POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Valutazione della sepiolite nell'additivazione antifiamma del plastisol di PVC

Relatore

Prof. Alberto FRACHE

Correlatore esterno

Dott.ssa Paola BORIO

Candidato

Martina DE PIETRA

Marzo 2021

Sommario

1. Introduzione 1
2. Il gruppo Habasit e Habasit Italiana 3
3. Plastisol di PVC 5
4. Meccanismo di combustione dei polimeri 7
5. Ritardanti di fiamma 11
   5.1 Idrossidi inorganici 11
   5.2 Composti alogenati 12
   5.3 Sistemi sinergici alogeno-metallo: Sb_2O_3 13
   5.4 Composti fosforati 13
   5.5 Sistemi a comportamento intumescente 14
   5.6 Nanocompositi 15
6. Sepioliti 17
7. Materiali 21
8. Strumentazione 23
   8.1 Agitatore Maver AMW750 23
   8.2 Turbo-miscelatore TDFP 5 24
   8.3 Viscosimetro Brookfield DV1 25
   8.4 Reometro Haake RS75 25
   8.5 Banchetto da spalmatura e forno W. Mathis AG 26
   8.6 Pressa Gibitre 27
   8.7 Dinamometro mono colonna Zwick/Roell 28
   8.8 Durometro 29
   8.9 LOI 30
   8.10 Abrasimetro Taber 31
9. Design of Experiments – DOE 33
10. Formulazioni di partenza 35
   10.1 Preparazione 35
   10.2 Viscosità 38
   10.3 Spalmatura 41
11. Caratterizzazione delle formulazioni di partenza 43
   11.1 Prove meccaniche 43
   11.2 Durezza 45
   11.3 LOI 45

12. Formulazioni modificate 53
12.1 Preparazione 53
12.2 Viscosità 55
12.3 Spalmatura 57
13. Caratterizzazione delle formulazioni modificate 59
13.1 Prove meccaniche 59
13.2 Durezza 60
13.3 LOI 61
13.4 Abrasione 64
14. Preparazione e caratterizzazione finale di un tessuto tecnico 67
14.1 Spalmatura 67
14.2 UL 94 - V 68
14.3 ISO 340 73
14.4 Smoke chamber ISO 5659-2 76
15. Discussione dei risultati 79
16. Conclusioni 81
Indice delle figure 83
Indice delle tabelle 85
Riferimenti bibliografici 87
Ringraziamenti 91

1. Introduzione

È innegabile che, negli ultimi anni, l'attenzione delle persone e del mondo industriale si sia spostata verso una concezione più "green" della vita e dei consumi. Si è incentivato il riciclo ma anche, e soprattutto, l'innovazione, volgendo sempre più l'occhio verso l'utilizzo di materiali che possano garantire una buona ecosostenibilità, senza però abbassare la qualità dei prodotti offerti.

L'analisi presente in questo elaborato, svolta presso l'azienda Habasit Italiana, consiste nella valutazione di sepioliti come nuovi ritardanti di fiamma per il plastisol di PVC. Tali ritardanti sono stati selezionati in modo tale da garantire un minore impatto sia sulla salute dell'ambiente che delle persone. Naturalmente la richiesta è che si arrivi ad un'efficacia il più simile possibile a quella ottenuta con metodi classici, riducendo però le sostanze critiche emesse in caso di incendio, senza ridurre le proprietà dei prodotti stessi, che devono rimanere competitivi sul mercato e soprattutto rientrare negli standard richiesti.

La struttura di questo lavoro prevede inizialmente una panoramica sulla azienda Habasit, dopodiché si procede a descrivere in cosa consiste il plastisol di PVC, il meccanismo di combustione dei polimeri e le classi di ritardanti alla fiamma maggiormente utilizzati, volgendo infine l'attenzione alle sepioliti, descrivendone struttura e meccanismo di ritardo alla fiamma. Si presentano poi i materiali e gli strumenti utilizzati e il DOE, Design of Experiments, seguito per la scelta del numero efficace di prove da effettuare.

Si prosegue poi con la descrizione delle prime formulazioni testate e la valutazione della relativa viscosità, si descrive la preparazione dei campioni mediante spalmatura e la successiva caratterizzazione degli stessi mediante prove meccaniche e resistenza al fuoco.

Dalle criticità riscontrate nella fase iniziale, si prosegue quindi modificando le composizioni e giungendo alle formulazioni finali, le quali nuovamente vengono descritte e caratterizzate seguendo lo stesso procedimento delle iniziali, a cui però si aggiunge la valutazione della resistenza all'abrasione.

Infine, si descrive la preparazione di un tessuto tecnico e la relativa resistenza al fuoco con le formulazioni più promettenti, per poi terminare con una breve discussione dei risultati ottenuti e le conclusioni tratte dallo svolgimento di questo lavoro.

2. Il gruppo Habasit e Habasit Italiana

Habasit nasce nel 1946 a Basilea, in Svizzera, dalla volontà di avere cinghie di trasmissione e nastri trasportatori di alta qualità in materiale plastico, sicuri e facili da montare.

Lo sviluppo iniziò dal PVC, a cui si aggiunsero successivamente poliammide, poliuretano e poliolefine. Nel corso degli anni sono state acquisite o affiliate altre aziende, fino a rendere Habasit una multinazionale, presente in oltre 70 paesi del mondo e attenta anche all'ecologia e alla protezione ambientale.

I prodotti sviluppati sono molteplici, dai nastri trasportatori con supporto tessile a quelli modulari e monolitici, dalle guide ai sistemi di automazione dei nastri stessi. Analogamente anche i settori di impiego sono molti e molto differenziati, come per esempio il settore tessile, il settore della carta, il settore alimentare ed anche il settore delle costruzioni. [1]

Habasit è molto presente anche su territorio italiano sin dal 1976. Tra i vari stabilimenti presenti su territorio nazionale vi è quello di Vigliano Biellese, in provincia di Biella, specializzato nella produzione di nastri trasportatori di PVC da granuli e da plastisol. Proprio quest'ultima tipologia è stata quella utilizzata per lo studio svolto e presentato in questo elaborato.

3. Plastisol di PVC

Il materiale studiato è plastisol di PVC, una sospensione costituita da particelle polimeriche fini di resina PVC all'interno di una fase liquida continua, costituita prevalentemente da un olio plastificante con l'aggiunta di altri additivi, quali co-stabilizzanti, cariche antifiamma, pigmenti, riempitivi, a seconda dei requisiti del prodotto finale e dell'applicazione. Una volta che si è effettuata la miscelazione dei vari componenti, occorre operare una disaerazione sottovuoto, che rimuova quanto più possibile l'aria inglobata in fase di miscelazione. Terminata la formulazione, occorre scaldare ad una temperatura idonea al fine di completare la dissoluzione del polimero e fare consolidare il plastisol di PVC.

I plastisol sono ampiamente utilizzati in diverse applicazioni, come imballaggi, giocattoli, prodotti biomedicali e prodotti automobilistici, oppure per la produzione di guanti, la deposizione di rivestimenti anticorrosivi o antirumore, la produzione di guaine protettive per cavi elettrici ed anche fasce antiscivolo sui manici di utensili. Vengono applicati mediante procedure che includono rivestimento per spalmatura, per immersione, a spruzzo, stampaggio o altri processi. [2] [3]

La resina può essere ottenuta secondo vari metodi, sono però maggiormente utilizzate resine in sospensione ed in emulsione, poiché si effettuano in acqua, smaltiscono più rapidamente il calore di reazione e consentono un migliore controllo del peso molecolare e della distribuzione granulometrica.

- Processo in emulsione: la polimerizzazione avviene in autoclave, con acqua demineralizzata, monomero di cloruro di vinile, iniziatori di catalisi solubili in acqua e agenti emulsionanti. Il cloruro di vinile viene disperso in fini goccioline mediante agitazione e si raggiunge la temperatura desiderata. L'iniziatore, solubile in acqua, si decompone, creando centri attivi che innescano la reazione. Si ottiene una dispersione stabile di particelle fini di PVC in acqua chiamata 'latex', per via dell'aspetto lattiginoso. Il latex viene poi polverizzato in atomizzatori, che consentono di ottenere sfere cave, chiamate cenosfere, costituite da un elevato numero di particelle elementari. Le cenosfere contengono ancora parte dei prodotti di polimerizzazione, che conferiscono alla resina stabilità termica e facilità di trasformazione, senza contare l'elevata area superficiale, positiva per l'azione di plastificanti.
- Processo in sospensione: la polimerizzazione avviene sempre in autoclave, con acqua demineralizzata, monomero di cloruro di vinile, eventuali comonomeri (come acetato di vinile, acrilati, ecc.), iniziatori insolubili in acqua, colloidi di protezione. Il monomero, in presenza del colloide di protezione, mediante agitazione si disperde in gocce fini contenenti l'iniziatore. Si porta il sistema alla temperatura di polimerizzazione, alla quale l'iniziatore si decompone, generando dei centri attivi che innescano la polimerizzazione. Si ottengono particelle di dimensione variabile e forma più o meno regolare, di porosità controllabile mediante le condizioni di processo, in una sospensione non stabile, slurry, che deve essere mantenuta in agitazione. [2]

Per quanto riguarda i vari additivi, si è deciso di dedicare una sezione più dettagliata nel seguito, più precisamente in corrispondenza del capitolo 7, focalizzandosi su quelli utilizzati nelle formulazioni studiate.

4. Meccanismo di combustione dei polimeri

Generalmente la combustione dei materiali combustibili può essere descritta in maniera accurata utilizzando il triangolo del fuoco, presente in Figura 4.1 [4], sui cui lati sono rappresentate le tre condizioni necessarie per avere incendio; al venir meno anche solo uno di questi fattori, si ha l'estinzione dello stesso. Tale rappresentazione però funziona unicamente se il combustibile è già nella forma volatile.

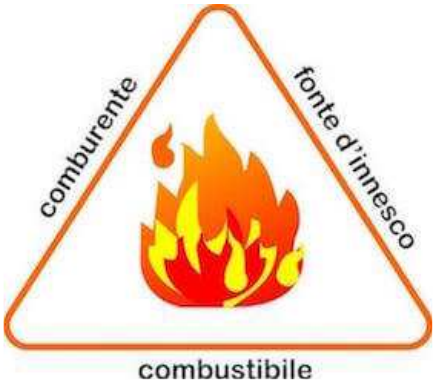

Figura 4.1 Triangolo del fuoco [4]

Nel caso dei polimeri il meccanismo non può più essere descritto unicamente mediante quanto visto in precedenza, ma occorre introdurre un vero e proprio ciclo, presente in Figura 4.2 [5], poiché essi possono intervenire nell'incendio sia in fase condensata, sia in fase gassosa, rendendo molto più complesso lo sviluppo della combustione.
La degradazione comincia a seguito dell'esposizione a una fonte di calore che riscalda il polimero a partire dalla superficie. Si ha termo-ossidazione che comporta la generazione di frammenti volatili dello stesso, che si miscelano all'ossigeno presente e, se la temperatura raggiunge un valore sufficiente da avere auto-innesco oppure se vi sono altre fonti esterne, si ha la generazione della fiamma. Via via che l'incendio prosegue si avrà una maggiore concentrazione dei prodotti di combustione e del calore. Se il calore di combustione è sufficiente a mantenere il tasso di decomposizione termica del polimero, si stabilisce un processo auto-catalitico che, in assenza di interventi esterni, non si interrompe finché il polimero non brucia completamente. [6]

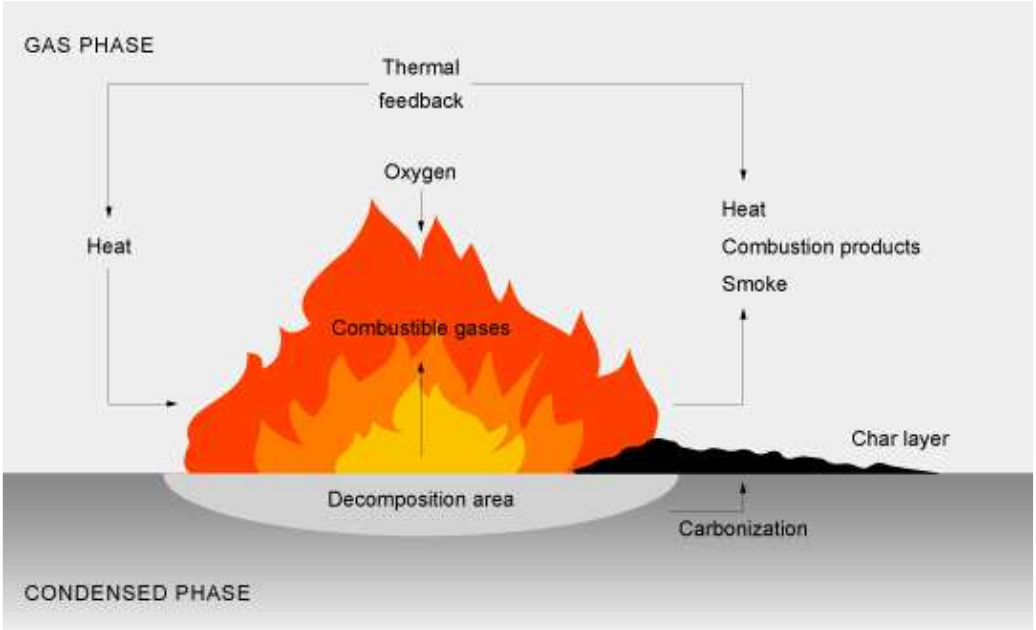

Figura 4.2 Ciclo di combustione dei polimeri [5]

Per interrompere questo ciclo è possibile quindi intervenire in due modi, o in fase gassosa, disperdendo calore o diluendo i combustibili, oppure in fase condensata, anche in questo caso disperdendo calore o promuovendo, nei polimeri in cui è possibile, la formazione di residuo carbonioso, *char*.

Prima di introdurre le tipologie di ritardanti di fiamma, occorre valutare lo svolgimento di un incendio, rappresentato dallo schema presente in Figura 3.3 [7].
In particolare, esso presenta una prima sezione in cui la temperatura rimane pressoché costante finché non si giunge all'innesco. A questo punto, la temperatura inizia ad aumentare, sebbene tale aumento sia limitato. Quando si giunge allo sviluppo dell'incendio, si ha un rapido aumento della temperatura, in particolare ci si trova in corrispondenza del punto di flash-over, oltre il quale non si può più intervenire, ma solo aspettare che si abbia il completo sviluppo e lo spegnimento autonomo dell'incendio. [8]

Questo periodo di tempo in cui è possibile intervenire viene chiamato TTF (Time To Flash-over), a sua volta suddiviso in due intervalli:

- TTI: *Time To Ignition*, in cui è presente ossidazione termica e coinvolge un flusso limitato di calore. In tale arco di tempo è possibile intervenire per ritardare o evitare l'innesco, mediante l'ausilio di ritardanti di fiamma.
- FGF: *Fire Growth time to Flash-over*, in cui la fiamma è già attiva e interviene direttamente pirolisi, quindi unicamente degradazione termica. In tale frangente, il calore generato e la temperatura sono molto elevati, quindi si può tentare di intervenire per ritardare o fermare la combustione, tramite questa volta ritardanti di incendio, il cui scopo è principalmente posticipare e/o ridurre la pendenza del tratto di curva di *flash-over*.

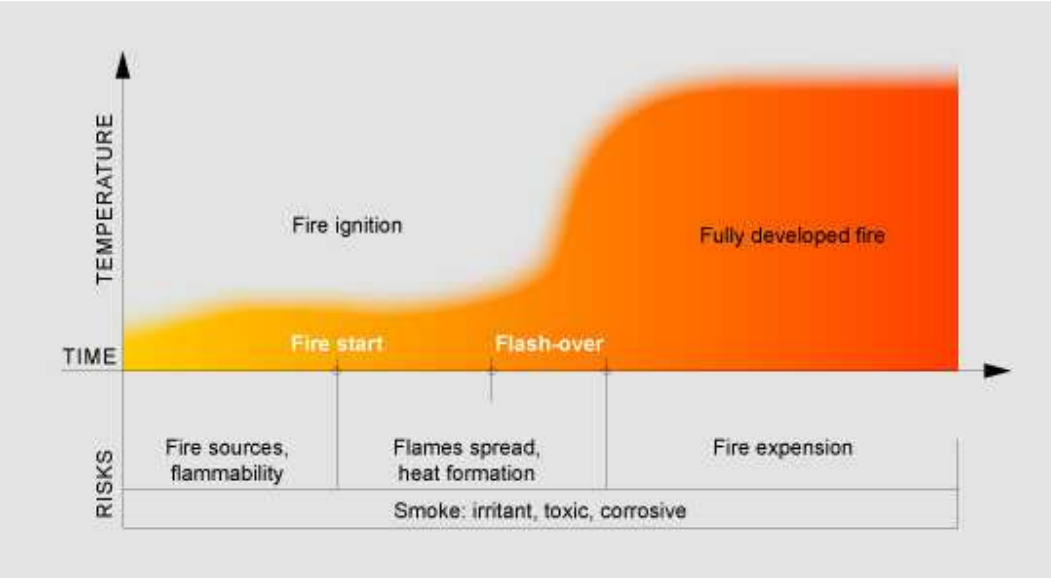

Figura 4.3 Fire Scenario [7]

5. Ritardanti di fiamma

La prima caratteristica che i ritardanti di fiamma devono avere è che siano termicamente stabili nelle fasi di lavorazione. Essi devono inoltre essere compatibili con il polimero per evitare migrazioni che ne ridurrebbero l'effetto ritardante, non devono interferire con gli altri additivi presenti nella formulazione e non dovrebbero essere tossici né svolgere fumi pericolosi. [9]
Le varie tipologie di ritardanti di fiamma possono intervenire in fase condensata oppure in fase gassosa, tramite due meccanismi differenti, fisico o chimico.

È importante specificare, soprattutto per quanto concernerà l'azione in fase gassosa, che le specie volatili prodotte nel corso della combustione interagiscono con ossigeno e vapore atmosferici, generando specie molto reattive, i radicali ·OH e ·H. Tali specie causano la propagazione della combustione secondo le seguenti reazioni:

$$H\cdot + O_2 \leftrightarrows OH\cdot + O\cdot \quad (5.1)$$
$$O\cdot + H_2 \leftrightarrows OH\cdot + H\cdot \quad (5.2)$$
$$OH\cdot + CO \leftrightarrows CO_2 + H\cdot \quad (5.3)$$

In particolare, la reazione (5.3) è esotermica e contribuisce quindi al sostentamento della fiamma per via del calore che fornisce. [10]

5.1 Idrossidi inorganici

Questa categoria di ritardanti agisce tramite un meccanismo puramente fisico, sebbene l'effetto sia dovuto a una reazione chimica di disidratazione. Prendendo ad esempio i due idrossidi inorganici più utilizzati, $Al(OH)_3$ e $Mg(OH)_2$, essi si decompongono a determinate temperature, secondo le reazioni:

$$2\,Al(OH)_3 \xrightarrow{180-220°C} Al_2O_3 + 3\,H_2O \quad (5.4)$$
$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{325-350°C} MgO + H_2O \quad (5.5)$$

Effetto in fase condensata:

- Essendo la disidratazione una reazione endotermica, si ha un abbassamento generale della temperatura della fase condensata.
- L'acqua generata in fase gassosa fornisce un contributo di abbassamento della temperatura tramite il calore latente di vaporizzazione.
- L'ossido che si genera si accumula sulla superficie del materiale, aumentandone la capacità termica, oltre alla capacità di schermare il materiale dalla perdita di altri volatili.

Effetto in fase gas:

- L'acqua in fase vapore generata può diluire i prodotti volatili infiammabili che alimentano la fiamma. La diluizione porta ad una diminuzione della velocità delle reazioni di ossidazione esotermica e di conseguenza della temperatura. È possibile arrivare ad una situazione in cui si ha la riduzione della velocità di degradazione del polimero al di sotto del valore di autoalimentazione del ciclo e, inoltre, se la concentrazione dei prodotti infiammabili scende al di sotto del limite di infiammabilità, si può giungere all'estinzione della fiamma.

Dalle temperature di degradazione degli idrossidi, specificate nelle reazioni (5.4) e (5.5), si evince che la prima accortezza da prendere sia che la temperatura di lavorazione del polimero debba essere inferiore rispetto a quella di azione del ritardante, altrimenti esso si attiverebbe nel momento sbagliato, andando ad inficiare la produzione stessa del materiale plastico. È possibile però utilizzare più tipologie di idrossidi per coprire una fascia più ampia di temperature nel corso dell'incendio. [8] [9] [11]

Il principale vantaggio di questa categoria è il basso impatto ambientale e la non pericolosità dei fumi svolti. Di contro, l'efficienza è molto bassa, e dunque servono elevate concentrazioni, anche fino al 60% [12], per riuscire ad ottenere un buon comportamento alla fiamma.

Sono stati i primi ritardanti utilizzati, facili da ottenere e poco impattanti a livello ambientale perché svolgono acqua. Il problema, come detto, è la scarsa efficienza, che ha portato allo sviluppo di composti alogenati per ottenere migliori proprietà.

5.2 Composti alogenati

Gli acidi alogenidrici HX, generati da precursori come clorurati o bromurati nel corso della combustione, passano in fase gas evaporando ed inibiscono la fiamma, reagendo con i radicali ·OH e ·H generati secondo quanto visto nelle reazioni (5.1), (5.2), (5.3), sostituendoli con radicali alogeni meno reattivi. Il meccanismo secondo cui agiscono, avvelenando la fiamma, è chimico ed è descritto dalle seguenti reazioni:

$$\mathrm{H}\cdot + \mathrm{HX} \rightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{X}\cdot \tag{5.6}$$

$$\mathrm{OH}\cdot + \mathrm{HX} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{X}\cdot \tag{5.7}$$

Si ottiene così la riduzione delle reazioni radicaliche nella fiamma, che comporta la riduzione di trasferimento di calore al polimero.
Siccome X· è più stabile, ha tempo di vita maggiore ed è in grado di interagire con il polimero R, strappandone un atomo di H dalla catena e ricomponendosi come HX, tornando nuovamente disponibile per proseguire l'avvelenamento della fiamma. Questo comportamento catalitico, che fa sì che il composto alogenato non si consumi e che quindi consente l'utilizzo di percentuali molto basse di ritardante dell'ordine del 10-15%, è mostrato nella reazione (5.8). [9]

$$\mathrm{X}\cdot + \mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{R}\cdot + \mathrm{HX} \tag{5.8}$$

Come risulta da quanto esplicato sopra, questa tipologia è la più efficiente, ma è responsabile di ingenti problemi ambientali, quindi si sono cercate altre strade per la sostituzione.

