: spettro FTIR dell'idrossido di alluminio puro (nome commerciale Martinal OL 107).

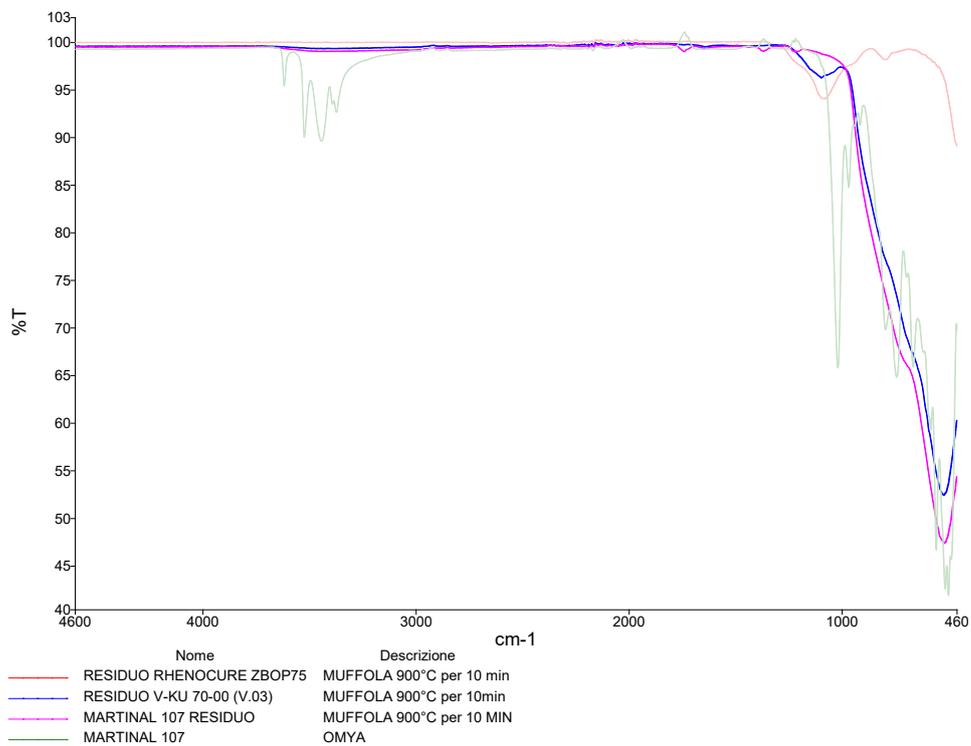


Figura 6.6: spettro FTIR dell'idrossido di alluminio (Martinal 107 Residuo) e del residuo della miscela V.03 (Residuo V-KU 70-00) post invecchiamento in muffola a 900°C per 10min

Tabella 6.7: valori dei modi di vibrazione (stretching e bending) dei diversi gruppi elencati, in riferimento allo spettro FTIR di Figura 6.5 – 6.6.

Stretching-bending mode	cm^{-1}
ν_{OH}	3370-3650 (band)
δ_{OH}	1018/967
δ_{Al-O}	500-650 (band)
$\nu_{Si-O-Si}$	1093

È evidente dal confronto degli spettri riportati in Figura 6.5 e 6.6 come i picchi relativi ai modi di vibrazione di stretching e bending del gruppo -OH siano assenti sia nello spettro del residuo del Martinal OL107 sia nel residuo della miscela Test V,03. È altresì evidente, dalla Tabella 6.7, come compaia una banda a bassi numeri d'onda (che ha il suo minimo di trasmittanza (T%) a $521,8\text{ cm}^{-1}$) che può essere ascritta alle vibrazioni di bending del legame Al-O (“fingerprint” dell'allumina). Questa indagine spettroscopica dimostra che l'agente antifiamma inorganico ($Al(OH)_3$) stia svolgendo la sua funzione, dando vita alla reazione di degradazione idrossido->ossido (equazione 3.3) che è alla base del meccanismo di funzionamento per il ritardo alla fiamma di questa particolare classe di additivi. Una nota a margine sull'interpretazione dello spettro IR: il picco che compare a 1093 cm^{-1} può essere assegnato alle vibrazioni di stretching, out of plane, del legame Si-O-Si, molto probabilmente dovuto alla presenza di silici nell'accelerante dal nome commerciale “Rhenocure ZBOP75”.

Infine è stato effettuato un test al cono calorimetro per la miscela di produzione base EHP71 e le mescole V-KU 70-00 Test (V.03) e Test (V.04), come previsto dalla normativa di riferimento. I risultati grafici sono riportati in Figura 6.7.

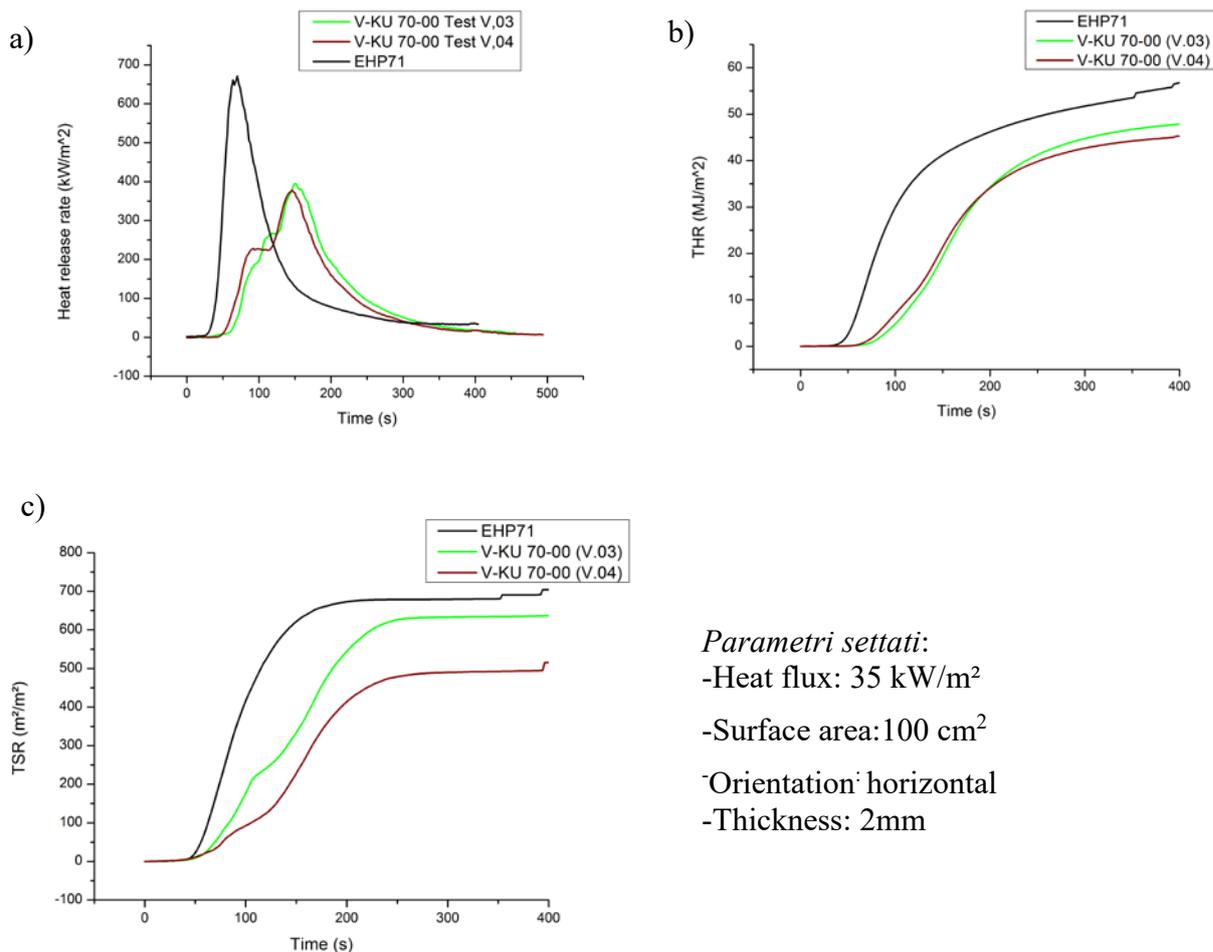


Figura 6.7: a) andamento del parametro principale HRR in funzione del tempo di misura; (b) andamento del parametro THR in funzione del tempo di misura; c) andamento del parametro TSR in funzione del tempo di misura.

Tabella 6.8: parametri caratteristici della misura al cono-calorimetro per le mescole elencate.

