POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Studio degli effetti di diversi ritardanti di fiamma su polietileni con architetture macromolecolari differenti



Relatore:

Prof. Alberto Frache

Candidato:

Cristina Zacco

Marzo 2023

Introduzione				3	
1	1 Ritardo alla fiamma				
	1.1	Cicl	4		
	1.2	Evo	luzione di un incendio	8	
	1.2.1		Fattori e rischi di incendio	9	
	1.3	Prir	cipio del ritardo alla fiamma	12	
	1.3.1 Tipologie 1.3.1.1 Idrossidi		Tipologie di ritardanti	14	
			Idrossidi inorganici	15	
	1.3	3.1.2	Sistemi alogenati	16	
	1.3	3.1.3	Sistemi a base fosforo	17	
	1.3	3.1.4	Sistemi intumescenti	18	
	1.3	3.1.5	Sistemi con nanocariche	20	
	1.4	Cicl	o di combustione del Polietilene (PE)	21	
	1.5	Rita	rdo alla fiamma nel Polietilene (HDPE e LDPE)	22	
	1.5	5.1	Additivo intumescente	23	
	1.	5.2	Additivo inorganico	26	
2	M	aterial	i e metodi	29	
	2.1	Ma	teriali utilizzati	29	
	2.2 Stru 2.2.1		imenti e metodi di processo	31	
			Compounding con estrusore bivite	31	
	2.3	Pro	va pressa a compressione	34	
	2.4	Tes	t di infiammabilità	36	
	2.4	4.1	Prova cono calorimetro	36	
	2.5	Ana	lisi Termogravimetrica (TGA)	40	
	2.6 Prova FT-IR/ATR		va FT-IR/ATR	41	
	2.7	Pro	va reologica	42	
	2.8	Ana	lisi SEM	43	
3.	Di	scussio	one e risultati	45	
3.1 Caratterizzazione di LDPE e HDPE					
	3.2	1.1	Analisi Termogravimetrica (TGA)	45	
	3.1.2		Analisi Reologiche	47	
	3.3	1.3	Prova cono calorimetro	49	
	3.2	1.4	Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)	54	

3.	2 Cara	atterizzazione di LDPE e HDPE con carica intumescente	63	
3.2.1		Analisi Termogravimetrica (TGA)	63	
	3.2.2	Analisi reologiche	65	
	3.2.3	Prova cono calorimetro	68	
3.2.4		Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)	73	
3.2.5		Analisi morfologiche (SEM ; EDX)	80	
3.	3 Cara	atterizzazione di LDPE e HDPE con idrossido di magnesio	92	
3.3.1 3.3.2 3.3.3 3.3.4 3.3.5		Analisi Termogravimetrica (TGA)	93	
		Analisi Reologiche	94	
		Prova cono calorimetro	96	
		Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)	100	
		Analisi morfologiche (SEM ; EDX)	104	
3.	4 Con	fronto intumescente – idrossido inorganico in LDPE	109	
	3.4.1	Analisi Termogravimetrica (TGA)	109	
	3.4.2	Prova cono calorimetro	111	
	3.4.3	Analisi morfologiche (SEM ; EDX)	113	
4	Conclusio	oni	114	
Bibli	Sibliografia 11			

Introduzione

Il polietilene (PE) è un materiale termoplastico appartenente alla famiglia delle poliolefine e risulta essere il polimero maggiormente prodotto in Europa e utilizzato in tutto il mondo. Riveste un ruolo fondamentale per un'ampia gamma di applicazioni per via della sua buona resistenza meccanica e chimica, bassa densità, forte resistenza alla corrosione, buone prestazioni di isolamento e facilità di lavorazione. Tuttavia, sono altrettanto noti i limiti inerenti la sua elevata infiammabilità e la rapida propagazione della fiamma, che comportano fattori di rischio e pericolo per l'uomo e l'ambiente. Pertanto, negli ultimi decenni si è ricorso all'utilizzo di diversi additivi ritardanti di fiamma (FR), i quali vengono incorporati nel PE per aumentarne le prestazioni in questo campo. Un fattore fondamentale da non sottovalutare è l'interazione tra la matrice in polietilene e l'additivo scelto per l'azione ignifuga. Il PE, nello specifico, può presentarsi sotto svariate forme e la scelta dipende per la maggior parte dall'applicazione alla quale è destinato. Il PE ad alta densità (HDPE) viene solitamente usato per giocattoli, tubature, e contenitori per alimenti in generale; il PE lineare a bassa densità (LLDPE) e il polietilene a bassa densità (LDPE) vengono usati principalmente per la produzione di film di prodotti alimentari o in agricoltura. La differente struttura del polimero di base può, dunque, influenzare il comportamento e le modalità di azione con cui l'additivo andrà ad agire e mostrare risultati interessanti per le applicazioni e gli sviluppi futuri [1].

Il seguente elaborato ha come obiettivo esaminare e valutare l'interazione di due differenti strutture di PE, nello specifico il polietilene ad alta densità (HDPE) e polietilene a bassa densità (LDPE) additivati con due tipologie di sistemi di ritardo alla fiamma, rispettivamente un idrossido inorganico al 60%wt (Idrossido di magnesio (MH) ed un sistema intumescente al 40%wt Polifosfato di ammonio e pentaeritritolo (APP-PER in rapporto 3:1), per poi paragonare i risultati ottenuti e apprezzare gli effetti derivanti dalle diverse strutture delle catene polimeriche nel comportamento al fuoco. Il lavoro sperimentale è stato realizzato presso il Politecnico di Torino, sede di Alessandria. Le prove svolte, per raggiungere lo scopo prefissato, hanno visto in primis la realizzazione di sei tipologie di campioni: due di polimero tal quale nelle differenti strutture, due con stessa percentuale di carica inorganica all'interno delle due matrici e altri due realizzati allo stesso modo ma con carica intumescente. Ogni campione è stato poi sottoposto a svariate prove di analisi, per studiarne in maniera dettagliata l'aspetto chimico (analisi "ATR-FTIR"), fisico (prove reologiche al "Reometro-ARES"), termico (analisi "TGA"), morfologico (microscopio elettronico "SEM") e di comportamento al fuoco (cono calorimetro). L'elaborato viene di seguito strutturato con una prima parte bibliografica comprendente la descrizione dei meccanismi di combustione e di ritardo alla fiamma; una seconda parte in cui si passa alla descrizione dei macchinari utilizzati e delle prove eseguite sui campioni; una terza parte con i risultati e le discussioni relative agli obiettivi raggiunti, per poi terminare con una parte che racchiude le conclusioni del lavoro [2].

1 Ritardo alla fiamma

Il ritardo alla fiamma nei materiali polimerici è condotto per fornire protezione antincendio ai beni di consumo infiammabili, nonché per mitigare lo sviluppo del fuoco e salvaguardare la vita dell'uomo e dell'ambiente. Come già accennato in precedenza, l'infiammabilità dei materiali polimerici ne limita l'applicazione in numerosi settori di impiego, in cui il rischio di incendio o la sua pericolosità sono considerevoli. Ad oggi non è possibile preparare un materiale organico completamente non combustibile che conservi le caratteristiche tipiche di facilità di fabbricazione, basso peso specifico e costo contenuto dei materiali polimerici. Le tecnologie di preparazione dei sistemi compositi, nei campi in cui il requisito di resistenza alla fiamma diventi indispensabile, prevedono però l'additivazione delle matrici polimeriche mediante ritardanti di fiamma, con i quali è possibile diminuire la facilità di innesco e/o la velocità di propagazione della combustione dei polimeri. In questo modo si tende ad aumentare l'intervallo di tempo in cui intervenire prima che l'incendio divampi e diventi catastrofico [3].

Il modo migliore per spiegare come approcciarsi al ritardo alla fiamma di un materiale polimerico e più nello specifico nel caso del polietilene, prevede innanzitutto la conoscenza di alcuni concetti base, come la degradazione e la combustione del materiale. Così facendo verranno rilevati i principali fattori di innesco di un incendio, stabilite le modalità di intervento e valutati i parametri maggiormente influenti.

1.1 Ciclo di combustione dei polimeri

La combustione può essere descritta come una reazione esotermica che si verifica quando un materiale sottoposto a riscaldamento e in presenza di ossigeno genera ulteriore calore e prodotti radicalici gassosi all'interno del sistema interessato. In altri termini è una reazione chimica di ossidoriduzione, in quanto un composto si ossida mentre un altro si riduce (ad esempio nel caso della

combustione degli idrocarburi il carbonio si ossida mentre l'ossigeno si riduce), con rilascio di energia e formazione di nuovi composti (generalmente anidride carbonica e acqua).

Spesso la combustione è accompagnata dalla presenza di fiamma e gas ad alta temperatura, che disperdono al loro interno polveri ottenute dalla combustione stessa (in genere particelle carboniose), dando origine ai fumi. In generale, per una qualsiasi sostanza affinché si verifichi il fenomeno di combustione e innesco della fiamma è necessaria la copresenza di tre elementi: calore, ossigeno, combustibile. Tali elementi caratterizzano il *"triangolo di fuoco"* (in Figura 1.1) e in mancanza di uno dei tre la fiamma non riesce ad autosostenersi [4].



Figura 1.1 Triangolo del fuoco [5]

Nel caso specifico dei polimeri non si parla più di triangolo di fuoco ma di "ciclo di combustione" (Figura 1.2 ciclo di combustione), in questo caso infatti il meccanismo è più complesso. Le condizioni affinché il fenomeno si verifichi prevedono la presenza di una fonte di calore iniziale, la successiva produzione di prodotti volatili da parte del polimero, i quali andranno a mescolarsi con l'aria circostante. Quando la concentrazione raggiunta di tali prodotti rientra e supera l'intervallo dei limiti di infiammabilità avviene l'accensione. Le fasi necessarie per poter dare inizio al processo di combustione e procedere con l'innesco di un materiale polimerico sono essenzialmente tre [4]:

 Riscaldamento. Durante questa prima fase di esposizione al calore i polimeri termoplastici rammolliscono (amorfi a T >Tg) o fondono (semi-cristallini a T > Tf) e iniziano a diventare meno viscosi, nel caso dei termoindurenti la loro struttura ne impedisce la fusione e quindi lo scorrimento.

- Decomposizione termica (o pirolisi). È un processo endotermico in cui un ulteriore aumento di calore provoca la rottura dei legami della struttura polimerica e la conseguente formazione di composti volatili combustibili. Tali prodotti sono i principali sostenitori di innesco e mantenimento di fiamma.
- 3. Innesco. In seguito alla liberazione di combustibile da parte della superficie del polimero, il contatto con l'ossigeno presente nell'aria sfocia nel fenomeno di innesco, che si verifica più precisamente nel momento in cui e le sostanze volatili prodotte raggiungono il limite di infiammabilità del materiale. L'innesco può avvenire ad opera di uno scintillatore ("flash ignition") o per auto-accensione ("autoignition").



Figura 1.2 Rappresentazione schematica del ciclo di combustione dei polimeri. [6]

Il meccanismo di combustione nel caso dei polimeri risulta dunque più complesso rispetto al caso generale. La reazione di degradazione termo-ossidativa avviene in fase gassosa, poiché sono le specie combustibili prodotte dal polimero a bruciare e non la fase solida di per sé pure se questa ha un ruolo importante nel meccanismo. Andando più nel dettaglio è possibile esplicitare il ruolo delle singole fasi e capire in che modo si possa intervenire sul ciclo di combustione e nel ritardo alla fiamma (Figura 1.3).



Figura 1.3 Ciclo di combustione in funzione della fase condensata e della fase gas [7]

La fase condensata risente poco dell'azione dell' ossigeno presente in aria e per questo motivo è soggetta a pura degradazione termica (o *pirolisi*). Il fenomeno di combustione si realizza, dunque, nel momento in cui, fornita una minima quantità di energia, viene indotta la rottura dei legami e promosso il rilascio di specie volatili. Tale valore di energia è legato alle proprietà intrinseche del materiale, quali: percentuale di cristallinità, composizione chimica e temperatura di fusione. La produzione di tali specie può essere in parte limitata o diminuendo la temperatura di processo oppure promuovendo la formazione di char della fase condensata. Si tratta di un residuo carbonizzato resistente ad alte temperature, basato su anelli aromatici condensati, che stabilizza il carbonio contenuto nel polimero e allontana fisicamente la fonte di calore dalla sua superficie. In questo modo, si riduce l'energia utilizzata per scindere i legami e la migrazione dei prodotti volatili di decomposizione dal polimero verso l'atmosfera e dell'ossigeno verso il polimero.

Per quanto riguarda la fase gassosa, come già detto in precedenza, i combustibili volatili che ne fanno parte sono i principali sostenitori e promotori del ciclo di combustione. La loro produzione è frutto dell'aumento della temperatura nell'ambiente. Un primo approccio che viene adottato per poter ridurre la loro concentrazione e scendere così al di sotto del limite di infiammabilità, prevede l'inserimento di additivi (e.g. idrossidi inorganici) nel materiale. Tramite decomposizione, tali sostanze producono gas non combustibili, come vapor d'acqua o anidride carbonica, in grado di diluire i prodotti volatili. L'alternativa è quella di cercare di disperdere il calore fornito dalla fiamma mediante sistemi che siano in grado di dissiparlo.

Nelle fasi successive si possono verificare due situazioni distinte in cui, se vengono sprigionati calore e combustibili volatili sufficienti ad alimentare e sostenere il ciclo di combustione fino all'innesco, si verifica la propagazione di fiamma, in caso contrario il materiale si spegne.

1.2 Evoluzione di un incendio

La Figura 1.4 seguente mostra lo sviluppo di un incendio e le varie fasi in funzione del tempo, temperatura e dei rischi annessi.



Figura 1.4. Scenario incendio in funzione del tempo [8]

La fase iniziale prevede l'intervento di una sorgente di energia (potenzialmente un fiammifero, candela o mozzicone di sigaretta) ad avviare la decomposizione e la pirolisi del materiale. L'aumento di calore

e l'apporto di sostanze combustibili ne provocano il fenomeno di innesco dopo un certo periodo di tempo, registrato con il valore TTI ("time to ignition") o inizio fuoco ("fire start"). Tale valore può variare a seconda dell'oggetto e del polimero che si sta valutando. Dopo il primo step vi è un intervallo di tempo che intercorre tra il *"fire start"* e il *"flash over"*, definito come fase di "incendio contenuto" o FGF ("Fire Growth time to Flashover"), ovvero il momento in cui l'incendio inizia ad essere sì sviluppato ma la velocità di aumento di temperatura, seppur crescente, è ancora molto bassa. Il continuo svolgersi delle reazioni di pirolisi e la temperatura elevata dell'ambiente circostante, promuovono la fase di propagazione, con conseguente ed ulteriore riscaldamento ed evoluzione di gas infiammabili. In questo step lo sviluppo della fiamma subisce una brusca variazione, si ha la transizione da un incendio in crescita ad uno pienamente sviluppato, nel quale tutti i materiali combustibili sono coinvolti simultaneamente. Si tratta del fenomeno conosciuto con la denominazione di "flash-over", che corrisponde anche al punto di non ritorno, ovvero il tempo oltre il quale le fiamme si autoalimentano e non possono essere più spente ne controllate (possono raggiungere anche temperature di 1200 °C). Da questo momento il componente preso in considerazione continuerà a bruciare fino a completa estinzione della fiamma [9].

L'intervallo di tempo che intercorre tra l'esposizione al calore del materiale (per t=0), fino a quando l'incendio si è completamente sviluppato, è chiamato TTF (*"time to flashover"*) e risulta essere pari alla somma del tempo di innesco (TTI – *"time to ignition"*) e del tempo di crescita dell'incendio (FGF – *"fire growth time to flash-over"*).

1.2.1 Fattori e rischi di incendio

Dopo aver descritto l'evoluzione dell'incendio nelle sue fasi principali, adesso risulta incisivo soffermarsi sugli effetti e rischi che ne conseguono. Per farlo si focalizza l'attenzione su alcuni parametri (alcuni dei quali già discussi in precedenza), suddividendoli per convenzione e semplicità in riferimento al TTI-"*Time to ignition*". I fattori che concorrono al fenomeno d'innesco e i principali responsabili di rischio incendio sono la combustibilità e il calore rilasciato.