5.3 Sistemi sinergici alogeno-metallo: Sb_2O_3

Questi sistemi funzionano a partire da ossidi metallici i quali, al riscaldamento, formano alogenuri volatili di metalli, ancora più efficienti dei singoli alogenuri visti nella sezione precedente. [9]

Per descrivere le reazioni che avvengono occorre prendere in esame Sb_2O_3 e valutarne le reazioni coinvolte, rappresentate di seguito, sapendo che al riscaldamento l'ossido si trasforma in alogenuro.

$$SbX_3 + H\cdot \rightarrow SbX_2 + HX \quad (5.9)$$

$$SbX_2 + H\cdot \rightarrow SbX + HX \quad (5.10)$$

$$SbX + H\cdot \rightarrow Sb + HX \quad (5.11)$$

$$Sb + O \rightarrow SbO \quad (5.12)$$

Le particelle di ossido finemente suddivise possono catalizzare la ricombinazione dei radicali in un effetto barriera. Inoltre, sono in grado di catturare ulteriori radicali H·, secondo le reazioni:

$$SbO + H\cdot \rightarrow SbOH \quad (5.13)$$

$$SbOH + H\cdot \rightarrow SbO + H_2 \quad (5.14)$$

Pertanto, SbX_3 agisce doppiamente come inibitore poiché, oltre a fornire HX, è una fonte di SbO, il quale catalizza la cattura di ulteriori radicali reattivi nella fiamma, come mostrato nelle reazioni (5.13) e (5.14). Questo spiega il cosiddetto effetto "sinergico" di alogeno-Sb_2O_3 se l'azione avviene in fase gassosa. Infatti, Sb_2O_3 potenzia l'attività di inibizione della fiamma dei composti alogenati fornendo particelle di SbO alla fiamma in aggiunta all'acido alogenidrico, ma di per sé non agirebbe in alcun modo sul ritardo alla fiamma. [9] L'efficienza è molto elevata, l'aggiunta di Sb_2O_3 è pari al 3-6% [11], in aggiunta a clorurati o bromurati, per un totale di circa il 10%. [9]

Il principale problema di queste ultime due categorie trattate, contenenti alogeni, è la generazione di fumi tossici, corrosivi ed oscuranti, senza contare la possibile generazione di dibenzodiossine e dibenzofurani. [9] [13]
Inoltre, il triossido di antimonio risulta essere pericoloso per la salute umana, sia per inalazione che per contatto con la pelle, sono infatti stati svolti studi a seguito dei quali questo composto è sospetto nell'insorgenza di tumori, oltre ai rischi che comporta a livello ambientale una eventuale perdita di prodotto. [14] [15] [16]
Proprio la criticità di questi componenti spinge la ricerca verso sistemi meno pericolosi e più ecosostenibili, ed è proprio quello che si cerca di valutare in questo elaborato. Infatti, si è trattato il caso di Sb_2O_3 poiché, oltre ad essere uno dei più utilizzati in ambito industriale, è anche il sinergico utilizzato dall'azienda Habasit Italiana, siccome fornisce la garanzia di rientrare negli standard richiesti per le varie applicazioni.

5.4 Composti fosforati

Per quanto riguarda la ricerca di composti *halogen free*, privi di alogeni, sono stati sviluppati i composti fosforati. Il meccanismo secondo cui questi composti agiscono è di tipo chimico, sia sulla fase condensata che su quella gassosa. In particolare, il fosforo, che deriva da diverse fonti,

si ossida, generando una specie radicalica PO·. Tale specie reagirà successivamente con i radicali ·OH e ·H della fiamma, generati secondo quanto visto in (5.1), (5.2), (5.3), andando quindi a intervenire sulla fase gassosa. Quanto riportato sopra è mostrato nelle reazioni seguenti:

$$H\cdot + PO\cdot \rightarrow HPO \tag{5.15}$$

$$H\cdot + HPO \rightarrow H_2 + PO\cdot \tag{5.16}$$

Allo stesso tempo in fase condensata sono presenti specie acide, che favoriscono la creazione di char che diminuirà la concentrazione dei composti volatili. Il principale vantaggio è la possibilità di azione sia in fase condensata che gassosa, oltre al fatto che i precursori di fosforo possono essere di varia natura, ampliando quindi il numero di polimeri su cui è possibile agire. L'efficienza di questi ritardanti è media, ciò comporta la necessità di usare percentuali nell'ordine del 20-30%. Inoltre, essi esplicano un'azione più importante se in sinergia con altri composti, come avviene per i sistemi intumescenti, descritti nella sezione successiva. [8] [9] [17]

5.5 Sistemi a comportamento intumescente

Una ulteriore famiglia di ritardanti privi di composti alogenati sono i sistemi a comportamento intumescente. Questa tipologia di ritardanti è molto particolare, poiché tende ad intervenire prima ancora del tempo di innesco, puntando sulla protezione superficiale preventiva. In particolare, è senza dubbio più semplice agire nella fase condensata quando la temperatura è ancora limitata, rispetto che sulla fase gassosa quando l'incendio è già sviluppato.
Il principio di funzionamento si basa sulla generazione, durante la combustione, di uno strato superficiale carbonizzato ed espanso, costituito da una struttura multicellulare che fornisce isolamento termico al materiale sottostante tramite una vera e propria barriera fisica. Per la maggior parte tali sistemi richiedono:

- un agente carbonifico, che una volta riscaldato formi facilmente char
- un agente spumifico, contenente generalmente azoto, che in decomposizione svolga gas come ammoniaca NH_3
- un catalizzatore, come un acido inorganico.

L'esempio più importante, per le poliolefine in particolare, è costituito da polifosfato di ammonio (APP) e pentaeritritolo (PER). In particolare, APP è sia agente spumifico, per via dell'elevato contenuto di azoto, sia agente catalizzatore, per la presenza di fosforo, che andrà incontro a decomposizione in acido fosforico. Il PER invece svolge la funzione di agente carbonifico, poiché ricco di atomi di carbonio. Tali rivestimenti intumescenti possono soddisfare problemi di natura ecologica e di tossicità, poiché sono privi di alogeni e i gas di decomposizione sono ammoniaca e acqua. Il problema principale è che diminuiscono le proprietà meccaniche del polimero e possono dare problemi di invecchiamento e migrazione. [11] [17] Ad ogni modo possiedono una efficienza media, quindi sono necessarie percentuali nell'ordine del 20-30%. [9]

5.6 Nanocompositi

L'ultima e più recente categoria di ritardanti alla fiamma privi di alogeni sono i nanocompositi. I nanocompositi sono materiali polimerici caricati con particelle che abbiano almeno una delle tre dimensioni inferiori a 100 nm. [18] Generalmente vengono utilizzati riempitivi inorganici, come varie tipologie di minerali argillosi costituiti da strati silicatici, oppure possono essere utilizzati nanotubi di carbonio e altre soluzioni ancora più recenti, come nano fibre di cellulosa [6]. Ciò che rende questa tipologia di materiali interessante è che la dimensione nanometrica consente di ottenere un'interfaccia pressoché continua tra matrice e rinforzante già a basse concentrazioni di quest'ultimo. [19] Questo perché l'area superficiale specifica aumenta notevolmente con la riduzione delle dimensioni della carica, rendendo quindi sufficienti basse percentuali.

Il loro effetto principale è quello di formare una barriera fisica alla superficie della fase condensata, catalizzando la formazione di char, così da aumentare il residuo solido e ridurre le specie volatili. [20] In particolare, è possibile valutare le curve ottenute dall'analisi al cono calorimetro, per comprendere come questa tipologia riduca di molto il calore svolto durante la combustione. Si veda in particolare la Figura 5.1 [13], in cui è mostrato come bastino piccole percentuali di nano filler per fare sì che un nanocomposito riesca a ridurre nettamente il calore svolto.

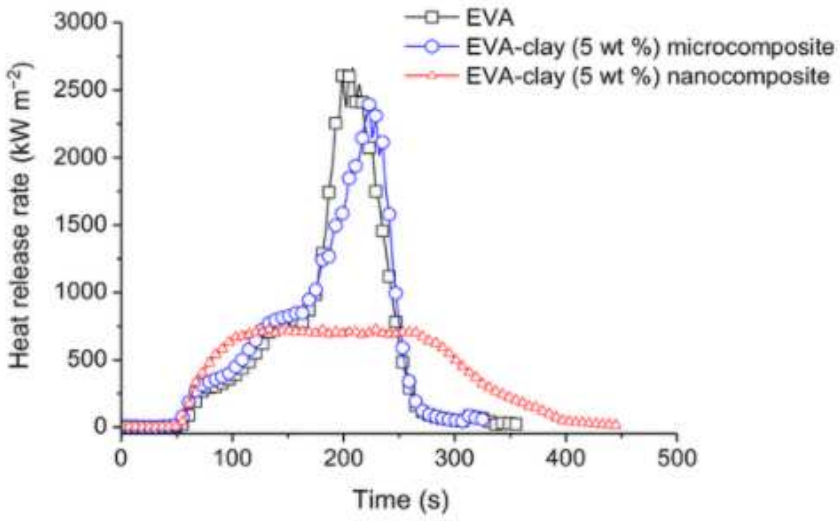

Figura 5.1 Esempio di analisi al cono calorimetro di nanocompositi [13]

Naturalmente le caratteristiche del composito ottenuto dipenderanno dalle cariche utilizzate e dai compatibilizzanti necessari.

Le proprietà meccaniche dei nanocompositi sono molto più elevate di quelle delle matrici tal quali, questo perché si crea un'interfaccia continua che consente di ottenere un aumento del modulo elastico e del carico di rottura del composito [18]

In conclusione, è vero che si ottiene una netta diminuzione della combustione ed un incremento delle proprietà meccaniche, ma in alcuni casi si avrà un abbassamento del tempo di innesco e del LOI (Limiting Oxygen Index).

6. Sepioliti

Le sepioliti sono fillosilicati di magnesio idrato, la cui morfologia aciculare, che risulta visibile in Figura 6.1 [21], deriva dall'organizzazione molecolare di unità $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$. La struttura delle sepioliti è costituita da due strati tetraedrici di silice in cui si pone uno strato ottaedrico di magnesio. Gli strati ottaedrici si estendono con un'inversione ogni sei unità, la quale crea uno strato ottaedrico discontinuo, in cui i blocchi sono strutturalmente collegati tra loro lungo i bordi da legami Si-O-Si, portando alla formazione di pori rettangolari, paralleli all'asse della fibra. [22] [23] [24] È possibile vedere questa struttura nella Figura 6.2. [25]

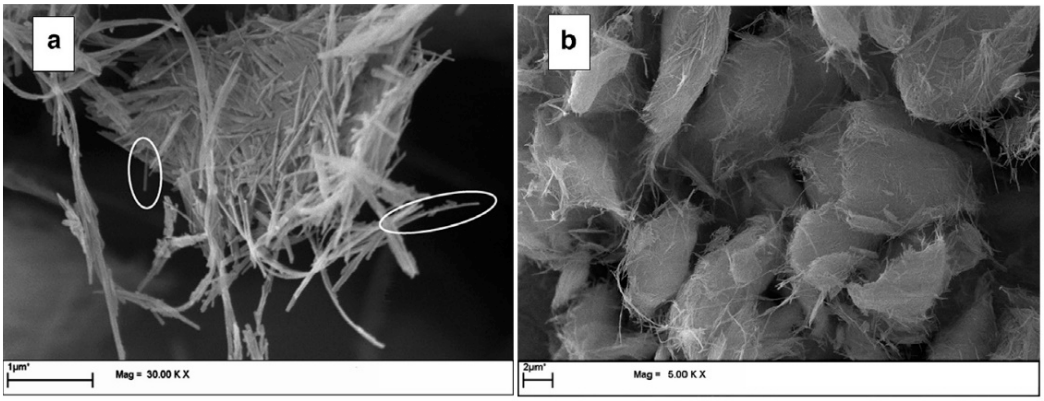

Figura 6.1 Morfologia aciculare di una sepiolite: (a) aghi e (b) aggregati [21]

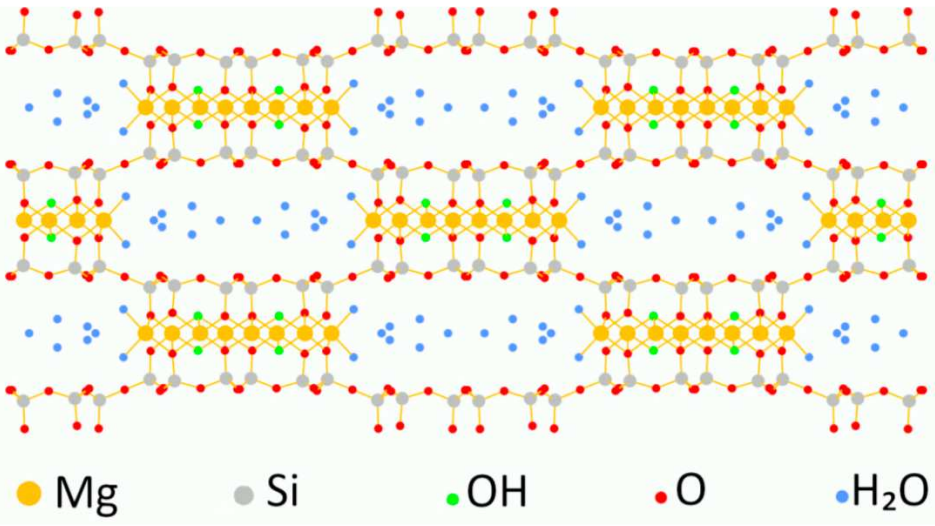

Figura 6.2 Esempio di struttura di una sepiolite lungo il piano (001) [25]

Questi canali nanostrutturati misurano approssimativamente 1 nm x 0,4 nm [26] in sezione trasversale e in condizioni ambientali sono completamente riempiti da acqua zeolitica. I cationi terminali Mg^{2+} che si trovano ai bordi dei fogli ottaedrici completano la loro coordinazione con due molecole di acqua coordinata, che sono a loro volta legate, con legame idrogeno, a molecole di acqua zeolitica situate all'interno dei nano pori del silicato di magnesio. Complessivamente, la morfologia aciculare delle sepioliti e la loro area superficiale molto elevata, circa pari a 300 m^2/g, migliorano l'adesione e la compatibilità con matrici polimeriche e forniscono un ottimo rinforzo, sebbene la dispersione risulti difficoltosa a causa dell'alta tendenza a formare aggregati. È comunque possibile trattare organicamente le sepioliti per facilitare la dispersione e la distribuzione all'interno della matrice polimerica. [21] [24]

La scelta di questi materiali come ritardanti di fiamma è dovuta al facile reperimento della materia prima ma soprattutto alla bassa tossicità nei confronti dell'ambiente e degli operatori che devono utilizzarli. In particolare, il meccanismo con cui le sepioliti vanno ad agire come ritardanti alla fiamma è di tipo fisico, dovuto alla migrazione in superficie delle particelle, con formazione di uno strato protettivo, oppure con accumulo sulla superficie a formare uno strato barriera dopo che il polimero è bruciato.
Oltre a questo aspetto principale ci possono essere altri effetti: uno di tipo catalitico, in cui la sepiolite promuove il processo di carbonizzazione, con formazione di char protettivo, ed uno micromeccanico, per cui la sepiolite può influenzare la struttura del char agendo come rinforzo fibroso, migliorando le proprietà meccaniche della nuova superficie formata, che risulta simile ad una crosta. [27] Inoltre, durante la combustione del polimero, le sepioliti incorrono in varie reazioni, elencate di seguito [28]:

$$Si_2Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8\,H_2O \xrightarrow{20-200°C} Si_2Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 + 8\,H_2O \quad (6.1)$$

$$Si_2Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \xrightarrow{200-400°C} Si_2Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_2 + 2\,H_2O \quad (6.2)$$

$$Si_2Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_2 \xrightarrow{400-600°C} Si_2Mg_8O_{30}(OH)_4 + 2\,H_2O \quad (6.3)$$

$$Si_2Mg_8O_{30}(OH)_4 \xrightarrow{600-875°C} Si_2Mg_8O_{30} + 2\,H_2O \quad (6.4)$$

Si noti l'elevata emissione di acqua, che va a diluire i prodotti di combustione e ridurre la temperatura, come già descritto nel caso degli idrossidi inorganici alla sezione 5.1.

Le sepioliti però non sono in grado di garantire un risultato accettabile da sole, ma sono necessari altri ritardanti per garantire una copertura più efficiente [29], per cui si studia la loro azione come sinergici nel ritardo alla fiamma.

Un esempio di utilizzo di sepioliti come ritardanti alla fiamma è stato trovato in letteratura: *Tang et al.* [30] hanno utilizzato una sepiolite come sinergico di ritardanti ad effetto intumescente in una matrice di PLA. In dettaglio, hanno rilevato che l'aggiunta di questi ritardanti comporta un miglioramento nelle proprietà antifiamma. In Tabella 6.1 sono riportati i risultati ottenuti circa LOI e UL-94, che sottolineano come l'aggiunta di entrambi i sinergici migliori le proprietà di resistenza alla fiamma, sebbene un contenuto troppo elevato di carica comporti un peggioramento delle stesse.

Tabella 6.1 Valori di LOI e UL-94 ottenuti nel lavoro di *Tang et al.* [30]

Sample	LOI/vol%	UL-94
PLA	20.5	Fail
PLA/IFR15	27.0	V-2
PLA/IFR20	32.5	V-0
PLA/IFR14/OSEP1	31.5	V-0
PLA/IFR13/OSEP2	32.0	V-0
PLA/IFR10/OSEP5	27.5	V-2

In Figura 6.3 è invece presente l'analisi al cono calorimetro svolta nel lavoro citato, che mostra come la giusta proporzione di sistema intumescente e sepiolite possa dare una riduzione molto spiccata del calore svolto durante la combustione, in particolare si notino le linee blu ed azzurro, contenenti rispettivamente 1 e 2 mass%.

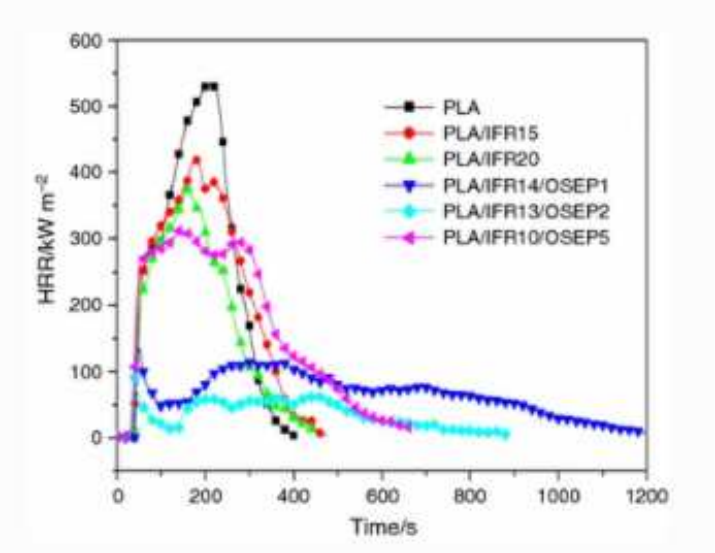

Figura 6.3 Analisi al cono calorimetro presente nel lavoro di *Tang et al.* [30]

7. Materiali

Per quanto riguarda la resina, inizialmente è stato utilizzato un omopolimero in emulsione, dopodiché si è propeso verso un omopolimero in microsospensione per ottimizzare la viscosità. Nel proseguo della tesi verranno chiamate rispettivamente Resina 1 (emulsione) e Resina 2 (microsospensione).

Il plastificante selezionato è invece di tipo fosforico, fenilfosfato isopropilato. Esso, oltre a svolgere il ruolo di plasticizzante, interviene anche come ritardante alla fiamma, visto il contenuto di fosforo che, come visto nella sezione 4.4, coopera nella resistenza alla fiamma.

Lo stabilizzante utilizzato è in forma liquida, a base di bario-zinco, coadiuvato da un co-stabilizzante che ricopre in parte il ruolo anche di plastificante, a base di olio di soia epossidato.

Come ritardante principale viene utilizzato idrossido di alluminio $Al(OH)_3$, che agisce secondo il meccanismo valutato nella sezione 4.1. Il ritardante secondario, utilizzato solo in parte delle formulazioni, è a base di zinco borato, con formula:

$$2\,ZnO\cdot 3\,B_2O_3\cdot 3{,}5\,H_2O \qquad (7.1)$$

Si ritiene generalmente che l'azione di quest'ultimo sia la promozione della reticolazione e della carbonizzazione, oltre alla formazione di uno strato ceramico sinterizzato, che forma una barriera. Interviene anche un effetto endotermico e di diluizione dei fumi per via dell'acqua di idratazione che viene persa. La maggior parte del contenuto di boro e zinco rimane nel char, ma potrebbe esserci un piccolo contributo in fase vapore dal cloruro di zinco volatilizzato. [31]

Per quanto riguarda invece le sepioliti studiate, sono due, Adins Clay Sil-1 e Adins Clay 80T, di cui è possibile vedere un dettaglio delle caratteristiche in Tabella 7.1.

Tabella 7.1 Caratteristiche delle sepioliti Tolsa

	Sil-1	**80T**
Modifica superficiale	Silicone	Silano
Umidità massima	6%	4%
Distribuzione di taglia - setaccio ad umido 45 µm	Max 3%	Max 3%

È stato inoltre indicato dalla ditta produttrice, Tolsa, che esse risultano poco compatibili con lo zinco borato, ecco dunque il motivo per cui esso viene utilizzato solo in parte delle formulazioni. In particolare, con dosaggi errati, è possibile che ZnBo, in quanto promotore di fase vetrosa, possa andare a ridurre notevolmente la porosità del char, la quale è però necessaria

per il rilascio dei gas contenenti cloro, già presente nel PVC, che comunque ha una funzione di ritardante in fase gas.

Per quanto riguarda invece la formulazione di riferimento contenente Sb_2O_3, che è quello che si desidera sostituire, viene utilizzato un additivo contenente il 70% di Sb_2O_3 e il 30% di plastificante a base fosforica.

8. Strumentazione

8.1 Agitatore Maver AMW750

Il primo strumento utilizzato è un agitatore da banco Maver AMW750. Questo strumento consente la miscelazione, dissoluzione, dispersione o omogeneizzazione di materiali fluidi e viscosi, mediante una girante di acciaio che può ruotare con velocità fino a circa 5000 rpm, regolabile dall'apposita manopola. In base al quantitativo e alla natura del materiale, è possibile usare giranti di diversi diametri per garantire il migliore risultato di miscelazione. In Figura 8.1 è possibile vedere lo strumento utilizzato, in cui viene evidenziata la girante, costituita da un disco dentellato. Il diametro utilizzato è piccolo poiché le quantità coinvolte sono ridotte.