Campione	TTI (s)	pkHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
EHP71	36	686	54	675
V-KU 70-00 (V.03)	85	431	47	638
V-KU 70-00 (V.04)	64	395	44	494

Con l'aggiunta del ritardante di fiamma inorganico, come si desume dalla Tabella 32, il tempo di innesco risulta più che raddoppiato, con un aumento del TTI del 57% nel caso del Test V.03, e nel caso del Test V.04 risulta comunque aumentato del 43,3%. L'idrossido

rilascia acqua durante la sua decomposizione a ossido di alluminio, prima dell'innesco, durante il riscaldamento e quindi la temperatura del campione composito testato viene abbassata aumentando il tempo di innesco. Il picco di velocità del rilascio calore (pkHRR) è decresciuto circa del 40% in entrambi i casi di utilizzo della mescola antifiamma così come anche il calore totale rilasciato risulta essere più basso di un valore pari a $\approx 10\%$. In particolare nella curva TSR (Figura 6.7c) delle due mescole V-KU 70-00 (V.03 e V.04) si possono notare due stadi a diversa pendenza dell'andamento complessivo. Questo può essere interpretato affermando che nel primo stadio, a tempi inferiori, si formi presumibilmente uno scudo fisico/termico a causa dello sviluppo di allumina che migra superficialmente, ma che poi questo scudo ceda col passare del tempo, rilasciando una maggiore quantità di fumi, con velocità di rilascio maggiore. Questo fenomeno è comprovato anche dalla presenza del doppio picco, una sorta di spalla, visibile per la curva HRR (Figura 6.7a) delle due curve associate alle mescole antifiamma.

Menzione particolare va alla quantità di fumi rilasciata che risulta essere decisamente inferiore nel test V.04 (con un decremento del $\approx 28\%$ rispetto al medesimo valore ottenuto per la mescola infiammabile EHP71) che contiene la maggiore quantità di idrossido di alluminio (170phr) tra le due mescole testate al cono-calorimetro.



Figura 6.8: residuo del provino ottenuto dal test al cono calorimetro delle mescole a) EHP71 e b) V-KU 70-00 (V.03).

In Figura 6.8 sono riportate due immagini dei residui ottenuti al termine del test al cono calorimetro, per le mescole analizzate EHP71 e V-KU 70-00 (V.03). Da un semplice confronto visivo risulta come in ambo i casi la superficie risulti ricoperta di cenere grigia e come il residuo finale sia totalmente friabile e sfaldato. La formazione di una struttura superficiale a base di ossido di alluminio, nel caso b), rende il residuo finale abbastanza fragile e quindi frantumabile, a differenza di quanto visto nella Figura 6.8b per il residuo della mescola antifiamma a base di fosforo. In quel caso la struttura finale sembrava abbastanza preservata grazie alla formazione del residuo carbonizzato stabile.

Yen *et al* hanno dimostrato, nel loro studio [30], che l'aggiunta di "nano-argille" ("natural montmorillonite (MMT) with a cation-exchange capacity of 94 meq/100g") all'interno del composito EPDM/ATH/C (composito basato su EPDM come matrice e con $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ATH)+ nano-argille (C) in qualità di additivi antifiamma) aumenta maggiormente la stabilità termica del materiale. Questo fenomeno è stato correlato alla generazione di una barriera rinforzata di ossido di alluminio che blocca più efficacemente la diffusione

dell'ossigeno e dei volatili organici decomposti. Il miglior risultato si ottiene con una concentrazione in peso di nano-argille irrisoria, pari al 3%wt. La formazione di questo strato di ossido di alluminio più robusto durante la combustione del materiale porta ad un decremento netto ulteriore del picco della curva HRR, se confrontato con il picco della curva HRR di EPDM vergine e del composito EPDM/ATH. Lo strato isolante si comporta non solo come una barriera per l'apporto di ossigeno e la conduzione del calore, ma anche come un soppressore per il rilascio di gas dalla superficie libera delle mescola. In particolare risulta che il campione con un contenuto di nano-argille più alto (6%wt) dia la minore emissione di fumo durante la combustione (si evince dalla valutazione del coefficiente di estinzione). La creazione di un sistema antifiamma sinergico di questo tipo (ATH + C), da aggiungere alla mescola di produzione base EPDM, potrebbe risultare interessante per ottimizzare ulteriormente la risposta al fuoco del compound antifiamma, oggetto di studio per questo percorso di tesi.

Infine è stata utilizzata la microscopia elettronica a scansione (SEM) per indagare la morfologia del residuo derivante dal test al cono-calorimetro, riportato in Figura 6.8b per il Test V.03. Il campione è stato precedentemente rivestito con uno strato conduttivo. Le micrografie del residuo sono state ottenute impostando i seguenti parametri: una tensione di accelerazione di 20 KV, una corrente del fascio di 3,075 A, una distanza di lavoro di 13 mm, intero sistema in alto vuoto.

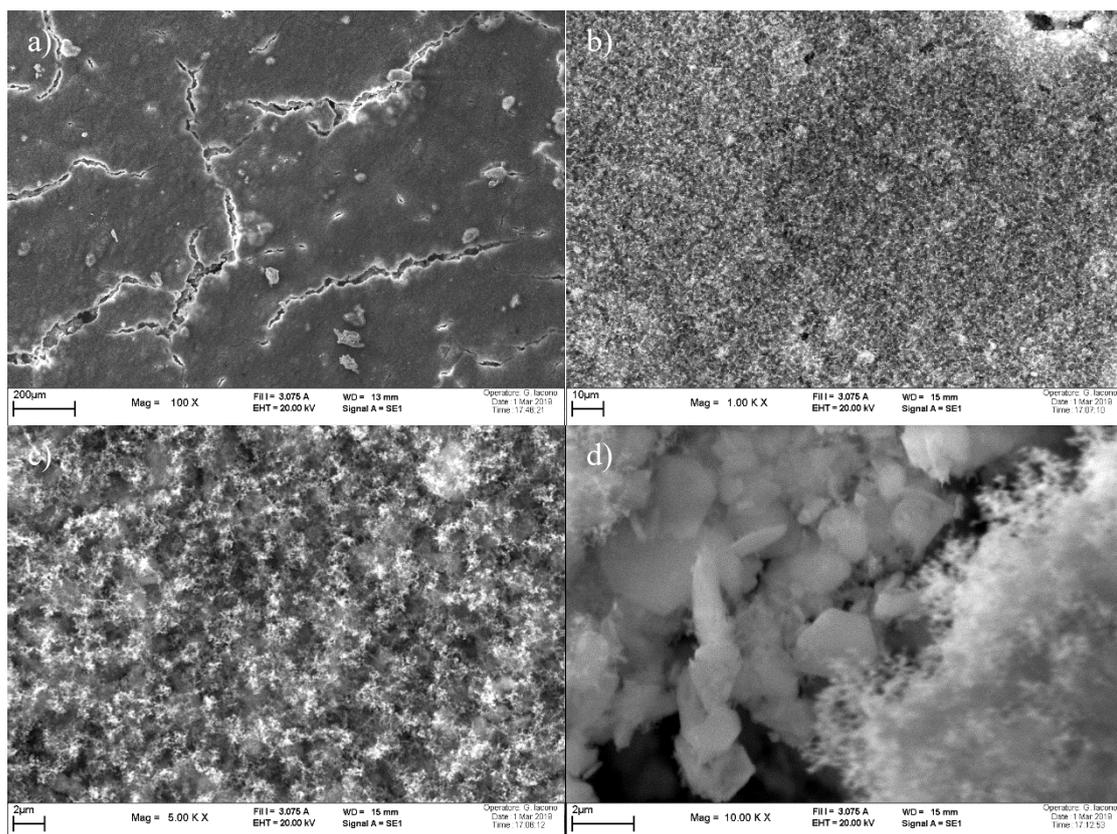


Figura 6.9: micrografie SEM del residuo delle mescola Test V.03, a diversi ingrandimenti: a)100X; b) 1000X; c)5000 X e d)10000X con rivelazione di elettroni secondari (SE).

In questa fase vengono prevalentemente indagate le micrografie ottenute tramite la raccolta di elettroni secondari. Dalla micrografia in Figura 6.9a è evidente come la superficie presenti delle crepe e quindi non sia del tutto omogenea. Si nota una certa corrispondenza

tra la superficie macroscopica visibile in figura 6.8 e la superficie microscopica riportata in queste micrografie. Ad ingrandimenti maggiori (1 KX e 5 KX) si nota come ci sia la presenza di una “rete” fitta a base di ossido di alluminio, superficiale. Spostandosi maggiormente in profondità (Figura 6.9d) ad un ingrandimento pari a 10 KX è possibile notare la formazione di cristalli di ossido di alluminio con forma e dimensioni variabili, ma con grandezza di alcuni μm e spessori sub-micrometrici. In conclusione si può affermare che morfologicamente la superficie del residuo trattato presenti una rete fitta superficiale con presenza di particelle a base di Al_2O_3 sub-micrometriche in profondità.

Nel secondo set di micrografie viene utilizzata la rivelazione degli **elettroni retrodiffusi** per avere un’immagine strettamente legata alla composizione del materiale. In particolare vengono riportate due micrografie a 1 KX e a 5 KX in Figura 6.10.