Il concetto di combustibilità può essere visto come la velocità di ossidazione dipendente dalla velocità di degradazione con cui si forma il combustibile. È l'elemento che più caratterizza il verificarsi

dell'innesco e da cui dipendono la velocità di decomposizione, la combinazione dei prodotti ottenuti e l'energia termica sviluppata. In relazione alla velocità che regola il processo, si può avere:

- normale combustione, quando l'ossidazione non è molto rapida;
- deflagrazione, quando l'ossidazione procede velocemente (velocità del fronte di propagazione della fiamma di alcune decine di m/s);
- detonazione se il processo è praticamente istantaneo (velocità supersonica del fronte di propagazione della fiamma di alcune migliaia di m/s).

Per quanto riguarda la quantità di calore rilasciato, essa dipende dalle modalità con cui avviene la combustione. Per ottenere il massimo rilascio di energia termica è necessario che la combustione sia completa, altrimenti, si possono verificare due situazioni lontane da quella ideale. Nel caso in cui la combustione avvenga in difetto d'aria si forma monossido di carbonio anziché anidride carbonica e non tutta l'energia termica disponibile viene liberata; invece, nel caso in cui la reazione di combustione avvenga in eccesso di aria viene sviluppata la massima energia termica, ma le temperature ottenute sono molto inferiori per via dell'area di distribuzione più grande.

Per determinare l'effettiva quantità di calore richiesto per la combustione completa di un materiale, occorre esaminare le reazioni chimiche di ossidazione del carbonio (Reazione 1) e dell'idrogeno (Reazione 2):

$$C + O_2 \to CO_2 + 383,5 \, KJ/mol$$
 (1)

$$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2 O + 241.8 \, KJ/mol$$
 (2)

Si osserva, quindi che per ogni 12 g di carbonio (pari a 1 mole) e 4 g di idrogeno (pari a 2 moli), sono necessari 22,4 litri di ossigeno (volume occupato a 0°C da una mole) per avere una combustione completa; inoltre, tenuto conto che l'ossigeno è presente in aria con una percentuale di circa il 21%, si ottiene che il volume di aria (V_{aria}) necessario per la combustione è legato a quello dell'ossigeno (V_{ossigeno}) secondo la seguente relazione:

$$V_{aria} = 4,76 V_{ossigeno}$$

In seguito all'innesco vengono considerati i parametri che più concorrono alla pericolosità dell'incendio, ovvero tutti quei fattori che rappresentano rischi per la salute dell'uomo e l'ambiente [10].

Oltre ai parametri già citati in precedenza, l'attenzione si sofferma su quelli riguardanti le quantità di fumi prodotti e le loro proprietà tossiche ed oscuranti. I due metodi più diffusi su piccola scala per attuare tali misurazioni sono: il metodo del cono calorimetrico e il test a camera singola, rispettivamente, standardizzati da ISO 5660 e PN-EN ISO 5659-2. [11]

I parametri di base del fumo misurati dal calorimetro a cono sono: il tasso di produzione di fumo (SPR – "*Smoke production rate*") e la produzione totale di fumo (TSP – "*Total smoke production*"), quest'ultimo utilizzato anche come parametro per il confronto dei materiali. Tramite il calcolo dei seguenti parametri è possibile risalire alla classe di appartenenza del materiale in funzione dei fumi prodotti (in Tabella 1.1). Come riportato nella tabella sottostante, l'opacità relativa ai fumi viene classificata con la lettera 's' seguita da numerazione crescente. Con la classe "s1" si indicano materiali che possono emettere una quantità estremamente limitata di gas di combustione; con "s2" una quantità limitata di gas di combustione e infine, per i materiali classificati con "s3" non è prevista alcuna limitazione della produzione di gas di combustione.

Ulteriori valori registrabili sono l'area di estinzione specifica (SEA – *"Specific extinction area"*), dipendente dalla perdita di massa, che descrive la quantità di fumo generato per 1 kg di combustibile durante la combustione e ancora le quantità prodotte di CO e CO₂, espresse in [g/kg] o [kg/kg].

Smoke class	TSP (m²)	Peak SPR (m²/s)
s1	≤ 50	≤ 0.25
s2	≤ 400	≤1.5
s3	> 400	>1.5

Tabella 1.1 Valori di TSP, SPR e classe di opacità dei fumi (s) per cavi elettrici secondo la UNI EN 13501-6:2019 [7]

Con il secondo metodo di strumentazione è possibile avere informazioni utili sulla densità dei fumi prodotti e sulla visibilità effettiva garantita (Figura 1.5). I parametri registrati sono i seguenti: D_{s max}, D_s,

VOF e CIT_G. I primi due corrispondo, rispettivamente, al valore massimo di densità ottica specifica e al valore di densità ottica specifica al quarto minuto della misurazione. Il terzo è definito come l'area sotto la curva della densità ottica specifica durante i primi quattro minuti di misurazione. Infine, l'indice di tossicità convenzionale (CIT_G -" *Conventional Index of Toxicity*") fornisce informazioni sulla tossicità complessiva dei gas analizzati e con l'aiuto di un analizzatore FTIR si possono distinguere e ricavare fino a otto concentrazioni di differenti gas tossici (CO₂, CO, HF, HCl, HCN, NO_x, SO₂ e HBr). [11]



Figura 1.5 Grafico Butcher and Parnell usato per stabilire il grado di visibilità attraverso i fumi. [7]

1.3 Principio del ritardo alla fiamma

Avendo compreso i meccanismi che portano alla combustione e al successivo innesco e rilevando quali siano i punti deboli delle poliolefine, sarà ora possibile analizzare e scegliere le contromisure più adatte da adottare per il ritardo alla fiamma. Per prima cosa si parte definendo il punto su cui agire. In generale si tende ad interrompere il ciclo di combustione o a ridurne la velocità e per tale motivo l'intervento viene eseguito durante il TTI oppure il FGF. Un primo approccio punta a modificare la concentrazione e la qualità dei combustibili infiammabili. Prevede, infatti, la loro riduzione agendo sul processo di pirolisi e favorendo la formazione di residuo carbonioso (char), che agisce da barriera fisica tra il polimero e la fiamma. Un altro modo consiste nel dissipare il calore sviluppato durante la combustione e dilatare il suo rilascio nel tempo, oppure, ostacolare il flusso di calore che torna al polimero. Per ultimo si può intervenire sull'avvelenamento stesso della fiamma. I sistemi in grado di operare seguendo le precedenti modalità di azione sono i cosiddetti " ritardanti di fiamma". La loro applicazione permette, dunque, di diminuire la facilità di innesco e/o la velocità di propagazione della combustione, in modo tale da aumentare l'intervallo di tempo in cui è possibile intervenire per estinguere l'incendio prima del fenomeno di "flash-over". [12]

Per poter svolgere il loro ruolo devono, inoltre, possedere determinate caratteristiche, quali: essere termicamente stabili alle temperature di utilizzo del polimero e delle tecnologie di formatura, non interagire negativamente con eventuali altri additivi all'interno della matrice e non sostenere la produzione di fumi tossici, oscuranti o corrosivi. Tali sostanze organiche/inorganiche vengono aggiunte all'interno della matrice polimerica con un range di percentuali molto ampio che va dal 10% al 60% wt, in base alla tipologia usata. I metodi mediante cui vengono introdotte sono:

- Copolimerizzazione o modificazione chimica;
- Per mezzo di additivi.

Nel primo caso, la reazione di copolimerizzazione vede la produzione di un ritardante di fiamma "agganciato" e disperso lungo la catena del polimero, in questo modo si garantisce la permanente introduzione del ritardante all'interno della matrice, evitando i possibili fenomeni di estrazione o migrazione. Tale soluzione è applicabile per lo più nel caso di polimeri termoindurenti.

Il secondo approccio è più generale e flessibile, infatti consente al materiale di raggiungere diversi gradi di ritardo alla fiamma, in base al risultato finale che si vuole ottenere. In questo caso però, bisogna mostrare particolare attenzione nella scelta e miscelazione dell'additivo, al fine di avere una distribuzione e dispersione omogenea all'interno della matrice.

I meccanismi secondo cui agiscono tali additivi antifiamma sono due: chimico e fisico, e la fase del polimero su cui svolgono la loro azione è quella condensata oppure la fase gas.

Il ritardo alla fiamma attuato mediante azione chimica può esplicarsi sia nella fase condensata che in quella gassosa. Nella fase gas vengono arrestati i meccanismi radicalici e la conseguente formazione di specie $H \cdot e OH \cdot ad$ alta energia. Gli additivi, in tale situazione, rilasciano sostanze in grado di competere e sopprimere le specie reattive coinvolte nella combustione, fornendo una riduzione di temperature del carattere esotermico della reazione di combustione. Nella fase condensata, come spiegato in precedenza, è possibile sfruttare la formazione di char come strato isolante tra le due fasi.

Il meccanismo per via fisica sfrutta la decomposizione endotermica di alcuni ritardanti di fiamma per "raffreddare" il polimero e portarlo al di sotto della temperatura minima necessaria per la combustione.

In alternativa è possibile creare uno rivestimento protettivo espanso che ostacoli l'interazione tra fase condensata e fase gassosa. Infine, sfruttando la produzione di gas come CO₂, H₂O, NH₃ inerti si riduce la concentrazione di combustibili volatili, disincentivando l'innesco.

1.3.1 Tipologie di ritardanti

Il materiale maggiormente utilizzato nell'ambito di questa applicazione è l'idrossido a base di alluminio o di magnesio con una percentuale di richiesta del 38%. Seguono, con il 30%, i sistemi ritardanti di fiamma alogenati comprendenti prodotti bromurati e clorurati, utilizzati insieme al triossido di antimonio (come nel caso del PVC). La restante parte, corrispondente al 32%, è costituita dai composti inorganici a base di fosforo, azoto e ritardanti di fiamma a base di zinco. Nell'ultimo decennio c'è una tendenza a sostituire i tradizionali ritardanti di fiamma alogenati con prodotti non alogenati più sostenibili. Nonostante essi rientrino tra i materiali con la maggiore efficienza nell'ambito del ritardo alla fiamma, il motivo per cui si punta ad avere prodotti del tipo "halogen-free" nasce dal fatto che tali sostanze durante la combustione generino elevate quantità di fumo, gas tossici e agenti corrosivi, che causerebbero danni irreparabili per la salute dell'uomo e dell'ambiente circostante.

Secondo uno studio di mercato del 2020 di IHS Consulting, il consumo di ritardanti di fiamma è cresciuto notevolmente negli ultimi 4 anni, in particolare nell'elettronica, e continuerà a crescere a un tasso annuo globale del 2,7% tra il 2019 e il 2025. (grafico in Figura 1.6). [13]

14



Figura 1.6. Studio di mercato del 2019 svolto da IHS Consulting.

In base alla tipologia di specie chimica utilizzata, qui di seguito verranno descritte le cinque categorie dei principali ritardanti di fiamma disponibili sul mercato.

1.3.1.1 Idrossidi inorganici

I sistemi maggiormente utilizzati sono l'idrossido di alluminio e l'idrossido di magnesio. Il principio su cui si basa il loro funzionamento prevede una reazione di disidratazione, all'aumentare della temperatura, con produzione di acqua e ossidi corrispondenti. Nel caso dell'Al(OH)₃ si verifica tra i 180 °C ed i 220 °C (Reazione 1) e per l'Mg(OH)₂ tra i 325 °C ed i 350 °C (Reazione 2).

 $2AI(OH)_3 \rightarrow AI_2O_3 + 3H_2O$ (Reazione 1)

 $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ (Reazione 2)

Nonostante essa sia una reazione di tipo chimico, il meccanismo con cui gli idrossidi agiscono, come ritardanti di fiamma nel polimero, è classificato come fisico [1]. La loro azione prevede degli effetti in entrambe le fasi. In fase condensata si assiste a una diminuzione di temperatura e rallentamento di degradazione termica del polimero, mentre in fase gas alla diluizione della concentrazione dei prodotti

volatili. Nel primo caso gli effetti sono dovuti alla reazione di disidratazione endotermica, che per avvenire necessita di un certo apporto di calore (~350cal/g), alla formazione di ossido che va ad assorbire un' ulteriore porzione di calore e che costituisce uno scudo termico isolante sulla superficie del polimero ed infine, alla produzione di acqua che, intorno a queste temperature, passa in fase vapore e facendolo porta via una quantità pari al suo calore latente di vaporizzazione (~97cal/g per l'idrossido di alluminio). Nel secondo caso, in fase gas, la presenza di acqua vaporizzata diluisce i prodotti combustibili e può portarne la concentrazione al di sotto del limite inferiore di infiammabilità.

I vantaggi riscontrabili dall'uso di questi tipi di ritardanti di fiamma riguardano: il ritardo del TTI, la produzione di vapor d'acqua come gas, il basso impatto ambientale, il rischio quasi nullo sulla salute, il miglioramento sostanziale della qualità dei fumi di combustione e la riduzione dei fumi oscuranti la visibilità. Nonostante tali effetti positivi, la loro efficacia è molto bassa e per questo richiedono un'elevata somministrazione con concentrazione pari al 50% - 60 % in massa rispetto al polimero. Tali concentrazioni così elevate portano ad avere importanti conseguenze sulle proprietà meccaniche, come l'aumento di rigidezza e di fragilità del materiale e modifiche reologiche della mescola, come l'aumento di viscosità.

In fase di progettazione, è importante selezionare l'additivo in base alla tipologia di polimero e di temperature di processo. Nel caso dell'idrossido di alluminio, per evitare la disidratazione prematura e dunque la sua disattivazione, si dovrà ricorrere a polimeri che prevedono una temperatura di lavorazione maggiore di 180°C. Al contrario, per polimeri con elevate temperature di trasformazione, si opta per la somministrazione di idrossido di magnesio.

1.3.1.2 Sistemi alogenati

Il sistema storicamente più usato è quello basato su composti alogenati. La loro azione protettiva si basa su un meccanismo di tipo chimico in fase gas ed è anche definita come reazione di "avvelenamento della fiamma", poiché permette l'estinguersi della stessa. I principali composti utilizzati sono i bromurati e i clorurati, meno i fluorurati che risultano poco efficienti e gli ioduri che risultano instabili termicamente (non resistono alle condizioni di trasformazione dei polimeri).

Durante il processo di combustione prima dell'innesco di fiamma, tali sistemi concorrono assieme ai combustibili volatili alla creazione di nuovi radicali. La forte reattività permette loro di intervenire per primi su tali specie e formare prodotti più stabili. Gli alogeni svolgono inoltre una duplice funzione,

essendo ancora attivi dopo l'innesco, si legano alle ulteriori specie radicaliche libere. Il risultato di tale azione prevede la formazione di specie stabili e la diminuzione della velocità di trasferimento di calore dalla fiamma al polimero, responsabile dell'autosostentamento delle reazioni di degradazione. Quando viene raggiunto il limite minimo per l'autoalimentazione la fiamma si spegne.

Nello specifico, ciò che accade in fase condensata consiste nell'eliminazione di acido alogenidrico (HX) da parte dei composti alogenati per effetto di degradazione termica. In fase gas, l'acido appena prodotto agisce da inibitore del processo radicalico a catena di termo-ossidazione, catturando i radicali $H \cdot e OH \cdot e$ generandone di nuovi ma meno reattivi (X·), assieme alla produzione di idrogeno molecolare e vapore acqueo. I nuovi radicali possono ulteriormente reagire e svolgere la precedente reazione fino a completo esaurimento.

Gli aspetti che favoriscono l'utilizzo dei sistemi alogenati sono l'elevata efficienza; infatti, l'azione di "avvelenamento di fiamma" viene ottenuto con solo il 10% ut di additivo, l'acido alogenidrico generato per estrazione di idrogeno ($R+X\cdot\rightarrow XH+R\cdot$) agisce in maniera catalitica provocando un effetto importante anche con basse quantità. Il duplice effetto assicura, inoltre, il mantenimento delle proprietà meccaniche originali del polimero. Tuttavia, il loro impiego sta ormai lasciando spazio a sistemi del tipo "Halogen-free" o "zero-Halogen", poiché è stato ampiamente dimostrato che tali sistemi producano sostante volatili estremamente tossiche e nocive per l'uomo. Gli alogeni, infatti, sono veicolati da molecole organiche, le quali, rilasciano diossine ed altre sostanze tossiche a seguito della liberazione del radicale. Per tale motivo, attualmente, il loro impiego è riservato ad ambiti in cui non è possibile raggiungere lo stesso livello di protezione con altri mezzi, oppure in aree geografiche in cui non sono ancora previste leggi a riguardo.