Figura 8.1 Agitatore Maver AMW750 utilizzato per la miscelazione

8.2 Turbo-miscelatore TDFP 5

In Figura 8.2 è visibile il turbo-miscelatore utilizzato, costituito da una camera di acciaio in cui inserire il materiale da miscelare ed una campana che garantisce la tenuta stagna per il vuoto, visibile nel dettaglio sulla destra. Lo strumento è collegato ad una pompa a vuoto, che garantisce un basso vuoto, adeguato alla perdita dell'aria inglobata nella fase di agitazione operata con lo strumento visto nella sezione precedente.

Una volta inserito il campione nella camera, si abbassa la campana mediante pompa idraulica e si aziona la miscelazione, anche in questo caso operata da una girante che può essere a disco dentellato o ad elica tripala. Dopodiché si fa il vuoto in camera, alzandone man mano il livello mediante una valvola, che deve essere regolata con attenzione al fine di evitare repentine fuoriuscite di materiale. Raggiunto il livello di vuoto, si lascia proseguire l'agitazione per il tempo desiderato, poi si ferma la girante, si chiude il collegamento con la pompa a vuoto, si fa tornare la pressione atmosferica in camera e infine si solleva la campana e si estrae il materiale. Occorre non fare colare troppo il materiale che è rimasto sulla girante, poiché potrebbe nuovamente inglobare aria.

Figura 8.2 Turbo-miscelatore e dettaglio della campana

8.3 Viscosimetro Brookfield DV1

Il viscosimetro Brookfield consente di valutare la viscosità del materiale. La misura è puntuale, quindi non dà informazioni sul comportamento non-newtoniano del polimero, ma fornisce comunque informazioni utili per valutare se il materiale abbia una viscosità idonea o meno.

Questo strumento, visibile in Figura 8.3 consente di sfruttare 18 diverse velocità di rotazione, da 3 a 100 rpm, e l'utilizzo di sei diverse giranti. In particolare, la girante viene immersa nel materiale fino alla soglia specifica, viene impostata la velocità di rotazione e si aziona la misura. Sul display è possibile vedere, nel corso della stessa, i parametri di prova selezionati, la forza torcente della girante, la temperatura della formulazione, se viene utilizzata la sonda termica, ed ovviamente la viscosità. Si valuta la viscosità all'inizio della prova e la viscosità al termine del tempo di prova.

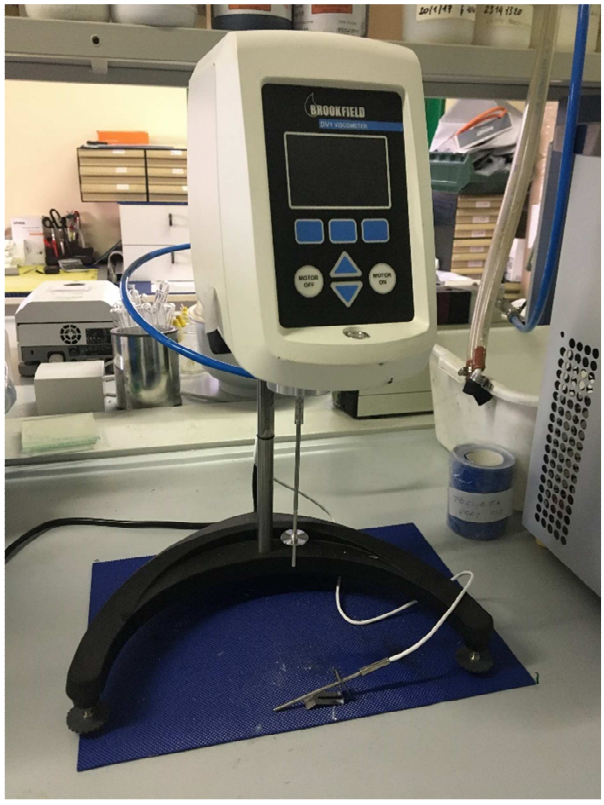

Figura 8.3 Viscosimetro Brookfield DV1

8.4 Reometro Haake RS75

Questo reometro rotazionale cono-piatto consente la caratterizzazione reologica di varie tipologie di materiali, compresi quelli con comportamento non-newtoniano come i polimeri.

Nella configurazione per la valutazione della curva di flusso, la misurazione viene effettuata imponendo un aumento graduale della velocità di deformazione, mediante rotazione del cono, e rilevando la coppia sull'elemento piatto. La coppia trasferita dal fluido al piatto sarà correlata alla viscosità del fluido stesso. In Figura 8.4 è visibile lo strumento, a sinistra, e il sistema di

condizionamento, a destra, che consente di mantenere costante la temperatura a cui è effettuata la misura. A velocità troppo basse possono essere percepite maggiormente le cariche rispetto al polimero, mentre occorre non utilizzare velocità molto elevate perché possono fare fuoriuscire il materiale dalla zona di misura e quindi inficiare i valori di viscosità rilevati.

È possibile associare la misurazione fatta al viscosimetro Brookfield vista nella sezione 8.3 con le rilevazioni fatte mediante reometro. In particolare, la viscosità rilevata mediante viscosimetro Brookfield è confrontabile con quella ottenuta mediante reometro a velocità di deformazione pari a 4,2 1/s.

Figura 8.4 Reometro Haake e unità di condizionamento

8.5 Banchetto da spalmatura e forno W. Mathis AG

Il banchetto è costituito da supporti e guide lungo cui può scorrere il sistema di spalmatura, costituito da una lama che può assumere diverse inclinazioni e dai regolatori di spessore. Vengono utilizzati due telai, uno con cilindri eccentrici che garantiscono il fissaggio della carta siliconata ed un altro con spilli per il fissaggio di tessuto per spalmatura di tessuti tecnici.

Il forno invece ha la funzione di fare avvenire la gelificazione del materiale, mediante circolazione di aria calda. È dotato di un sistema automatico di estrazione del telaio e di una cappa per l'aspirazione dei fumi durante riscaldamento ed estrazione. Viene settato impostando

la temperatura desiderata ed anche il tempo di permanenza all'interno del forno. In Figura 8.5 ed in Figura 8.6 sono rappresentati rispettivamente il banchetto ed il forno.

Figura 8.5 Banchetto da spalmatura

Figura 8.6 Forno utilizzato per consolidare il plastisol

8.6 Pressa Gibitre

La pressa Gibitre consente lo stampaggio a compressione di placche o provini. Essa è in grado di mantenere uniformi gli spessori, mediante la temperatura omogenea sullo stampo in acciaio cromato dotato di elementi riscaldanti e la pressione precisa applicata da un sistema idraulico che ne controlla il valore durante tutto il processo di pressatura.

Si imposta quindi il ciclo desiderato, selezionando temperatura, pressione e tempo, si posiziona tra le piastre dello stampo il materiale da stampare protetto da carta siliconata per facilitare il distacco e si aziona il ciclo. Una volta terminato, si estrae il materiale che presenta spessore uniforme. In Figura 8.7 si può vedere la pressa utilizzata, in cui è presente il materiale da stampare.

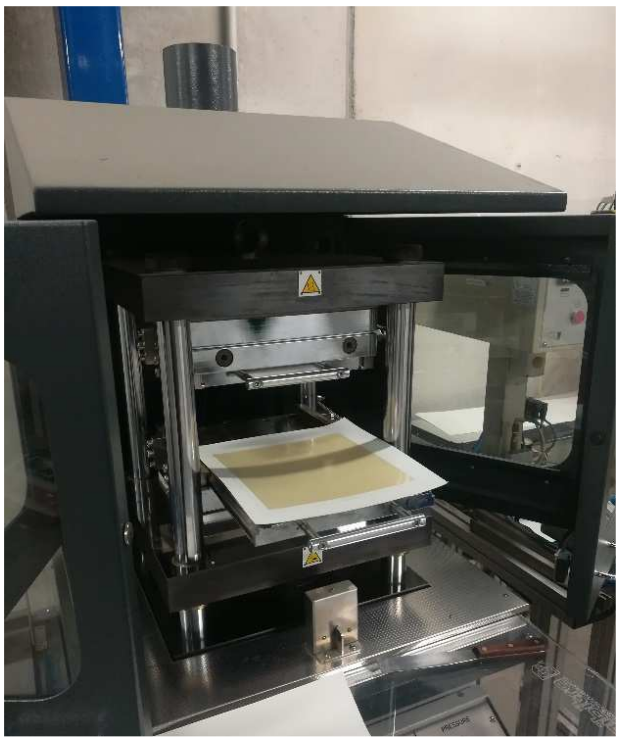

Figura 8.7 Pressa idraulica

8.7 Dinamometro mono colonna Zwick/Roell

È uno strumento che viene utilizzato per prove di resistenza a trazione, flessione, compressione ed altri tipi di sollecitazione dinamica. È presente un estensimetro, che consente di rilevare la deformazione sul tratto utile del provino sottoposto a sollecitazione. Nel caso in esame è stato utilizzato per la valutazione delle proprietà a seguito di una sollecitazione di trazione, ed ha consentito di rilevare il modulo elastico, il carico a rottura, l'allungamento a rottura ed altre grandezze. Importante è che il provino venga messo perfettamente in verticale, così che su di esso agiscano unicamente sforzi a trazione. Se così non fosse insorgerebbero degli sforzi di taglio nel materiale, che porterebbero a una prematura rottura del provino e conseguentemente a valutazioni errate.

Si setta quindi la misura impostando i valori desiderati, come il precarico, il metodo di calcolo del modulo elastico, la distanza tra i bracci dell'estensimetro. Dopodiché si ferma il provino con l'afferraggio superiore, se posizionato correttamente si azzera la forza sentita dallo stesso e si serra anche l'afferraggio inferiore. Si fa partire la prova, lo strumento andrà ad allungare il provino con una velocità di movimento della traversa prefissata, a 20 mm/min per raggiungere il precarico di 1 N e successivamente a 200 mm/min, a cui corrisponderà la registrazione dello

sforzo e quindi del carico necessario all'allungamento. Una volta che il provino raggiunge la rottura la prova finisce, gli afferraggi ritornano alla posizione iniziale e si ottengono i valori delle grandezze desiderate. Occorre testare un numero valido di provini per lo stesso materiale, escludendo i valori che si discostano più dalla media, così da ottenere una distribuzione di risultati più veritiera possibile. In Figura 8.8 si può vedere lo strumento per intero ed anche un ingrandimento sugli afferraggi e l'estensimetro in presenza di provino giunto a rottura.

Figura 8.8 Dinamometro e dettaglio del sistema di afferraggi con provino

8.8 Durometro

Il durometro shore è uno strumento utilizzato per testare la durezza dei materiali polimerici. Il principio di funzionamento si basa sulla deformazione elastica del materiale in termini di profondità di penetrazione. Si impone quindi una deformazione elastica indentando il materiale per un tempo ben definito in base allo spessore del campione, durante la prova la lancetta sul

quadrante si muove ed è possibile leggere i valori di durezza. Tempi troppo lunghi possono dare risultati troppo bassi di durezza perché il materiale è soggetto a un maggiore stress, mentre tempi troppo brevi possono dare durezze troppo elevate. In Figura 8.9 è possibile vedere il durometro utilizzato per la valutazione della durezza dei materiali in studio.

Figura 8.9 Durometro analogico

8.9 LOI

Questo strumento consente la valutazione della quantità minima di ossigeno, calcolata in % con complemento a 100 dell'N_2, per cui un materiale brucia per 180 s o 50 mm. Esso è visibile in Figura 8.10 ed è costituito da una campana di vetro in cui è presente il porta campioni ed il sistema di insufflaggio dei gas. Vi è poi la parte di regolazione dei parametri, in cui impostare il quantitativo di ossigeno da avere nella camera, misurato come Vol O_2/Vol N_2, il sistema di calibrazione, che deve essere fatta prima di ogni misura, e il controllo sul flusso di gas, che sia sempre costante.

Settato lo strumento, è possibile inserire il campione nel porta campioni, innescarlo dall'alto per il tempo previsto dalla norma e misurare il tempo di spegnimento. Per mantenere ogni prova nelle stesse condizioni delle precedenti, è opportuno raffreddare la campana dopo ogni valutazione, al fine di non alterare la temperatura esterna sentita dal provino e dunque i tempi di combustione.

Figura 8.10 Strumento per la valutazione del limite di ossigeno

8.10 Abrasimetro Taber

L'abrasione è la rimozione di materiale da una superficie sotto l'azione di un carico meccanico. La resistenza all'abrasione per i materiali studiati viene effettuata con un abrasimetro Taber a piattaforma rotante, visibile in Figura 8.11.

Lo strumento è costituito appunto da una piattaforma rotante, su cui posizionare, dopo averlo pesato, un provino circolare di diametro pari a 11 cm. Dopodiché si posizionano sopra al provino due mole di media abrasività, di altezza 18 mm, che ruotano in direzioni opposte e a cui sono collegati due pesi da 500 g l'uno per applicare un carico totale di 1000 g al provino da testare. Si impostano poi i parametri della prova, generalmente 1000 giri e un livello di vuoto pari a 10 kPa, necessario a rimuovere i detriti che si generano durante la prova. Al termine, occorre rimuovere i residui rimasti adesi alla superficie e poi pesare nuovamente il provino. La perdita di peso descrive la resistenza ad usura, minore perdita maggiore resistenza.

Figura 8.11 Abrasimetro Taber

9. Design of Experiments – DOE

Il DOE (Design Of Experiments) è un metodo di progettazione ed organizzazione degli esperimenti, mediante il quale è possibile analizzare gli elementi significativi dei test, riuscendo a determinare le prove sperimentali con la massima efficacia. Sfruttando questo metodo è possibile ridurre il numero e di conseguenza i costi della realizzazione di prove sperimentali, ottenendo risultati soddisfacenti. Vengono utilizzate le matrici ortogonali, che coinvolgono anche un largo numero di parametri, per ottenere valutazioni importanti sul comportamento del sistema con il minimo numero di prove sperimentali. [32]

In questo lavoro i livelli sono due, mentre i parametri che vogliamo variare sono tre e sono:

- Quantità di plastificante utilizzato, prima 70 phr e poi 60 phr.
- Tipo di sepiolite utilizzata, Sil-1 e 80T, sempre nella stessa quantità di 5 phr.
- Utilizzo o meno di zinco borato poiché, per quanto riportato nel Capitolo 6, risulta poco compatibile con le sepioliti.

Ne consegue che il numero di esperimenti da effettuare, per poter coprire tutte le combinazioni possibili, sia calcolabile come 2^3, ottenendo quindi un numero di esperimenti totale pari a 8. Il dettaglio delle variabili e dei livelli è visibile in Tabella 9.1.

Tabella 9.1 Livelli e variabili del DOE scelto

Variabili	Livello 1	Livello 2
A - Plastificante	70 phr	60 phr
B - Sepiolite	Sil-1	80T
C - ZnBo	5 phr	0 phr

Sfruttando questo DOE è stato possibile, inoltre, valutare l'influenza di una variabile rispetto alle altre, al fine di scegliere la combinazione più favorevole per raggiungere l'obiettivo di miglior comportamento alla fiamma senza andare a variare altre caratteristiche fondamentali per l'applicazione, come per esempio il carico a rottura e la durezza.

10. Formulazioni di partenza

10.1 Preparazione

Si è scelto di iniziare dalle prime quattro formulazioni delle otto totali, secondo quanto riportato nella Tabella 10.1, in base alle combinazioni selezionate nel DOE descritto nel Capitolo 8. In particolare, si noti come le quattro formulazioni riportate differiscano per la tipologia di sepiolite utilizzata e per la presenza o meno di zinco-borato.

Tabella 10.1 Composizione delle prime quattro formulazioni

	VF001	**VF002**	**VF003**	**VF004**	
Resina 1	100,0	100,0	100,0	100,0	[phr]
Plastificante	70,0	70,0	70,0	70,0	[phr]
Stabilizzante	5,0	5,0	5,0	5,0	[phr]
Co-stabilizzante	3,0	3,0	3,0	3,0	[phr]
Sepiolite Sil-1	5,0	5,0	-	-	[phr]
Sepiolite 80T	-	-	5,0	5,0	[phr]
Ritardante a base $Al(OH)_3$	15,0	15,0	15,0	15,0	[phr]
Ritardante a base Zn-Bo	5,0	-	5,0	-	[phr]
Totale	203,0	198,0	203,0	198,0	[phr]

Per la realizzazione delle quattro mescole si sono inizialmente dosate le componenti liquide/oleose, quindi il plastificante nella dose di 70 phr, lo stabilizzante nella dose di 5 phr e il co-stabilizzante nella dose di 3 phr. Si è poi proceduto al dosaggio delle parti solide, addizionando dapprima 15 phr di ritardante a base $Al(OH)_3$ a tutti e quattro i riferimenti, poi aggiungendo 5 phr di sepiolite SIL-1 alle formulazioni VF001 e VF002 e 5 phr di sepiolite 80T alle formulazioni VF003 e VF004. Dopodiché alle formulazioni VF001 e VF003 è stato ulteriormente aggiunto lo zinco borato nella quantità di 5 phr.

In ultimo è stata aggiunta la resina 1 di PVC, in due step. In prima battuta si addiziona unicamente il 70% della quantità prevista, poi si sottopone la miscela ad agitazione, tramite un agitatore da banco Maver AMW750, ad una velocità di rotazione di circa 1500 rpm. Una volta

trascorsi 3 minuti, si addiziona il restante 30% di resina di PVC e si miscela nuovamente la formulazione nelle stesse condizioni viste in precedenza.

Una volta ottenuta la mescola, essa viene posta in un turbo-miscelatore Valtorta TDFP 5, ad una pressione di circa 0,92 bar al di sotto di quella atmosferica, quindi ad un vuoto di 10^{-1} bar. Si lascia in agitazione per 10 minuti ad una velocità di 300 rpm, dopodiché si estrae la mescola, la quale deve essere lasciata condizionare per circa due ore prima di essere sottoposta alle valutazioni di viscosità.

La viscosità di ogni formulazione viene valutata inizialmente con un viscosimetro Brookfield DV1. In Tabella 10.2 si possono vedere le condizioni di prova, quindi la girante selezionata, il numero di giri impostati e la temperatura rilevata.

Tabella 10.2 Condizioni di prova e risultati di viscosità iniziale e dopo 5 minuti

Numero prova	Numero di giri	Girante	Temperatura	Viscosità iniziale [cP]	Viscosità finale [cP]
VF001	20 RPM	RV-06	24,1 °C	49000	41100
VF002	20 RPM	RV-06	24,5 °C	48000	38650
VF003	20 RPM	RV-07	24,8 °C	66000	54800
VF004	20 RPM	RV-07	24,6°C	72000	55800

Complessivamente le viscosità riscontrate unicamente a seguito di questa valutazione risultano troppo elevate e non risultano idonee alla spalmabilità. Si decide quindi di variare resina, mantenendo le altre concentrazioni pari a quelle selezionate in partenza. In particolare, si prova inizialmente ad operare unicamente sulla resina, poiché se si decidesse di aumentare la quantità di plastificante si potrebbe incorrere in un abbassamento del LOI, condizione indesiderata.

Per le nuove formulazioni si decide di utilizzare un omopolimero in microsospensione mantenendo, come già indicato, tutte le altre concentrazioni costanti. Si ottengono quindi le nuove composizioni, visibili in Tabella 10.3 e 10.4, in cui risultano visibili le otto le prove che si intendono effettuare in base al DOE già citato in precedenza. È opportuno sottolineare nuovamente che la differenza tra le formulazioni è il quantitativo di plastificante utilizzato, la natura della sepiolite e la presenza o meno di zinco borato. Si procede alla preparazione dei nuovi riferimenti esattamente secondo il metodo descritto in precedenza.

Tabella 10.3 Composizione delle formulazioni con resina 2 – Parte I

	VF007	VF008	VF009	VF010	
Resina 2	100,0	100,0	100,0	100,0	[phr]
Plastificante	70,0	70,0	70,0	70,0	[phr]
Stabilizzante	5,0	5,0	5,0	5,0	[phr]
Co-stabilizzante	3,0	3,0	3,0	3,0	[phr]
Sepiolite Sil-1	5,0	5,0	-	-	[phr]
Sepiolite 80T	-	-	5,0	5,0	[phr]
Ritardante a base $Al(OH)_3$	15,0	15,0	15,0	15,0	[phr]
Ritardante a base Zn-Bo	5,0	-	5,0	-	[phr]
Totale	203,0	198,0	203,0	198,0	[phr]

Tabella 10.4 Composizione delle formulazioni con resina 2 – Parte II

	VF011	VF012	VF013	VF014	
Resina 2	100,0	100,0	100,0	100,0	[phr]
Plastificante	60,0	60,0	60,0	60,0	[phr]
Stabilizzante	5,0	5,0	5,0	5,0	[phr]
Co-stabilizzante	3,0	3,0	3,0	3,0	[phr]
Sepiolite Sil-1	5,0	5,0	-	-	[phr]
Sepiolite 80T	-	-	5,0	5,0	[phr]
Ritardante a base $Al(OH)_3$	15,0	15,0	15,0	15,0	[phr]
Ritardante a base Zn-Bo	5,0	-	5,0	-	[phr]
Totale	193,0	188,0	193,0	188,0	[phr]

È stato formulato poi un riferimento contenente triossido di antimonio, la cui generica composizione è visibile in Tabella 10.5, così da comparare il comportamento delle sepioliti rispetto al ritardante che si cerca di sostituire.

Ta**bella 10.5** Composizione riferimento con Sb_2O_3

	Riferimento Sb_2O_3	
Resina	100,0	[phr]
Plastificante primario	38,0	[phr]
Plastificanti secondari	13,0	[phr]
Stabilizzante	2,5	[phr]
Co-stabilizzante	5,0	[phr]
Antistatico	10,0	[phr]
Additivo antifiamma a base di Sb_2O_3	14,0	[phr]
Totale	182,5	[phr]

10.2 Viscosità

La curva di flusso di ogni formulazione è stata valutata con un reometro rotazionale Haake RS75 piatto-cono, impostando una temperatura di 25°C. L'analisi è svolta a gradienti di velocità crescenti, da 0 a 90 [1/s], rilevando la viscosità in funzione della sollecitazione. Si sono presi a riferimento cinque valori caratteristici di velocità di deformazione, visibili in Tabella 10.6 per ciascuna formulazione riferite al riferimento con Sb_2O_3.