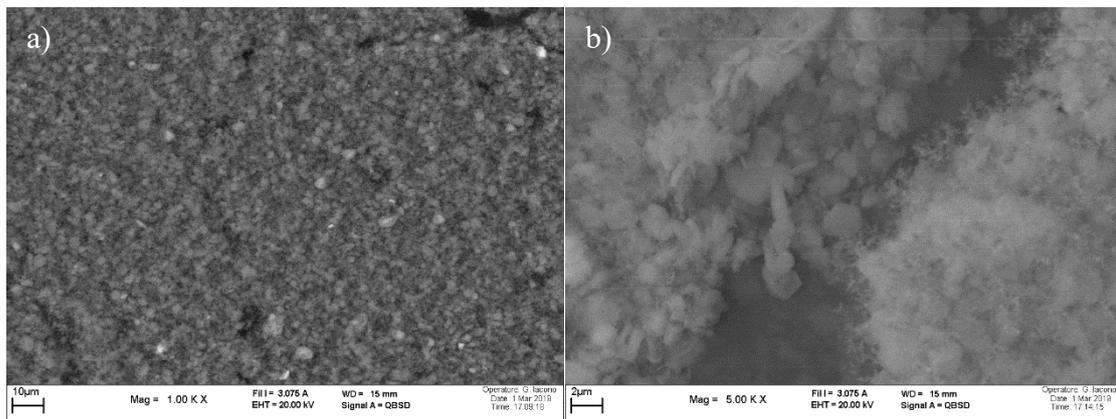


Figura 6.10: micrografie SEM del residuo delle mescola Test V.03. Superficie esterna/interna indagata a diversi ingrandimenti: a)1000; b) 5000X con rivelazione di elettroni retrodiffusi (BSE).

Si rileva come ci sia un’omogeneità chimica sulla superficie a causa della quasi totale assenza di zone più o meno chiare rispetto al fondo scuro. È possibile decretare che la superficie interna/esterna del residuo analizzato sia quasi completamente ricoperta di cristalli di ossido di alluminio.

6.2 Additivo antifiamma: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Un vantaggio importante di questo additivo antifiamma, rispetto all’idrossido di alluminio, risiede nel fatto che la sua decomposizione sia ritardata in temperatura, ovvero la reazione di degradazione avviene a $T_{\text{dec}} \approx 320^\circ\text{C}$ e questo consente di poter procedere alla vulcanizzazione del prodotto finito, nei forni a microonde o ad aria calda, con un margine di sicurezza maggiore (nei suddetti forni, utilizzati in linea di produzione presso l’azienda Cooper Standard S.P.A., si raggiungono T_{max} dell’ordine dei 200°C sulla pelle esterna del profilo). Un altro vantaggio è indubbiamente la dimensione sub-micrometrica delle particelle (come descritto nel capitolo 4) con un d_{50} dimezzato rispetto a quello riportato nelle schede tecniche per le particelle di idrossido di alluminio. Minore è la dimensione delle particelle, maggiore è la resistenza al fuoco poiché queste possiedono una maggiore area superficiale a cui corrisponde un’elevata attività e dunque una rapida decomposizione termica. L’idrossido di magnesio risulta essere più efficace di quello di alluminio, a parità di percentuale in peso, nei test di resistenza al fuoco. La reazione al fuoco di questo additivo antifiamma è una decomposizione fortemente endotermica con rilascio di acqua sotto forma di vapore e formazione di un residuo di MgO , che è un eccellente isolante e quindi rallenta

la degradazione ulteriore della miscela. Alla decomposizione di questo idrossido è associato un calore latente di reazione più elevato rispetto a quello associato alla decomposizione dell'idrossido di alluminio. L'idrossido di magnesio si comporta maggiormente come un “*thermal energy storage material*” rispetto al suo concorrente [37].

Per quantificare questa differenza è stata effettuata un'analisi termica come la calorimetria differenziale a scansione su entrambi i prodotti commerciali tal quali, a base di idrossido di alluminio e idrossido di magnesio. L'analisi DSC è stata svolta impostando una rampa termica di 20°C/min in un range di temperature da 100 a 500°C. Il calore latente di reazione è stato successivamente calcolato come l'area totale sottesa dai corrispettivi picchi endotermici di decomposizione, come riportato in Figura 6.11 [37].

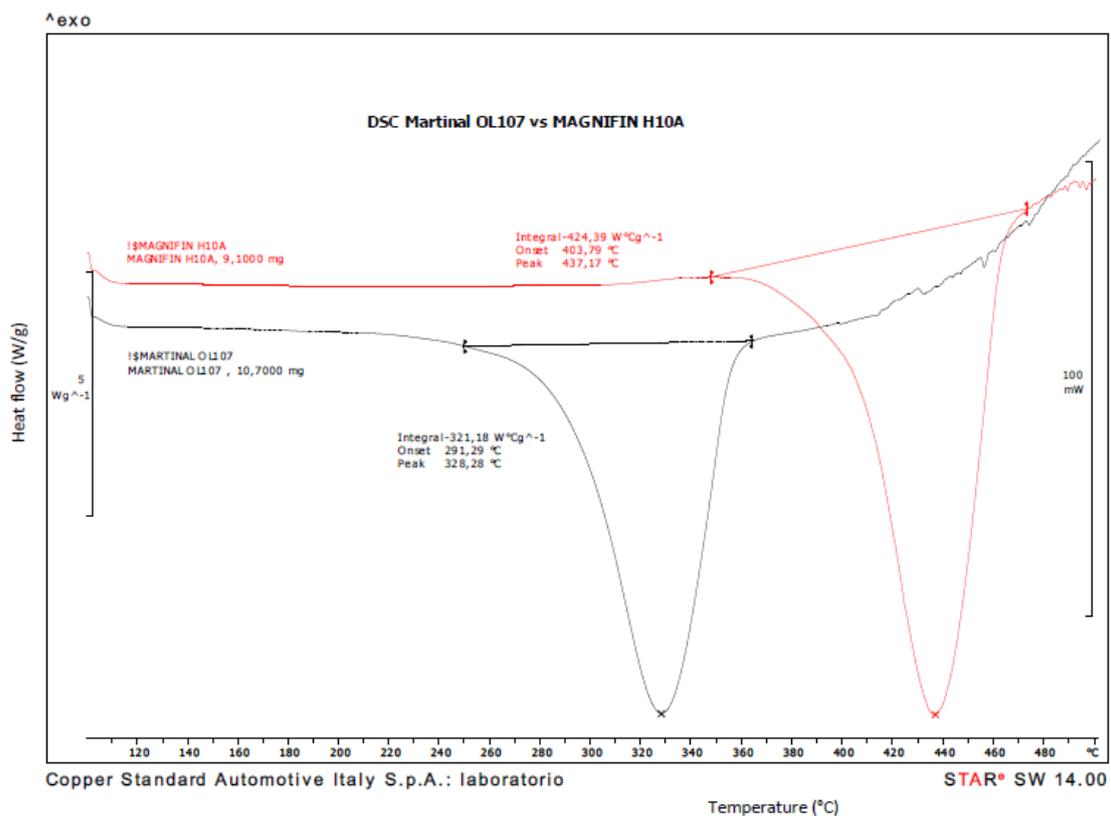


Figura 6.11: curva DSC dei due composti antifiamma a base di idrossidi inorganici: $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Rapportando il valore dell'integrale del picco endotermico associato alla reazione di decomposizione dell'idrossido di alluminio (nome commerciale Martinal OL107) a quello dell'idrossido di magnesio (nome commerciale Magnifin H10A), forniti dallo strumento di misura, i cui valori numerici sono riportati in Figura 6.11, si ottiene un rapporto di ≈ 0.7 . È stato utilizzato questo valore come un fattore matematico per calcolare la concentrazione di idrossido di magnesio da additivare alle miscela Test V.05 ($\approx 130\text{phr}$), partendo dalla ricetta base del Test V.02, contenente l'idrossido di alluminio in quantità massima pari a 190phr. È evidente come il picco endotermico che sottende area maggiore (e quindi avrà anche una variazione di entalpia di reazione associata più negativa) sia quello relativo al materiale che necessita di maggiore calore per far procedere la reazione di disidratazione. Questo calore verrà sottratto alla reazione di combustione del materiale stesso (perturbazione della fonte di calore), avendo come conseguenza un abbassamento della

temperatura globale del materiale e un rallentamento del fenomeno di degradazione termo-ossidativa, quindi una diminuzione della produzione di composti volatili che svolgono il ruolo di combustibile.

Si è raggiunto un livello di indice di ossigeno (Tabella 6.9) simile a quello raggiunto per le mescole più performanti contenenti il composto fosforato della II campagna, ma con delle meccaniche decisamente migliorate.