1.3.1.3 Sistemi a base fosforo

I composti fosforati devono il loro sviluppo alle notevoli implicazioni ambientali che hanno riguardato i ritardanti di fiamma a base di alogeni. Anche il mercato e i produttori, per sostenere una via più "green", hanno puntato allo sviluppo e utilizzo di nuovi composti a base fosforo, mettendone in risalto la loro grande versatilità.

Il fosforo ha il vantaggio di poter essere disponibile in strutture organiche ed inorganiche con un diverso legame tra fosforo e ossigeno. Le strutture di tipo organico sono i fosfati alchilici e arilici, i fosfonati e i fosfinossidi; tra quelle di tipo inorganico la sostanza più conosciuta e diffusa è il polifosfato di ammonio (APP). Entrambe le strutture agiscono mediante meccanismo chimico, sia in fase condensata che in fase gas. Nel primo caso, il composto a base di fosforo si trasforma in acido fosforico/polifosforico favorendo la formazione di strutture carboniliche stabili ad alte temperature, a discapito della produzione di prodotti volatili normalmente liberati. Il fosforo, per effetto del riscaldamento, evapora e decompone in frammenti e successivamente passa in fase gas ossidandosi. La generazione di radicali PO• catalizza la ricombinazione dei radicali H· e OH·, svolgendo così l'azione di "avvelenamento della fiamma".

Gli aspetti positivi legati all'utilizzo di tali sostanze sono svariati. La formazione di "char", per esempio, fornisce una barriera fisica che limita il trasferimento di prodotti volatili e promuove una riduzione netta della velocità di rilascio del calore. Inoltre, tali sistemi permettono la riduzione della quantità di additivo antifiamma in mescola, rispetto ai corrispettivi sistemi ritardanti, massimizzando l'efficienza dell'intero sistema e mantenendo intatte le proprietà del materiale di partenza.

Nonostante la loro efficacia nel ritardo alla fiamma, i composti del fosforo mostrano una bassa efficienza se paragonati a quelli alogenati e per tale motivo comportano un'additivazione del 25%wt. Conseguentemente tali valori di concentrazione hanno un impatto rilevante sulle proprietà meccaniche, di lavorazione e di costi del materiale, così come sull'uomo e l'ambiente. Infatti, le strutture organiche rimanenti dopo la liberazione del fosforo o dell'acido fosforico richiamano strutture tossiche e cancerogene come diossine e benzofurani.

Negli ultimi anni è cresciuto l'interesse, da parte della comunità scientifica, per l'implementazione di sistemi antifiamma a base fosforo contenenti eteroatomi in struttura (come azoto, silicio, zolfo e boro). In particolare, la combinazione sinergica di fosforo con azoto (P-N) sembra promuovere la formazione di networks con le catene polimeriche durante i test alla fiamma. Questo fenomeno porterebbe ad una maggiore ritenzione del fosforo in fase condensata e dunque alla formazione di uno strato di *char* molto più stabile. Allo stesso tempo, il rischio come già citato per l'ambiente e le persone spinge verso lo sviluppo di strutture alternative di tipo "halogen free".

1.3.1.4 Sistemi intumescenti

I sistemi intumescenti sono dei noti sistemi alternativi in grado di intervenire precocemente sul ciclo di combustione in modo tale da rallentare e/o interrompere il processo di degradazione termica. Agiscono mediante meccanismo fisico e totalmente in fase condensata. Il processo si attiva per riscaldamento e vede la formazione di una fase carbonizzata espansa a struttura multicellulare, termicamente stabile che isola il materiale sottostante dall'azione della fiamma.

Per avere un sistema a comportamento intumescente le formulazioni devono contenere:

- 1. un agente carbonifico, ovvero una sostanza ad alto contenuto di carbonio come ciclodestrine, pentaeritritolo, sorbitolo, resine fenolo-formaldeide.
- un agente spumifico a base di composti organici azotati per conferire la classica struttura cellulare e in grado di rilasciare gas alle temperature tipiche di incendio. Tra questi vi sono: poliammidi, urea, resine urea-formaldeide e melammina.
- 3. un catalizzatore come ad esempio acido borico, fosforico, solforico o come anche composti organo-fosforati, che permetta di velocizzare le reazioni e portarle a completamento prima della degradazione del polimero. Tale componente può essere ottenuto sia in situ che per decomposizione termica di un opportuno precursore.

Il meccanismo con cui tali componenti agiscono simultaneamente per ottenere l'effetto intumescente prevede che la sorgente di carbonio venga disidratata dalla componente acida e che rigonfi, grazie alla decomposizione dell'agente rigonfiante, iniziando a formare una barriera fisica al trasferimento di calore e di massa (char). Il char rallenta anche la diffusione dell'ossigeno verso il substrato polimerico, limita la formazione di fumi oscuranti, tossici ed eventualmente corrosivi, permette di evitare un eventuale gocciolamento (fenomeno di "dripping") del polimero in fiamme e di conseguenza un ipotetico innesco della superficie circostante.

In generale, i sistemi intumescenti richiedono percentuali di additivazione pari circa al 30%-40% e ciò può portare ad una diminuzione di proprietà meccaniche e di invecchiamento complessivo nel tempo. Inizialmente i primi sistemi intumescenti messi a punto prevedevano la presenza di tutti e tre i componenti sopra descritti; sviluppi successivi hanno previsto però una semplificazione della composizione, cercando di impiegare un composto azotato che non si comportasse soltanto da agente rigonfiante, ma anche da sorgente di carbonio. La formulazione più adottata, nonché presente nell'attuale lavoro di tesi, è quella basata sulla combinazione di APP (ammonio poli-fosfato) e PER (pentaeritritolo), sebbene l'efficacia nel caso del polietilene sia bassa per via della debole compatibilità del PER. La massima semplificazione, infine, ha portato alla ricerca di un additivo intumescente "all-in-one", ovvero capace di asservire alle tre funzioni in una sola componente. Questo risultato è stato sì raggiunto impiegando fosfato di pentaeritritolo e melammina, però ha mostrato dei limiti di efficacia.

1.3.1.5 Sistemi con nanocariche

I nanocompositi polimerici sono sistemi caricati con particelle su scala nanometrica (ovvero minori di 100 nm) finemente disperse nella matrice. La presenza di nanocariche con proprietà di ritardo alla fiamma contribuisce alla stabilità termica delle matrici polimeriche e alla diminuzione notevole di quantità di calore rilasciato durante la combustione. Grazie alle loro dimensioni queste particelle presentano un'elevatissima area superficiale specifica (o SSA) e di conseguenza un'interfaccia polimero-carica tale da poter essere additivate in bassissime percentuali. Le strutture della nanoscala si differenziano in 0D (fullereni, silsesquiossani poliedrici (POSS)), 1D (nanotubi di grafene, sepiolite), 2D (fillosilicati, grafene). Ognuna di queste geometrie ha comportamenti peculiari nella protezione al fuoco e nelle diverse applicazioni a cui si prestano. A livello di ritardanti di fiamma agiscono in fase condensata attraverso la formazione di una barriera fisica ricca di nanoparticelle e rallentano, ma non interropono, la perdita di massa del polimero durante le condizioni di incendio. Ulteriori vantaggi che se ne ricavano sono : l' abbassamento del picco della velocità di rilascio del calore e l'inibizione del fenomeno di dripping del polimero (fusione/gocciolamento). Sebbene alcune ricerche abbiano confermato gli effetti benefici sul ritardo alla fiamma, alcune di esse hanno anche mostrato dei risvolti negativi del loro utilizzo. Il dato più rilevante riguarda la diminuzione del tempo di innesco (TTI), dovuta in primo luogo alla presenza di compatibilizzanti utilizzati per migliorare il grado di distribuzione tra nanocarica e polimero, tali sostanze sono costituite essenzialmente da catene polimeriche corte che con la temperatura passano facilmente in fase gas alimentando la fiamma e provocando una diminuzione del tempo di innesco. In secondo luogo, l'accumulo e la cattiva distribuzione all'interno della matrice polimerica può facilitarne la rottura del legame carbonio-carbonio e fungere da catalizzatori del cracking delle catene polimeriche. La formazione di char porta con sé anche un aumento di produzione di fumi compatti e neri, che abbassano notevolmente la visibilità. Inoltre, la riduzione del valore di picco di rilascio del calore non prevede l'effettiva riduzione di emissione, ma si limita a diffonderlo per un tempo più lungo facendolo bruciare meno intensamente. Per finire, va messo in luce come un altro fattore limitante nell'uso delle nanoparticelle siano anche gli elevati costi di produzione. Nonostante questi inconvenienti e cambiamenti, tuttavia, i nanocompositi polimerici rappresentano la più recente classe di tecnologia ignifuga disponibile e fungono da protagonisti per la produzione di nuovi materiali ignifughi per uso commerciale e non.

1.4 Ciclo di combustione del Polietilene (PE)

Nel caso del PE, le reazioni di degradazione avvengono secondo un meccanismo radicalico.

Il polimero sottoposto a riscaldamento vede per primo la rottura dei legami C-C all'interno della catena principale, sono infatti legami a minore energia e più facili da spezzare (legame "C-C" pari a 81-82 Kcal/mol). La scissione omolitica della catena introduce radicali molto instabili all'interno del sistema e l'evolversi della degradazione dipende dalla loro reattività. Il meccanismo di propagazione che prevale (quasi nel 99 % dei casi) nel polietilene è il *"trasferimento intermolecolare di idrogeno"*. Nella reazione riportata in Figura 1.7 un macro-radicale si satura estraendo un idrogeno labile da una seconda macromolecola. L'effetto netto di tale reazione è di terminare un processo radicalico in atto lungo una data catena e di iniziarne uno nuovo su di un'altra. [14]



Figura 1.7 Step del meccanismo di degradazione del Polietilene. [14]

Si assiste ad una serie di reazioni "a cascata", che portano alla progressiva riduzione della lunghezza delle catene polimeriche e alla formazione di specie idrocarburiche gassose. Tali sostanze migrano verso la superficie del polimero e a contatto con l'ossigeno presente in aria subiscono termoossidazione. Il ciclo di combustione prosegue e quando la quantità di calore generato e la concentrazione di combustibili volatili superano il *limite di infiammabilità* del polimero, si verifica l'innesco. Così come nel caso generale di combustione dei polimeri, anche qui la fiamma può estinguersi (calore e concentrazione di volatili sono insufficienti) oppure autoalimentarsi e propagare.



Figura 1.8. Rappresentazione schematica della propagazione di fiamma. [6]

Il meccanismo di combustione ha, dunque, un impatto notevole sulle poliolefine e in particolare sul polietilene. Le reazioni di degradazione vengono infatti promosse dalla forte instabilità dei radicali e dalla loro tendenza a propagare (Figura 1.8). Quest'ultima, nello specifico, è favorita dalla minima concentrazione di ossigeno che serve al polietilene per bruciare autonomamente (circa il 18 % a fronte di quella atmosferica che è pari al 21%).

Inoltre, un aspetto molto importante riguarda la formazione di char, che nel polietilene non si verifica, ciò lo espone ulteriormente al fenomeno di propagazione fino a completa degradazione e combustione del materiale. Infine, la reazione di combustione non avviene mai in maniera completa e la miscela di fumi che ne deriva non sarà costituita solamente da vapore acqueo ed anidride carbonica, ma anche da altre sostanze.

1.5 Ritardo alla fiamma nel Polietilene (HDPE e LDPE)

Nel seguente paragrafo verranno messi in rassegna gli approcci antifiamma riportati in letteratura per il polietilene ad alta densità (HDPE) e a bassa densità (LDPE). Come già spiegato in precedenza, il PE è una sostanza altamente infiammabile e in grado di generare fumo e gas tossici durante la combustione, ciò comporta grandi limitazioni per le applicazioni in cui la sicurezza antincendio è prioritaria. Tipicamente, si adoperano modifiche fisiche o chimiche, nonché l'applicazione di ritardanti di fiamma (FR) per ridurre l'infiammabilità di prodotti in PE. Ciascuno degli approcci FR utilizza un meccanismo diverso e la loro applicazione è attribuita alla matrice polimerica e all'uso previsto. I più comuni FR commercialmente utilizzati per sistemi PE, e di cui tratteremo nel seguente elaborato, sono gli idrossidi inorganici e i sistemi intumescenti che vengono introdotti nelle matrici polimeriche durante la lavorazione. Per quanto riguarda gli idrossidi inorganici, essi sono in grado di ridurre la velocità di combustione rilasciando acqua per diminuire la temperatura, poiché la decomposizione avviene a valori di T più elevati. Invece per i ritardanti di fiamma intumescenti (IFR), la loro grande importanza ed efficienza risiede nella limitazione del fuoco tramite la formazione di uno strato carbonifico che funge da barriera fisica per il polimero. [3]

1.5.1 Additivo intumescente

Facendo riferimento ai sistemi a carattere intumescente, tre sono gli agenti che generalmente vengono richiesti: una fonte acida, un agente carbonizzante (o un agente che forma char) e un agente espandente. Il sistema IFR a base di polifosfato di ammonio (APP) è uno dei sistemi ritardanti di fiamma più utilizzati, in cui l'APP agisce sia come fonte di acido che come agente espandente. Gli agenti di carbonizzazione comunemente adoperati sono a base di ciclodestrine, pentaeritritolo, sorbitolo, resine fenolo-formaldeide.



Figura 1.9 Schema generale della formazione intumescente [15].

Nel lavoro svolto da Junlei Chen et Al [16], viene mostrata la sintetizzazione e l'utilizzo di un nuovo agente di carbonizzazione a base di fosforo-azoto denominato *"poli-1,3,5-triazina-o-biciclico pentaeritritolo fosfato"* (PDTBP) per migliorare il ritardo di fiamma del polietilene ad alta densità (HDPE) insieme al polifosfato di ammonio (APP). Lo scopo era quello di dimostrare come il sistema IFR (APP/PDTBP in rapporto di peso 2:1) avrebbe potuto promuovere in modo significativo il ritardo di fiamma, la resistenza all'acqua e la stabilità termica dell'HDPE . In prima istanza, dai risultati della spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) e della risonanza magnetica nucleare allo stato

solido (NMR)C, è stata mostrata la buona riuscita della sintesi del PDTBP. Dai test di infiammabilità svolti successivamente sui campioni di compositi HDPE/APP/PDTBP è stata ottenuta una classificazione UL-94 V-0 con un valore LOI del 30,8% e una percentuale di migrazione inferiore (2,2%). Dalle prove meccaniche, invece è stata rivelata una maggiore resistenza alla trazione e resistenza alla flessione, rispettivamente 16±0,42 MPa e 32,03±0,59 Mpa, a confronto con il polimero tal quale. Per ultimo, dalle prove svolte al SEM è stato confermato come dalla combustione si sarebbe formato uno strato carbonizzato intumescente compatto e continuo, con capacità tali da inibire la degradazione del materiale del substrato e migliorare la stabilità termica dell'HDPE.

Un ulteriore studio condotto da Khanal et al. [3] ha previsto la preparazione di un nuovo sistema IFR contenente APP e isocianurato di tris(2-idrossietilene) (THEIC) per migliorare le prestazioni di fuoco e infiammabilità sempre su campioni di HDPE. L'infiammabilità del composito HDPE/IFR (AAP/THEIC) è stata valutata mediante analisi LOI e test del calorimetro conico (CCT). La prima analisi ha mostrato il valore LOI del composito HDPE/ IFR in rapporto di 3:1 superiore al valore LOI dell'HDPE puro e dell'HDPE/APP (2:1). La presenza di THEIC come agente carbonifico e il suo aumento di quantità rispetto al rapporto APP (3) e THEIC (1), hanno evidenziato un'ulteriore diminuzione dell'indice LOI e come conseguenza un aumento nel ritardo di fiamma del composito. Dalla prova al cono (CCT) si è rilevata un'eccellente capacità di formazione di fase carbonizzata. Il residuo carbonizzato in questione era composto da una struttura poliaromatica contenente azoto in un anello a cinque o sei membri legato alla struttura fosfocarbonacea tramite legame P -O -C, nonché alcuni prodotti di degradazione del fosforo contenenti struttura P -O -P.

Per il sistema intumescente preso in esame in questo elaborato la formulazione ha previsto l'uso di polifosfato di ammonio (APP) e pentaeritritolo (PER) in rapporto 3:1. Così come riportato nel lavoro svolto, e citato in precedenza, da Junlei Chen et al. [16] tale sistema è in grado di raggiungere proprietà apprezzabili e netti miglioramenti nell'ambito del ritardo alla fiamma. I compositi HDPE/APP/PER del presente studio hanno mostrato un valore LOI inferiore del 23,9% e una classificazione UL-94 V-1. Inoltre, sia il picco del tasso di rilascio di calore (PHRR) sia la quantità totale di calore rilasciato (THR) e il valore di rischio di incendio sono stati notevolmente ridotti rispetto al polimero tal quale.