Tabella 10.6 Viscosità delle formulazioni di partenza

Formulazione	4,2 [1/s]	10 [1/s]	20 [1/s]	50 [1/s]	90 [1/s]	
VF007	6.055	5.807	5.887	6.118	5.972	[mPa s]
VF008	5.150	4.518	4.666	5.750	5.640	[mPa s]
VF009	5.355	4.941	5.084	5.631	5.731	[mPa s]
VF010	4.900	4.320	4.627	5.057	5.118	[mPa s]
VF011	7.100	7.785	8.836	10.387	10.646	[mPa s]
VF012	7.037	6.239	7.045	8.851	9.334	[mPa s]
VF013	6.818	6.756	8.035	10.302	10.904	[mPa s]
VF014	6.316	6.174	7.129	8.874	9.528	[mPa s]
Riferimento Sb_2O_3	10.750	6.757	5.844	5.297	5.148	[mPa s]

È possibile ora vedere graficamente questi valori, in particolare in Figura 10.1 sono rappresentate le prime quattro formulazioni, che hanno in comune 70 phr di plastificante, mentre in Figura 10.2 sono rappresentate le curve di flusso relative alle ultime quattro formulazioni, questa volta con 60 phr di plastificante. In entrambe le figure è presente la curva relativa al riferimento di Sb_2O_3.

Si noti come nella prima serie di dati, in presenza di maggior contenuto di plastificante, la viscosità ad alti gradienti di sollecitazione sia minore rispetto alla seconda serie di dati, aventi minore plastificazione. Inoltre, nel caso delle formulazioni presenti in Figura 10.2 si noti, più spiccatamente che in Figura 10.1, un comportamento non-newtoniano dilatante.

Particolarmente interessanti, inoltre, sono le curve relative alle formulazioni VF007, VF009, VF011, VF013. Tali formulazioni sono infatti quelle contenenti una carica in più, Zn-Bo. Si noti come, nel caso di minore plastificazione, la distinzione sia ben netta rispetto alle formulazioni prive di Zn-Bo, siccome con minore plastificazione l'effetto di una carica in più sia molto più importante rispetto al caso con maggiore plastificazione, che infatti presenta una differenza meno percepibile.

Importante è infine quanto si riscontra in Figura 10.1, a maggiore plastificazione, per quanto riguarda nuovamente VF007 e VF009, di composizione uguale se non per la tipologia di sepiolite utilizzata. Le due curve in esame, infatti, sono diverse e mai sovrapposte per tutto l'intervallo di misura, indice che la tipologia di sepiolite utilizzata riesce ad influenzare il comportamento reologico del materiale. Questa considerazione non è apprezzabile in Figura 10.2, poiché in tal caso prevale la minore plastificazione rispetto alla natura della carica.

Rispetto a entrambi i gruppi il riferimento ha un comportamento pseudo-plastico piuttosto che dilatante, dunque la viscosità diminuisce all'aumentare della deformazione. Si noti comunque come, nuovamente ad alte deformazioni, le formulazioni della Figura 10.1 abbiano viscosità paragonabile al riferimento, mentre le formulazioni della Figura 10.2 abbiano comportamento completamente diverso, non paragonabile al riferimento stesso.

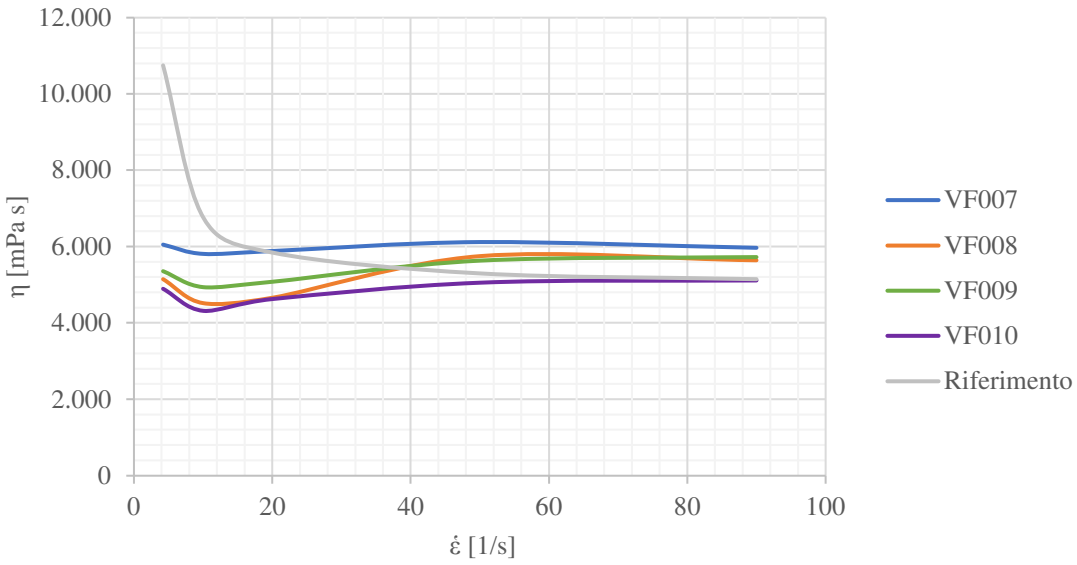

Figura 10.1 Curve di flusso delle prime quattro formulazioni

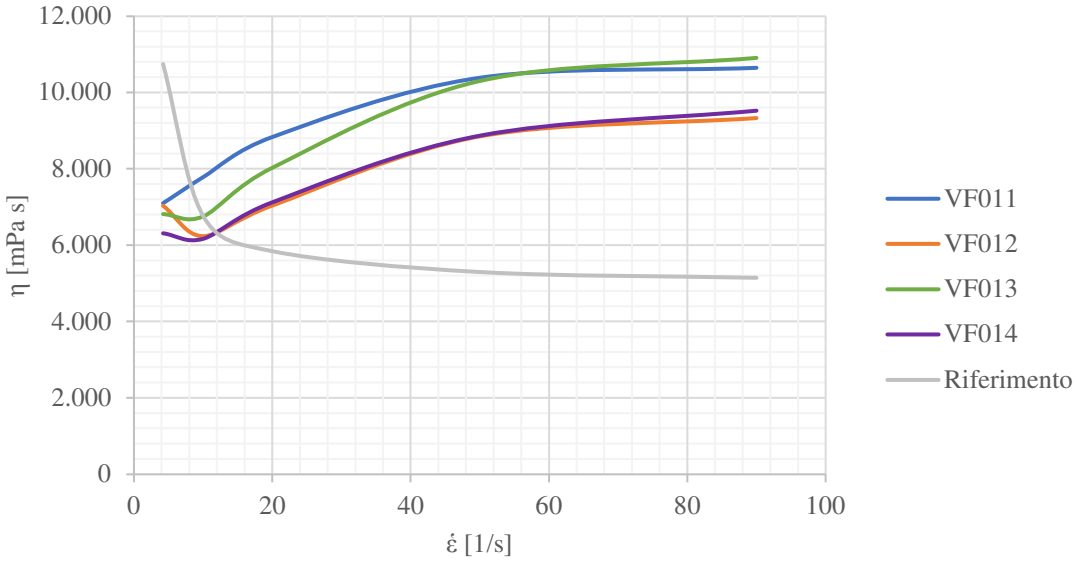

Figura 10.2 Curve di flusso delle ultime quattro formulazioni

10.3 Spalmatura

La spalmatura di ogni formulazione, compresa quella del riferimento, è stata effettuata su un banchetto da spalmatura W. Mathis AG, utilizzando come base un foglio di carta siliconata di 0,2 mm di spessore, su cui è stata posta la lama ad una distanza impostata di 1 mm. Dopo avere effettuato il passaggio di spalmatura, il materiale è stato posto in forno W. Mathis AG a 195 °C per 4 minuti, arco di tempo in cui il materiale si consolida in un film. Una volta estratta dal forno, la foglietta è stata lasciata raffreddare e poi rimossa dal supporto in carta siliconata. Si misura lo spessore della foglietta ottenuta, che risulta intorno a 0,5 mm. Vengono spalmate tre fogliette per ogni formulazione, in modo tale da avere materiale a sufficienza per le prove di caratterizzazione successive.

11. Caratterizzazione delle formulazioni di partenza

La caratterizzazione e lo studio delle proprietà consentono di comprendere quali siano i comportamenti delle varie formulazioni, valutarne i punti deboli e capire così come, eventualmente, modificare le composizioni per implementare i risultati.

11.1 Prove meccaniche

I provini sono stati ricavati pressando inizialmente le fogliette in una pressa Gibitre, ad una temperatura di 170°C per 5 minuti, applicando una pressione di 170 bar ed impostando una distanza tra i piatti pari a 0,5 mm. Si è scelto di operare il passaggio di pressatura al fine di eliminare le eventuali bolle formatesi durante la fase di spalmatura ed ottenere spessori più uniformi. Seguendo la norma UNI EN ISO 527-3, specifica per materiali plastici in film, si sono poi fustellati 10 provini per materiale, di forma rettangolare, caratterizzati da una lunghezza di 20 cm e una larghezza di 1,5 cm.

Le prove meccaniche sono state svolte utilizzando un dinamometro mono colonna Zwick/Roell, impostando un precarico di 1 N. Sempre seguendo la norma UNI EN ISO 527, si è impostata una lunghezza di misura, corrispondente alla distanza tra i bracci dell'estensimetro, pari a 5 cm e una distanza tra gli afferraggi pari a 10 cm.

La norma seguita per svolgere le prove prevede che il range di allungamento in cui calcolare il modulo elastico sia compreso tra 0,05% e 0,25%. Siccome i film testati sono molto flessibili e l'intervallo risulta non sufficiente per evitare la prevalenza degli errori e del rumore di fondo rispetto al risultato finale, si è scelto di ampliare tale intervallo, ponendo il limite superiore ad allungamento pari a 1%. Questa scelta è stata adoperata perché le curve del materiale presentano andamento lineare ben oltre quel valore, quindi ci si trova in campo elastico e la validità della prova permane, pur distaccandosi dalla norma.

In Tabella 11.1 è possibile vedere i valori medi di modulo elastico (Modulo E), carico ad allungamento del 100% (F100%), carico ad allungamento del 200% (F200%), carico a rottura (Rm) e allungamento a rottura (All) per ogni formulazione. Si può notare come il modulo elastico sia maggiore nel caso di minore plastificazione, così come anche i carichi a vari allungamenti e a rottura. Questo naturalmente perché il materiale risulta più rigido a causa della minore plastificazione, che ricordiamo essere di 60 phr. Queste differenze sono visibili anche nel grafico presente in Figura 11.1, in cui spicca la differenza tra i moduli elastici tra le prime quattro e le ultime quattro formulazioni.
Per completezza sono riportati anche i valori del riferimento contenente Sb_2O_3, che presenta un modulo elastico più basso, mentre le altre grandezze sono invece paragonabili.

Tabella 11.1 Proprietà meccaniche delle formulazioni di partenza

Formulazione	Modulo E [N/mm²]	F100% [N/mm²]	F200% [N/mm²]	Rm [N/mm²]	All [%]
VF007	19,1 ± 1,1	7,3 ± 0,2	12,1 ± 0,4	14,5 ± 0,5	248,6 ± 10,0
VF008	12,7 ± 0,6	6,4 ± 0,2	11,1 ± 0,4	14,8 ± 0,5	275,4 ± 15,4
VF009	17,8 ± 0,8	7,1 ± 0,2	11,7 ± 0,5	14,9 ± 0,4	264,1 ± 7,5
VF010	16,0 ± 0,7	7,1 ± 0,2	11,7 ± 0,4	15,3 ± 0,6	272,1 ± 10,1
VF011	29,3 ± 1,7	8,3 ± 0,2	13,6 ± 0,4	16,1 ± 0,6	249,2 ± 8,2
VF012	25,7 ± 1,4	8,2 ± 0,2	13,5 ± 0,3	16,5 ± 0,9	255,3 ± 12,4
VF013	29,2 ± 1,6	8,3 ± 0,2	13,6 ± 0,3	15,8 ± 0,2	247,0 ± 6,4
VF014	28,7 ± 0,8	8,5 ± 0,2	13,8 ± 0,2	16,2 ± 0,8	245,3 ± 8,5
Riferimento Sb_2O_3	11,6 ± 0,9	7,3 ± 0,2	12,0 ± 0,3	16,5 ± 1,1	288,9 ± 19,1

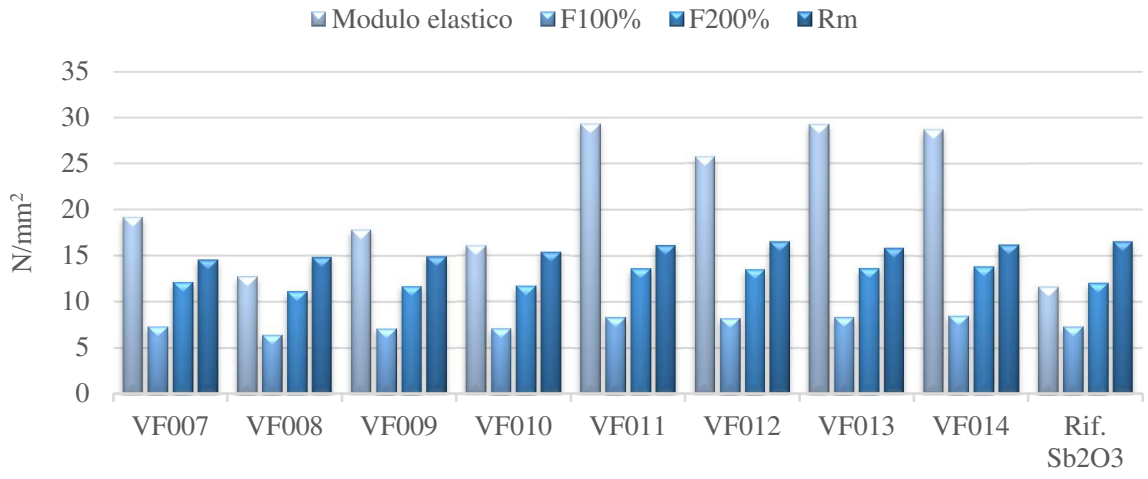

Figura 11.1 Confronto grafico tra le proprietà meccaniche

11.2 Durezza

La durezza è stata misurata mediante un durometro con penetratore a tronco di cono, conforme alla misurazione della durezza in Shore A relativa ai materiali plastici morbidi, che segue la norma UNI EN ISO 868. Tale norma prevede che il tempo di penetrazione sia pari a 15 secondi per spessori di 6 mm. Questa misura risulta necessaria poiché durezze troppo elevate o troppo basse non sono idonee alla progettazione di un tessuto tecnico o di un nastro trasportatore. È quindi opportuno che il materiale utilizzato possieda una durezza intorno ai 70 ShA, simile a quella del riferimento con Sb_2O_3.

Si veda dalla Tabella 11.2 come le formulazioni in esame abbiano tutte durezza molto elevata, maggiore nel caso delle ultime quattro formulazioni che presentano 60 phr di plastificante.

Tabella 11.2 Durezza delle formulazioni di partenza

Formulazione	Durezza [ShA]	Deviazione standard
VF007	76,3	0,96
VF008	77,0	0,92
VF009	76,9	1,31
VF010	75,5	0,91
VF011	79,9	1,38
VF012	79,9	0,85
VF013	80,1	0,63
VF014	80,4	0,75
Riferimento Sb_2O_3	68,8	0,79

L'elevato valore ottenuto indica che non è possibile utilizzare queste formulazioni per lo scopo prefissato. Occorrerà quindi effettuare delle modifiche nelle composizioni, in modo tale da cercare di abbassare la durezza e portarla ad un valore quanto più simile possibile al riferimento.

11.3 LOI

Seguendo la norma ISO 4589, specifica per il comportamento al fuoco delle materie plastiche, si è valutato il LOI, *Limiting Oxygen Index,* che corrisponde alla minima percentuale di ossigeno, espressa in Vol O_2/Vol N_2, che supporta la combustione del materiale per almeno 180 secondi. Secondo tale norma, per la valutazione del comportamento di film, sono necessari

campioni aventi larghezza 5 cm e lunghezza 12 cm, ricavati dalle fogliette ottenute a seguito della spalmatura. Questi provini sono posti in un apposito porta campioni e poi inseriti nello strumento, di cui è possibile vedere una rappresentazione in Figura 11.2. [33]

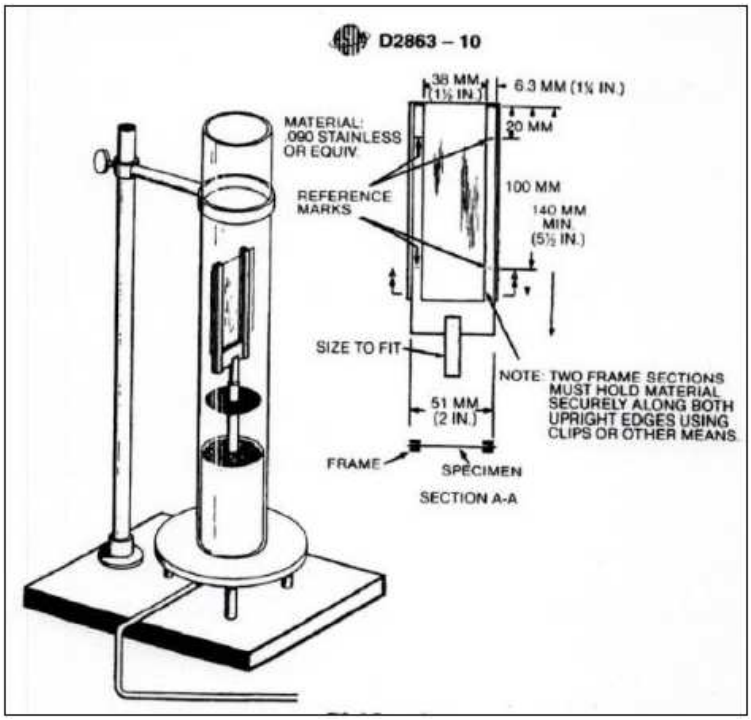

Figura 11.2 Rappresentazione schematica della strumentazione [33]

La norma prevede che si parta da una percentuale di ossigeno scelta in base al materiale in esame o, se ignoto, da 21%, corrispondente alla concentrazione atmosferica. Dopodiché si procede con l'innesco dall'alto per 30 secondi e si effettua la misura del tempo di combustione. Se il tempo a cui il provino si spegne è minore di 180 secondi il risultato è "O" e si aumenta la percentuale di ossigeno, se invece è superiore a 180 secondi o il provino brucia per una lunghezza di 50 mm si ottiene "X", con seguente abbassamento della percentuale. Si varia quindi la percentuale di ossigeno al fine di ottenere due risultati diversi per contenuti che differiscono di una unità percentuale, una volta ottenuti si procede a una nuova serie di misurazioni, variando la percentuale di ossigeno con un salto di 0,2%.

Quando si trova il contenuto di ossigeno tale per cui si ottengono due valori consecutivi con risultato diverso, si opera un'ultima serie di misurazioni a partire dal valore in esame nella serie precedente e infine si può calcolare il LOI, sfruttando la tabella riportata dalla norma e usando l'equazione (11.1) che lega l'ultima concentrazione di ossigeno ottenuta dalle prove, *cf*, il salto di 0,2%, *d*, con cui si sono svolte la seconda e la terza serie di prove e il valore ottenuto dalla apposita tabella, *k*: [34]

$$\mathrm{LOI} = \mathrm{cf} + \mathrm{kd} \tag{11.1}$$

In Figura 11.3 è visibile la scheda seguita per la valutazione di LOI, in cui sono presenti le grandezze descritte sopra per il calcolo (11.1). Il valore di *k* si trova invece dalla Figura 11.4, prendendo a riferimento i cinque risultati della sezione (8.6.3) della Figura 11.3.

Oxygen concentration (%)									
Burning period (s)									
Length burnt (mm)									
Response (X o O)									

d%= 0,2

	NT series measurements											
	NL series measurements (8.6.1 + 8.6.2)							(8.6.3)				cf
Oxygen concentration (%)												
Burning period (s)												
Length burnt (mm)												
Response (X o O)												
	Column (2,3,4 or 5) :							Row (1 to 16):				
	k value from table 4:											

Figura 11.3 Scheda seguita per la prova di LOI [34]

La norma prevede anche che si svolga il calcolo della deviazione standard delle prove dal valore ottenuto di LOI, al fine di valutare se il salto *d*, pari a 0,2%, sia valido o se occorra rifare le prove utilizzando un valore di *d* pari a 0,1%.

In dettaglio, 0,2% risulta una scelta valida se è verificato quanto si vede nell'equazione (11.2):

$$\frac{2}{3}\hat{\sigma} < d < \frac{3}{2}\,\hat{\sigma} \qquad (11.2)$$

1	2	3	4	5	6
Responses for the last five measurements	Values of k for which the first NL determinations are: O	OO	OOO	OOOO	
XOOOO	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	OXXXX
XOOOX	-1,25	-1,25	-1,25	-1,25	OXXXO
XOOXO	0,37	0,38	0,38	0,38	OXXOX
XOOXX	-0,17	-0,14	-0,14	-0,14	OXXOO
XOXOO	0,02	0,04	0,04	0,04	OXOXX
XOXOX	-0,50	-0,46	-0,45	-0,45	OXOXO
XOXXO	1,17	1,24	1,25	1,25	OXOOX
XOXXX	0,61	0,73	0,76	0,76	OXOOO
XXOOO	-0,30	-0,27	-0,26	-0,26	OOXXX
XXOOX	-0,83	-0,76	-0,75	-0,75	OOXXO
XXOXO	0,83	0,94	0,95	0,95	OOXOX
XXOXX	0,30	0,46	0,50	0,50	OOXOO
XXXOO	0,50	0,65	0,68	0,68	OOOXX
XXXOX	-0,04	0,19	0,24	0,25	OOOXO
XXXXO	1,60	1,92	2,00	2,01	OOOOX
XXXXX	0,89	1,33	1,47	1,50	OOOOO
	Values of k for which the first NL determinations are: X	XX	XXX	XXXX are as given in the above table opposite the appropriate response in column 6, but with the sign of k reversed, i.e. OI = cf - kd (9.1)		Responses for the last five measurements

Figura 11.4 Tabella per trovare il valore di k per il calcolo di LOI

È inoltre possibile vedere graficamente le percentuali di ossigeno in funzione del tempo di combustione, in cui si riscontrano due andamenti ben distinti: a bassi tempi di combustione si ha una rapida variazione di percentuale di ossigeno, mentre per tempi più lunghi si nota che la percentuale di ossigeno subisce lievi variazioni.

Da tali grafici, presenti nelle Figure da 11.5 a 11.12 relative a ciascuna formulazione, è possibile ricavare dall'intercetta il valore di IOI, *Ignition Oxygen Index*, un valore puramente matematico che però è indice della percentuale minima di ossigeno al di sotto della quale il provino non si innesca. In Figura 11.13 è rappresentato il grafico relativo al riferimento di Sb_2O_3.