Tabella 6.9: valori di LOI per le mescole riportate Test V.0.2, V.03, V.04

	<i>V-KU 70-00</i>
	V.05
Concentraz. O₂ % (LOI)	29,7

Vengono riportate le proprietà reologiche e meccaniche testate dopo la produzione della mescola antifiamma in questione (Tabella 6.10).

Tabella 6.10: range di valori per i vari test reologici e meccanici eseguiti sulle mescole di laboratorio elencate. Confronto con valori standard, comunemente accettati, per una mescola di produzione base.

			<i>V-KU 70-00</i>
		STD	V.05
RHEOMETRIC TEST (180°C, 3')	RANGE		
ML (dN.m)	1,50/2,50	1,80	1,48
TS0,5(min)	0,400/0,600	0,495	0,592
TS2(min)	0,600/0,800	0,677	0,888
T50(min)		0,95	1,26
T90(min)	< 2,40	2,21	2,24
MH(dN.m)	11,0/17,0	14,61	14,15
VISCOSITY	RANGE		
MV(1+4)100°C		63,20	62,3
SCORCH 120°C	RANGE		
Mm		49,60	49,5
t5		8,00	10,75
MECH. CHARACTERISTICS	RANGE		
HARDNESS (ShA)	72/78	74	80
TENSILE STRENGTH (N/mm ²)	≥ 8	11,4	8,3
ELONGATION AT BREAK (%)		350	515
TEAR (N/mm)	≥ 30	42	43
DENSITY (g/cm ³)	1,220/1,260	1,246	1,326

L'obiettivo di ottimizzare le caratteristiche meccaniche e reologiche è stato abbondantemente raggiunto con la miscela V.05, per la quale si nota **che i valori dei singoli parametri valutati ricadono nel range considerato ottimale**. Questa miscela presenta le migliori proprietà rilevate in assoluto, se confrontate con le proprietà di tutte le miscele prodotte all'interno di questo percorso di tesi.

Anche in quest'ultimo caso sono state effettuate delle analisi termogravimetriche per indagare i meccanismi di degradazione termo-ossidativa. L'analisi è stata effettuata in un flusso d'aria di 30mL/min e con una rampa termica pari a 10°C/min, partendo da una $T_{iniziale}=30^{\circ}\text{C}$ sino ad una $T_{finale}=900^{\circ}\text{C}$. Il termogramma è riportato in Figura 6.12 e i corrispondenti valori estrapolati dall'analisi del suddetto termogramma sono elencati in Tabella .

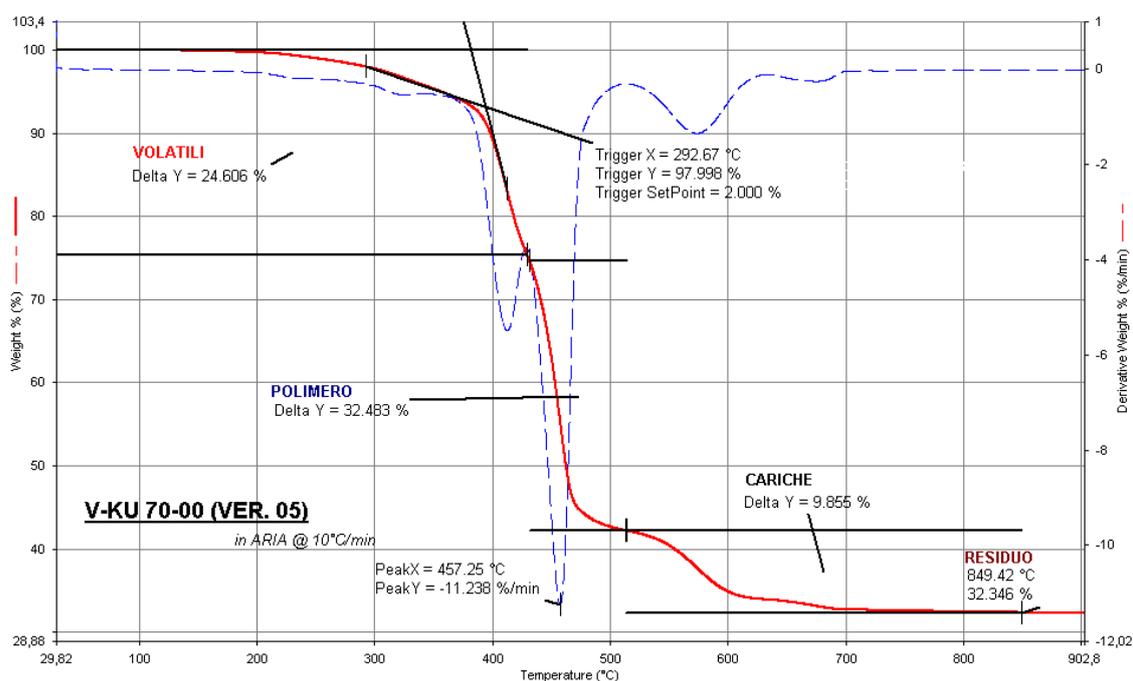


Figura 6.12: termogramma della miscela Test V.05, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione

Tabella 6.11: valori caratteristici del termogramma della miscela V.05

<i>Step degradazione</i>	Prodotti (%wt, sp)	Tmax (°C)	MMLR (%w/min)
VOLATILI	24,6	≈420	≈-5,5
POLIMERO	32,5	457,3	-11,24
CARICHE	9,9	≈560	/
RESIDUO	32,3		

T_{onset} (2%)	292,7
-------------------------------	-------

Poiché la ricetta per la miscela del Test V0.5 è ottenuta a partire da quella del Test V.04, viene riportato in Tabella 6.12 un confronto numerico tra le due mescole e i dati ricavati dalla corrispettive curve TGA e DTG, afferenti alla Figura 6.13.

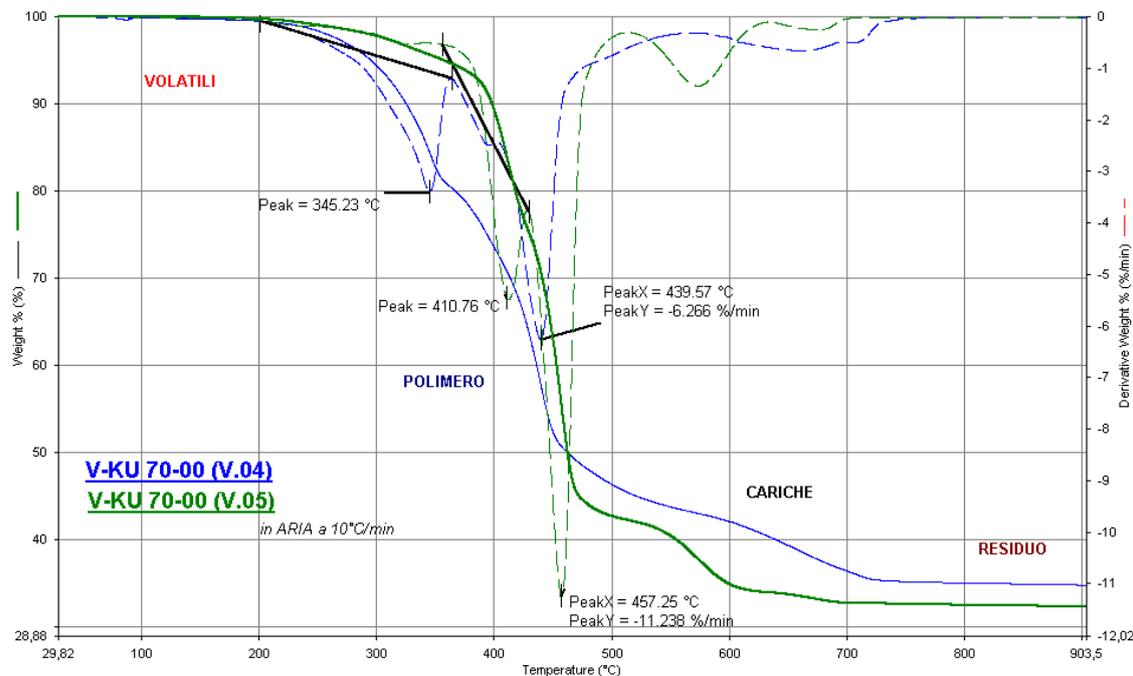


Figura 6.13: termogramma di confronto delle mescole V-KU 70-00 V.04 vs V.05, con corrispettivo frazionamento dei prodotti di degradazione.