Nel lavoro redatto da Adriaan StephanusLuyt et al. [17], l'obiettivo si concentra sull'effetto dei ritardanti di fiamma disponibili in commercio, in particolar modo sulla loro stabilità termica e sulle proprietà di infiammabilità (test di combustione verticale, UL 94V) del polietilene a bassa densità (LDPE) e del polietilene lineare a bassa densità (LLDPE). Le formulazioni applicate prevedono un

24

composto a base di azoto (FR1), due sistemi intumescenti con derivati della triazina (FR2, FR3), una miscela commerciale di composti fosforo-azoto (FR4) e due sistemi intumescenti con derivati del pentaeritritolo (FR5, FR6). Tutte le matrici polimeriche PE del seguente elaborato hanno mostrato in presenza di FR1 una bassa resistenza alla fiamma con valutazione NC (non classificato) nel test UL 94, tale risultato viene ulteriormente confermato da una bassa resa in carbone (2%) derivante da analisi TGA, ciò dimostra che i composti a base di azoto da soli non possono raggiungere un rating V0 per il polietilene. Nel caso di LDPE additivato FR3 (miscela del derivato della triazina e dell'APP in un rapporto 1:3 tra l'agente carbonizzante e l'APP con una quantità totale del 35% in peso) ha mostrato una maggiore efficienza raggiungendo una classificazione UL 94-VO e un tempo totale di combustione basso (1,4 s). Nel caso di LLDPE, FR3 e FR5 non sono riusciti a presentare una classificazione UL 94 sicura. Dall'analisi condotta al SEM, il campione LDPE con FR3 ha mostrato inoltre una buona dispersione degli additivi nella matrice ma allo stesso tempo la formazione di alcuni vuoti e cavitazioni, che sono indice di incompatibilità e possono avere un impatto negativo sulle proprietà meccaniche. Tale risultato può essere correlato alla prematura decomposizione di APP, che risulta essere ancora più rilevante e intensa nel caso del polimero LLDPE. Nonostante la formazione di alcuni piccoli fori, in LDPE si osserva uno strato intumescente ben formato denso e coerente con un'intensa struttura schiumata in grado di impedire all'ossigeno e allo scambio di calore di penetrare più in profondità nel materiale, mostrando così le migliori prestazioni di ritardo di fiamma. È stato esaminato inoltre il comportamento di fusione delle formulazioni rispettivamente con FR3 e FR4 al fine di identificare l'effetto dei ritardanti di fiamma sul punto di fusione e la cristallinità dei gradi di polietilene. La densità dei cristalli in LDPE viene ridotta per via delle imperfezioni della catena nel reticolo cristallino; i cristalli in LLDPE invece, presentano una frazione di densità più elevata con ramificazioni minime e quindi la temperatura di fusione è superiore a quella di LDPE. La ramificazione minima dell'LLDPE consente, inoltre, una più rapida cristallizzazione del fuso, così anche la temperatura di cristallizzazione risulta più elevata (105°C per LLDPE e 94 °C rispettivamente per LDPE). È stato riscontrato che l'APP agisce come un efficace agente nucleante (nel caso del PP a carichi del 30% in peso), infatti il suo alto contenuto in FR3 (26,25% in peso) spiega la maggiore cristallinità raggiunta in tutti i PE, più nello specifico nel caso dell'LLDPE che è più facilmente cristallizzabile e dunque il ruolo nucleante degli additivi diventa più evidente. Confrontando i diversi gradi di polietilene è interessante notare come nonostante LDPE sia termicamente meno stabile, in presenza dei precedenti FR citati, mostri una maggiore efficienza nel ritardo alla fiamma rispetto alla matrice lineare LLDPE additivata. Le prestazioni inferiori dei ritardanti all'interno di LLDPE potrebbero essere dovute a problemi riguardanti la dispersione degli additivi e la presenza di vuoti nella matrice. Tali problemi risultano infatti più evidenti probabilmente a causa della maggiore viscosità del fuso e all'effetto delle forze di taglio esercitate dalle viti durante la fase di estrusione. Nel caso di LDPE invece le sue macro-molecole hanno forme quasi sferiche, sono meno aggrovigliate e mostrano una viscosità inferiore. Anche la decomposizione dell'APP può essere correlata alla diversa viscosità del fuso rispetto al tipo e al grado di ramificazione. La formulazione più promettente risulta essere dunque quella con triazina/APP in un rapporto di 1:3 nel polietilene a bassa densità, ottenendo un UL 94 V0 e una migliore stabilità termica del polimero. Inoltre, la temperatura di degradazione termica è stata aumentata di oltre 15°C e con essa si è avuto un aumento significativo di residuo carbonizzato. Per concludere è necessario osservare come le proprietà termiche, reologiche e meccaniche non siano cambiate in modo significativo.

1.5.2 Additivo inorganico

I due principali tipi di idrossido inorganico usati nel ritardo alla fiamma sono l'idrossido di alluminio (ATH) e idrossido di magnesio (MH). L'allumina anidra e la magnesia sono polveri refrattarie bianche, che possono riflettere il calore e aiutare a migliorare l'isolamento termico con l'aggregazione sulla superficie. È preferibile ricorrere all'idrossido di magnesio perché si decompone a una temperatura più elevata, resistendo alle temperature di lavorazione delle poliolefine e rimanendo intatto nel composito finale. Il meccanismo su cui si basa la sua attività prevede la disidratazione e la successiva formazione dello strato di ossido di magnesio. Tali fattori si rivelano efficaci quando il dosaggio di MH è sufficientemente elevato rispetto al composito finale, altrimenti il sistema perde la sua efficienza. Per ovviare a questo problema sono state vagliate varie proposte come la sintesi di MH di dimensioni nanometriche, l'aggiunta di specie compatibili e il mescolamento con altri ritardanti di fiamma. Tuttavia, anche in questi casi, affinché il sistema possa dare risultati positivi, il dosaggio di MH richiesto risulta essere ancora troppo elevato. Nello studio condotto da Chun Feng W. et al [18], invece, viene riportata una soluzione potenzialmente efficace in cui una matrice di PE, caricata con MH (25%wt), viene modificata con policarbosilano (PCS-5%wt). L'aggiunta di tale specie e il suo effetto come precursore della ceramica polimerica permettono al char, che si forma durante la combustione, di essere autoportante. Tale meccanismo in fase condensata, originato dalla funzione adesiva del PCS nella carbonizzazione di PE/ MH, potrebbe dotare il sistema inorganico di un' elevata efficienza nel ritardo alla fiamma senza dover rinunciare alle proprietà fisiche che altrimenti andrebbero incontro a peggioramento. In questo modo si è scoperto che la fase ceramica silicatica prodotta lega le particelle di MgO e promuove la formazione di char coesivo. La prova svolta al cono calorimetro (CCT) sui compositi PE/MH/PCS ha mostrato un rapido spegnimento successivo all'accensione e la formazione di un char autoportante simile alla ceramica, il cui effetto risulta positivo nel sopprimere lo sviluppo della fiamma. Ad avvalorare i risultati del meccanismo in questione, anche i parametri di pHRR e THR sono diminuiti rispettivamente del 36,1% e del 24,5%, così come il tempo di pHRR è stato prolungato di 93 s.

Analizzando adesso alcuni studi condotti sull'introduzione di MH all'interno di matrici con diverso grado di PE, sarà possibile osservare la differenza di interazione e i relativi risultati ottenuti in termini di ritardo alla fiamma. Nell'elaborato redatto da Lenza J. et al. [19] viene mostrato l'utilizzo di idrossido di magnesio in HDPE. Le concentrazioni relative a MH sono variabili tra il 10 % ed in 55 % wt. Ciò che si osserva, in termini di stabilità termica è una diminuzione della temperatura di inizio degradazione e un aumento della temperatura di massima velocità dello step degradativo, oltre ad un aumento del residuo finale. Aumentando le concentrazioni relative all'idrossido tali fattori mostrano risultati di stabilità termica sempre più elevati. In merito all'indice di ossigeno (LOI), i valori registrati sono tra il 20,1 % e 29,2 % e ciò conferma un netto aumento rispetto al polimero tal quale. Al test UL-94, tuttavia, non tutti i campioni additivati hanno risposto positivamente; infatti, solo quelli contenenti il 50 % e il 55 % di MH hanno ottenuto classificazione VO. Dalla prova al cono è stata possibile osservare, inoltre, come con l'aggiunta di solo il 10% di MH il valore del picco di calore rilasciato è di circa la metà rispetto a quello dell'HDPE tal quale (1146 kW/m²).

Una trattazione analoga è stata svolta da Liu S. [20] con una miscelazione contenente idrossido di magnesio (52%wt) in una matrice LDPE. Anche in questo caso la stabilità termica del materiale additivato mostra la riduzione della temperatura di inizio degradazione e un aumento della temperatura a cui viene registrata la massima perdita di massa. In merito all'indice LOI, nuovamente è aumentato da 22 % a 25 %. Un altro fattore importante, di cui non si fa cenno nel lavoro precedente, riguarda la riduzione delle proprietà meccaniche dei provini caricati con oltre il 50%wt di MH nella matrice. Dalla prova di trazione svolta in questo elaborato infatti emerge come lo sforzo massimo a rottura sia diminuito da 11,6 MPa per il polimero tal quale a 10,8 MPa per l'LDPE additivato.

In questo paragrafo è stata fatta una prima rassegna degli articoli inerenti a sistemi FR selezionati all'interno di matrici PE. Dalle prove svolte e dai risultati ottenuti è già stato possibile notare come la struttura del polimero di base possa influenzare l'interazione con il ritardante e la sua stessa funzione nel comportamento di ritardo alla fiamma. Altri fattori che condizionano tale meccanismo sono le

27

concentrazioni di additivo e i parametri di lavoro selezionati. I risultati ottenuti verranno meglio trattati e discussi nella sezione relativa alla parte sperimentale del seguente elaborato di tesi, per cui è stato previsto lo studio di due matrici PE (in forma LDPE e HDPE) e l'inserimento rispettivamente di MH al 60%wt e di un sistema intumescente al 40%wt (APP/PER in rapporto 3:1).

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali utilizzati

Per il presente lavoro di tesi è stato previsto l'utilizzo di due tipologie di polietilene vergine con diversa struttura:

- 1. Polietilene a bassa densità e alto grado di viscosità (LDPE_HV) di ALCUDIA[®] PE022;
- 2. Polietilene ad alta densità (HDPE_HV), appartenente alla LUPOLEN 5021DX.

In Figura 2.1 e in Figura 2.2 vengono riportate le schede tecniche dei due tipi di polietilene utilizzati con le proprietà e i corrispettivi valori tipici.

PROPERTIES	VALUE	UNIT	TEST METHOD
Conorol			
Melt Flow Bate (190 °C: 2.16 kg)	70	$\alpha/10$ min	150 1133
Density	915	ka/m ³	ISO 1183
Donordy	010	Ng/III	
Mechanical			
Flexural modulus	100	MPa	ISO 178
Tensile strength at break	8	MPa	ISO 527-2
Elongation at break	120	%	ISO 527-2
Thermal			
Melting point	105	°C	Internal
Vicat softening temperature (10 N)	75	°C	ISO 306
Others			
Shore hardness	40	D Scale	ISO 868

Figura 2.1 Scheda tecnica di LDPE_HV ALCUDIA® PE022. [21]

	Nominal		
Typical Properties	Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate			
(190 °C/2.16 kg)	0.25	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/5.0 kg)	1.0	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/21.6 kg)	22	g/10 min	ISO 1133-1
Density	0.950	g/cm ³	ISO 1183-1
Bulk Density	>0.500	g/cm ³	ISO 60
Mechanical			
Tensile Modulus	1000	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Stress at Yield	25	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Strain at Yield	9	%	ISO 527-1, -2
FNCT, (6.0 MPa, 2% Arkopal N100, 50 °C)	20	hr	ISO 16770
Impact			
Charpy Impact Strength - Notched, (-30 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	6	kJ/m²	ISO 179
Tensile Impact Strength	100	kJ/m²	ISO 8256
Note: notched, -30°C			
Hardness			
Ball Indentation Hardness, (H 132/30)	45	MPa	ISO 2039-1
Thermal			
Vicat Softening Temperature			
(A/50 N)	128	°C	ISO 306
(B50)	78	°C	ISO 306
Peak Melting Point	131	°C	ISO 11357-3
Processing Parameters			
Melt Temperature	170 - 200	°C	

Figura 2.2. Scheda tecnica di HDPE_HV LUPOLEN 5021DX. [22]

In merito agli additivi per il ritardo alla mia fiamma la scelta è stata fatta tenendo conto della facile reperibilità e della composizione chimica che rispetta le problematiche ambientali della categoria. Gli additivi selezionati sono:

- Polifosfato di ammonio (APP) di tipo I in polvere fornito dalla Budenheim Iberica S.l.u. appartenente al lotto 50784;
- Pentaeritritolo (PER) puro al 98 % fornito da SIGMA–ALDRICH Chemie GmbH ed appartiene al lotto STBJ4094;
- Idrossido di magnesio (MH) precipitato 100% idrofobo fornito da De Grandi s.r.l. con il lotto 16L03.

Entrambe le matrici di polietilene allo stato fuso sono state miscelate singolarmente con uno o più additivi secondo percentuali in peso di carica ben precise, fino ad ottenere le seguenti tipologie di campioni:

- > LDPE_MH60: 60% in massa di MH e 40% in massa di LDPE;
- > HDPE_MH60: 60% in massa di MH e 40% in massa di HDPE;
- LDPE_IFR40: 40% in massa di intumescente ottenuto dalla miscelazione di APP-PER in rapporto
 3:1 e 60% di LDPE;
- HDPE_IFR40: 40% in massa di intumescente ottenuto dalla miscelazione di APP-PER in rapporto 3:1 e 60% di HDPE;

2.2 Strumenti e metodi di processo

Nel capitolo seguente verranno mostrati e descritti i metodi di preparazione e le analisi eseguite sui campioni scelti per il corrente lavoro di tesi.

2.2.1 Compounding con estrusore bivite

Le operazioni di fusione, plastificazione e compounding vengono realizzate all'interno dell'estrusore bivite parallelo Process 11 di Thermo Scientific[™] (Figura 2.3).

Prima di dare inizio alla prova vera e propria è necessario stabilire alcuni parametri e condizioni di processamento, quali : la velocità di rotazione delle viti, la velocità di alimentazione del dosatore , il momento meccanico (torque) e il profilo di temperatura. Oltre a tali fattori, nel caso specifico del lavoro di tesi sono stati calcolati per ciascun prodotto estruso i valori di portata e di quantità finale da realizzare (in Tabella 2.1).



Figura 2.3 Estrusore bivite parallelo Process 11 di Thermo Scientific™

Ultimata la fase di preparazione e impostati i parametri di processo si può dare il via alla prova. Il materiale polimerico in forma di granuli (pellets) viene inserito all'interno della tramoggia di alimentazione e attraverso un'apertura situata sul fondo viene fatto ricadere in maniera continua nella camera di estrusione, in corrispondenza della "feed zone". Dalla bocca fino alla testa (die) dell'estrusore il materiale viene trasportato, fuso e sottoposto a ripetuti sforzi di compressione, taglio e trazione. Una volta raggiunta la trafila o testa (die) dell'estrusore il materiale, ancora allo stato fuso, segue la fase di raffreddamento eseguita all'interno di una vasca d'acqua. Nella vasca sono presenti dei rulli semimobili attraverso i quali viene tensionato e fatto passare in sequenza il fuso, prima al di sotto di due rulli sommersi in acqua e successivamente al di sopra del terzo posto in aria. In seguito per eliminare l'umidità e le tracce di acqua residua il filo viene investito da un getto di aria compressa e subito raccolto e ridotto in pellets mediante l'uso di una taglierina.

Per i campioni caricati, l'inserimento dell'additivo avviene in corrispondenza di un ingresso posto dopo il gruppo di masticazione del polimero, attraverso un dosatore di carica che svolge la medesima funzione di quello usato per il polimero vergine. Anche in questo caso vengono svolte le procedure di calcolo e l'impostazione dei parametri come fatto in precedenza. Di seguito (in Tabella 2.1) vengono riportati i parametri stabiliti e le quantità calcolate durante la prova per ogni singolo campione.