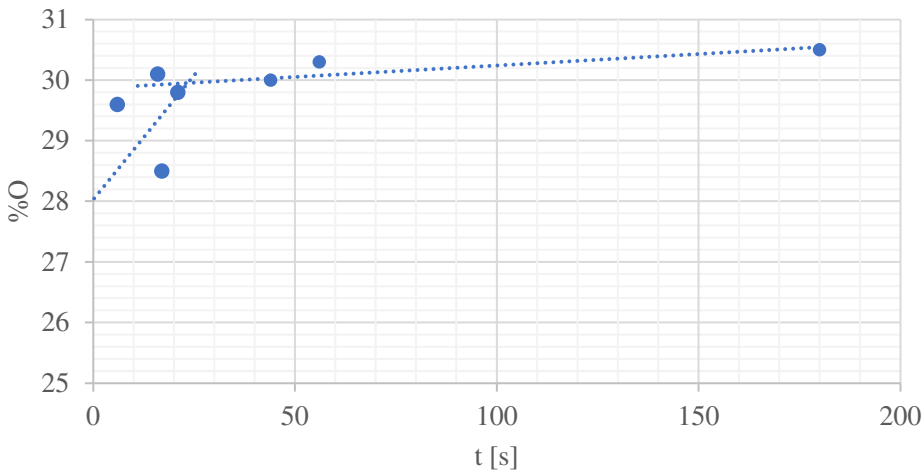

Figura 11.5 %O in funzione del tempo per VF007

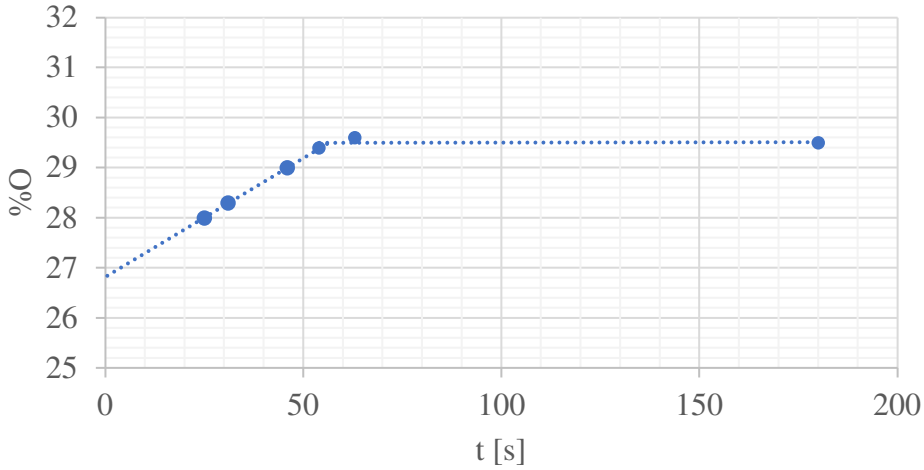

Figura 11.6 %O in funzione del tempo per VF008

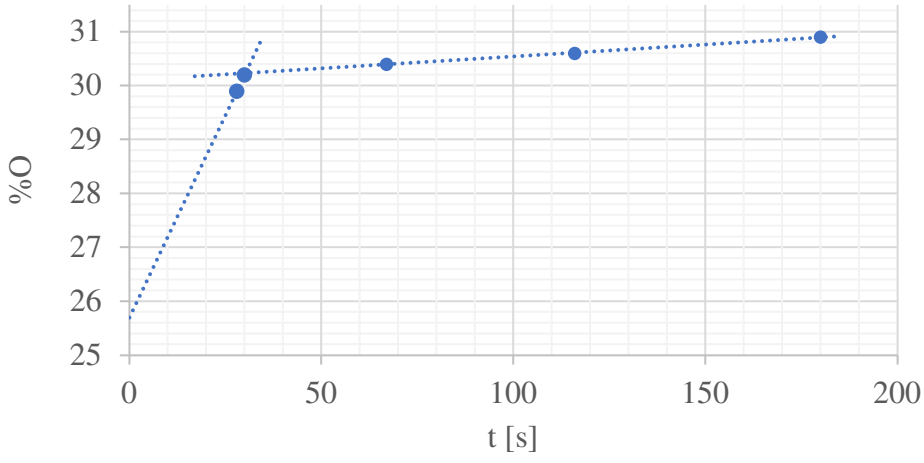

Figura 11.7 %O in funzione del tempo per VF009

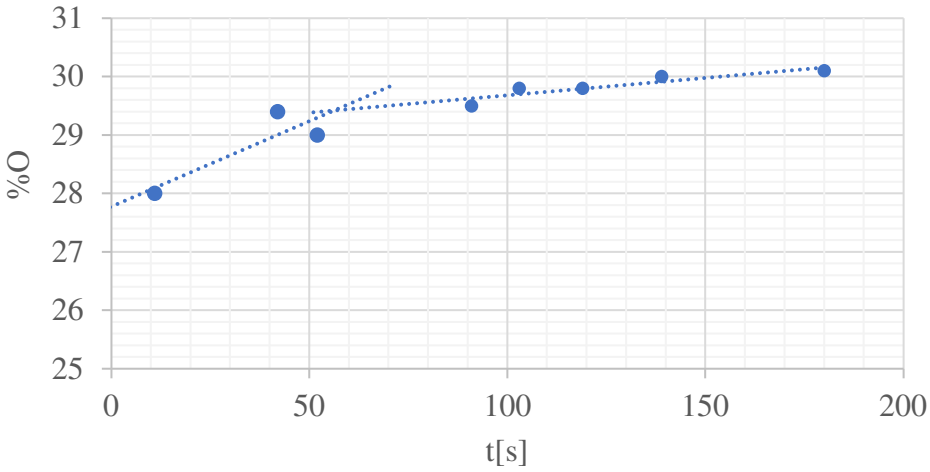

Figura 11.8 %O in funzione del tempo per VF010

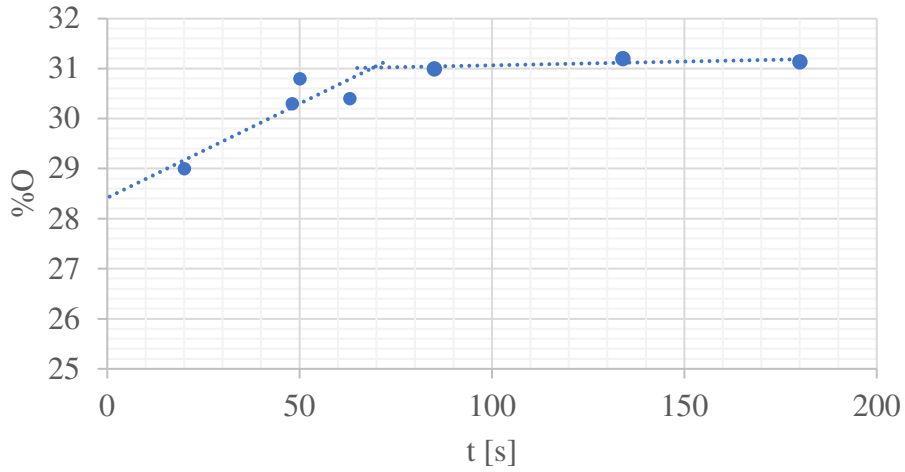

Figura 11.9 %O in funzione del tempo per VF011

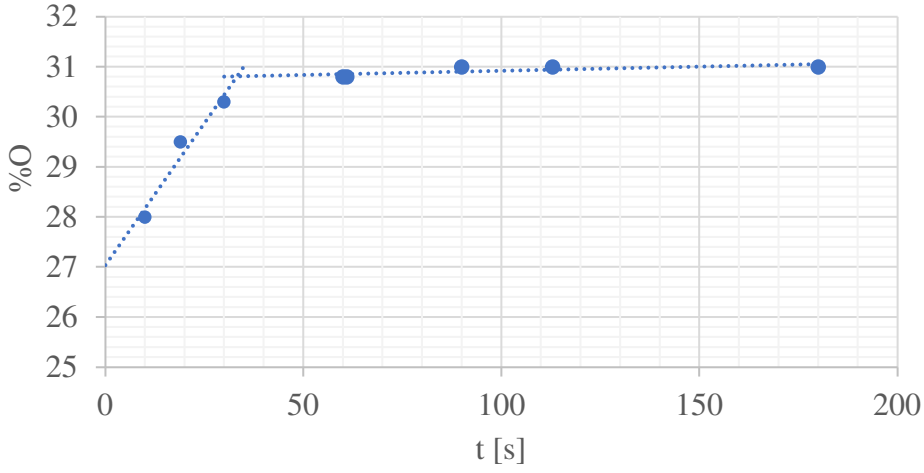

Figura 11.10 %O in funzione del tempo per VF012

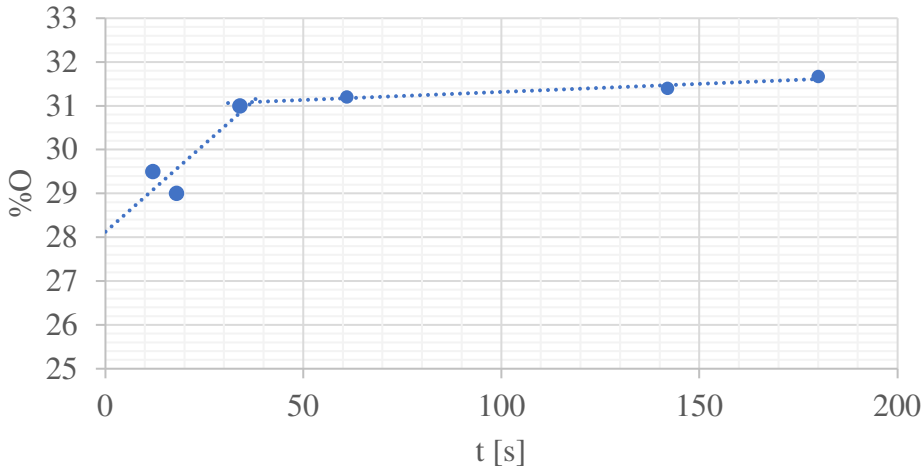

Figura 11.11 %O in funzione del tempo per VF013

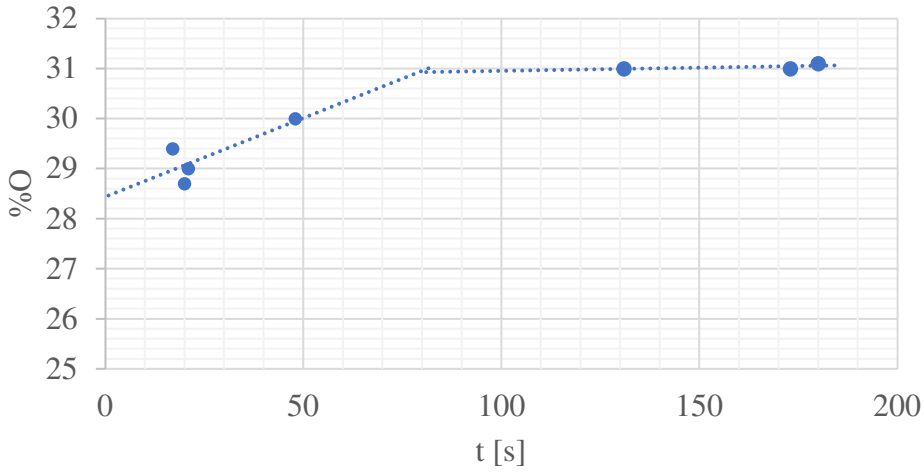

Figura 11.12 %O in funzione del tempo per VF014

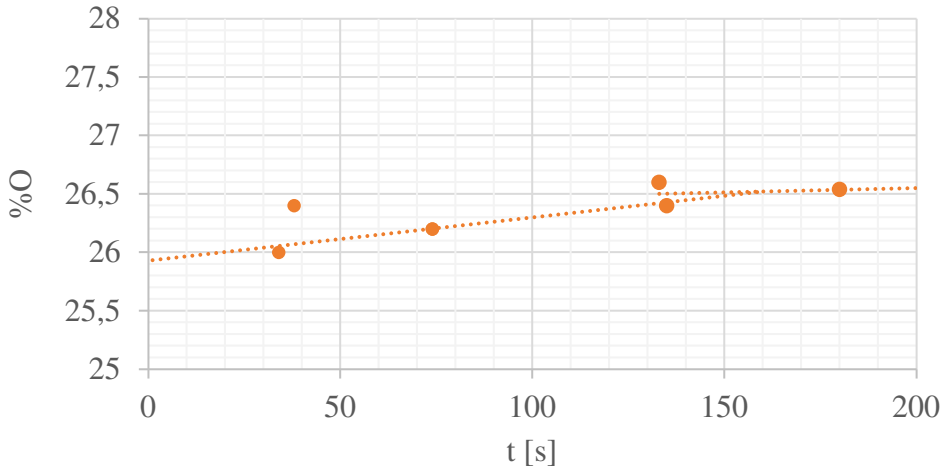

Figura 11.13 %O in funzione del tempo per Riferimento Sb_2O_3

I LOI delle formulazioni in esame sono promettenti, si veda la Tabella 11.3 che riporta i valori per ogni singolo materiale, in comparazione con la formulazione di riferimento a base di Sb_2O_3. Inoltre, è riportato nella stessa tabella anche il valore di IOI, per completare le informazioni relative ai grafici ricavati in precedenza. Risulta evidente come sia i valori di LOI che i valori di IOI siano superiori nelle formulazioni testate rispetto al riferimento, risultato molto positivo indice che il comportamento alla fiamma è incoraggiante.

Tabella 11.3 Valori LOI ed IOI per le formulazioni di partenza

Formulazione	LOI %	IOI %
VF007	30,5	28,0
VF008	29,5	26,8
VF009	30,9	25,7
VF010	30,1	27,8
VF011	31,1	28,4
VF012	31,0	27,0
VF013	31,7	28,1
VF014	31,1	28,4
Riferimento Sb_2O_3	26,5	25,9

12. Formulazioni modificate

In base a quanto riscontrato a seguito della caratterizzazione delle formulazioni di partenza, le quali sono state trattate nei capitoli 10 e 11, si è deciso di testare nuove formulazioni.

In particolare, si è deciso di utilizzare 75 phr di plastificante, per provare ad abbassare la durezza e portarla ad essere più simile possibile alla durezza del riferimento, di circa 70 ShA. Si è deciso di provare la sepiolite Sil-1 solo in presenza di Zn-Bo, mentre la 80T in entrambe le versioni. Questa scelta è stata effettuata poiché la 80T sembra avere migliore influenza sulle proprietà della formulazione, oltre al fatto che il LOI più basso, nuovamente visibile in Tabella 11.3 presente nel capitolo 11, sia proprio quello relativo alla sepiolite Sil-1 in assenza di Zn-Bo.

12.1 Preparazione

La procedura seguita per la preparazione di queste nuove formulazioni è la stessa utilizzata per le formulazioni di partenza, secondo quanto già visto nella sezione 10.1. Il dettaglio della composizione delle nuove formulazioni è visibile in Tabella 12.1.

Tabella 12.1 Composizione formulazioni modificate

	VF019	VF020	VF021	
Resina 2	100,0	100,0	100,0	[phr]
Plastificante	75,0	75,0	75,0	[phr]
Stabilizzante	5,0	5,0	5,0	[phr]
Co-stabilizzante	3,0	3,0	3,0	[phr]
Sepiolite Sil-1	5,0	-	-	[phr]
Sepiolite 80T	-	5,0	5,0	[phr]
Ritardante a base $Al(OH)_3$	15,0	15,0	15,0	[phr]
Ritardante a base Zn-Bo	5,0	5,0	-	[phr]
Totale	208,0	208,0	203,0	[phr]

Si noti la quantità di plastificante, pari a 75 phr in tutte e tre le formulazioni, scelta al fine di ridurre la durezza del materiale finale.

In aggiunta alle formulazioni modificate presentate sopra, si è scelto di indagare la percentuale limite di sepiolite 80T all'interno della composizione senza incorrere in difetti di prodotto, quali per esempio bolle. In Tabella 12.2 è possibile riscontrare le composizioni di quattro formulazioni contenenti unicamente la sepiolite 80T a diverse concentrazioni, 7 phr, 8,5 phr, 10 phr e 20 phr.

Analogamente a quanto già riportato sopra, per la preparazione si è partiti addizionando per prima cosa la parte liquida, mentre la sepiolite è stata addizionata subito prima della resina. Nuovamente la resina è stata aggiunta per ultima ed in due tranche, secondo quanto già spiegato per le formulazioni precedenti.

Tabella 12.2 Composizione campioni per indagare il limite massimo di contenuto di 80T

	80T 7 phr	**80T 8,5 phr**	**80T 10 phr**	**80T 20 phr**	
Resina 2	100,0	100,0	100,0	100,0	[phr]
Plastificante	75,0	75,0	75,0	75,0	[phr]
Stabilizzante	5,0	5,0	5,0	5,0	[phr]
Co-stabilizzante	3,0	3,0	3,0	3,0	[phr]
Sepiolite 80T	7,0	8,5	10,0	20,0	[phr]
Totale	190,0	191,5	193,0	203,0	[phr]

Si riscontra che il contenuto di 20 phr di 80T è troppo alto, poiché la viscosità in fase di preparazione è talmente elevata da rendere impossibile la miscelazione già dopo l'aggiunta unicamente del 70% di resina.

12.2 Viscosità

Le nuove formulazioni, in seguito a condizionamento di circa due ore, vengono sottoposte alla valutazione delle curve di flusso. Le curve di flusso sono ottenute in modo analogo a quanto visto per le formulazioni di partenza, secondo quanto presentato nella sezione 10.2.

In Tabella 12.3 è visibile il dettaglio dei cinque punti caratteristici, relativi ad ogni formulazione ottimizzata, sempre riferite al campione contenente Sb_2O_3.

Tabella 12.3 Viscosità delle nuove formulazioni

Formulazione	4,2 [1/s]	10 [1/s]	20 [1/s]	50 [1/s]	90 [1/s]	
VF019	4.670	4.305	4.652	4.776	4.666	[mPa s]
VF020	4.926	4.861	4.787	4.908	4.735	[mPa s]
VF021	4.559	4.178	4.246	4.332	4.251	[mPa s]
Riferimento Sb_2O_3	10.750	6.757	5.844	5.297	5.148	[mPa s]

Nella Figura 12.1 è possibile vedere la rappresentazione grafica delle curve di flusso. A parità di plastificazione, si riscontra che la VF021 mantiene sempre valori inferiori alle altre, poiché ha 5 phr in meno di carica. Non è più possibile riscontrare la stessa differenza tra le sepioliti vista nelle formulazioni di partenza e, anzi, il divario tra le curve ad alti gradienti di sollecitazione è molto piccolo.

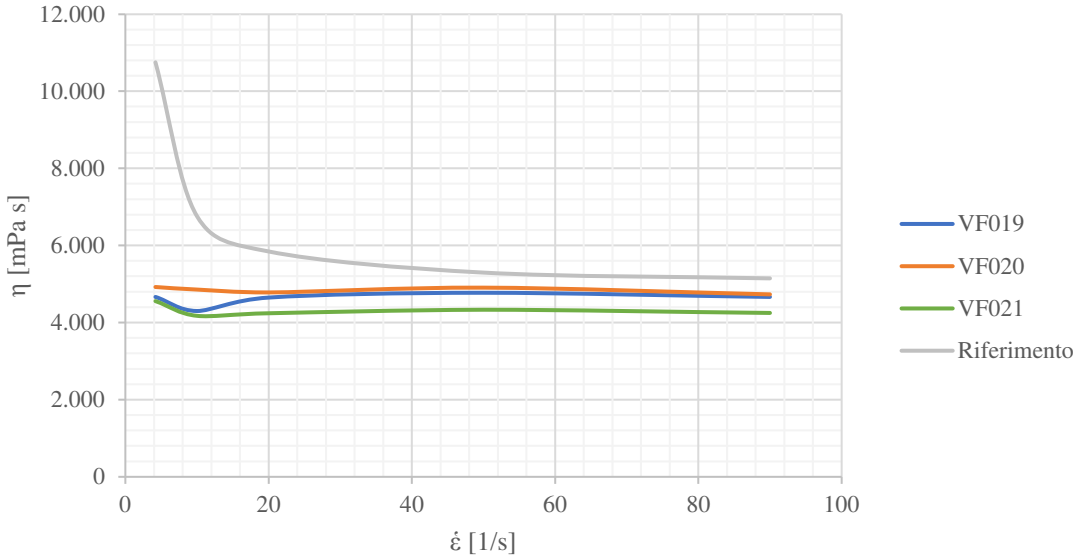

Figura 12.1 Curve di flusso delle formulazioni modificate

Rispetto al riferimento tutte e tre le formulazioni si mantengono a viscosità inferiori ma comunque idonee alla spalmatura, quindi si procede con la caratterizzazione per valutare che la maggiore plastificazione non influisca in maniera spiccata sulle proprietà meccaniche e al fuoco ma anzi si sia raggiunto il risultato di riduzione della durezza desiderato.

In Tabella 12.4 è possibile invece vedere la viscosità dei riferimenti contenenti solo sepiolite 80T a diverse concentrazioni, in cui si riscontra un aumento di viscosità all'aumentare del contenuto di sepiolite. Queste differenze sono percepibili maggiormente in Figura 12.2, in cui si vede l'aumento di viscosità all'aumentare del contenuto di sepiolite, fino a 10 phr che è la curva che mostra maggiori valori. Gli andamenti riscontrati sono comunque compatibili con la fase di spalmatura, ma occorre valutare eventuali influenze negative sulle altre proprietà.