Tabella 6.12: dati TG e DTG delle due mescole a confronto

Campione	T _{2%} (°C)	T _{max} polimero (°C)	MMLR polimero (%wt/min)	Residuo (%wt)
TEST V.04 (con Al(OH)₃)	257,5	439,6	-6,3	34,9
TEST V.05 (con Mg(OH)₂)	292,7	457,2	-11,2	32,2

È possibile sottolineare come la miscela V.05 cominci a degradare alla temperatura di onset (T_{2%}) di 40°C superiore rispetto alla T_{2%} della curva afferente alla miscela Test V.04. Mentre la T_{2%} per la curva V.04 coincideva con l'inizio della decomposizione del componente idrossido (rif. Paragrafo 6.2.1), in quest'ultimo caso vi è un primissimo stadio di perdita di composti volatili intorno ai 290°C con una leggera variazione di pendenza della curva, non associabile alla decomposizione dell'idrossido di magnesio quanto piuttosto alla degradazione termo-ossidativa della funzionalizzazione superficiale a base di organo-silani. Successivamente si assiste al primo cospicuo decremento (salto) della curva integrale a partire dai 360°C: questa temperatura coincide proprio con l'inizio della decomposizione dell'idrossido di magnesio, con picco della curva derivata a 410°C, come evidenziabile in Figura 6.14, che riporta il termogramma delle due sostanze a base rispettivamente di idrossido di alluminio e magnesio. Il picco della curva derivata del Test V.05, relativo alla frazione Polimero, è altresì spostato a T più alte ($\Delta T_{max} \approx 20^\circ\text{C}$): questa differenza sta ad

indicare che il **processo di degradazione sia ritardato in temperatura, per la miscela contenente idrossido di magnesio**. Questo “shift” si può giustificare andando ad indagare la morfologia del residuo derivante dal test al cono-calorimetro, tramite tecnica SEM. Qualora la struttura risulti più compatta rispetto a quella individuata per il composto contenente idrossido di alluminio, allora è comprensibile il fatto che ci sia un ritardo della degradazione in temperatura. Non si può giustificare dal punto di vista chimico (come fatto per il composto fosforato) perché, come per l'idrossido di alluminio, questo composto ha un'azione di ritardo alla fiamma di natura fisica, in fase condensata.

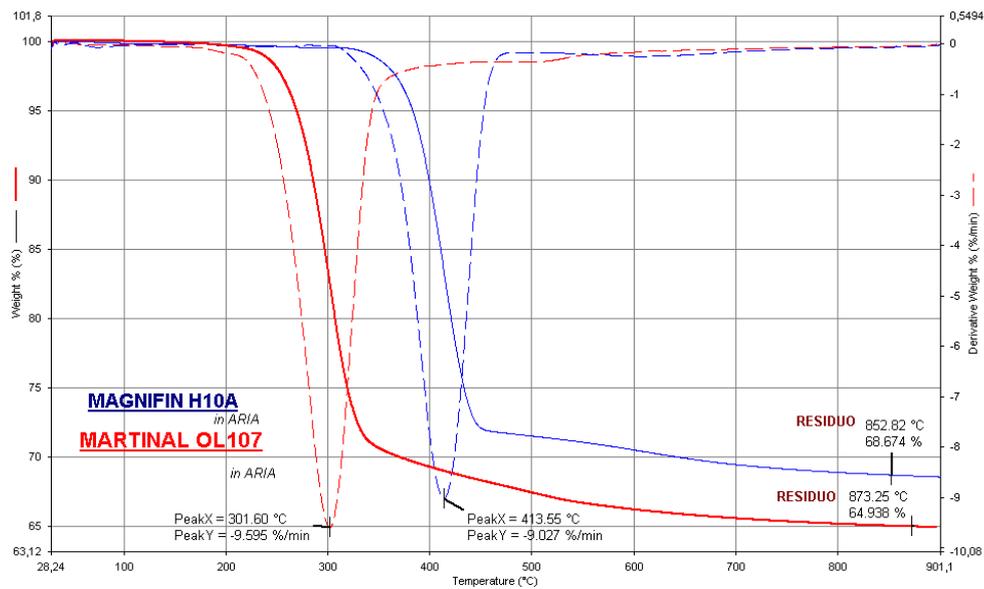


Figura 6.14: termogramma di confronto per le curve sovrapposte dei due prodotti commerciali a base di idrossido di Alluminio (Martinal OL107) e idrossido di Magnesio (Magnifin H10A).

Infine è stato effettuato un test al cono calorimetro per l'ultima miscela testata Test V.05. I risultati grafici sono riportati in Figura 6.15.

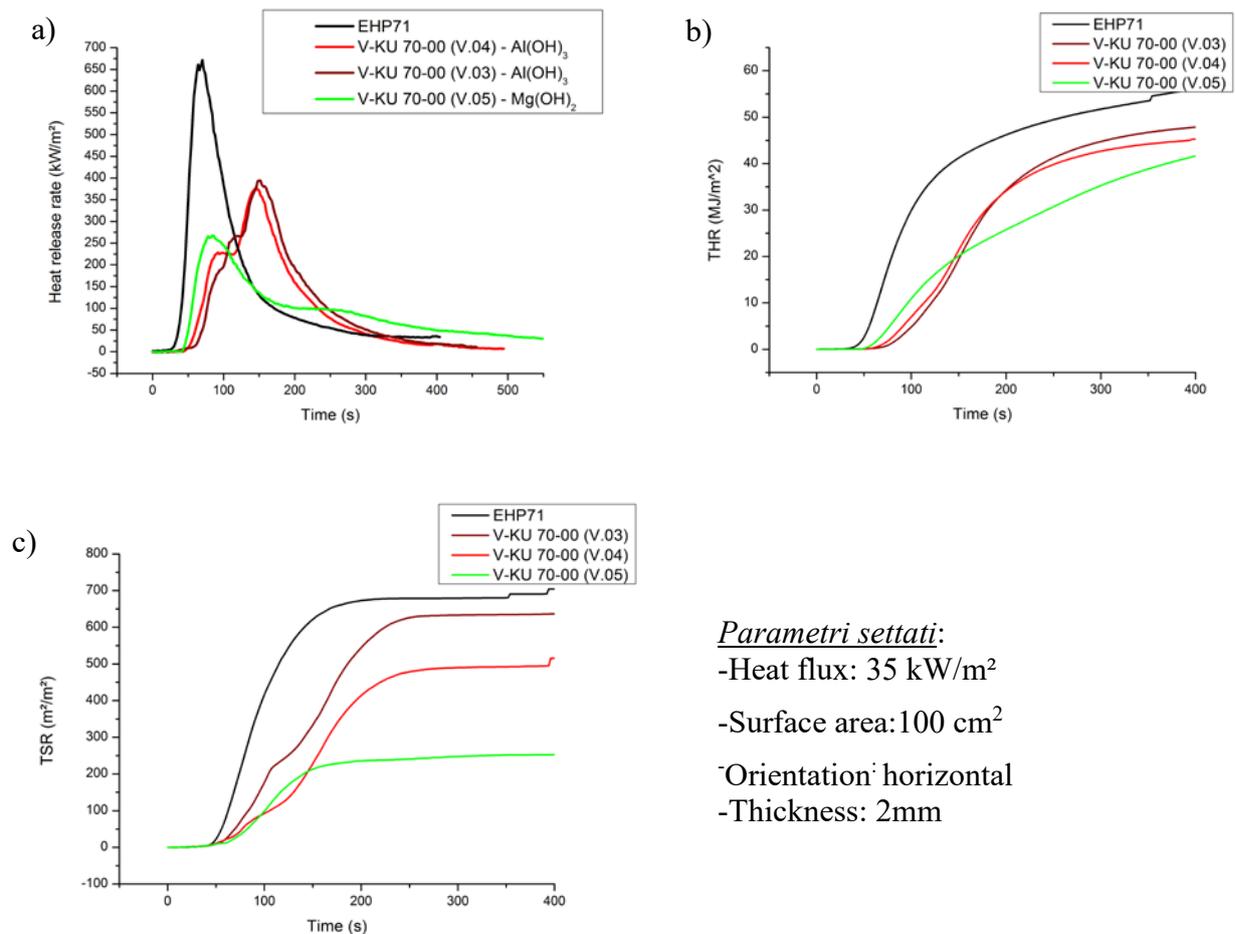


Figura 6.15: a) andamento del parametro principale HRR in funzione del tempo di misura; (b) andamento del parametro THR in funzione del tempo di misura; c) andamento del parametro TSR in funzione del tempo di misura per la mescola V.05

Tabella 6.13: parametri caratteristici della misura al cono-calorimetro per le mescole elencate

Campione	TTI (s)	pkHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
EHP71	36	686	54	675
V-KU 70-00 (V.03)	85	431	47	638
V-KU 70-00 (V.04)	64	395	44	494
V-KU 70-00 (V.05)	50	271,87	41,5	257