Campione	Portata [g/h]	Vel. Rotore [g/min]	Vel. Dosatore PE [rpm]	Vel. Dosatore carica [rpm]	Temp. Impostata (media) [°C]	Pressione in testa [bar]
LDPE	165	250	75	-	180	20
LDPE + MH	192	250	75	410	180	22
LDPE/APP-PER	198	250-300	75	100	180	28
HDPE	168	300	35	-	190	27
HDPE + MH	111	300	20	410	190	25
HDPE/APP-PER	178	330	37	100	190	30

Tabella 2.1 Parametri estrusione dei campioni processati

L'estrusore bivite impiegato per l'operazione di compounding è costituito da un unico cilindro con posizionate all'interno due viti gemelle. La combinazione delle due viti offre una moltiplicazione degli sforzi di taglio sul polimero e una migliore miscelazione nel caso di eventuali cariche aggiunte. La configurazione che più tra tutte permette di ottenere il massimo risultato è quella di vite corotanteintermeshing. È, inoltre, possibile modificare in maniera opportuna il profilo delle singole viti tramite l'inserimento di elementi differenti , ognuno dei quali svolge un'azione specifica (Figura 2.4).

- Elementi di trasporto: vengono utilizzati nei tratti ad inizio e fine vite e sono ideali per l'alimentazione e per il pompaggio. Si differenziano in base al passo, allo spessore delle creste e al numero di principi presenti. La principale funzione svolta prevede il trasporto del materiale, ma allo stesso tempo permettono il rilassamento delle catene polimeriche e la fuoriuscita del materiale dall'estrusore agendo sulla pressione.
- Elementi di masticazione: vengono suddivisi in tre famiglie a seconda dell'angolo di sfasamento tra un lobo e il successivo. Nello specifico si hanno angoli di 30°, 60° o 90° ai quali corrisponde un crescente aumento dello sforzo di taglio applicato al materiale, ma anche una diminuzione della capacità di trasporto (il materiale tende infatti a stazionare e rallentare il suo avanzamento). La funzione principale di tali elementi consiste nella plastificazione del polimero e nell'effetto di mixing dispersivo per le cariche inorganiche.

Elementi di mixing distributivo: sono costituiti da filetti tagliati, non continui e vengono utilizzati per avere mixing distributivo e ottenere un prodotto finale omogeneo. Per questo motivo vengono inseriti nella parte finale delle viti in prossimità dell'uscita del materiale dalla testa dell'estrusore



Figura 2.4 schema profilo vite utilizzato

2.3 Prova pressa a compressione

In seguito alle operazioni di estrusione e pellettizzazione, i granuli ottenuti vengono sottoposti alla prova di stampaggio a compressione mediante la pressa Collin P 200 T (Figura 2.5).



Figura 2.5 Pressa Collin P 200 T per la prova di stampaggio a compressione mediante.
Tramite tale strumento sono stati realizzati i provini per i test di infiammabilità e le prove reologiche. Nello specifico per i provini da sottoporre alla prova di combustione al cono calorimetro è stato utilizzato uno stampo di forma quadrata e dimensioni 50 x 50 x 3 mm, mentre per le prove reologiche ci si è serviti di uno stampo circolare con diametro pari a 10 mm.

La parte iniziale della prova prevede la preparazione del materiale da processare. Per ogni tipologia di campione viene eseguita la pesatura dei pellets per poi venirne registrati i valori. Nel caso specifico si è lavorato con circa 10-11 g di materiale per i provini al cono e 2-3 g per i provini di reologia.

La seconda fase prevede l'accensione della pressa. Una volta impostata la "fase di riscaldamento piastre" vengono inseriti i valori di temperatura che esse devono raggiungere. Nello specifico per i campioni in LDPE vergine e per quelli in LDPE caricati la temperatura impostata è di 180°-185°C, invece di 190-195°C per i campioni in HDPE e HDPE caricati. Nel frattempo, il materiale pesato viene inserito all'interno dello stampo posto tra due lamiere ricoperte con carta in alluminio e una volta raggiunta la temperatura impostata, il complesso stampo-lamiere viene chiuso all'interno dello strumento e schiacciato tra le due piastre per circa 2-3 minuti. Dopodiché segue la fase di degasaggio in cui in maniera alternata la pressa viene aperta e chiusa per dieci volte. Aumentata la pressione del macchinario fino al valore di 100 bar il provino rimane in posa per altri 2-3 minuti, terminati i quali si passa alla fase di raffreddamento. Si effettua così l'apertura della valvola d'acqua dello strumento fino al raggiungimento di una temperatura prossima a 70°C; la successiva chiusura della valvola e il passaggio di aria compressa permettono la rimozione di acqua residua dai canali di raffreddamento. La prova si conclude con l'apertura della pressa e l'estrazione del provino dallo stampo.

Una piccola precauzione adottata nel caso dei provini con presenza di intumescente è l'utilizzo di fogli di carta forno inseriti tra le due facce dello stampo. Tale scelta è stata fatta in seguito alla realizzazione di provini caricati con intumescente, la cui superficie senza l'utilizzo della carta forno appariva irregolare, ruvida e con presenza di imperfezioni.

Per quanto riguarda la scelta di operare a temperature differenti, per i campioni in LDPE e HDPE tal quali e per quelli caricati, essa è dipesa dalle diverse proprietà strutturali e fisiche che caratterizzano queste tipologie di matrici. Inoltre, per confutare tale decisione sono state eseguite numerose prove che hanno poi confermato le temperature sopra citate come quelle ottimali per ottenere campioni con buona omogeneità, buona distribuzione delle cariche e assenza di porosità.

2.4 Test di infiammabilità

Ad oggi esistono numerose classi di test per la valutazione della resistenza al fuoco di un materiale polimerico. Come già visto in precedenza, il ciclo di combustione può essere fortemente influenzato da numerosi fattori estrinseci, quali: il flusso di calore, la velocità dell'aria e le caratteristiche geometriche dell'oggetto, ma anche da fattori intrinseci come la struttura morfologica e la composizione chimica. In base al tipo di applicazione e ai risultati richiesti è possibile scegliere la tipologia di test più adatto al proprio scopo. Nel caso corrente, il lavoro di tesi ha previsto l'esecuzione della prova al *cono calorimetro* (CCT).

2.4.1 Prova cono calorimetro

I provini quadrati 50 x 50 x 3 mm sono stati testati mediante il cono calorimetro della Fire Testing Tecnology Limited (FTT) secondo la norma ISO 5660. [23]

Lo strumento in questione è costituito da un elemento riscaldante a forma di tronco di cono che investe e irraggia in modo omogeneo una superficie 10x10 cm²; un porta campioni collegato ad una cella di carico che registra in tempo reale la perdita di peso del campione. Inoltre, tra il cono e il campione è situato un dispositivo di accensione (spark igniter) che genera una scintilla in grado di innescare la fiamma. L'intera struttura è sormontata da una cappa di aspirazione che raccoglie i gas prodotti, i quali vengono analizzati da un sensore principale che misura la concentrazione di ossigeno. Lungo il percorso dei fumi svolti si trova un laser che valuta in tempo reale l'opacità dei fumi. L'apparato strumentale è riportato schematicamente nella Figura 2.6.



Figura 2.6 Rappresentazione schematica del cono calorimetro a consumo di ossigeno. [24]

Il principio di funzionamento di tale strumento consiste nel misurare il calore di combustione rilasciato dal materiale organico che risulta essere proporzionale alla quantità di ossigeno consumato.

I parametri forniti dalla misura diretta della prova sono i seguenti:

- Velocità di rilascio del calore (HRR, Heat Release Rate);
- Picco velocità di rilascio del calore (pKHRR, Peak Heat Rate Release);
- Tempo di ignizione (TTI, Time To Ignition);
- Calore totale rilasciato (THR, Total Heat Release);
- Velocità di rilascio del fumo (SRR, Smoke Release Rates);
- Rilascio totale di fumo (TSR, Total Smoke Release);
- Calore effettivo di combustione (EHC, Effective Heat Of Combustion);
- Spegnimento di fiamma (Flame out).

In funzione di tali parametri sarà possibile ottenere informazioni inerenti alla velocità di rilascio del calore, alla perdita di peso del campione durante la combustione, al tempo di accensione del

campione, all'opacità dei fumi sviluppati nel processo di combustione, alla concentrazione di CO, CO₂ e di altri gas tossici.

Prima di dare inizio all'esecuzione vengono impostate le condizioni di misura e le caratteristiche essenziali. In particolare, la temperatura e la distanza di prova (732°C; 60mm) per avere un flusso di calore specifico sul campione (pari a 35kW/m²), le dimensioni e massa della placchetta (con area superficiale pari a 100 mm²), la temperatura e valori di pressione ambientali.

Successivamente, si passa alla preparazione dei singoli campioni. Ogni provino infatti viene pesato, avvolto con fogli di alluminio come da normativa e posto sul porta-campione in materiale laterizio. In questo caso studio le prove realizzate sono le seguenti:

- 1. Prova a combustione completa;
- 2. Prova interrotta al tempo d'innesco.

Nella prima prova il campione è forzato a bruciare fino a completo spegnimento. Durante l'esecuzione il software di misura fornisce in tempo reale la curva del parametro principale (HRR) in funzione del tempo così come riportato dal grafico in Figura 2.7. Al termine del test il porta campione viene rimosso dalla cella di carico e introdotto all'interno di una cappa di aspirazione per eliminare gli eventuali gas e fumi residui di prova. In una fase successiva il foglio di alluminio contenente il materiale residuo viene pesato e si registrano le variazioni di peso avvenute. Tale prova viene ripetuta una seconda volta, per ogni tipologia di campione per poter confermare l'effettivo tempo di innesco (TTI). Questo valore sarà fondamentale per poter svolgere la prova successiva, durante la quale un nuovo provino verrà sottoposto al flusso di calore del cono, utilizzando gli stessi parametri di macchina impostati precedentemente, ma interrompendo la prova prima che il materiale inizi a bruciare. In questo modo sarà possibile studiare gli effetti della combustione sulla superficie del materiale un attimo prima del tempo di innesco.



Figura 2.7 Tipica curva HRR di un campione di LDPE

I provini ottenuti da quest'ultima prova vengono successivamente studiati e analizzati mediante tecnica IR-ATR e microscopio SEM.

2.5 Analisi Termogravimetrica (TGA)

La seguente analisi termica consente di misurare e valutare le proprietà termiche del materiale. La tecnologia utilizzata a tale scopo è il modello Q500 prodotto dalla TA Instruments (Figura 2.8).



Figura 2.8 Modello Q500 prodotto dalla TA Instruments per la realizzazione di Analisi TGA. [25]

Nel lavoro di tesi, la prova è stata principalmente impiegata per lo studio della stabilità termica del materiale, degli step di perdita di peso e dei relativi meccanismi di degradazione, delle temperature caratteristiche e della percentuale di residuo finale. È possibile visualizzare graficamente tali parametri tramite termogramma, ovvero un grafico in cui viene riportata la curva del materiale analizzato in termini di perdita di peso in funzione della temperatura.

Per ogni tipologia di campione sono stati selezionati accuratamente due pellets di peso pari a 10-13 mg, sui quali sono state eseguite le seguenti analisi termiche:

- 1. TGA in programmata con rampa di temperatura di 10 °C/min in aria da 50°C a 700°C;
- 2. TGA in isoterma (a T=cost) per 90 minuti.

2.6 Prova FT-IR/ATR

I provini derivanti dalla prova interrotta al tempo di innesco realizzata con il cono calorimetro vengono analizzati mediante lo spettrofotometro FTIR-ATR Frontier della Perkin Elmer (Figura 2.9). Tramite tale strumento è possibile eseguire l'analisi di spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR), cioè un'analisi non distruttiva per l'identificazione dei materiali tramite lo studio delle vibrazioni dei legami chimici. Dall'assorbimento della radiazione infrarossa e dalla sua intensità ne deriva uno spettro con i picchi relativi ai gruppi chimici presenti nella sostanza analizzata.



Figura 2.9 Spettrofotometro FTIR-ATR Perkin Elmer-Frontier.

La prova consiste nell' esaminare il materiale in forma di granulo o polvere, o come in questo caso una piccola porzione prelevata dalla superficie del campione di riferimento tramite l'utilizzo di un taglierino e posizionare tale porzione sulla superficie del porta-cristallo dello strumento. Ogni campione nel lavoro presente è stato analizzato con un cristallo di diamante, operando 16 scansioni con risoluzione pari a 2 cm⁻¹ e ricoprendo un range tra i 4000 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹. Dagli spettri ottenuti è possibile ricavare informazioni riguardanti la composizione, la possibile presenza di cariche e la degradazione stessa del materiale.

2.7 Prova reologica

Le prove reologiche svolte sui provini di forma circolare (spessore pari a 1 mm e diametro pari a 25 mm) sono state realizzate mediante il reometro rotazionale ARES della TA Instruments (Figura 2.10). Lo strumento è caratterizzato da una camera di materiale refrattario che permette di controllare temperatura e atmosfera. Sono presenti due flussi di aria compressa, uno sempre acceso per proteggere il trasduttore e un altro che permette di raggiungere la temperatura di prova. Quest'ultimo può essere di azoto quando il rischio termo-ossidativo del materiale è elevato, come nel caso della seguente tesi.

Tale strumento è molto importante in quanto permette di prevedere la lavorabilità di un determinato materiale e la sua microstruttura in termini di lunghezza media delle catene, distribuzione dei pesi molecolari, presenza o meno di ramificazioni (più o meno lunghe).



Figura 2.10 reometro rotazionale ARES della TA Instruments.

La procedura iniziale prevede l'inserimento dei parametri (temperatura, frequenza, tempo, strain) relativi alla tipologia di prova da effettuare. Nel caso specifico per ogni tipo di campione sono stati eseguiti in sequenza due test:

- 1. Dynamic Strain Sweep Test;
- 2. Dynamic Frequency Sweep Test.

In particolare, la prima prova viene svolta a frequenza e temperatura costante, nel caso specifico pari a 10 rad/s per entrambe le tipologie di campioni con matrice diversa e con temperatura pari a 180°C per i campioni in LDPE e 190°C per quelli in HDPE. Lo scopo consiste nell' individuare il campo di viscoelasticità lineare del campione e una volta fatto ciò si sceglie un valore di ampiezza di deformazione che ricada all'interno di tale campo.

Dopodiché, si effettua la prova "frequency sweep" (con velocità di deformazione e temperatura costante), che permette d'individuare l'andamento della viscosità complessa (η^*) e dei moduli dinamici (G' e G'') in funzione della frequenza.

2.8 Analisi SEM

L'analisi al SEM (Scanning Electron Microscopy) è stata eseguita sui campioni derivanti dalla prova a combustione interrotta e ha permesso lo studio della morfologia e della distribuzione delle cariche lungo lo spessore e sulla superficie. Lo strumento utilizzato nel caso specifico è il microscopio elettronico a scansione SEM EVO 15 con ottica Zeiss (Figura 2.11). Il principio di funzionamento prevede la scansione della superficie da analizzare tramite fascio di elettroni, [26] la registrazione dei segnali derivanti dalla riflessione del materiale stesso e la cattura di immagini con alto grado di risoluzione ad elevato ingrandimento. È possibile operare in due modalità (Analisi degli elettroni secondari -SE e analisi degli elettroni backscattered-EBS) che consentono di visualizzare micro-fratture, la presenza di particelle droganti all'interno della matrice, la morfologia superficiale e l'eterogeneità chimica. Gli strumenti impiegati per la microscopia SEM sono in genere accoppiati a dei calcolatori che adottano anche un'altra metodologia di analisi come l' EDS (Energy Dispersive

Spectrometry). Quest'ultima fornisce delle mappature chimiche, corrispondenti a determinate aree della superficie, in cui si specifica la presenza degli elementi chimici.

Prima dello svolgimento vero e proprio nella camera al SEM, è prevista la preparazione del materiale da analizzare. Nel caso specifico ogni singolo campione è stato immerso in azoto liquido (circa 1-2 minuti) per evitare fenomeni di plasticizzazione che altrimenti avrebbero alterato la reale morfologia. Successivamente si è ottenuta rottura fragile e alcune porzioni di materiale sono state poste con la zona di frattura rivolta verso l'alto su dei porta-campioni metallici con presenza di adesivo su cui aderire. La fase finale ha previsto un processo di metallizzazione con oro per rendere la superficie conduttiva e visibile al SEM.