Tabella 12.4 Viscosità delle formulazioni a diversi contenuti di 80T

Formulazione	4,2 [1/s]	10 [1/s]	20 [1/s]	50 [1/s]	90 [1/s]	
80T - 7 phr	5.320	4.723	4.709	4.863	4.746	[mPa s]
80T - 8,5 phr	4.671	4.814	4.899	5.299	5.263	[mPa s]
80T - 10 phr	6.850	6.103	6.106	6.596	6.614	[mPa s]

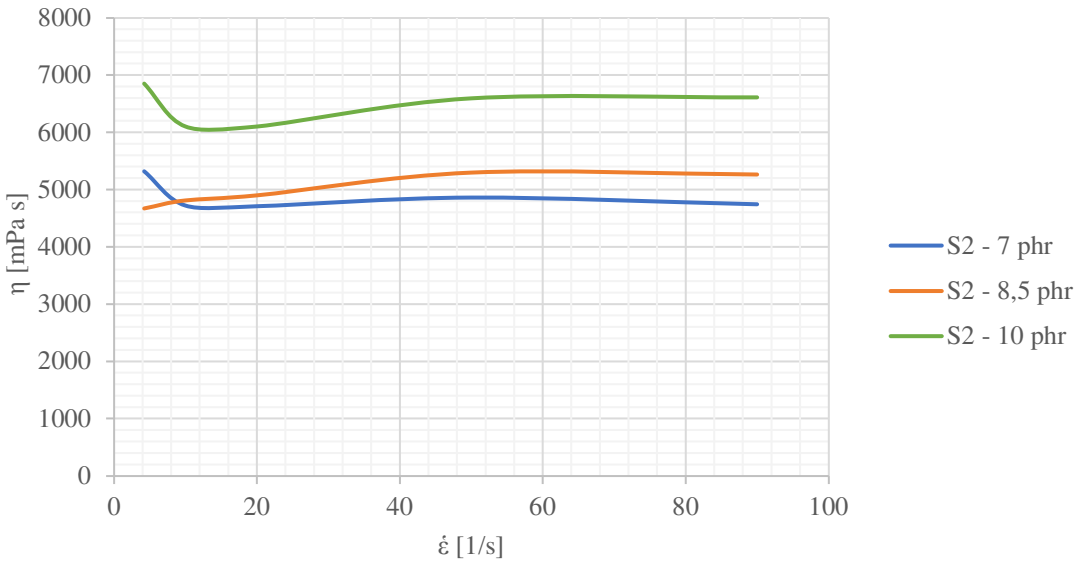

Figura 12.2 Curve di flusso dei riferimenti contenenti diverse concentrazioni di 80T

12.3 Spalmatura

I risultati di viscosità ottenuti sia per VF019, VF020 e VF021 che per i riferimenti a diverse concentrazioni di 80T mostrano viscosità idonee per procedere con le valutazioni successive, si prosegue dunque con la spalmatura di tutte formulazioni. Si segue il procedimento già utilizzato per le formulazioni di partenza, descritto nella sezione 10.3.

La fase di spalmatura delle formulazioni contenenti diverse concentrazioni di sepiolite 80T, mostra che tutti i quantitativi selezionati hanno un comportamento non idoneo alla lavorazione poiché, a seguito dello step di riscaldamento nel forno, presentano una quantità molto elevata di bolle di grosse dimensioni, risultato indesiderato per eventuali applicazioni per tessuto tecnico. Questo comportamento potrebbe essere dovuto alla viscosità crescente al crescere del contenuto, che fa sì che venga inglobata maggiormente aria che non riesce ad essere espulsa nella fase di miscelazione con deaerazione.

Verranno quindi testate ulteriormente per completezza di risultati ma occorre tenere presente che non saranno atte alla formazione di un tessuto tecnico.

13. Caratterizzazione delle formulazioni modificate

13.1 Prove meccaniche

Le prove meccaniche delle nuove formulazioni e di quelle contenenti solo 80T a diverse concentrazioni, vengono effettuate seguendo il procedimento già utilizzato per le formulazioni di partenza, analogamente a quanto visto nella sezione 11.1.

Malgrado i riferimenti con contenuto di 80T di 7 phr, 8,5 phr e 10 phr, come descritto nella sezione 12.3, abbiano mostrato la presenza di bolle di grosse dimensioni a seguito della fase di spalmatura, si è scelto di caratterizzarli ugualmente.

Si riportano quindi in Tabella 13.1 i valori ottenuti di modulo elastico, carico ad allungamento del 100%, carico ad allungamento del 200%, carico a rottura e allungamento a rottura delle formulazioni modificate e dei riferimenti contenenti diverse concentrazioni di 80T.

Tabella 13.1 Proprietà meccaniche delle formulazioni modificate e dei riferimenti contenenti solo 80T

Formulazione	Modulo E [N/mm^2]	F100% [N/mm^2]	F200% [N/mm^2]	Rm [N/mm^2]	All [%]
VF019	12,9 ± 1,3	6,0 ± 0,2	9,8 ± 0,3	13,6 ± 0,5	290,4 ± 9,6
VF020	12,7 ± 0,9	6,2 ± 0,1	10 ± 0,2	13,5 ± 0,5	281,8 ± 8,9
VF021	11,4 ± 0,6	6,2 ± 0,2	10,1 ± 0,4	14,1 ± 0,7	292,5 ± 13,8
80T - 7 phr	11,2 ± 0,8	6,8 ± 0,2	11,2 ± 0,3	16,1 ± 0,5	296,7 ± 17,8
80T - 8,5 phr	11,6 ± 0,5	6,7 ± 0,2	11,1 ± 0,3	15,1 ± 0,8	282,6 ± 10,9
80T - 10 phr	11,6 ± 0,6	6,5 ± 0,2	10,4 ± 0,2	14,5 ± 0,6	290,9 ± 12,9
Riferimento Sb_2O_3	11,6 ± 0,9	7,3 ± 0,2	12,0 ± 0,3	16,5 ± 1,1	288,9 ± 19,1

Si può notare che i valori ottenuti siano quasi tutti confrontabili con il riferimento, ad eccezione del carico a rottura che, senza considerare le formulazioni contenenti solo 80T che si è visto

non essere utilizzabili per costruire un tessuto tecnico, si dimostra essere più basso del riferimento.

Il dettaglio delle proprietà è visibile anche in Figura 13.1, in cui è ben visibile la differenza di carico a rottura tra il riferimento e le formulazioni VF019, VF020 e VF021. Ciononostante, i risultati ottenuti sono comunque validi, anche perché tutte le altre grandezze sono molto più confrontabili con il riferimento che non le precedenti formulazioni trattate alla sezione 11.1.

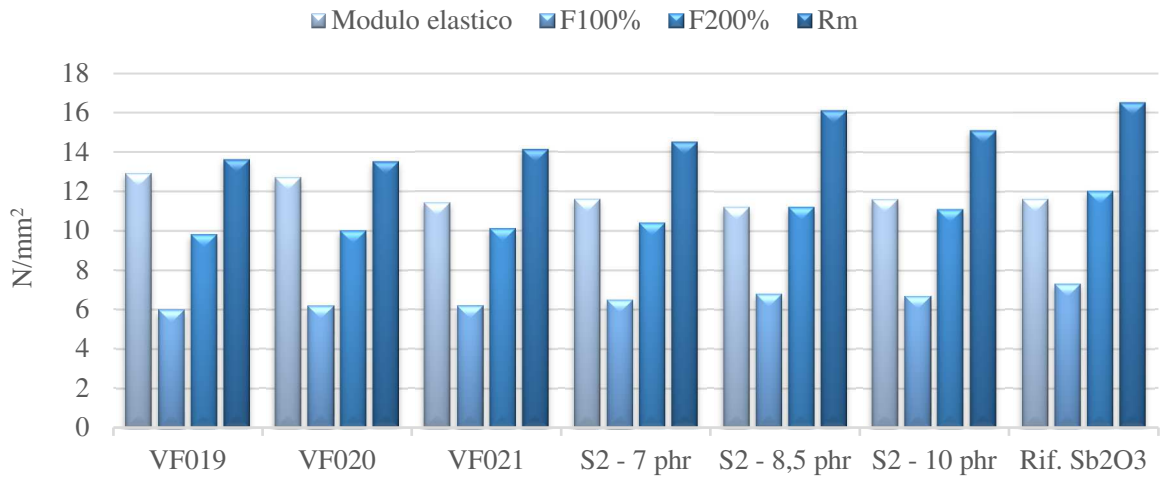

Figura 13.1 Confronto grafico tra le proprietà meccaniche delle formulazioni modificate e contenenti solo 80T

13.2 Durezza

La durezza viene valutata nuovamente secondo quanto già illustrato nella sezione 11.2, seguendo la UNI EN ISO 868. In Tabella 13.2 sono mostrate le durezze delle formulazioni modificate, in cui si nota che effettivamente l'aggiunta di 5 phr di plastificante comporti una diminuzione di durezza tale da ottenere valori confrontabili con il riferimento di Sb_2O_3. Nella stessa tabella sono riportati anche i valori di durezza delle formulazioni contenenti diversi quantitativi di sepiolite 80T, che mostrano una durezza simile al riferimento, sebbene i difetti riscontrati in fase di spalmatura le rendano non idonee al fine di ottenere un tessuto tecnico.

Tabella 13.2 Durezza delle formulazioni modificate e dei riferimenti contenenti solo 80T.

Formulazioni	Durezza [ShA]	Deviazione standard
VF019	72,3	0,50
VF020	71,5	0,58
VF021	71,5	0,82
80T - 7 phr	70,5	0,41
80T - 8,5 phr	70,6	0,48
80T - 10 phr	69,6	0,48
Riferimento Sb_2O_3	68,8	0,79

13.3 LOI

L'aggiunta di 5 phr di plastificante nella composizione delle formulazioni modificate potrebbe avere influito negativamente sugli indici di ossigeno, quindi occorre valutare se ci siano stati impatti negativi in questo senso.

Nuovamente i valori di LOI vengono valutati seguendo la norma ISO 4589, secondo quanto già trattato nella sezione 11.3.

Nella serie di figure da 13.2 a 13.7 sono mostrati i contenuti di ossigeno in funzione del tempo di combustione, in cui sono inoltre presenti le linee di tendenza dei due differenti andamenti, da cui è possibile ricavare il valore di IOI, mentre in Figura 13.8 è visibile nuovamente l'andamento del riferimento.

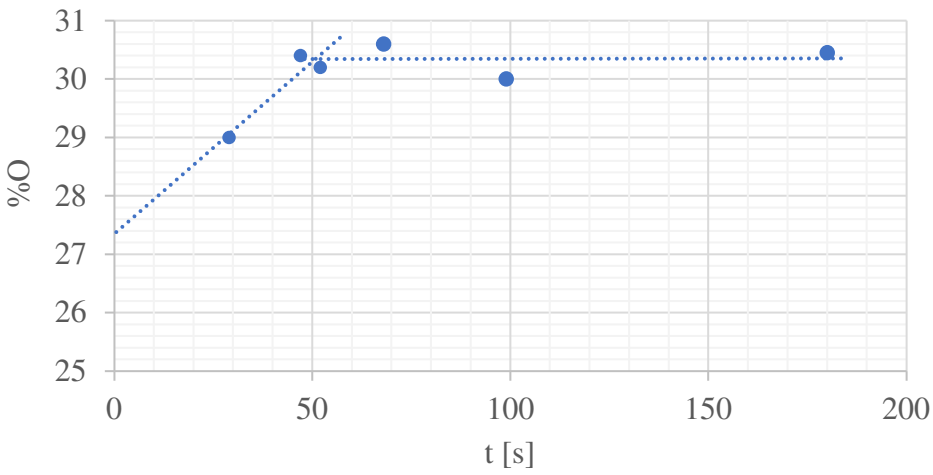

Figura 13.2 %O in funzione del tempo per VF019

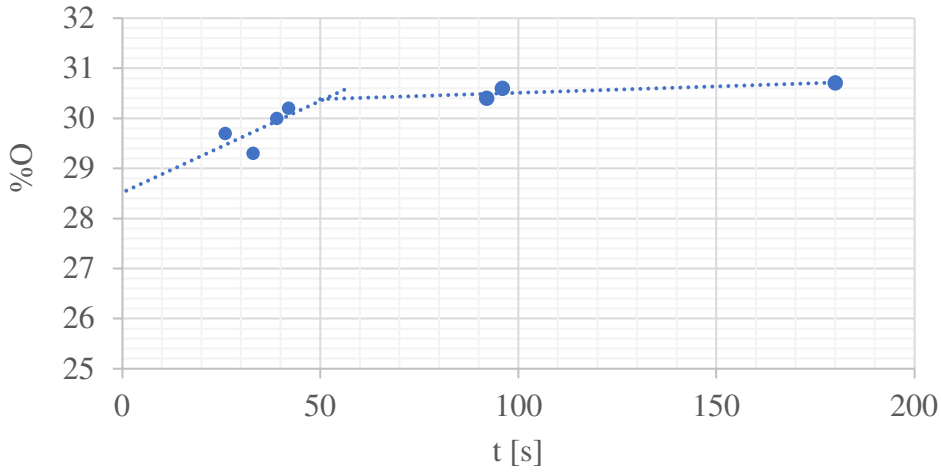

Figura 13.3 %O in funzione del tempo per VF020

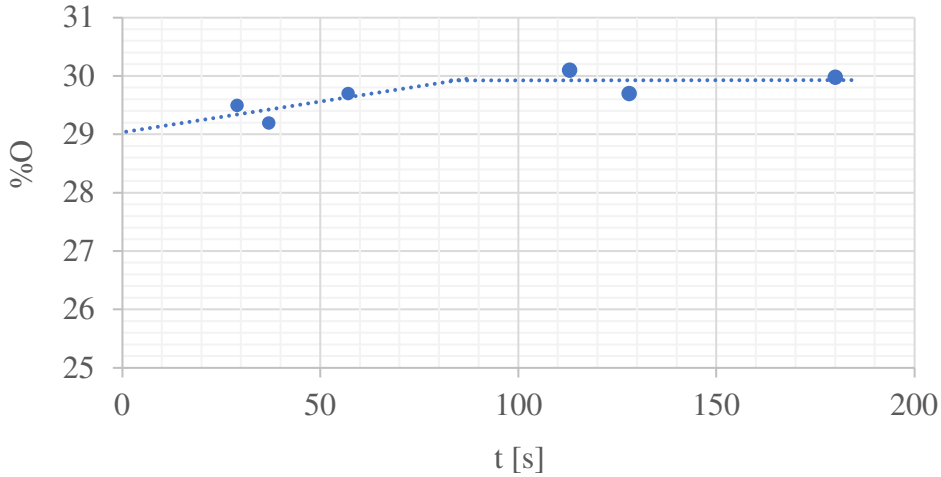

Figura 13.4 %O in funzione del tempo per VF021

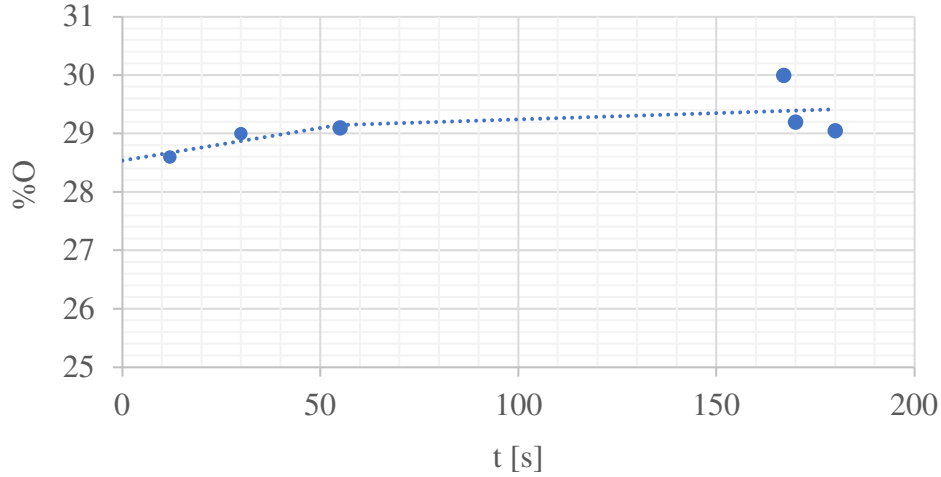

Figura 13.5 %O in funzione del tempo per 80T – 7 phr

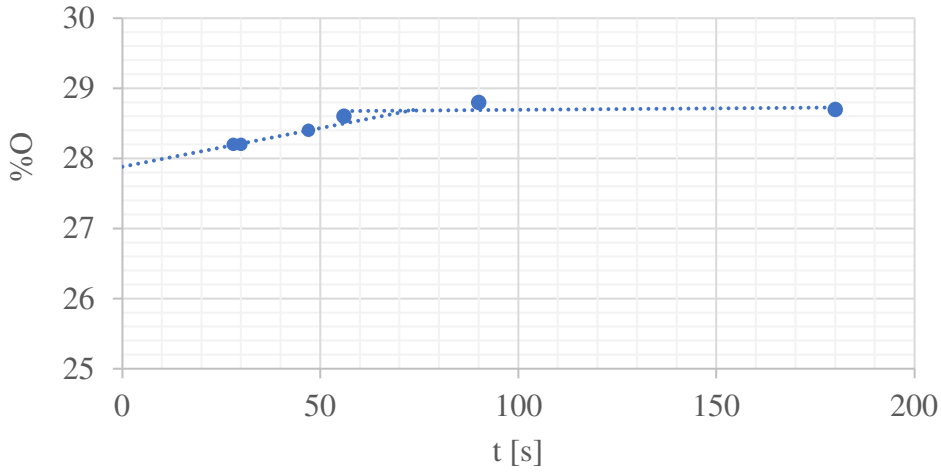

Figura 13.6 %O in funzione del tempo per 80T – 8,5 phr

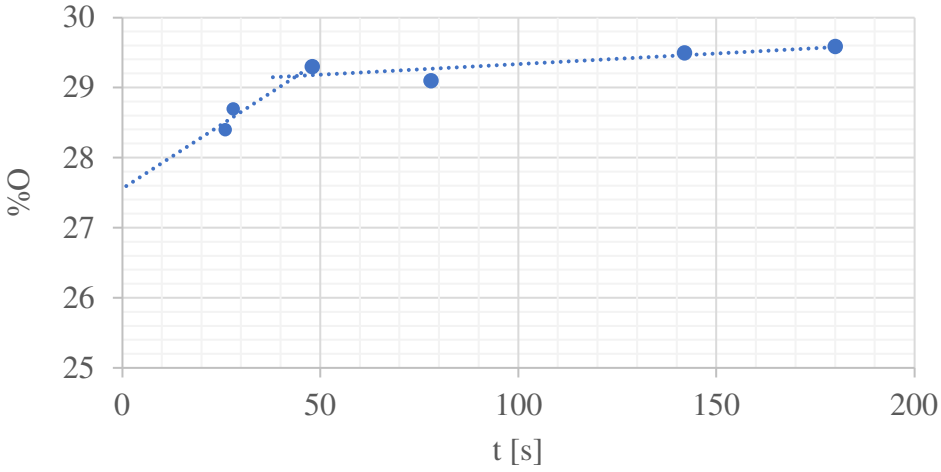

Figura 13.7 %O in funzione del tempo per 80T – 10 phr

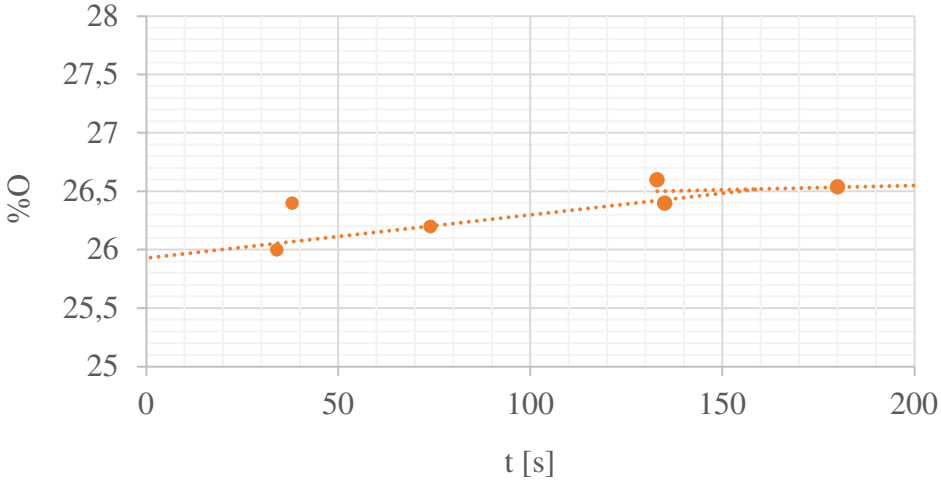

Figura 13.8 %O in funzione del tempo per Riferimento Sb_2O_3

I valori di LOI ed IOI sono visibili nella Tabella 13.3, in cui si può notare come nuovamente si siano ottenuti indici di ossigeno molto superiori rispetto al riferimento di Sb_2O_3.

Tabella 13.3 Valori LOI ed IOI per le nuove formulazioni e per quelle contenenti solo 80T

Formulazione	LOI %	IOI %
VF019	30,5	27,4
VF020	30,7	28,5
VF021	30,0	29,0
80T - 7 phr	29,1	28,5
80T - 8,5 phr	28,7	27,9
80T - 10 phr	29,6	27,6
Riferimento Sb_2O_3	26,5	25,9

I valori di limite di ossigeno risultano pressoché identici a quelli delle formulazioni di partenza, visibili nella Tabella 10.3 nella sezione 10.3. Questo poiché il plastificante utilizzato contiene fosforo, quindi la presenza di tale elemento mitiga l'eventuale abbassamento di indice di ossigeno ad opera di una maggiore plastificazione poiché, come trattato nella sezione 5.4, i composti contenenti fosforo agiscono nel meccanismo di ritardo alla fiamma.

Complessivamente, dunque, si sono ottenuti valori molto buoni, caratteristici di un materiale autoestinguente, definito da LOI maggiore a 26,0%.

13.4 Abrasione

Valutando la durezza delle tre formulazioni modificate VF019, VF020 e VF021, visibili in Tabella 13.2 presente alla sezione 13.2, si è scelto di determinare la resistenza all'abrasione delle due formulazioni con durezza più vicina a quella del riferimento, quindi VF020 e VF021, caratterizzate da una durezza di 71,5 ShA, comparate con il riferimento.

Per stabilire la resistenza all'abrasione, seguendo la norma EN ISO 5470-1, è stato utilizzato un abrasimetro Taber a piattaforma rotante in cui vengono impostati 1000 giri ed un livello di vuoto pari a 10 kPa. È stato ricavato un provino circolare di diametro pari a 11 cm fustellando le fogliette ottenute a seguito di spalmatura, è stato pesato ed è stato posizionato sullo strumento. Terminata la prova sono stati rimossi eventuali residui rimasti sul provino ed è stata effettuata una nuova misura di peso.

I risultati acquisiti, coincidenti con la perdita di peso del campione, sono visibili in Tabella 13.4 e corrispondono alla resistenza all'abrasione; maggiore la perdita di peso, minore la resistenza. Si può notare come la VF020 subisca una perdita lievemente maggiore della VF021 a causa della maggiore presenza di cariche, sebbene i valori non si discostino molto dal riferimento, indice del fatto che entrambe le formulazioni possano essere utilizzate in sostituzione al riferimento.

Tabella 13.4 Perdita di peso a seguito della prova di abrasione

Formulazione	Perdita di peso [g]
VF020	0,115
VF021	0,086
Riferimento Sb_2O_3	0,091

14. Preparazione e caratterizzazione finale di un tessuto tecnico

Con le formulazioni VF020 e VF021, risultate le più promettenti tra quelle testate, è stato prodotto un tessuto tecnico, al fine di valutare il comportamento delle stesse su un supporto di tessuto.