Con l'aggiunta del ritardante di fiamma inorganico a base di idrossido di magnesio il tempo di innesco risulta ritardato del 38% rispetto al TTI della mescola EHP71, dichiarata infiammabile (Tabella 6.13). È evidente come il TTI assegnato alla mescola V.05 sia il più basso se confrontato con il tempo di innesco delle altre mescole antifiamma contenenti idrossido di alluminio. Quindi la mescola V.05, dal punto di vista della risposta al fuoco, sembra funzionare peggio per i primi ≈ 110 s (in riferimento al punto di intersezione per le curve delle tre mescole antifiamma riportato nel grafico in Figura 6.15 a), rilasciando una quantità di calore più elevata THR (Figura 6.15b) e con una velocità di rilascio maggiore HRR (Figura 6.15a), rispetto alle mescole V.03 e V.04. In particolare nella curva HRR (Figura 6.7a) delle due mescole V-KU 70-00 (V.03 e V.04) si potevano notare due stadi a diversa pendenza dell'andamento complessivo. Va ricordato infatti come queste ultime formavano repentinamente lo scudo termico-fisico superficiale, che andava poi incontro a fessurazione, comportando un incremento repentino della curva HRR sino alla comparsa del picco. Nel caso qui riportato invece, per i primi 150s, non si crea niente, anzi la mescola V.05 sembra degradare con un andamento che richiama quello della mescola EHP71 infiammabile. Successivamente per T comprese tra i 150-250°C si assiste ad una sorta di plateau e non ad un decremento netto con pendenza elevata (come nella curva nera per la mescola EHP71). A temperature maggiori quindi la formazione dello scudo ossidico superficiale rallenta la velocità di rilascio del calore. Il peggioramento del valore di TTI però è da tenere considerazione perché si ripercuote sulla sicurezza delle persone durante il possibile innesco di un incendio. Bisogna tener presente che la legge per la sicurezza prevede che qualsiasi luogo pubblico debba poter essere evacuato in 3 minuti. È stato calcolato che in caso di incendio sviluppato in un ambiente chiuso (per esempio un cinema o un teatro), ogni qualvolta si riesca ad aumentare questo tempo di innesco di circa 6-7 secondi, prima dell'avvento del flashover, si riescono a portare in salvo il doppio delle persone. Se si tiene dunque conto dei primi secondi del "fire scenario" è ovvio che se si favorisce un'immissione di calore (valore THR) maggiore e si osserva un TTI solo di 50s per la mescola V.05, rispetto per esempio al TTI=85s della mescola V.03, la situazione risulta sicuramente peggiorativa. Nel caso della mescola V.03 si hanno ben 35s in più per evacuare l'ambiente chiuso. Mentre se si considerano gli oggetti presenti, ovvero quello che resta nell'ambiente durante il divampare dell'incendio, è ovvio che avere un pkHRR di 270 kW/m² porti ad un risultato migliore per quanto riguarda i danni alle cose. È possibile tuttavia attribuire l'effetto di innesco anticipato alla ridotta quantità di additivo antifiamma introdotto in mescola (130 phr). Il picco di velocità del rilascio calore (pkHRR) risulta ridotto circa del 60% rispetto alla mescola infiammabile iniziale, così come anche il calore totale rilasciato risulta essere più basso di un valore pari al 10%, con un valore simile a quello riportato per le altre due mescole V.03 e V.04, per tempi elevati.

Menzione particolare va alla quantità di fumi rilasciata, indicata dal parametro TSR, che risulta avere il valore più basso in assoluto, con una riduzione pari al 62% sul valore medio di **TSR** per la mescola EHP71. Il decremento della quantità di fumi rilasciati dal compound investigato può essere spiegato segnalando che l'elastomero EPDM e l'antifiamma a base di idrossido di magnesio subiscono processo di vulcanizzazione, post formatura, per diventare una matrice reticolata e quindi creare uno strato isolante più compatto durante la combustione. All'inizio della combustione del composito, i prodotti degradati, principalmente a base di ossido di magnesio, migrano sulla superficie e formano uno strato barriera ben strutturato.

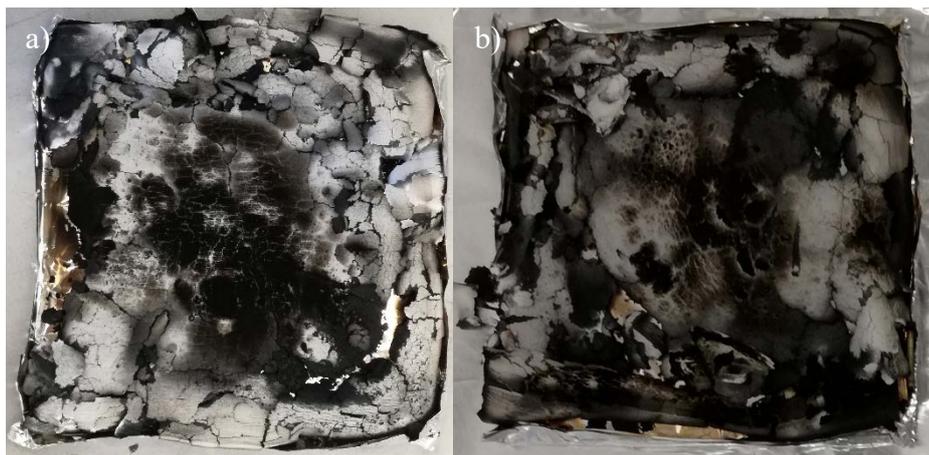


Figura 6.16: residuo del provino ottenuto dal test al cono calorimetro delle mescole a) V-KU 70-00 (V.05) e b) V-KU 70-00 (V.03).

Nella Figura 6.16 vengono riportati i due residui post test al cono calorimetro delle due mescole a base rispettivamente di idrossido di magnesio (V.05) e di idrossido di alluminio (V.03). Dal punto di vista visivo macroscopico i due residui sembrano equivalenti. In ambo i casi la superficie risulta ricoperta di cenere grigia e il residuo finale risulta friabile e sfaldato.

Infine è stata utilizzata la microscopia elettronica a scansione (SEM) per indagare la morfologia del residuo derivante dal test al cono-calorimetro, riportato in Figura 6.16 a) per il Test V.05. Il campione è stato precedentemente rivestito con uno strato conduttivo. Le micrografie del residuo sono state ottenute impostando i seguenti parametri: una tensione di accelerazione di 20 KV, una corrente del fascio di 3,075 A, una distanza di lavoro di 13 mm, intero sistema in alto vuoto. Le micrografie sono riportate in Figura 6.16.

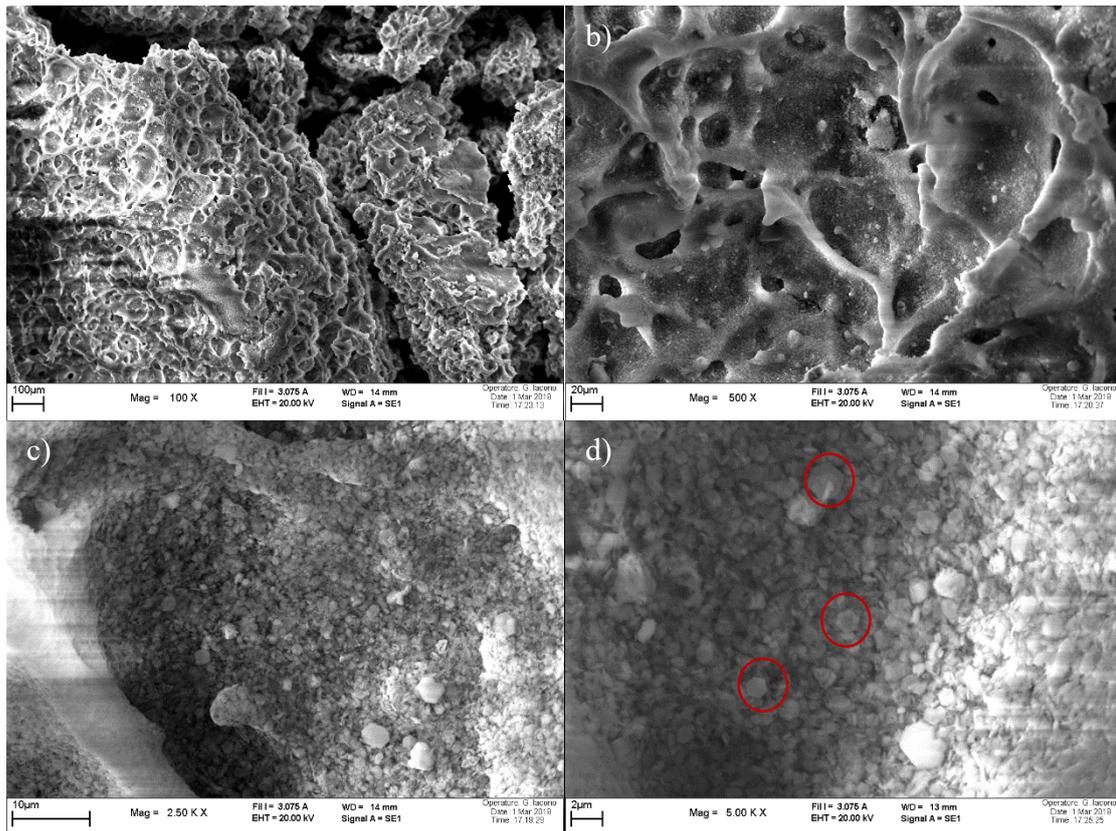


Figura 6.17: micrografie SEM del residuo delle mescola Test V.05, a diversi ingrandimenti: a)100X; b) 500X; c)2500 X e d)5000X con rivelazione di elettroni secondari (SE)