Figura 2.11. SEM EVO 15 con ottica ZEISS

3. Discussione e risultati

3.1 Caratterizzazione di LDPE e HDPE

Per comprendere le modalità di interazione e le eventuali modifiche apportate dai ritardanti di fiamma, occorre conoscere i meccanismi di degradazione e stabilità termica, la composizione strutturale e morfologica e il comportamento al fuoco dei campioni di LDPE e HDPE vergini. Nel seguente paragrafo verranno così esposti e confrontati i risultati ottenuti dalle analisi sulle singole matrici.

3.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

L'analisi TGA permette di analizzare il comportamento del materiale esposto a riscaldamento controllato (con rampa di temperatura di 10°C/min) e nello specifico valutare la stabilità termica ed i meccanismi di degradazione.

La prova è stata svolta in aria sui campioni LDPE e HDPE . In Figura 3.1 vengono riportate le relative curve TGA e DTG che consentono di evidenziare in maniera più precisa le variazioni di peso del campione. Dalla curva TGA è possibile determinare la temperatura di inizio degradazione del polimero, definita come la temperatura di onset iniziale, T_{onset} (intersezione delle tangenti al punto di scostamento dal peso iniziale e al punto di flesso della curva TGA) o come $T_{2\%}$ (la temperatura corrispondente alla perdita in peso del 2% rispetto al peso iniziale del materiale analizzato). Per LDPE tale temperatura equivale a 278°C e 280°C per l'HDPE. Un altro parametro rilevante è la temperatura di massima velocità di degradazione (T_{max}) determinata come punto di massimo della curva in derivata DTG e corrispondente al punto di flesso della curva TGA. I valori per le due matrici sono rispettivamente 418°C (LDPE) e 413°C (HDPE). Per entrambi i campioni il meccanismo di degradazione avviene in unico step e con presenza di residuo finale pari a zero.

Ciò che accade durante la prova vede una prima fase in cui si ha la rottura dei legami idrogeno lungo la catena polimerica ad opera dell'ossigeno presente in aria (fenomeno di deidrogenazione ossidativa). Da questa scissione vengono prodotti frammenti gassosi a basso peso molecolare, i quali sono i responsabili della perdita di peso iniziale dei due campioni. Allo stesso tempo, i radicali formatisi nelle catene più lunghe possono o andare incontro a fenomeni di reticolazione oppure combinarsi in strutture con doppi legami o anelli aromatici. La loro degradazione viene rilevata intorno ad una temperatura di 520°C, con presenza di un rigonfiamento della curva DTG.

Mettendo a confronto i termogrammi delle due matrici si rileva la presenza di due picchi uno in corrispondenza di una temperatura di 375°C (Figura 3.1 (b)) di LDPE e uno in corrispondenza di 443 °C in (Figura 3.1 (a))di HDPE. Entrambi sono attribuibili a fattori intrinseci del materiale come: il quantitativo di ramificazioni (caso LDPE), in termini di peso molecolare; la presenza di difetti nella struttura ma anche la tipologia di radicale che si forma (con C secondario in HDPE e terziario in LDPE) e l'energia di attivazione richiesta per la rottura di legame. [27]

Tuttavia, con l'aumento di temperatura e di reazioni radicaliche le catene polimeriche continuano a degradare ed accorciarsi fino alla completa scomparsa del materiale.



Figura 3.1 Curve TGA e DTG: HDPE (a); LDPE (b).

3.1.2 Analisi Reologiche

Le prove realizzate al reometro hanno permesso di ricavare la viscosità complessa (η^*) e i moduli G' e G'', rispettivamente la componente reale in fase detta storage modulus e la componente immaginaria detta loss modulus, che definiscono la risposta elastica e viscosa del polimero.

La prima fase di analisi ha previsto la preparazione dei parametri di macchina come la calibrazione del zero gap tra i due piatti (pari a 15 mm), l'impostazione della torque e force (entrambi pari a zero) e l'inserimento delle temperature di lavoro per i provini di LDPE e HDPE (pari a 190°C per entrambi). Nel caso specifico, inoltre, le prove sono state eseguite in flusso di azoto per eliminare il rischio di termoossidazione del materiale. Successivamente entrambi i campioni sono stati sottoposti prima alla prova "*dynamic strain sweep*" per individuare il campo di viscoelasticità lineare in funzione della frequenza. In tale intervallo i valori di modulo complesso G* e viscosità η^* risultano essere costanti. In seguito, è stata eseguita la prova di "dynamic frequency sweep" a deformazione e temperatura costanti, per registrare la variazione di G', G" e η^* in funzione della frequenza. Il valore di strain scelto è stato ricavato dalla curva ottenuta dalla prova precedente ed è pari all'ultimo punto del campo di viscoelasticità lineare registrato prima del crollo dei valori di viscosità e modulo.

In Figura 3.2 vengono riportate le curve di flusso per entrambi i materiali. Nel caso dell'LDPE è possibile notare come nella zona a basse velocità di deformazione la viscosità segua un andamento prevalentemente lineare e costate, mentre per valori di frequenza via via crescenti se ne registra una diminuzione, che corrisponde al fenomeno conosciuto come shear thinning.

In generale è risaputo che i materiali con basso peso molecolare mostrino un comportamento più simile a quello di un fluido Newtoniano e che l'aumento del peso molecolare medio renda più accentuato il comportamento non Newtoniano di quel polimero. Nel caso del campione di HDPE l'andamento della curva di viscosità decresce già a partire da valori di frequenza bassi, mostrando una pendenza sempre più ripida verso valori elevati. In questo caso il fenomeno di shear thinning è più accentuato, in quanto un peso molecolare più elevato porta ad avere delle catene polimeriche in grado di formare un numero maggiore di entanglements che si scioglieranno a frequenze maggiori e l'effetto della loro rottura e diminuzione sarà dunque più visibile.



Figura 3.2. Curve reologiche della viscosità in funzione della velocità di deformazione. (In giallo) Curva di viscosità di LDPE. (In verde) Curva di viscosità di HDPE

In generale anche la presenza di ramificazioni influenzerebbe in maniera significativa l'andamento delle curve di flusso ma nel caso specifico, parlando di LDPE e HDPE, avendo due pesi molecolari molto differenti fanno si che l'effetto dovuto alla ramificazione vada perso o comunque non venga distinto. Allo stesso tempo è possibile osservare dalla Figura 3.3 l'andamento dei moduli G' e G'' in funzione della frequenza. In HDPE, i movimenti delle catene sono ostacolati dalla presenza degli entanglements e di conseguenza possono muoversi solo con un lento processo diffusivo lungo il proprio asse di catena. A basse deformazioni, le macromolecole non hanno il tempo di districarsi e prevale la componente elastica del modulo. In modo opposto, ad alte deformazioni, la componente dominante risulta essere quella viscosa. Vi è infatti un certo valore di velocità di deformazione per cui le due curve si intersecano e cambiano il loro andamento iniziale.

Nel caso dell'LDPE ciò a cui si assiste è un andamento lineare e crescente nel tempo per entrambe le curve, ma con prevalenza della componente viscosa su quella elastica dall'inizio alla fine.



Figura 3.3 Curve reologiche dei moduli G' e G'' in funzione della velocità di deformazione. (In giallo) I moduli di LDPE e (in verde) di HDPE.

3.1.3 Prova cono calorimetro

Nel seguente paragrafo verranno riportati e commentati i risultati ottenuti dalle prove svolte al cono sui singoli campioni di LDPE e HDPE puri. Gli stessi risultati vengono confrontati fra loro per analizzarne le differenze di stabilità termica e di comportamento al fuoco. Ad ogni prova i campioni sono stati irraggiati con un flusso di calore pari a 35 KW/m², con una distanza di 60 mm dal cono ad una temperatura pari a 732°C.

La prima prova di combustione forzata con fiamma vede il provino posizionato sul porta campioni in materiale refrattario e avvolto parzialmente con foglio di alluminio. Al tempo t=0 viene dato il via alla prova e il materiale è sottoposto a irraggiamento, con il passare del tempo la struttura del polimero degrada rilasciando sostanze volatili infiammabili. Quando la concentrazione di tali prodotti raggiunge il limite di infiammabilità si ha l'innesco di fiamma. Il materiale da questo momento in poi continuerà a bruciare (fornendo una certa quantità di calore proporzionale all'O₂ consumato durante la combustione) fino a completo spegnimento, che corrisponde al tempo di flame out (FO). Durante

l'esecuzione della prova il software provvede in tempo reale a registrare la curva di velocità di rilascio del calore (HRR) che permette già di avere le prime informazioni relative alla combustione del materiale. Una seconda prova viene svolta interrompendo però il test in corrispondenza del tempo di innesco della fiamma (TTI), ciò viene fatto per poter valutare gli effetti di trattamento termossidativo sulla superficie del materiale ed elaborare nuovi additivi che possano consentire il ritardo di tale innesco.

Dal primo test di combustione completa forzata con fiamma sui campioni di LDPE e HDPE puri sono stati ricavati il picco massimo (pkHRR), la quantità di calore totale sviluppato (THR) e il grado di opacità dei fumi (TSR). I seguenti valori assieme a quelli relativi alla variazione di peso del campione vengono riportati in Tabella 3.1. Nello specifico derivano da una media di valori del test effettuato per ogni tipologia di materiale su due provini. Nella Tabella 3.2 si trovano invece i valori inerenti alla seconda prova svolta e interrotta al tempo di innesco.

Tabella 3.1 Valori medi dei parametri TTI, FO, pkHRR, THR,TSR, m%, FPI e FIGRA risultanti dalla prova a combustione con fiamma forzata sui campioni LDPE e HDPE.

Materiale	TTI [s]	Flame out [s]	pkHRR [kW/m²]	THR [MJ/m²]	$\frac{\text{FIGRA}}{\left[\frac{\text{kW}/\text{m}^2}{\text{s}}\right]}$	$\frac{FPI}{\left[\frac{S}{kW/m^2}\right]}$	TSR [m²/m²]	Perdita in peso [%]
LDPE	84	216	1469 ± 480	103 ± 30	8.07	0.06	1462 ± 655	100
HDPE	106	266	1478 ± 468	109 ± 49	7.03	0.07	1320 ± 455	100

Dai dati forniti dalla prima prova è possibile notare in Tabella 3.1 un tempo di innesco (TTI) superiore nell' HDPE di circa 22 secondi rispetto all' LDPE. Tale risultato può essere giustificato dall'assenza di ramificazioni e da una catena lineare lunga. Le strutture con pesi molecolari maggiori sono infatti più stabili e in quanto tali richiedono una più alta energia e fonte di calore per essere degradati. In LDPE, invece, la presenza di ramificazioni e di un maggior numero di gruppi CH₃ rende la decomposizione e l'indebolimento dei legami più favorevole rispetto al caso precedente. Il medesimo risultato può essere osservato in maniera più chiara dal confronto delle due curve HRR in funzione del tempo in Figura 3.4. L'andamento di velocità con cui il calore viene rilasciato durante la combustione è similare nei due campioni ma sfalsato nel tempo. Tra i parametri riportati in Tabella 3.1 vi sono gli indici FPI (TTI/pkHRR) e FIGRA (pkHRR/time to peak), ovvero gli indici di performance del materiale durante la fase d'incendio. I valori numerici ad essi associati consentono infatti di risalire al grado di pericolosità e rischio incendio dei materiali testati. In seguito, con l'inserimento di additivi ritardanti, la variazione di FPI e FIGRA consentirà di valutare i benefici o gli svantaggi apportati da tali modifiche al materiale di partenza. Per il momento ci si sofferma sugli indici relativi alla matrici pure che riportano valori di FIGRA pari a 8,07 e 7,03 e di FPI pari a 0,06 e 0,07 rispettivamente per LDPE e HDPE. In generale le performance di un materiale migliorano con l'aumento di FPI e la riduzione di FIGRA.



Figura 3.4 Curve HRR di LDPE (curva verde) e HDPE (curva blu)

In Figura 3.5 è inoltre possibile osservare l'andamento relativo al grado di opacità dei fumi prodotti. Tale parametro diventa rilevante nel caso in cui una produzione eccessiva di fumi rappresenta un ulteriore rischio in una situazione di incendio. Per il campione in LDPE il valore TSR registrato è superiore rispetto all'HDPE e viene raggiunto in tempi minori e per questo motivo rappresenta la fonte con grado di rischio maggiore.



Figura 3.5 Curve TSR di LDPE (curva verde) e HDPE (curva blu).

Dai dati forniti nella Tabella 3.2 si osserva come l'LDPE abbia subito una perdita percentuale in peso superiore (circa il 3%) prima del TTI rispetto al campione HDPE (con solo lo 0.3%). Il seguente risultato mostra come il campione LDPE abbia una maggiore tendenza a reagire e degradare se sottoposto ad una fonte di calore.

Materiale	LDPE	HDPE	
Peso iniziale [g]	6.03	6.50	
Peso finale [g]	6.00	6.48	
Perdita in peso [%]	3	0.3	
TTI [s]	84	106	

Tabella 3.2. Valori di TTI e m% risultanti dalla prova a combustione interrotta sui campioni LDPE e HDPE

Durante l'esecuzione della seconda prova, inoltre, si è osservata la variazione della morfologia e dell'aspetto della superficie del provino sottoposto al flusso di calore. Nello specifico prima del raggiungimento del tempo di innesco dopo circa 20 secondi dall'inizio della prova, la superficie del provino HDPE appare lucida e liscia; passati 40 secondi subisce un rigonfiamento diretto verso la fonte di irraggiamento e vede la formazione di piccole cricche. Un'ulteriore variazione avviene dopo circa 80 secondi, in cui la superficie inizia a sprofondare su se stessa e ad assumere un aspetto rugoso e opaco,

accompagnata dalla produzione di fumi sempre più scuri che prima non erano visibili. È questo il momento in cui il materiale ha quasi raggiunto il limite di infiammabilità ed è sul punto di accendersi.

Nel caso dell'LDPE la superficie del campione fin dall'inizio diventa liscia e lucida, acquisendo una consistenza quasi liquida senza subire un forte rigonfiamento. Diversamente da quanto accaduto all'HDPE, tale aspetto viene mantenuto invariato fino a 5 secondi prima del TTI in cui la superficie collassa su se stessa ed è pronta a bruciare.

L'aspetto finale dei due campioni a fine prova viene riportato nelle immagini che seguono in Figura 3.6. Si osserva infatti una superficie parzialmente liscia e più chiara del campione LDPE (immagine a sinistra nella Figura 3.6) rispetto a quella più scura e increspata dell'HDPE (immagine a destra nella Figura 3.6), confermando quanto avvenuto e descritto durante la prova.



Figura 3.6 Superfici dei campioni sottoposti alla prova a combustione interrotta al TTI. (A sinistra) LDPE e (a destra) HDPE

In base a quanto osservato finora dalle prove al fuoco sembra che l'HDPE presenti una maggiore stabilità termica rispetto all'LDPE. In generale mostra un tempo di innesco della fiamma più ritardato, una tendenza a rilasciare calore nel tempo più moderata e una produzione di fumi opachi inferiore.

3.1.4 Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)

È un metodo largamente usato nello studio dell'ossidazione dei polimeri. La presenza dei gruppi carbonilici nel materiale degradato viene individuata tramite la misura dei relativi picchi di assorbanza e ciò consente di quantificare il grado della degradazione ossidativa.

La seguente analisi è stata eseguita sui campioni precedentemente sottoposti alla prova al fuoco interrotta al tempo di innesco della fiamma. La scelta dei punti da analizzare è ricaduta sulle porzioni di superficie che sembravano aver reagito in maniera differente all'esposizione del flusso di calore, ovvero le zone più scure e quelle più chiare della base superiore del provino. In aggiunta è stata sottoposta all'analisi anche la base inferiore del campione, cioè quella non esposta direttamente all'irraggiamento di calore del cono.

In Figura 3.7 sono stati riportati e messi a confronto gli spettri IR-ATR dell'LDPE relativi ai punti analizzati sul campione (A,B,C,D) e in alto a destra un'immagine del provino con le varie zone circoscritte e sottoposte all'analisi. In questo caso lo spettro del punto D (sul retro del campione) viene preso come spettro di riferimento del polimero tal quale per lo studio e il confronto con gli altri punti.