14.1 Spalmatura

Il tessuto utilizzato come base su cui operare la spalmatura ha uno spessore totale di 0,67 mm ed ha una costituzione secondo quanto segue:

- Trama: monofilo in poliestere di diametro 0,25 mm.
- Ordito: fiocco di poliestere 12/2 Nec, dunque è composto da due capi intrecciati da 6 Nec ciascuno. Per Nec (*Number English Cotton*), o titolo inglese del cotone, si intende il numero di matasse lunghe 840 *yards* (768 m) necessarie a raggiungere il peso di 1 libbra (454 g), ed è appunto un metodo di titolazione per i tessuti. È un sistema di titolazione indiretto, in cui al crescere del numero diminuisce il diametro del filato. [35]

L'armatura è costituita da una saia da tre a lisca di pesce, in cui un filo di ordito passa sopra un filo di trama e sotto a due; all'interno del tessuto è inserito ad intervalli regolari di 0,5 cm un filo in fibra di carbonio, al fine di ottenere un tessuto conduttivo che disperda l'eventuale carica elettrostatica.
L'armatura a saia da tre a lisca di pesce ed un ordito in fiocco consentono di avere una superficie più ruvida, utile per garantire una migliore adesione del plastisol di PVC sul tessuto.

Per l'ottenimento di un tessuto tecnico si è scelta una struttura a più strati di materiale polimerico, in modo da conferire consistenza e garantire che esso rimanga teso durante i test successivi. Sono state fatte due tipologie di campioni, una di spessore 3 mm, costituita da tre strati di materiale polimerico, ed una di spessore 1,8 mm, costituita da due strati.

La spalmatura risulta essere più complessa di quanto visto in precedenza, poiché occorre usare un telaio con spilli per fermare il tessuto e la selezione degli spessori per ogni strato risulta più articolata, poiché la resa di ogni spalmatura non è perfetta, dunque bisogna prevedere uno spessore teorico maggiore e adeguare lo spessore di ogni singolo strato di conseguenza. In Tabella 14.1 sono riportati i valori di spessore di ogni strato, tenendo conto che lo spessore effettivo di ogni spalmatura sarà inferiore rispetto a quello impostato in fase di spalmatura.

Tabella 14.1 Spessori di ogni strato

Spessore finale	Strato 1	Strato 2	Strato 3
1,8 mm	1,2 mm	2,0 mm	-
3,0 mm	1,7 mm	2,8 mm	3,2 mm

Si può notare come la resa sullo spessore finale sia minore nel caso del due strati, che infatti presenta una resa pari a circa l'85%, e lievemente più elevata nel caso del tre strati, con una resa di circa il 90%.

Dopo avere effettuato la spalmatura di ogni strato, il telaio con il tessuto ed il plastisol viene inserito nel forno, sempre impostato a 195°C per un tempo di 4 minuti. Terminato il tessuto tecnico, una volta raffreddato, viene rifinito nei bordi, che possono presentare irregolarità, e vengono ricavati i provini necessari alle prove di caratterizzazione.

14.2 UL 94 - V

Il test UL 94 verticale serve per la caratterizzazione del comportamento alla fiamma dei materiali. È una prova che sottopone il materiale a condizioni più spinte di quanto non avvenga per la valutazione dell'indice di ossigeno, perché l'innesco avviene dal basso e quindi si ha la parziale decomposizione del materiale sovrastante il punto di innesco. Se il campione risulta non classificabile con questa configurazione, è possibile svolgere lo stesso test ma con il provino posto orizzontalmente.

I provini sono ricavati dal tessuto tecnico di spessore 1,8 mm e sono di forma rettangolare, di dimensioni 13 mm x 125 mm. Vengono ottenuti dieci provini per ogni tipologia di formulazioni da testare, cinque nel senso della trama e cinque nel senso dell'ordito. Ogni provino viene pesato prima e dopo la prova, per valutare la perdita di materiale.

Posizionato il provino sul porta campioni, esso viene innescato in corrispondenza dello spigolo in basso, mediante un cannello che deve presentare una fiamma costante. L'innesco procede per 10 s, dopodiché si rimuove la fiamma e si cronometra il tempo di combustione. Se la fiamma si spegne prima di arrivare alle pinze che sorreggono il provino, si opera un secondo innesco di 10 s e nuovamente si cronometra l'avanzamento della fiamma sul materiale. Sotto il campione è posto del cotone che, in presenza di gocciolamento di materiale, può incendiarsi. Una volta testati i provini, si può valutare la classificazione del materiale. In Figura 14.1 è presente un esempio di configurazione del test UL 94 – V, in cui si possono vedere il campione sorretto dalle pinze, il cannello che innesca il provino in corrispondenza dello spigolo inferiore e il provino su cui propaga la fiamma.

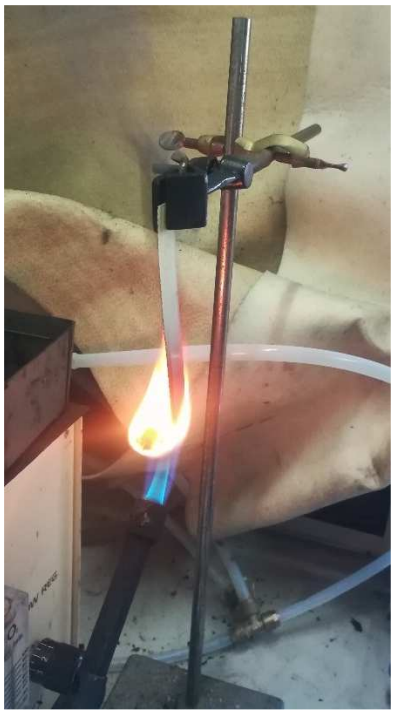

Figura 14.1 Configurazione del test UL 94 – V

In Tabella 14.2 sono invece riportati i criteri di classificazione del materiale. Qualora il materiale non rientrasse nelle tre classi riportate, viene considerato non classificabile e può essere testato orizzontalmente, test che risulta meno spinto di quello verticale.

Tabella 14.2 Criteri di classificazione dei materiali

Criteri	V-0	V-1	V-2
Tempo di combustione dopo primo e secondo innesco	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Combustione totale dopo primo e secondo innesco per i 5 provini	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Combustione e braci dopo il secondo innesco	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Campione bruciato completamente	No	No	No
Cotone innescato a seguito di gocciolamento	No	No	Sì

In Tabella 14.3 sono presenti i risultati della prova per quanto riguarda il riferimento di Sb_2O_3, il quale sia in trama che in ordito presenta combustione dei singoli provini inferiore a 10 s, combustione totale inferiore a 50 s e non presenta innesco di cotone, dunque la classificazione è V-0.

Si procede quindi alla classificazione di VF020 e VF021, mediante i valori ottenuti dalla prova e riportati rispettivamente in Tabella 14.4 e 14.5. In entrambi i casi, si ha una combustione dei provini non completa ed inferiore a 10 s, il tempo totale sia in trama che in ordito è inferiore a 50 s e non si ha l'innesco del cotone, dunque anche i campioni testati risultano classificati come V-0, la migliore possibile. Anzi, si noti come VF020 non si inneschi neppure, portando ad avere tutti tempi pari a 0 s.

Tabella 14.3 Valori ottenuti nella prova per il riferimento di Sb_2O_3

	Campione test	t1 [s]	t2 [s]	t1 + t2 [s]	Cotton Ign.	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Perdita di peso
1° SET	Ordito 1	0	0	0	No	3,793	3,608	4,88%
	Ordito 2	0	0	0	No	3,903	3,664	6,12%
	Ordito 3	0	1	1	No	4,228	3,970	6,10%
	Ordito 4	1	0	1	No	4,128	3,883	5,94%
	Ordito 5	1	0	1	No	3,901	3,681	5,64%
2° SET	Trama 1	1	0	1	No	3,969	3,729	6,05%
	Trama 2	0	2	2	No	4,123	3,929	4,71%
	Trama 3	1	1	2	No	3,897	3,675	5,70%
	Trama 4	0	0	0	No	3,813	3,599	5,61%
	Trama 5	0	2	2	No	3,967	3,764	5,12%

Tabella 14.4 Valori ottenuti nella prova per VF020

	Campione test	t1 [s]	t2 [s]	t1 + t2 [s]	Cotton Ign.	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Perdita di peso
1° SET	Ordito 1	0	0	0	No	3,750	3,523	6,05%
	Ordito 2	0	0	0	No	3,637	3,424	5,86%
	Ordito 3	0	0	0	No	3,737	3,539	5,30%
	Ordito 4	0	0	0	No	4,028	3,828	4,97%
	Ordito 5	0	0	0	No	3,815	3,575	6,29%
2° SET	Trama 1	0	0	0	No	3,641	3,413	6,26%
	Trama 2	0	0	0	No	3,743	3,537	5,50%
	Trama 3	0	0	0	No	3,705	3,475	6,21%
	Trama 4	0	0	0	No	3,822	3,596	5,91%
	Trama 5	0	0	0	No	3,791	3,585	5,43%

Tabella 14.5 Valori ottenuti nella prova per VF021

	Campione test	t1 [s]	t2 [s]	t1 + t2 [s]	Cotton Ign.	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Perdita di peso
1° SET	Ordito 1	1	0	1	No	3,975	3,769	5,18%
	Ordito 2	1	0	1	No	4,062	3,847	5,29%
	Ordito 3	0	0	0	No	4,006	3,771	5,87%
	Ordito 4	0	0	0	No	3,827	3,608	5,72%
	Ordito 5	0	0	0	No	3,814	3,591	5,85%
2° SET	Trama 1	0	0	0	No	3,917	3,685	5,92%
	Trama 2	0	0	0	No	3,729	3,507	5,95%
	Trama 3	0	0	0	No	3,925	3,698	5,78%
	Trama 4	0	0	0	No	3,679	3,448	6,28%
	Trama 5	1	0	1	No	3,861	3,663	5,13%

In Tabella 14.6 è infine possibile vedere le medie della perdita di peso percentuale a seguito di combustione per il riferimento e per le due formulazioni in fase di valutazione. In tutti e tre i casi la perdita di peso risulta confrontabile per trama e ordito e soprattutto risulta paragonabile tra i materiali, indice che le due formulazioni contenenti sepioliti sono completamente confrontabili con il riferimento.

Tabella 14.6 Medie delle perdite di peso dei materiali

Materiale		Media della perdita di peso percentuale
Riferimento Sb_2O_3	Ordito	5,74%
	Trama	5,44%
VF020	Ordito	5,69%
	Trama	5,86%
VF021	Ordito	5,58%
	Trama	5,81%

In Figura 14.2 è raffigurato il comportamento a seguito di UL 94 – V di un provino di VF020 in ordito, che risulta essere analogo al VF021. Si noti come il punto in cui è avvenuto l'innesco sia quello più degradato, ma la degradazione non si propaga lungo il provino poiché la fiamma si spegne subito dopo l'innesco. In particolare, prevalentemente nel punto di innesco vi è un rigonfiamento notevole del char formatosi, mostrando un comportamento intumescente, con una espansione di quasi quattro volte lo spessore iniziale. In particolare si può immaginare che l'agente spumifico sia il plastificante a base fosforica, che sviluppa gas in fase di combustione, e che il catalizzatore con promozione di char sia proprio il PVC.

Figura 14.2 Vista frontale e laterale di provino VF020

14.3 ISO 340

Questa norma è tipica per la classificazione di nastri trasportatori, prevede che vengano testati tre provini in trama e tre in ordito. Le dimensioni dei provini, per cui è stato utilizzato il tessuto tecnico di spessore 3 mm, sono 200 mm x 25 mm. La fiamma, che viene applicata dallo spigolo in basso, secondo la norma deve avere una temperatura interna di 900°C ± 100°C, dunque ci si

trova in una condizione molto più severa di quanto non avvenga nell'UL 94 – V. Per superare la prova, una volta rimossa la fiamma, il campione dovrebbe spegnersi entro 15 secondi, il tempo totale di spegnimento di tutti e sei i campioni dovrebbe essere inferiore a 45 secondi e la fiamma non dovrebbe riaccendersi quando viene applicato un flusso d'aria. In Figura 14.3 è rappresentata la configurazione in cui è svolta la prova. [36]

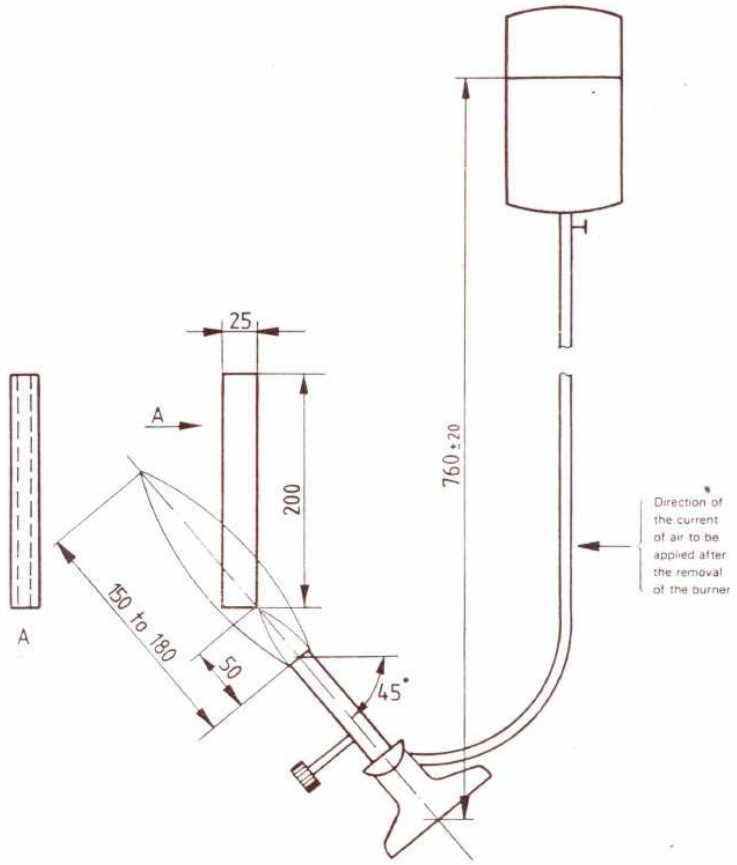

Figura 14.3 Configurazione test ISO 340 [36]

In Tabella 14.7 sono mostrati i risultati della prova effettuata sul riferimento e sulle formulazioni VF020 e VF021. Si noti come le formulazioni di prova possano essere classificate secondo questa norma, poiché il tempo totale risulta inferiore a 45 s e non si ha il re-innesco a seguito dell'applicazione di un flusso di aria. Inoltre, esse risultano avere comportamento migliore persino del riferimento di Sb_2O_3.

Infine, in Figura 14.4 è possibile vedere un provino durante e dopo la prova. Questa immagine risulta utile per vedere quanto questa prova sia severa, sia a livello di innesco che a livello di degradazione del provino.

Tabella 14.7 Tempi di prova ISO 340

	Trama [s]	Ordito [s]	Totale [s]
Riferimento Sb_2O_3	0	2	12
	1	3	
	3	3	
VF020	1	0	8
	1	1	
	1	4	
VF021	2	1	6
	1	1	
	1	0	

Figura 14.4 Provino durante e dopo il test

14.4 Smoke chamber ISO 5659-2

Questo test è stato svolto presso i laboratori della ditta fornitrice delle sepioliti, Tolsa.

Il test consente di determinare la densità ottica del fumo prodotto da un provino posizionato orizzontalmente e sottoposto a una specifica radiazione termica, in una camera sigillata. Quando il campione viene sottoposto ad irraggiamento mediante un cono riscaldante inizia ad emettere fumo che viene raccolto per misurarne la densità ottica. Per fare ciò si utilizza un opacimetro, che rileva l'attenuazione dell'intensità di un fascio luminoso ad opera del particolato presente nei fumi.

In particolare, viene utilizzato un provino ottenuto dal tessuto tecnico di spessore 3 mm e di dimensioni 75 mm x 75 mm, una distanza di 25 mm tra il campione e la sorgente di irraggiamento ed un irraggiamento pari a 50 kW/m^2.

Vengono considerati tre differenti parametri:

- TSP, *Total Smoke Production*, che corrisponde al fumo totale rilasciato dall'innesco.
- D_s, che corrisponde alla densità del fumo misurata dall'opacimetro, in cui è valutata anche la densità massima D_s max.
- VOF4, che corrisponde all'integrale della curva D_s, calcolato tra 0 e 4 minuti.

In Tabella 14.8 sono visibili i valori rilevati per le due formulazioni contenenti sepiolite e per il riferimento. Si noti come nel caso della sepiolite tutti i valori siano inferiori rispetto al riferimento, con VF020 che mostra le proprietà migliori.

Tabella 14.8 Risultati test ISO 5659-2 forniti da Tolsa

Campione	TSP (m^2)	D_s max	VOF4
VF020	13474,3	817,6	2258,4
VF021	14070,5	884,3	2802,7
Riferimento Sb_2O_3	16718,9	924,0	3234,0

In Figura 14.5 sono presenti le curve che descrivono la TSP delle due formulazioni contenenti sepiolite rispetto al riferimento, in cui si nota che il riferimento svolge maggiori fumi rispetto alle sepioliti, inoltre è ben visibile che la VF020, si ricordi contenente anche zinco borato, sia quella con comportamento migliore.

In Figura 14.6 sono invece presenti gli andamenti della densità dei fumi in funzione del tempo, nuovamente per formulazioni contenenti sepiolite e riferimento. In particolare si riscontra che le formulazioni VF020 e VF021 abbiano una densità dei fumi inferiore al riferimento, che invece mostra un ampio tratto di curva piatto, corrispondente alla saturazione di segnale dovuta all'elevata densità dei fumi sviluppati.

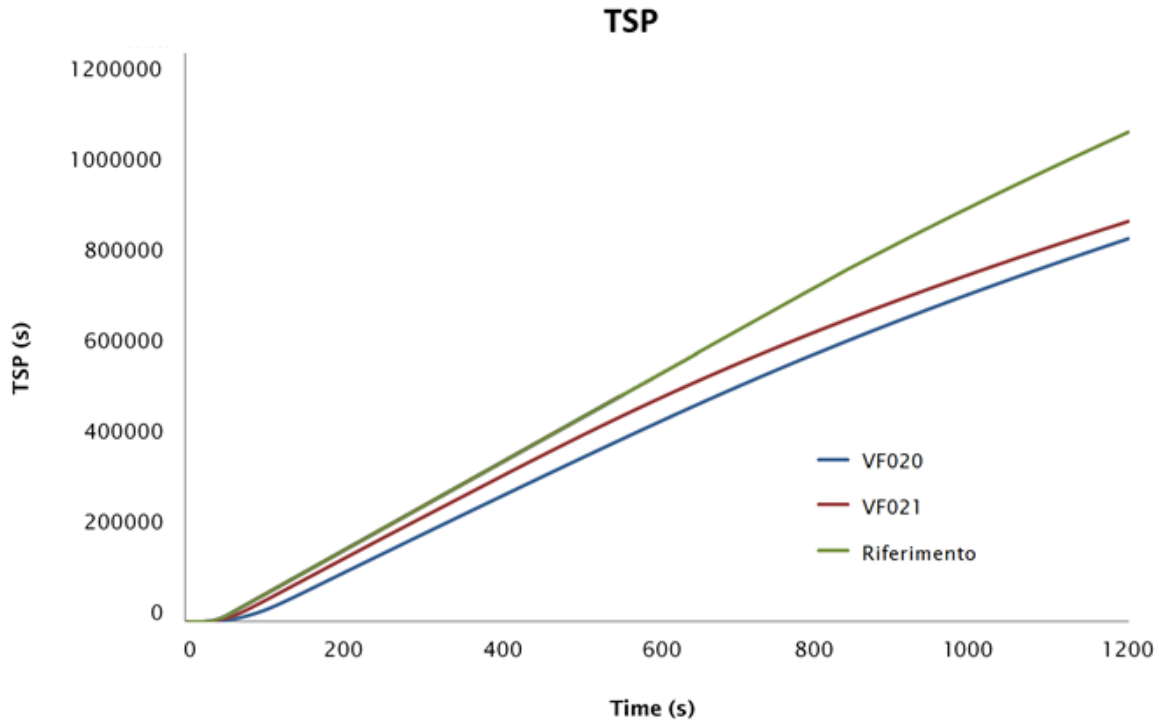

Figura 14.5 Curve TSP in funzione del tempo di VF020, VF021 e riferimento, fornite da Tolsa

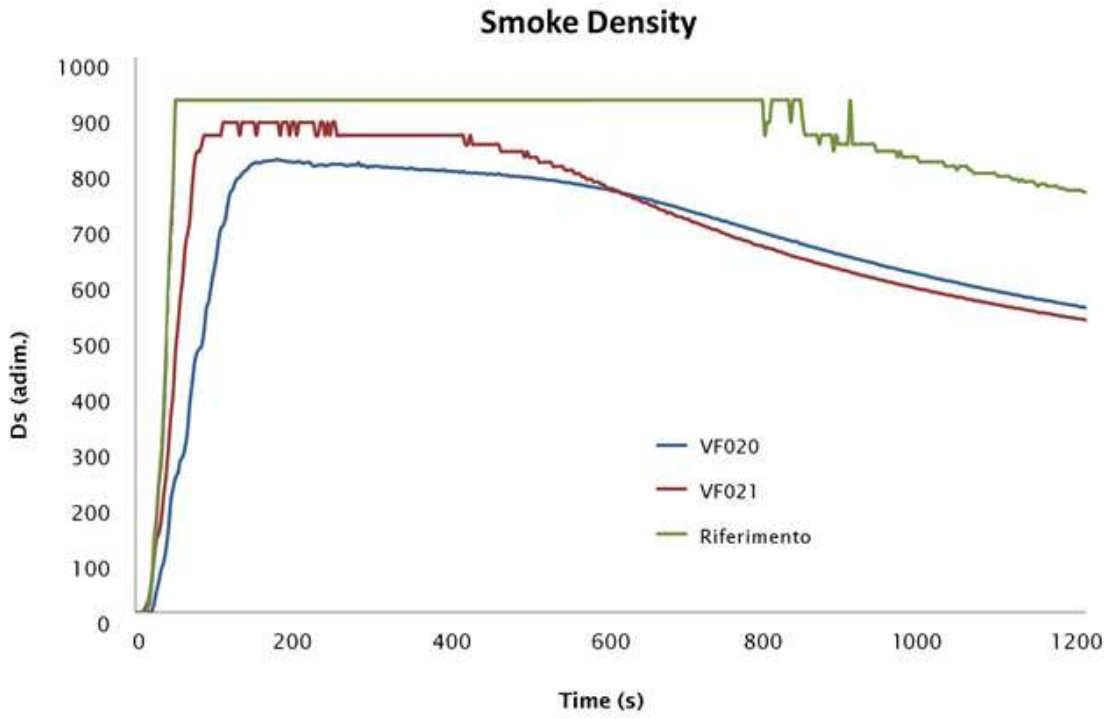

Figura 14.6 Densità dei fumi in funzione del tempo di VF020, VF021 e riferimento, fornite da Tolsa

15. Discussione dei risultati

Complessivamente le mescole formulate hanno presentato delle buone proprietà al ritardo alla fiamma. In particolare, confrontando i dati ottenuti con l'utilizzo delle due tipologie di sepiolite, la 80T è risultata più efficace rispetto alla Sil-1 con un LOI differente di 1%, con proprietà di lavorabilità, meccaniche e di durezza comparabili. Vengono nuovamente riportate in Tabella 15.1 le proprietà delle due sepioliti, che si dimostrano differenti per il trattamento superficiale e per l'umidità massima assorbita. Quindi, la lieve differenza di comportamento alla fiamma potrebbe essere causata dal diverso trattamento superficiale delle due sepioliti, in particolare il silano potrebbe promuovere una migliore adesione della matrice di PVC rispetto a quanto non accada con il silicone.