Vengono discusse le micrografie ottenute tramite la raccolta di elettroni secondari (SE). La micrografia 6.17a mostra come la morfologia di questo residuo sia paragonabile a quella di una spugna a celle aperte e la struttura risulti più chiusa e compatta rispetto a quella individuata per il composto contenente idrossido di alluminio. È altresì evidente come ci siano delle crepe tra i vari blocchi in cui è suddiviso il residuo, a causa della sua fragilità e friabilità intrinseca, essendo composto quasi totalmente da materiale ceramico (ossidi di magnesio) post combustione a $T > 800^{\circ}\text{C}$. Ad ingrandimenti maggiori (Figura 6.17d), indagando la cavità interna dei pori della struttura, appaiono dei cristalli con forma esagonale regolare di dimensioni micrometriche (evidenziati in rosso) a dimostrazione della stabilità della struttura venutasi a creare. Le particelle hanno spessore dell'ordine dei centinaia di nanometri. È possibile che queste strutture derivino dal processo di sintesi della polvere di idrossido di magnesio, sostanza utilizzata come ritardante di fiamma: “*synthetic large crystal material with controlled particle morphology*” [38]. Queste particelle sono solitamente caratterizzate da un'area superficiale relativamente bassa (al massimo $10 \text{ m}^2/\text{g}$) e da dimensioni molto simili tra di loro. Non danno tendenza ad agglomerare e presentano una ben determinata morfologia particellare simil piastrina esagonale (“platelike”). Il processo di sintesi più accreditato sembra essere quello di conversione idrotermica, con l'utilizzo di nitrato di magnesio come precursore.

Le micrografie ricavate tramite rilevazione degli elettroni retro-diffusi (Figura 6.18), a diversi ingrandimenti, rilevano un'omogeneità chimica sulla superficie a causa della quasi totale assenza di zone a diversa intensità luminosa, rispetto al fondo scuro.

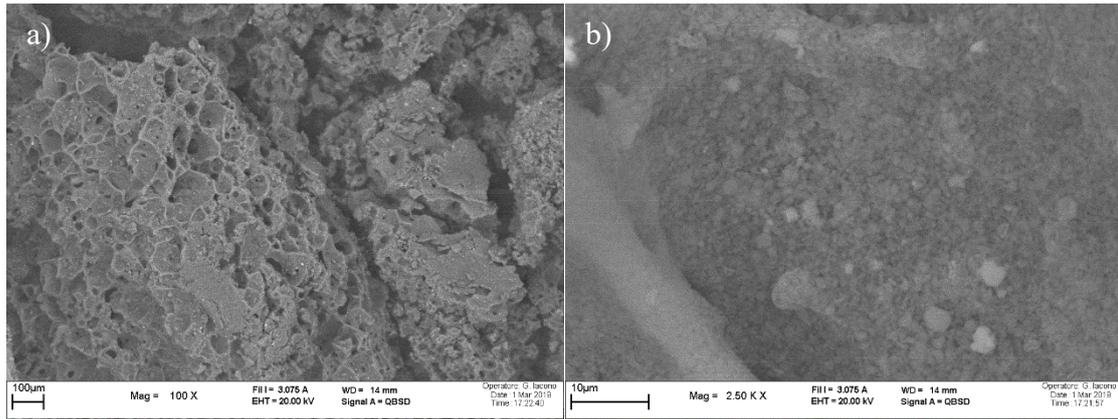


Figura 6.18: micrografie SEM del residuo delle mescola Test V.03. Superficie interna indagata a diversi ingrandimenti: a)500X; b) 2500X con rivelazione di elettroni retrodiffusi (BSE).

È ipotizzabile dunque che l'intera superficie interna/esterna sia ricoperta da una fitte rete a base ossido di magnesio.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi si è cercato di sviluppare dei sistemi ritardati alla fiamma a base EPDM, studiandone le proprietà reologiche, meccaniche e di resistenza al fuoco con lo scopo di risolvere la problematica della bassa stabilità termica del compound base EHP71. In fase di ricettazione del compound si è cercato però sempre di combinare la necessità di avere un prodotto ritardato alla fiamma con quella della lavorabilità, in vista del successivo processo di estrusione/stampaggio. Lo studio della diversa risposta alla combustione dei compound polimerici in esame, valutata attraverso prove di resistenza al fuoco (test combustione orizzontale, LOI, cono calorimetro) ha permesso di ottimizzare la miscela oggetto d'indagine sino all'ottenimento, per la miscela più performante V-KU 70-00 (V.02), di un valore di LOI massimo pari a **34,2%**. Inoltre la caratterizzazione termica (TGA) ha permesso di prevedere i meccanismi di degradazione termo-ossidativa e di appurare l'effetto del singolo ritardante di fiamma scelto verificandone le reazioni chimiche svolte.

In particolare nella prima parte del progetto di tesi ci si è focalizzati sull'utilizzo di un additivo antifiama che afferisce alla categoria dei composti fosforati. L'obiettivo è stato quello di valutare l'incidenza delle quattro variabili principali (*quantità di carbon black, quantità di additivo a base fosforo, tipologia di silici/silicati e tipologia di olio plastificante*) sulle caratteristiche meccaniche e reologiche, ma soprattutto sul comportamento alla fiamma del compound designato. La miscela ATF-75 (V.03), con il rapporto di concentrazioni P/CB (composto fosforato/carbon black) ottimizzato (pari a 0,89), è risultata essere la più performante, fornendo un valore di LOI pari a **29,8%**. La quantità cospicua di residuo presente nel termogramma del Test ATF-75 (V.03) (curva rossa in Figura 5.7) ha suggerito che il materiale sia maggiormente preservato a temperature elevate; il picco della curva derivata (tratteggiata rossa) in Figura 5.7, spostato a T più alte ($\Delta T \approx 40^\circ\text{C}$) rispetto al corrispondente picco per la miscela di produzione EHP71 (curva tratteggiata verde), ha invece indicato che il processo di degradazione sia favorevolmente ritardato in temperatura. Dall'analisi del test al cono-calorimetro è risultato evidente come principalmente con l'aggiunta del ritardante di fiamma a base fosforo (curva verde in Figura 5.10) il picco di velocità del rilascio calore (pkHRR) sia stato fortemente abbattuto, con un decremento del 64% rispetto al picco della miscela infiammabile EHP71. Infine è stata utilizzata la microscopia elettronica a scansione (SEM) per indagare la morfologia del residuo carbonizzato derivante dal test al cono-calorimetro. È palese come la struttura superficiale formatosi, nel caso dell'utilizzo del composto fosforato, sia compatta e discretamente planare (Figura 5.12, in rosso). Questa struttura è tale da rallentare effettivamente la degradazione termo-ossidativa del compound target, fenomeno comprovato dal valore più basso del pkHRR.

Negli ultimi anni, gli additivi ritardanti di fiamma con effetto intumescente (IFR) hanno destato una grande attenzione nel ritardo di fiamma dei materiali polimerici, da parte della comunità scientifica. Nonostante ciò, ad oggi vengono riportati in letteratura solo pochi lavori specifici in cui si è cercato di additivare il compound base EPDM con un sistema intumescente, valutandone le proprietà di flame retardant. Il sistema IFR segue la filosofia della prevenzione, infatti si prova ad intervenire nella fase condensata prima ancora che la fiamma si inneschi, cioè si cerca di interrompere il processo di degradazione termossidativa del polimero. I sistemi intumescenti formano per riscaldamento una fase carbonizzata espansa a struttura multicellulare, termicamente stabile che isola il materiale sottostante dall'azione della fiamma. Si è notato comunque un principio di fenomeno di intumescenza

(Figura 5.12) a causa dell'utilizzo del composto fosforato. In un'ottica di prospettiva futura il seguente lavoro ha dunque l'ulteriore obiettivo di sviluppare un **sistema IFR complementare ai comuni prodotti antifiamma menzionati**.