Figura 3.7 Spettri IR-ATR tra 4000 e 400 cm⁻¹ nei punti A,B,C,D eseguiti sul campione LDPE della prova interrotta al TTI del cono calorimetro. I numeri indicano i segnali caratteristici dello spettro LDPE riconducibili al punto D (fucsia), riportati in Tabella 3.3.

Da una prima analisi è possibile notare per tutti gli spettri la presenza di picchi comuni e caratteristici dell' LDPE. I picchi dello stretching anti-simmetrico e simmetrico del gruppo metile rispettivamente a 2918 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹ [1-2]; il picco di scissoring di CH₂ della frazione amorfa a 1463 cm⁻¹ [4]; il picco di deformazione simmetrica del gruppo CH₃ a 1376 cm⁻¹ [5] e il picco di rocking del gruppo CH₂ della frazione amorfa a 720 cm⁻¹ [8]. Per quanto riguarda i picchi [3] e [7] si riferiscono ai moti di scissoring e rocking di CH₂ entrambi della frazione cristallina rispettivamente a 1472 e 730 cm⁻¹. Tali picchi non sono più evidenti negli spettri dei punti di superficie direttamente sottoposti alla fonte di calore e coinvolti nel processo di combustione durante la prova al cono. Tutti i picchi sono stati confrontanti con quelli derivanti da letteratura [28].

In Tabella 3.3 vengono riportati i valori e le posizioni relative ai picchi caratteristici dell'LDPE. Confrontando gli spettri ottenuti con quello del polimero tal quale preso come riferimento (corrispondente al punto D) è possibile risalire alle modifiche subite dalla superficie del campione (durante la prova precedente al cono) e studiare i picchi relativi alle nuove sostanze prodotte.

Elenco picchi	Posizioni (cm ⁻¹)	Attribuzioni		
1	2918	Stretching asimmetrico del gruppo CH ₂		
2	2852	Stretching simmetrico del gruppo CH ₂		
3	1472	Scissoring CH ₂ della frazione cristallina		
4	1463	Scissoring CH ₂ della frazione amorfa		
5	1376	Deformazione simmetrica del gruppo CH ₃		
6	1078	Stretching C-C della regione amorfa		
7	730	Rocking del gruppo CH ₂ della frazione cristallina		
8	720	Rocking del gruppo CH ₂ della frazione amorfa		

Tabella 3.3: Principali bande di assorbimento e relative attribuzioni per lo spettro LDPE puro (punto D) [28] [29].

Procedendo adesso ad un'analisi più dettagliata in Figura 3.8 vengono confrontati gli spettri sovrapposti relativi al punto D (sul retro) e al punto B (zona più scura del campione). Nello specifico è possibile osservare come variano i rapporti tra i picchi. Il primo rapporto tra il picco a 2918 cm⁻¹ e quello a 1714 cm⁻¹ passa da 38,66 [= 0,58 A/0,015 A](curva rossa, Punto D) a 5,50 [= 0,44 A/0,08 A] (curva fucsia, Punto B). Il secondo analizzato prende sempre come riferimento il picco a 2918 cm⁻¹ con quello a 1186 cm⁻¹ ottenendo un rapporto pari a 38,66 e 8,80 rispettivamente per le curve del punto D e B.



Figura 3.8 Spettri IR-ATR (sovrapposti) tra 4000 e 400 cm⁻¹ del campione LDPE nel punto B (zona scura, curva fucsia) e nel punto D (zona sul retro del campione, curva rossa).

Il picco nella posizione 1714 cm⁻¹ presente solo nello spettro del punto B è associabile alla formazione del gruppo C=O, ovvero una specie ossidata prodotta durante la fase di combustione del polimero che vede la porzione del campione soggetta a un imbrunimento, definito come fenomeno di "yellowing". Ulteriori differenze si osservano nell'intervallo di lunghezze d'onda 1554-949 cm⁻¹ mostrate con maggior dettaglio in Figura 3.9.



Figura 3.9 Dettaglio dell'intervallo tra 1554-949 cm-1 dei due spettri sovrapposti di LDPE nel punto B (fucsia) e nel punto D.

Nello specifico, come già detto precedentemente, il picco relativo allo scissoring di CH₂ della fase cristallina scompare totalmente nel punto B probabilmente per via di moti più intensi presenti nell'intorno del suddetto picco. Continuando su questo spettro è inoltre presente tra 1450-1386 cm⁻¹, in corrispondenza di un piccolo avvallamento nello spettro D, un picco associabile alla deformazione antisimmetrica della specie CH₃. A tale assorbimento può essere associato anche il contributo vibrazionale del gruppo C=O, influenzato a sua volta dalla presenza nel suo intorno dei gruppi CH₃ e CH₂. Per entrambi i punti invece si rileva il picco a 1376 cm⁻¹ di deformazione simmetrica sempre del gruppo CH₃. Nell'intervallo tra 1368-1100 cm⁻¹ sono sempre più accentuati i moti relativi al wagging del CH₂ sulla curva fucsia. Infine, sempre in riferimento a tale spettro, intorno a 1078-1053 cm⁻¹ iniziano a farsi più intensi i moti di stretching C-C relativi rispettivamente alla regione amorfa e non. Al di sotto di questi valori valgono le considerazioni fatte precedentemente nel confronto generale tra tutti gli spettri [30] [31].

È bene sottolineare che si è scelto di focalizzare l'attenzione e svolgere l'analisi di confronto sullo spettro del punto B per evidenziare le maggiori differenze e modifiche dei picchi apportate al materiale rispetto allo spettro del polimero tal quale. La stessa operazione di analisi viene svolta per il campione di HDPE. L'intervallo dei numeri d'onda su cui si lavora è compreso tra 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, perché in questa regione sono presenti i segnali associati ai moti vibrazionali del polimero in esame. In Figura 3.10 vengono riportati e messi a confronto gli spettri IR-ATR dell'HDPE relativi ai punti analizzati sul campione (A,B,C,D). Nuovamente lo spettro del punto D (sul retro del campione) viene preso come spettro di riferimento del polimero tal quale per lo studio e il confronto.



Figura 3.10. Spettri IR-ATR tra 4000 e 400 cm⁻¹ nei punti A,B,C,D eseguiti sul campione di HDPE della prova interrotta al TTI del cono calorimetro. I numeri indicano i segnali caratteristici dello spettro HDPE riconducibili al punto D (fucsia), i cui valori vengono riportati in Tabella 3.4.

Facendo una panoramica generale, in riferimento alla Figura 3.10, i picchi caratteristici di HDPE che si ripetono e continuano ad essere presenti in ciascuno spettro sono: i picchi di stretching asimmetrico e simmetrico del legame CH₂ in posizione 2916-2850 cm⁻¹ [1-2]; i picchi di scissoring e rocking di CH₂ relativi alla frazione amorfa in posizione 1472-720 cm⁻¹ [3-8].

Secondo un'analisi più dettagliata è possibile individuare la zona della superficie del campione che più fra tutte ha subito sostanziali variazioni nello spettro IR, ovvero il punto B relativo alla zona più scura

del materiale. In Figura 3.11 lo spettro relativo a tale zona viene messo a confronto con quello appartenete al punto D sul retro del campione.



Figura 3.11. Spettri IR-ATR (sovrapposti) tra 4000 e 400 cm⁻¹ del campione HDPE nel punto B (zona scura, curva fucsia) e nel punto D (zona sul retro del campione, curva rossa).

In corrispondenza dell'intervallo 3500-3000 cm⁻¹ continuando fino alla zona di 2500 cm⁻¹, tale area risulta caratterizzata da un assorbimento con una banda molto allargata dello spettro del punto B probabilmente associabile alla presenza di umidità legata a delle specie OH superficiali che si formano durante il trattamento termossidativo al cono.

In posizione 2916-2850 cm⁻¹ [1-2] sono visibili i picchi relativi allo stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo CH₂, mentre nella posizione 1713 cm⁻¹ viene registrato il picco attribuito al moto di stretching del C=O . Il rapporto relativo a tali picchi (2916cm⁻¹ e 1713cm⁻¹) è pari a 1,83 nel punto B e 16,00 nel punto D. Seguono poi i picchi relativi allo scissoring della frazione cristallina e amorfa di CH₂ nelle posizioni 1472-1463 cm⁻¹. Il picco a 1367 cm⁻¹ relativo al moto di wagging sempre di CH₂ si nota un disturbo riconducibile probabilmente alla presenza di gruppi C=O e C=C nell'intorno dei legami CH₂. Tale effetto appare ancora più rilevante nell'intervallo tra 1328-778 cm⁻¹ in genere caratterizzato da segnali di wagging e rocking del CH₂ e dallo stretching del legame C-C.

Anche in questo caso si è scelto di focalizzare l'attenzione e selezionare per l'analisi di confronto lo spettro del punto D del polimero puro HDPE e lo spettro della zona maggiormente influenzata dal fenomeno di combustione nel punto B. Gli altri spettri relativi al punto A e C sono stati meno intaccati da tale fenomeno e presentano modifiche più ridotte. Nello specifico lo spettro in C è similare a quello del polimero puro tal quale (punto D), mentre la zona A mostra dei picchi affini a quello dello spettro in B, entrambi rivelano dunque delle caratteristiche intermedie degli spettri B-D precedentemente studiati. [28] [29] [30] [31].

Elenco picchi	Posizioni (cm ⁻¹)	Attribuzioni		
1	2916	Stretching asimmetrico del gruppo CH ₂		
2	2850	Stretching simmetrico del gruppo CH ₂		
3	1472	Scissoring CH ₂ della frazione amorfa		
4	1463	Scissoring CH ₂ della frazione cristallina		
5	1367,1350	Wagging del gruppo CH ₂		
6	1082,1050	Stretching C-C		
7	730	Rocking del gruppo CH ₂ della frazione cristallina		
8	720	Rocking del gruppo CH ₂ della frazione amorfa		

Tabella 3.4 Principali bande di assorbimento e relative attribuzioni per lo spettro HDPE puro (punto D) [28] [29]

Dagli spettri dei campioni in LDPE e HDPE si osserva che in entrambi i casi le catene polimeriche sono state degradate dall'esposizione al calore. Nei punti in cui tale esposizione ha avuto maggiore rilevanza (punto B) sono stati individuati picchi inerenti al moto vibrazionale del gruppo C=O (in posizione 1714 cm⁻¹) e di C=C (intorno a 1080 cm⁻¹) formatisi durante la fase di trattamento termossidativo del materiale. Per poter apprezzarne meglio gli effetti sono stati riportati in Figura 3.12 gli spettri a confronto dei punti B di entrambi i campioni. In questo modo è possibile valutare il comportamento che i provini con diverso grado di PE mostrano se sottoposti alle stesse condizioni di prova. Essendo caratterizzati da strutture differenti, in base alle modalità di reazione, vengono rilevati in Figura 3.12 intensità e posizioni di picchi non perfettamente assimilabili.



Figura 3.12 Spettri IR-ATR di HDPE(verde) e LDPE (blu) relativi ai punti B del provino.

Fin da subito si mette in evidenza la differenza di intensità relativa dei picchi nelle due curve. Nello specifico il rapporto tra il picco in posizione 2916cm⁻¹ di CH₂ e quello a 1714cm⁻¹ di C=O, varia da 5,50 nel campione LDPE a 1,83 nel campione di HDPE. In entrambi i provini è poi presente un picco basso e largo intorno a 3500 cm⁻¹, risultato della presenza di gruppi OH e della relativa ossidazione del materiale. La parte destra dello spettrometro è caratterizzata, come detto in precedenza, dalla presenza dei gruppi C=O, C=C che disturbano e amplificano i picchi caratteristici dei gruppi nelle specie PE, in maniera più rilevante nel provino in HDPE. Anche in questo caso per quantificare l'entità relativa al fenomeno di ossidazione si calcolano i rapporti tra i picchi in posizione 3220 cm⁻¹ e 1714 cm⁻¹.

3.2 Caratterizzazione di LDPE e HDPE con carica intumescente

Dopo aver analizzato le proprietà e il comportamento dei materiali tal quali (LDPE e HDPE), nel seguente paragrafo verranno presentati e discussi i risultati ottenuti dalle miscelazioni di polimero puro e materiale intumescente (APP-PER al 40% wt in rapporto 3:1). Nello specifico verranno analizzate le modalità di interazione delle due matrici con la carica e confrontati i risultati finali in termini di stabilità termica, comportamento reologico, risposta alla fiamma, caratterizzazione FTIR-ATR e morfologia al SEM.

3.2.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

La seguente prova è stata eseguita in aria a riscaldamento controllato con rampa di temperatura di 10°C/min. La stabilità termica riportata dall'andamento delle curve TGA, relative ai materiali LDPE e HDPE caricati con intumescente (riportate in Figura 3.13), viene mantenuta inalterata fino a valori di temperatura di 214 °C (LDPE/APP-PER) e di 153°C (HDPE/APP-PER). Per entrambi i campioni l'inserimento della carica ha fornito T_{onset} inferiori rispetto a quelle dei polimeri tal quali decretando la riduzione di stabilità e sicurezza del materiale. Andando avanti con la degradazione si osserva un andamento più controllato fino a registrare valori di T_{max} a 455 °C e a 461°C, rispettivamente per LDPE e HDPE caricati. Sia dall'andamento delle curve TGA (con presenza di due scalini) sia da quello delle curve DTG (con presenza di due picchi) è possibile risalire al meccanismo di degradazione del materiale. I due step riportati nei grafici in Figura 3.13 corrispondono a quelli ritrovati nel lavoro di Junlei C. et al. [16] e relativi alla decomposizione della carica, nello specifico di APP in ammoniaca e acido polifosforico e della carica PER che subisce disidratazione. La combinazione tra i due mostra, inoltre, una riduzione di stabilità iniziale rispetto a quella delle singole cariche, ma allo stesso tempo promuove la formazione di un residuo finale più stabile ed elevato. Per entrambi i materiali infatti viene registrata una percentuale di residuo finale inferiore al 20 % in peso.



Figura 3.13 Curve TGA e DTG: a) LDPE/APP-PER; b) HDPE/APP-PER

La maggior perdita di stabilità iniziale riscontrata nel campione HDPE/APP-PER, rispetto al corrispettivo campione caricato, potrebbe essere ricondotta a una forte incompatibilità tra matrice e carica. Tale supposizione potrà essere smentita o confermata con l'esecuzione delle prove successive. In Tabella 3.5 vengono riportati i valori di T_{onset}, T_{Max} e % di residuo relativi alle due matrici additivate e alle matrici pure.

Materiale	T _{onset} [°C]	T _{max} [°C]	Residuo [%]	
LDPE	278	418	-	
HDPE	280	413	-	
LDPE/APP-PER	214	455	11	
HDPE/APP-PER	153	461	15	

Tabella 3.5 Valori di Temperatura e % di residuo dei campioni delle matrici pure e dei campioni caricati con APP-PER.

In conclusione, confrontando i valori ottenuti è possibile affermare che la presenza di intumescente ha effetti rilevanti nella fase iniziale della degradazione, (in particolare in HDPE/APP-PER), che i valori di massima degradazione vengono invece ritardati a T maggiori e che a fine prova si ottiene un certo quantitativo di materiale residuo, diversamente dal caso delle matrici pure in cui tutto il materiale andava perduto.

3.2.2 Analisi reologiche

Nel caso specifico è stato analizzato l'effetto della carica intumescente APP-PER (in rapporto 3:1) all'interno delle matrici polietileniche HDPE e LDPE. Le prove eseguite sono il *"dynamic strain sweep test"* e il *"dynamic frequency sweep test"*, entrambe svolte in azoto per evitare eventuali degradazioni e alterazioni durante l'esecuzione. In Figura 3.14 vengono riportati gli andamenti di viscosità complessa per i provini caricati e le matrici pure. In questo modo è possibile osservare e fare un confronto più accurato sugli effetti della carica nelle matrici e sulle modalità di interazione che matrici con struttura macromolecolare differente possono apportare.



Figura 3.14 Andamento della viscosità complessa in funzione della frequenza angolare dei provini puri (LDPE e HDPE) e dei provini con carica intumescente (APP/PER).

Soffermandoci sul comportamento del provino di HDPE si osserva come la presenza della carica , inizialmente a basse frequenze e poi in maniera maggiore verso valori più alti, abbia condotto ad una riduzione della viscosità del materiale rispetto al caso del provino non caricato. Una situazione diversa si verifica per il provino LDPE con l'intumescente, che nella fase iniziale della prova registra un piccolo aumento di viscosità. Tale fenomeno può essere attribuito ad una buona dispersione della carica nella matrice; infatti, se la loro interazione è forte può influenzare il comportamento reologico a basse frequenze, impedendo il rilassamento delle macromolecole e inducendo un aumento di viscosità iniziale.