Tabella 15.1 Proprietà delle sepioliti Tolsa

	Sil-1	**80T**
Modifica superficiale	Silicone	Silano
Umidità massima	6%	4%
Distribuzione di taglia - setaccio ad umido 45 µm	Max 3%	Max 3%

Secondo quanto visto in precedenza, la seconda serie di formulazioni ha mostrato comportamenti molto promettenti dal punto di vista del ritardo alla fiamma. Valutando i LOI ottenuti, si ha un miglioramento di più del 10% rispetto al riferimento di Sb_2O_3. Il test UL-94 ha mostrato che le formulazioni testate sono classificate come V-0, analogamente al riferimento, ma con tempi di combustione inferiori rispetto allo stesso. Infine, le proprietà meccaniche sono risultate simili al riferimento, ad eccezione dei valori di carico a rottura, lievemente inferiori nelle formulazioni in esame rispetto al riferimento. Questa condizione potrebbe essere sfavorevole in caso di alcune applicazioni, ma la trattazione svolta fino ad ora non è sufficiente per valutarne le conseguenze. Si è cercato dunque di corroborare la validità dei risultati ottenuti mediante una ricerca in letteratura di lavori analoghi.

In particolare, sono stati trovati studi che hanno analizzato il comportamento del PVC in presenza di cariche lamellari di natura simile alle sepioliti, oppure di sepioliti in matrici polimeriche differenti dal PVC:

- *Pan et al.* [37] hanno mostrato come idrotalcite, con aggiunta di ZnO, in matrice di PVC, nelle quantità rispettivamente di 3wt% e 2wt%, abbia comportato un innalzamento del LOI dal 43% al 64% rispetto al campione in bianco.
- *Yang Ling* [38] ha utilizzato 3wt% di idrotalcite modificata con CuAl in matrice di PVC, esfoliata o intercalata, che comporta un aumento di LOI da 27,4% a 31,1% e la classificazione V-0 nel test UL-94.
- *De Juan et al.* [39] hanno invece utilizzato sepiolite in una matrice di polipropilene con comportamento intumescente. Hanno vagliato sei diverse concentrazioni, da 0 a 5 %wt, ed hanno riscontrato che i migliori aumenti del valore di LOI si hanno con concentrazioni da 1 a 3%wt, analogamente alla classificazione al test UL-94, che mostra che per queste concentrazioni si ha una classificazione V-0. Per concentrazioni superiori il LOI cala drasticamente e risultano non classificabili al test UL-94. Il valore di 3%wt è paragonabile a 5 phr, quantità utilizzata in questo lavoro, ed anche in questo lavoro concentrazioni superiori di sepiolite comportano un calo di LOI, sebbene l'entità non sia paragonabile a quella invece presente nel lavoro di *de Juan et al.*
- *Sun et al.* [40] hanno valutato invece montmorillonite (MMT), modificata con Fe_2O_3 e non, in matrice di PVC flessibile, riscontrando un allungamento a rottura del 580,98% per il riferimento di solo PVC, mentre per PVC/MMT 584,33% e per PVC/MMT- Fe_2O_3 559,27%. Per quanto riguarda invece la resistenza a trazione risulta, rispettivamente, 12,43 Mpa, 12,23 MPa e 12,42 Mpa. Per entrambe le proprietà la carica non ha avuto effetti di elevata entità, rendendo paragonabili riferimento e formulazioni testate. Per quanto riguarda le proprietà di resistenza alla fiamma, nel lavoro sono stati effettuati test al cono calorimetro, che hanno riportato una diminuzione di HRR (*Heat Release Rate*) da 141,8 kW/m^2 per il solo PVC a 104,8 kW/m^2 per PVC/MMT, fino a 61,5 kW/m^2 per PVC/MMT- Fe_2O_3.

16. Conclusioni

Il lavoro presentato in questo elaborato ha avuto il compito di indagare una nano carica quale la sepiolite come additivo coadiuvante per il ritardo alla fiamma in sostituzione del ritardante alla fiamma a base di Sb_2O_3 in plastisol di PVC, per applicazioni quali tessuti tecnici e nastri trasportatori.

È stata inizialmente proposta una panoramica sui ritardanti alla fiamma utilizzati, per comprendere meglio come svolgano il loro compito in una matrice polimerica e quali siano i vantaggi e gli svantaggi di ciascuna categoria. Successivamente, dopo aver mostrato la natura delle sepioliti e il relativo intervento nella combustione, sono state fatte le prime formulazioni, seguendo una "ricetta" quanto più confrontabile con quelle di plastisol di PVC utilizzate. Dopo la prima serie di valutazioni, si sono riscontrati risultati non idonei, dunque si è deciso di variare la composizione delle formulazioni. Testando la nuova serie di materiali, si sono trovati valori molto buoni, sia per quanto riguarda il comportamento alla fiamma, sia per quanto riguarda altre proprietà necessarie alla corretta affidabilità di un tessuto tecnico.

Complessivamente, le sepioliti utilizzate si sono dimostrate pari a Sb_2O_3 e, sotto certi aspetti, hanno presentato un comportamento addirittura migliore. Naturalmente i test effettuati costituiscono un primo screening, sono senza dubbio necessarie ulteriori valutazioni, per completare l'analisi sia del comportamento alla combustione che del comportamento meccanico, così da dimostrare sotto tutti i punti di vista che l'antimonio possa essere definitivamente sostituito da questi nuovi promettenti materiali.

Indice delle figure

Figura 4.1 Triangolo del fuoco [4] 7
Figura 4.2 Ciclo di combustione dei polimeri [5] 8
Figura 4.3 Fire Scenario [7] 9
Figura 5.1 Esempio di analisi al cono calorimetro di nanocompositi [13] 15
Figura 6.1 Morfologia aciculare di una sepiolite: (a) aghi e (b) aggregati [21] 17
Figura 6.2 Esempio di struttura di una sepiolite lungo il piano (001) [25] 17
Figura 6.3 Analisi al cono calorimetro presente nel lavoro di Tang et al. [30] 19
Figura 8.1 Agitatore Maver AMW750 utilizzato per la miscelazione 23
Figura 8.2 Turbo-miscelatore e dettaglio della campana 24
Figura 8.3 Viscosimetro Brookfield DV1 25
Figura 8.4 Reometro Haake e unità di condizionamento 26
Figura 8.5 Banchetto da spalmatura 27
Figura 8.6 Forno utilizzato per consolidare il plastisol 27
Figura 8.7 Pressa idraulica 28
Figura 8.8 Dinamometro e dettaglio del sistema di afferraggi con provino 29
Figura 8.9 Durometro analogico 30
Figura 8.10 Strumento per la valutazione del limite di ossigeno 31
Figura 8.11 Abrasimetro Taber 32
Figura 10.1 Curve di flusso delle prime quattro formulazioni 40
Figura 10.2 Curve di flusso delle ultime quattro formulazioni 40
Figura 11.1 Confronto grafico tra le proprietà meccaniche 44
Figura 11.2 Rappresentazione schematica della strumentazione [33] 46
Figura 11.3 Scheda seguita per la prova di LOI [34] 47
Figura 11.4 Tabella per trovare il valore di k per il calcolo di LOI 48
Figura 11.5 %O in funzione del tempo per VF007 49
Figura 11.6 %O in funzione del tempo per VF008 49
Figura 11.7 %O in funzione del tempo per VF009 49
Figura 11.8 %O in funzione del tempo per VF010 50
Figura 11.9 %O in funzione del tempo per VF011 50
Figura 11.10 %O in funzione del tempo per VF012 50
Figura 11.11 %O in funzione del tempo per VF013 51
Figura 11.12 %O in funzione del tempo per VF014 51
Figura 11.13 %O in funzione del tempo per Riferimento Sb_2O_3 51
Figura 12.1 Curve di flusso delle formulazioni modificate 55
Figura 12.2 Curve di flusso dei riferimenti contenenti diverse concentrazioni di 80T 56
Figura 13.1 Confronto grafico tra le proprietà meccaniche delle formulazioni modificate e contenenti solo 80T 60
Figura 13.2 %O in funzione del tempo per VF019 61
Figura 13.3 %O in funzione del tempo per VF020 62
Figura 13.4 %O in funzione del tempo per VF021 62
Figura 13.5 %O in funzione del tempo per 80T – 7 phr 62
Figura 13.6 %O in funzione del tempo per 80T – 8,5 phr 63

Figura 13.7 %O in funzione del tempo per 80T – 10 phr 63
Figura 13.8 %O in funzione del tempo per Riferimento Sb_2O_3 63
Figura 14.1 Configurazione del test UL 94 – V 69
Figura 14.2 Vista frontale e laterale di provino VF020 73
Figura 14.3 Configurazione test ISO 340 [36] 74
Figura 14.4 Provino durante e dopo il test 75
Figura 14.5 Curve TSP in funzione del tempo di VF020, VF021 e riferimento, fornite da Tolsa 77
Figura 14.6 Densità dei fumi in funzione del tempo di VF020, VF021 e riferimento, fornite da Tolsa 77

Indice delle tabelle

Tabella 6.1 Valori di LOI e UL-94 ottenuti nel lavoro di Tang et al. [30] 19
Tabella 7.1 Caratteristiche delle sepioliti Tolsa 21
Tabella 9.1 Livelli e variabili del DOE scelto 33
Tabella 10.1 Composizione delle prime quattro formulazioni 35
Tabella 10.2 Condizioni di prova e risultati di viscosità iniziale e dopo 5 minuti 36
Tabella 10.3 Composizione delle formulazioni con resina 2 – Parte I 37
Tabella 10.4 Composizione delle formulazioni con resina 2 – Parte II 37
Ta**bella 10.5** Composizione riferimento con Sb_2O_3 38
Tabella 10.6 Viscosità delle formulazioni di partenza 39
Tabella 11.1 Proprietà meccaniche delle formulazioni di partenza 44
Tabella 11.2 Durezza delle formulazioni di partenza 45
Tabella 11.3 Valori LOI ed IOI per le formulazioni di partenza 52
Tabella 12.1 Composizione formulazioni modificate 53
Tabella 12.2 Composizione campioni per indagare il limite massimo di contenuto di 80T 54
Tabella 12.3 Viscosità delle nuove formulazioni 55
Tabella 12.4 Viscosità delle formulazioni a diversi contenuti di 80T 56
Tabella 13.1 Proprietà meccaniche delle formulazioni modificate e dei riferimenti contenenti solo 80T 59
Tabella 13.2 Durezza delle formulazioni modificate e dei riferimenti contenenti solo 80T 61
Tabella 13.3 Valori LOI ed IOI per le nuove formulazioni e per quelle contenenti solo 80T 64
Tabella 13.4 Perdita di peso a seguito della prova di abrasione 65
Tabella 14.1 Spessori di ogni strato 67
Tabella 14.2 Criteri di classificazione dei materiali 69
Tabella 14.3 Valori ottenuti nella prova per il riferimento di Sb_2O_3 70
Tabella 14.4 Valori ottenuti nella prova per VF020 71
Tabella 14.5 Valori ottenuti nella prova per VF021 72
Tabella 14.6 Medie delle perdite di peso dei materiali 72
Tabella 14.7 Tempi di prova ISO 340 75
Tabella 14.8 Risultati test ISO 5659-2, forniti da Tolsa 76
Tabella 15.1 Proprietà delle sepioliti Tolsa 79

Riferimenti bibliografici

[1] Habasit, «Habasit» 2020. [Online]. Available: https://www.habasit.com/. [Consulted on 7 12 2020].

[2] Solvay, «Resine viniliche Solvay - Processi di fabbricazione del PVC Solvay». Italia.

[3] Rybachuk G. V., Kozlova I. I. , Mozzhukhin V. B., Guzeev V. V., «PVC Plastisols: Preparation, Properties, and Application» *Polymer Science,* vol. 49, n. 1, pp. 6-12, 2007.

[4] «Chimica-online.it» 23 10 2020. [Online]. Available: https://www.chimica-online.it/download/triangolo-del-fuoco.htm. [Consulted on 23 10 2020].

[5] M. Ortenzi, «Plastix» 18 11 2014. [Online]. Available: https://www.plastix.it/ritardanti-di-fiamma-ecco-come-funzionano/. [Consulted on 23 10 2020].

[6] He W., Song P., Yu B., Fang Z., Wang H.., «Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants» *Progress in Materials Science,* vol. 114, 10 2020.

[7] «FLAMERETARDANTS-ONLINE» [Online]. Available: https://www.flameretardants-online.com/fires/fire-behaviour. [Consulted on 23 10 2020].

[8] Hull T. Richard; Kandola Baljinder K., «Fire Retardancy of Polymers - New Strategies and Mechanisms», Royal Society of Chemistry, 2009, pp. 1-13.

[9] Camino G., Costa L., «Performance and Mechanisms of Fire Retardants in Polymers - A Review» *Polymer Degradation and Stability,* n. 20, pp. 271-294, 1988.

[10] Horrocks A., Price D., «Fire Retardant Materials» Woodhead Publishing, 2001, pp. 31-33.

[11] Weil E. D., Levchik S. V., «Flame Retardants for Plastics and Textiles - Practical Applications», Hanser Publishers, 2009.

[12] Hornsby P., «Fire retardant fillers for polymers» *International Materials,* vol. 46, n. 4, pp. 199-210, 2001.

[13] Papaspyrides Constantine D., Kiliaris Pantelis, «Polymer Green Flame Retardants», 2014.

[14] Boreiko C. J., Rossman T. G., «Antimony and its compounds: Health impacts related to pulmonary toxicity, cancer, and genotoxicity,» *Toxicology and Applied Pharmacology,* vol. 403, n. 115156, 15 September 2020.

[15] Saerens A., Ghosh M., Verdonck J., Godderis L., «Risk of Cancer for Workers Exposed to Antimony Compounds: A Systematic Review» *International Journal of Environmental Research and Public Health,* vol. 16, n. 22, p. 4474, 2019.

[16] De Boeck M., Kirsch-Volders M., Lison D., «Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity» *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis,* vol. 533, n. 1-2, pp. 135-152, 10 12 2003.

[17] Giri R., Nayak L., Rahaman M., «Flame and fire retardancy of polymer-based composites» *Materials Research Innovations,* 15 02 2020.

[18] Haider S., Kausar A., Muhammad B., «Overview of Various Sorts of Polymer Nanocomposite Reinforced with Layered Silicate» *Polymer-Plastics Technology and Engineering,* vol. 55:7, pp. 723-743 , 2016.

[19] Carrus A., «Sistemi polimerici nanocompositi a silicati stratificati - Proprietà e prospettive» in *"Nanotecnologie: la prossima rivoluzione industriale"*, Maggio 2001.

[20] Camino G., Zanetti M., «Nanocompositi polimero-fillosilicato - preparazione, comportamento termico e alla combustione» in *"Nanotecnologie: la prossima rivoluzione industriale"*, Maggio 2001.

[21] Tartaglione G., Tabuani D., Camino G., «Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite» *Microporous and Mesoporous Materials,* pp. 161-168, 2008.

[22] Tartaglione G., Tabuani D., Camino G., Moisio M., «PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour» *Composites Science and Technology,* vol. 68, pp. 451-460, 17 June 2007.

[23] Turhan Y., Dogan M., Alkan M., «Characterization and Some Properties of Poly(vinyl chloride)/Sepiolite Nanocomposites» *Advances in Polymer Technology,* vol. 32, n. S1, pp. E65-E82, 25 August 2011.

[24] Fitaroni L. B., Venâncio T., Tanaka F. H., Gimenez J., Costa J., Cruz S.A, «Organically modified sepiolite: Thermal treatment and chemical and morphological properties» *Applied Clay Science,* vol. 179, 19 April 2019.

[25] Walczyk, A.; Karcz, R.; Kryściak-Czerwenka, J.; Napruszewska, B.D.; Duraczyńska, D.; Michalik, A.; Olejniczak, Z.; Tomczyk, A.; Klimek, A.; Bahranowski, K.; Serwicka, E.M., «Influence of Dry Milling on Phase Transformation of Sepiolite upon Alkali Activation: Implications for Textural, Catalytic and Sorptive Properties» *Materials,* vol. 13, n. 18, 2020.

[26] Zotti A., Borriello A., Ricciardi M., Antonucci V., Giordano M., Zarrelli M., «Effects of sepiolite clay on degradation and fire behaviour of a bisphenol A-based epoxy» *Composites Part B: Engineering,* vol. 73, pp. 139-148, May 2015.

[27] Marosfoi B. B., Garas S., Bodzay B., Zubonyai F., Marosi G., «Flame retardancy study on magnesium hydroxideassociated with clays of different morphology inpolypropylene matrix» Polymers for Advanced Technologies, pp. 693-700, 12 May 2008.

[28] Yılmaz E., Beycioğlu A., Aruntaş Y., Şamandar A., «Usage of Inorganic Based Materials as Flame Retardants in Polymer Composites» in *Proceedings of 3rd International Sustainable Buildings Symposium (ISBS 2017)*, vol. 6, Springer, Cham, pp. 378-386.

[29] Zhan, Z., Xu, M., Li, B., «Synergistic effects of sepiolite on the flame retardant properties and thermal degradation behaviors of polyamide 66/aluminum diethylphosphinate composites» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 117, pp. 66-74, July 2015.

[30] Tang G., Deng D., Chen J., Zhou K., Zhang H., Huang X., Zhou Z., «The influence of organo-modified sepiolite on the flame-retardant and thermal properties of intumescent flame-retardant polylactide composites» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* vol. 130, n. 2, pp. 763-772, 1 11 2017.

[31] Weil E.D., Levchik S., Moy P., «Flame Retardants in Commercial Use or Development for Vinyl Chloride Polymer» in *Flame Retardants for Plastics and Textiles - Practical Applications (2nd Edition)*, Hanser Publishers, 2016, pp. 96-97.

[32] Caretto F., «*Studio del processo di saldatura "induction welding" applicato a a compositi a matrice termoplastica»,* ENEA-Unità Tecnica Tecnologie dei Materiali di Brindisi. Centro Ricerche Brindisi, ISSN/0393-3016 2015.

[33] Karunakaran S., Majid D.L., Tawil M.L.M., «Flammability of self-extinguishing kenaf/ABS nanoclays composite for aircraft secondary structure» *Materials Science and Engineering,* vol. 152, 2016.

[34] Ref. Num. ISO 4589:1984(E), *Determination of flammability by oxygen index.*

[35] Elmogahzy Y. E., «Yarns» in *Engineering Textiles - Integrating the Design and Manufacture of Textile Products (2nd Edition)*, Elsevier, 2020, p. 229.

[36] Ref. Num. ISO 340:1988 (E), *Conveyor belts - Flame retardation - Specifications and test method,* 1988.

[37] Pan Y., Yuan Y., Wang D., Yang R., «An Overview of the Flame Retardants for Poly(vinyl chloride): Recent States and Perspective» *Chinese Journal of Chemistry,* vol. 38, pp. 1870-1896, 2020.

[38] Yang L., «Preparation and Flammability of PVC/CuAl-LDH Nanocomposites Synthesized by Melt Blending» *Science of Advanced Materials,* vol. 7, n. 9, pp. 1858-1862(5), 09 2015.

[39] de Juan S., Zhang J., Acuña P., Nie S., Liu Z., Zhang W., Puertas M. L., Esteban-Cubillo A., Santarén J., Wang D., «An efficient approach to improving fire retardancy and smoke suppression for intumescent flame-retardant polypropylene composites via incorporating organo-modified sepiolite» *Fire and Materials,* vol. 43, pp. 961-970, 2019.

[40] Sun Y., Gao M., Chai Z., Wang H., «Thermal behavior of the flexible polyvinyl chloride including montmorillonite modified with iron oxide as flame retardant» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 131, pp. 65-70, 2018.

Ringraziamenti

Un doveroso ringraziamento è rivolto al professore Alberto Frache, sempre disponibile e presente anche a distanza, malgrado le limitazioni date da questa situazione particolare.

Grazie a tutti coloro che ho incontrato in Habasit, per le chiacchiere, la compagnia e la cordialità che hanno contraddistinto questi mesi. Soprattutto grazie ad Enrico, tutor eccezionale e dall'ammirevole amore per il proprio lavoro, e a Paola, per avermi dato la possibilità di svolgere questo lavoro ed avermi seguita in tutto il percorso.

Grazie ai coinquilini di questi due anni di magistrale, Irene, Francesca, Maddalena, Stefano, e Sebastiano. Mi avete fatta sentire a casa a Torino e mi avete fatto scoprire il piacere di cenare dopo le 19.30.

Grazie a Carlotta e Maria, amiche di questi anni universitari, compagne di studio, di gelati e di tè caldi. Vi sono grata per tutti i momenti insieme, per le pizze dopo gli esami e per tutte le volte che mi avete ospitata.

Grazie alla compagnia del triverese, Debora, Giulia, Michele e Gabriele. Le cene e i giochi da tavola insieme a voi sono stati momenti di spensieratezza in periodi di preoccupazione e stanchezza.

Grazie a Margherita e Serena, amiche dal grande cuore. Anche se le strade si sono divise, so che ci siete sempre per una merenda, una passeggiata o una chiacchiera.

Grazie a mamma, papà, Chicca e Fabio. Avete sopportato i nervosi, le lune, le ore di studio in rigoroso silenzio. Mi avete aiutata in questo percorso, mi avete rassicurata e mi avete sempre supportata.

Grazie infine a Nicolò. Per la tua presenza nei momenti di gioia e di sconforto, per le tue parole di incoraggiamento, per aver condiviso così tanta strada insieme a me e per quella che condivideremo.