Nella seconda parte del percorso di tesi è stata invece sondata una strada più tradizionale che consiste nell'utilizzo di composti inorganici come additivi ritardanti di fiamma: $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Si è proceduto addizionando la miscela di base con una quantità elevata di additivo antifiamma a base di $\text{Al}(\text{OH})_3$ ottenendo un valore di LOI massimo assoluto pari a **34,2%** per la miscela più performante V-KU 70-00 (V.02). Si è provato, in un secondo momento a sostituire tale ingrediente con il più efficace idrossido di magnesio, ottenendo il compound V-KU 70-00 (V.05) con le migliori proprietà meccaniche e reologiche. La quantità cospicua di Residuo presente nel termogramma del Test V-KU 70-00 (V.04) e V0.5 (curva rossa in Figura 6.13) ha suggerito che, anche in questo caso, il materiale sia maggiormente preservato a temperature elevate. Dal test al cono-calorimetro è risultato come con l'aggiunta del ritardante di fiamma inorganico a base idrossido di alluminio sia il tempo di innesco ad essere maggiormente ottimizzato, risultando aumentato del 57% rispetto alla miscela di produzione EHP71. Menzione particolare, in questo caso, va alla quantità di fumi rilasciata, indicata dal parametro TSR (total smoke release), che è risultata avere il valore più basso in assoluto per la miscela a base idrossido di magnesio V-KU 70-00 (V.05), con una riduzione pari al 62% sul valore medio del TSR se rapportato alla miscela EHP71. Nel caso della miscela a base di idrossido di alluminio (Figura 6.9) la superficie del residuo trattato ha presentato sì una rete fitta superficiale, ma fessurata. Considerazione derivante dall'analisi morfologica, eseguita al SEM, sul residuo delle mescole più performanti. Questa rete, finché intatta, agisce da scudo termico-fisico provocando un aumento considerevole del TTI. La morfologia del residuo contenente $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figura 6.17) è risultata invece paragonabile a quella di una spugna a celle aperte; la struttura è risultata più chiusa e compatta rispetto a quella individuata per il composto contenente idrossido di alluminio, da cui presumibilmente deriva un valore in assoluto più basso di TSR. In conclusione, si può affermare che la formulazione della miscela V-KU 70-00 (V.02) sia ottimizzata rispetto alle caratteristiche richieste dalla normativa di riferimento (DIN EN 45545-2) e presenti quindi una migliore resistenza al fuoco, benché le proprietà meccaniche/reologiche siano ancora da ottimizzare. Sicuramente le proprietà reologiche sono state migliorate con la produzione della miscela V-KU 70-00 (V.04) ottenendo però un valore di LOI di 31.1%. Le proprietà meccaniche invece, non hanno dei limiti dichiarati a progetto in quanto l'obiettivo del lavoro svolto è quello di mettere a punto una "sistema flame retardant a base EPDM", in fase puramente sperimentale. Quindi, una volta ottimizzata la miscela antifiamma si potrà intervenire sugli altri ingredienti base al fine di migliorare le proprietà meccaniche per andare incontro alle esigenze del cliente.

BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA

- [1] Karpeles, R., & Grossi, A. V. (2001). EPDM rubber technology. *PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK-*, 61, 845-876.
- [2] Rubber Tree, *Hevea Brasiliensis*, <https://www.rainforest-alliance.org/species/rubber-tree> [online]
- [3] Baccaredda Boy M., 1976, *Materie plastiche ed elastomeri*, Casa editrice ambrosiana, Milano
- [4] Viola G.T., Bacchelli F., Fabbri A., *Enciclopedia degli idrocarburi Treccani*, vol. II, cap. 12.3, pp 789-836
- [5] Mark H.F. (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) (1985-1990) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 24v.
- [6] Flory, P. J. (1953). *Statistical thermodynamics of polymer solutions. Principles of polymer chemistry*, 495-540.
- [7] Bacchelli F. "Reologia ed elastomeri" – *Associazione italiana di reologia* (2004)
- [8] American Laboratory, *How to Best Measure a Viscosity Flow Curve*, <https://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/187241-Getting-the-Complete-Picture-How-to-Best-Measure-a-Viscosity-Flow-Curve> [online]
- [9] Leblanc, J. L. (1996). "Rhéologie des élastomères et mise en oeuvre des polymères." Artel, Belgique.
- [10] Three Main Properties of Carbon Black, <http://www.carbonblack.jp/en/cb/tokusei.html> [online]
- [11] Iodine numbers in carbon blacks, <http://laboratorytalk.com/article/177100/iodine-numbers-in-carbon-black> [online]
- [12] Rueda, M. M., Auscher, M. C., Fulchiron, R., Perie, T., Martin, G., Sonntag, P., & Cassagnau, P. (2017). Rheology and applications of highly filled polymers: a review of current understanding. *Progress in Polymer Science*, 66, 22-53.
- [13] Fancy, M. A., Joseph, R., & Varghese, S. (2013). *Elastomer processing*. In *Advances in Elastomers I* (pp. 137-166). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [14] Estrusione, Xpolymers, <https://www.xpolymers.it/estruzione-1.html> [online]
- [15] Elastomero, <https://it.wikipedia.org/wiki/Elastomero> [online]
- [16] Ethylidene norbornene, https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylidene_norbornene [online]
- [17] Venditto V. (2012), *Polymer technology, PON Nanocomposite Form*, http://www.polymertechnology.it/bacheca/NanocompositeForm/page0/files/4-stato_amorfo.pdf [online]
- [18] Flame retardants – online, <https://www.flameretardants-online.com> [online]
- [19] Frache, A., & Camino, G. (2012). *Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri* (Vol. 8). Edizioni Nuova Cultura.
- [20] Camino, B., & Camino, G. (2019). The chemical kinetics of the polymer combustion allows for inherent fire retardant synergism. *Polymer Degradation and Stability*, 160, 142-147.
- [21] Lorenzi M., Garlaschi E., Zambotti S., *Meccanismi e formulazioni per polimeri*

ingegneristici: ieri, oggi e domani. Presented at workshop: Polimeri ingegneristici: le nuove frontiere sull'autoestinguenza. Verona, Italy, 15 April 2014

- [22] Velencoso, M. M., Battig, A., Markwart, J. C., Schartel, B., & Wurm, F. R. (2018). Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(33), 10450-10467.
- [23] Shen, K. K., Schultz, D. R., (2001) In *Rubber Technology — Compounding and Testing for Performance*, Dick, J. S., (Ed.), Hanser, Munich, pp. 489–503
- [24] Lallas, P. L. (2001). The Stockholm Convention on persistent organic pollutants. *American Journal of International Law*, 95(3), 692-708.
- [25] Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials science and engineering: R: Reports*, 63(3), 100-125.
- [26] Schartel, B., Kunze, R., & Neubert, D. (2002). Red phosphorus–controlled decomposition for fire retardant PA 66. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(10), 2060-2071.
- [27] Tang, G., Hu, Y., & Song, L. (2013). Study on the flammability and thermal degradation of a novel intumescent flame retardant EPDM composite. *Procedia Engineering*, 62, 371-376.
- [28] Nair, A. B., Kurian, P., & Joseph, R. (2012). Effect of aluminium hydroxide, chlorinated polyethylene, decabromo biphenyl oxide and expanded graphite on thermal, mechanical and sorption properties of oil-extended ethylene–propylene–diene terpolymer rubber. *Materials & Design*, 40, 80-89.
- [29] Canaud, C., Visconte, L. L. Y., & Reis Nunes, R. C. (2001). Mechanical and Flammability Properties of ATH-Filled EPDM Compositions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 286(7), 377-381.
- [30] Yen, Y. Y., Wang, H. T., & Guo, W. J. (2013). Synergistic effect of aluminum hydroxide and nanoclay on flame retardancy and mechanical properties of EPDM composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(3), 2042-2048.
- [31] Rosca, I. D., & Vergnaud, J. M. (2001). Study of process of cure of EPDM rubbers in moving die rheometer. *Plastics, rubber and composites*, 30(6), 275-281.
- [32] Östman, B., Stensaas, J., & Hovde, P. (1992). Smoke production in the cone calorimeter and the room fire test for surface products-correlation studies.
- [33] Le Bras, M., Bourbigot, S., Delporte, C., Siat, C., & Le Tallec, Y. (1996). New intumescent formulations of fire-retardant polypropylene—discussion of the free radical mechanism of the formation of carbonaceous protective material during the thermo-oxidative treatment of the additives. *Fire and materials*, 20(4), 191-203.
- [34] Zhou, S., Wang, Z., Gui, Z., & Hu, Y. (2008). A study of the novel intumescent flame-retarded PP/EPDM copolymer blends. *Journal of applied polymer science*, 110(6), 3804-3811.
- [35] Chen, R., Lu, S., Li, C., Li, M., & Lo, S. (2015). Characterization of thermal decomposition behavior of commercial flame-retardant ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(1), 449-461.
- [36] Camino, G., Maffezzoli, A., Braglia, M., De Lazzaro, M., & Zammarano, M. (2001). Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 74(3), 457-464..

- [37] Song, G., Ma, S., Tang, G., Yin, Z., & Wang, X. (2010). Preparation and characterization of flame retardant form-stable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nano magnesium hydroxide. *Energy*, 35(5), 2179-2183.
- [38] Hornsby, P. R. (2001). Fire retardant fillers for polymers. *International Materials Reviews*, 46(4), 199-210.