Verso frequenze più alte però anche tale curva di flusso inizia ad assumere un andamento lineare decrescente e il fenomeno di *shear thinning* si presenta in modo più accentuato. Si perde così quello che è il comportamento newtoniano del polimero puro.



Figura 3.15 Curve G' e G'' dei provini puri (LDPE e HDPE) e dei provini con carica intumescente (APP/PER).

Nel grafico in Figura 3.15 vengono riportate le curve corrispettive ai moduli G' e G'' dei provini caricati e delle matrici. Il campione di HDPE con intumescente mostra la riduzione di entrambi i moduli ma mantenendo lo stesso andamento delle curve del polimero tal quale.

Nel caso di LDPE/APP-PER gli andamenti delle due curve sono lineari e crescenti nel tempo. A basse frequenze il valore G" corrisponde a quello del polimero tal quale, mentre G' passa da 10⁻⁶ Mpa a 10⁻⁵ Mpa. Durante tutta la prova l'andamento dei due moduli vede la prevalenza della componente viscosa su quella elastica.

Per concludere, è possibile affermare che l'inserimento della fase dispersa, in questo caso rappresentata dall'intumescente, modifica visibilmente le proprietà reologiche del materiale. Nello specifico agisce da plastificante in LDPE/APP-PER, aumentandone la flessibilità, la lavorabilità e la viscosità a basse frequenze.

3.2.3 Prova cono calorimetro

Le prove a combustione completa e a combustione interrotta sono state eseguite anche sui provini di LDPE e HDPE con carica intumescente APP-PER (40%wt in rapporto 3:1). In Tabella 3.6 sono riportati i valori (media dei dati con deviazione standard) ottenuti dal test di combustione completa al cono calorimetro con flusso di calore pari a 35 KW/m², (alla temperatura di 732°C) con provini ad una distanza di 60 mm dal cono. Nello specifico sono stati inseriti i risultati della prova svolta sui provini con matrice pura, già analizzati in precedenza, assieme a quelli ottenuti dai provini caricati APP-PER, per identificare e apprezzare maggiormente gli effetti dei materiali additivati.

Materiale	TTI [s]	Flame out [s]	pkHRR [kW/m ²]	THR [<i>MJ</i> /m ²]	$\frac{\text{TSR}}{[m^2/m^2]}$	$\frac{\text{FIGRA}}{\left[\frac{\text{kW}/\text{m}^2}{\text{s}}\right]}$	$\frac{\text{FPI}}{\left[\frac{S}{kW/m^2}\right]}$	Perdita in peso [%]
LDPE	84	216	1469 ± 480	103 ± 30	1462 ± 655	8.07	0.06	100
HDPE	106	266	1478 ± 468	109 ± 49	1320 ± 455	7.03	0.07	100
LDPE/APP- PER	66	628	591 ± 121	85 ± 32	1092 ± 406	1.05	0.11	78
HDPE/APP- PER	180	518	646 ± 181	86 ± 34	2034± 807	1.47	0.29	82

Tabella 3.6 Parametri ottenuti dalla prova a combustione completa al cono calorimetro sui provini di LDPE, HDPE, LDPE/ APP-PER, HDPE/APP-PER.

Per entrambi i materiali si riporta nei grafici in Figura 3.16 la curva media HRR ottenuta da quelle dei provini esaminati. In primo luogo, si può osservare come rispetto ai materiali puri, in cui la curva presentava un solo picco significativo, qui invece ne sono presenti due visibilmente distinguibili. Il primo rilevabile al di sotto dei 100 sec per LDPE/APP-PER e al di sotto dei 200 sec per HDPE/APP-PER, entrambi corrispondono al calore rilasciato dal materiale prima della formazione della barriera protettiva ad opera dell'intumescente. Successivamente segue un calo della curva e dei valori di HRR, tale fenomeno è da attribuirsi alla formazione e consolidamento dello strato protettivo. Il secondo picco di intensità maggiore viene invece rilevato poco prima del "Flame out", nel momento in cui la barriera risulta indebolita e non è più in grado di sostenere il processo di propagazione, per tale motivo collassa su se stessa permettendo la fuoriuscita di prodotti e il verificarsi delle ultime reazioni di combustione gassosa.



Figura 3.16 Curve HRR dei provini LDPE/APP-PER e HDPE/APP-PER della prova a combustione completa al cono calorimetro.

Facendo un confronto più accurato tra le due curve si osserva come quella relativa a LDPE/APP-PER riporti intensità e valori di pkHRR inferiori (con presenza anche di un terzo picco intermedio intorno ai 200 secondi) e una propagazione della fiamma più duratura nel tempo. Tutto questo è indice di un comportamento più controllato durante la fase di combustione. Altri due parametri correlati al pkHRR sono il FIGRA e il FPI, i cui valori forniscono esiti positivi quando vengono rispettivamente ridotti e aumentati. In questo caso entrambi i materiali caricati hanno migliorato le loro performance.

In Figura 3.17 sono riportati i grafici inerenti al TSR dei polimeri tal quali (grafico in alto) e di quelli caricati con IFR (grafico in basso). La presenza di carica intumescente provoca fin dalla fase di innesco una quantità di fumi opachi prodotti via via crescente nel campione HDPE/APP-PER. I valori massimi raggiunti superano sia quelli relativi alla matrice pura che quelli relativi al corrispettivo campione caricato. Tale fenomeno comporta inevitabilmente l'insorgenza di un fattore di rischio maggiore per l'uomo e l'ambiente. Al contrario per il campione LDPE/APP-PER la riduzione di TSR registrata corrisponde quasi alla metà del valore di HDPE/APP-PER.



Figura 3.17 Curve TSR dei provini LDPE e HDPE tal quali (Grafico in alto) e dei provini LDPE/APP-PER e HDPE/APP-PER (Grafico in basso).

In Tabella 3.7 vengono riportati i dati ottenuti dalla prova in interrotta da cui è possibile osservare come la presenza di intumescente abbia anticipato il TTI per il campione LDPE/APP-PER.
Materiale	LDPE	HDPE	LDPE + APP/PER	HDPE + APP/PER
Peso iniziale [g]	6.03	6.50	7.4	7.0
Peso finale [g]	6.00	6.48	7.2	6.6
Perdita in peso [%]	3	0.3	2	5-6
TTI [s]	84	106	65	100 - 140

Tabella 3.7. Parametri ottenuti dalla prova in interrotta al cono calorimetro sui provini di LDPE, HDPE, LDPE/APP-PER, HDPE/APP-PER.

Soffermandoci solo sui valori trascritti in tabella 3.7, il campione in HDPE/APP-PER testato più volte ha riportato valori di TTI abbastanza variabili e discordanti tra loro. Sottoponendo ad irraggiamento al cono calorimetro il polimero di HDPE/APP-PER, si assiste fin da subito ad un rapido rigonfiamento della faccia esposta di circa 25-30 mm. Questo fenomeno di superficie "tensionata" fa si che si vengano a creare delle piccole crepe o forellini, tali per cui la barriera formatasi per effetto dell'intumescente vada a rilasciare tutto il calore racchiuso al suo interno, anticipando così il tempo di innesco.

Questo comportamento e le ripetute prove svolte, hanno dimostrato la perdita di stabilità termica del materiale HDPE caricato con intumescente. Tale aspetto può essere ricollegato a quanto riportato già nelle analisi TGA, ovvero alla perdita di peso anticipata a T_{onset} più basse.

In Figura 3.18 vengono riportate in sequenza le immagini di due provini che hanno registrato TTI a 96 sec (a sinistra) e 100 sec (al centro), in seguito alla creazione di un foro o squarcio della superficie. Una terza immagine mostra il provino interrotto a 140 sec dall'inizio della prova, senza aver subito alcun tipo di apertura.



Figura 3.18 In sequenza da sinistra verso destra vengono riportate le immagini di tre provini di HDPE/APP-PER con TTI rispettivamente a 96, 100 e 140 secondi (prova interrotta senza che il provino si fosse innescato).

Sempre dalla prova in interrotta si possono analizzare le perdite in peso subite dal materiale. Entrambe le due matrici caricate, a parità di peso iniziale e di TTI, sembrano aver reagito e mostrato una buona stabilità termica, con perdita al di sotto o intorno al 5%wt. In Figura 3.19 vengono riportate le immagini relative ai provini LDPE/APP-PER (a sinistra) e HDPE/APP-PER (a destra). Le superfici appaiono visibilmente diverse, l'unico fattore che le accomuna è il fatto che entrambe abbiano assunto colorazione scura tendente al nero. Nel provino con matrice in LDPE, la carica intumescente ha infatti promosso la formazione di una barriera spumifica che in fase di raffreddamento ha acquisito un aspetto solido e compatto. Nell'altro caso, invece, la matrice in HDPE mostra una superficie più opaca e fragile, con presenza di piccole bollicine d'aria intrappolate durante la combustione e di pieghe dovute alla "sgonfiamento" della barriera a fine prova. Quest'ultimo effetto potrebbe aver permesso di preservare gran parte dello spessore sottostante.

Tali aspetti possono essere dovuti alla distribuzione della carica nell'intero provino e all'interazione con la tipologia di matrice che saranno chiariti e analizzati dettagliatamente nella prova al SEM.



Figura 3.19 Provini di LDPE (a sinistra) e HDPE (a destra) caricati con APP/PER dopo la prova a combustione interrotta.

Quanto visto sinora per la carica intumescente ha confermato come la sua presenza, all'interno delle due matrici polietileniche, abbia consentito una riduzione netta del valore pkHRR, un prolungamento nel tempo della propagazione della fiamma e una minor perdita di materiale per via della creazione dello strato protettivo spumifico. Allo stesso tempo è stata rilevata però una maggiore produzione di fumi opachi da parte dell'HDPE/APP-PER e una riduzione del TTI in LDPE/APP-PER.

3.2.4 Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)

Per la seguente prova sono state condotte analisi FTIR-ATR anche sulle cariche adoperate nelle formulazioni con le matrici LDPE e HDPE. In Figura 3.20 vengono riportati gli spettri relativi alla carica APP (curva verde) e PER (curva viola).



Figura 3.20 Spettri IR-ATR delle cariche del sistema intumescente. Spettro APP (in verde); spettro PER (in viola).

I picchi e le informazioni relative che se ne ricavano serviranno a studiare più nel dettaglio le modifiche microstrutturali apportate ai materiali tal quali e i contributi riscontrati nei fenomeni di degradazione e ossidazione del materiale. È possibile, inoltre, identificare i picchi annessi ai gruppi funzionali delle due cariche distinte (anche se in netta prevalenza si registrano i picchi dell'APP), le cui posizioni e modalità di vibrazione sono riportate nella Tabella 3.8 sottostante.

Elenco picchi	Posizioni APP (cm ⁻¹)	Attribuzioni APP	Posizioni PER (cm ⁻¹)	Attribuzione PER
1	3400	Stretching NH	3380	Vibrazione del gruppo OH
2	3177	Stretching NH	2950	Stretching del gruppo CH ₂
3	2780 ; 1672	Vibrazione di P-OH	2880	Stretching del gruppo CH ₂
4	1420	Deformazione di NH	1380	Stretching C-C
5	1060 ; 1015	Stretching simmetrico di PO ₂ e PO ₃	992	Stretching C-C
6	877	Stretching antisimmetrico di PO₂ e PO₃	870	Stretching C-C

Tabella 3.8: Principali picchi e modalità di vibrazione relativi ai gruppi funzionali di APP e PER. [32] [28] [29]

Dalla curva verde relativa alla carica APP i picchi a 3400 cm⁻¹ [1] e a 3177 cm⁻¹ [2] corrispondono a fenomeni di stretching del gruppo NH. A 2780 cm⁻¹ e a 1672 cm⁻¹ [3] si registra la vibrazione di P-OH mentre a 1060 cm⁻¹ e 1015 cm⁻¹ [5] si rivela lo stretching simmetrico di PO₂ e PO₃. [33] Il picco designato con il numero [6] rappresenta invece lo stretching antisimmetrico dello stesso gruppo. Per la carica PER viene identificato a 3380 cm⁻¹ [1] un picco ampio e spanciato che segnala la presenza di gruppi OH. In corrispondenza delle posizioni 2950 cm⁻¹ e 2880 cm⁻¹ vengono rilevati i moti vibrazionali di CH₂ [2][3] e per finire a 1380 cm⁻¹, 992 cm⁻¹ e 870 cm⁻¹ si registra lo stretching C-C. [34]

Dopo questa prima analisi si sono valutati gli spettri del provino LDPE/APP-PER relativi a punti diversi della superficie A e B (rispettivamente porzione scura e porzione chiara) e di uno sul retro C (in Figura 3.21).



Figura 3.21 Spettri IR-ATR tra 4000 e 400 cm⁻¹ nei punti A,B,C eseguiti sul campione di LDPE+APP/PER della prova interrotta al TTI del cono calorimetro.

I picchi riportati in Tabella 3.9 sono riferiti allo spettro del punto A, ma le annotazioni fatte valgono anche per gli altri due punti B e C.

Elenco picchi	Posizioni (cm ⁻¹)	Attribuzioni
1	3400 ; 3243	Stretching NH del gruppo APP; Vibrazione OH di PER
2	2918 ; 2852	Stretching del gruppo CH ₂ di LDPE
3	2500 - 2300	Stretching gruppo CO ₂
4	1714	Vibrazione gruppo C=O
5	1585	Vibrazione C=C
6	1463	scissoring di CH ₂ della frazione amorfa
7	1376	Deformazione CH ₃
8	1368 - 1100	Wagging CH ₂ ; Vibrazione C-O
9	720	Rocking CH₂ di LDPE

Tabella 3.9 Picchi relativi	allo spettro	LDPE/APP-PER de	l punto A del	provino. [34]
	,		,	, , ,

Nella zona ad alte frequenze si registra la presenza di una banda larga [1], risultato dell'effetto sinergico della carica APP-PER sul materiale LDPE di base. I moti vibrazionali che danno origine a tale

segnale sono quelli tipici del gruppo NH (a 3400 cm⁻¹) della carica APP e della vibrazione dell'OH della carica PER (a 3243 cm⁻¹). Seguono poi i segnali [2] di stretching anti-simmetrico e simmetrico del gruppo metile rispettivamente a 2918 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹ tipici della matrice LDPE. Nel punto A nel range di frequenze tra 2500-2300 cm⁻¹ si registrano invece i picchi relativi alla presenza di CO₂, ovvero dell'avvenuta termo-ossidazione della superficie [3]. A 1714 cm⁻¹ viene rilevato in tutti e tre i punti del campione il picco relativo alla specie C=O [4]. Nella zona a 1585 cm⁻¹ invece prevale la presenza del legame C=C [5] appartenente a specie aromatiche. Segue a questo il picco di scissoring di CH₂ [6] della frazione amorfa a 1463 cm⁻¹. La porzione di spettro racchiusa tra 1376 cm⁻¹ fino a 1100 cm⁻¹ [7-8] vede l'identificazione dei picchi CH₂ e CH₃ della matrice con un notevole disturbo riconducibile alla presenza di gruppi C=O e C=C e dei gruppi di PO₂ e PO₃ di APP che vibrano in quell'intorno.

La stessa analisi è stata effettuata per il materiale HDPE/APP-PER. Nello spettrometro in Figura 3.22 vengono riportate le curve di assorbimento IR-ATR del punto A (sulla superficie esposta del campione) e B (sul retro). La scelta di individuare solamente queste due porzioni deriva dal fatto che sia la faccia superiore e inferiore del provino mostrano un certo grado di omogeneità nell'aspetto.



Figura 3.22 Spettri IR-ATR tra 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ nei punti A,B eseguiti sul provino di HDPE/APP-PER della prova interrotta al TTI del cono calorimetro.

I picchi individuati lungo lo spettro del punto A sono riportati nella Tabella 3.10. Anche in questo caso, come in quello precedente con matrice LDPE, vengono rilevati i moti di vibrazione delle specie appartenenti al polimero tal quale, quelli dovuti alla specie formatesi per via del fenomeno di termo-ossidazione, ma soprattutto i picchi relativi alla barriera schermante della carica APP/PER.

Iniziando l'analisi degli spettri partendo da valori ad alte frequenze a 3400 cm⁻¹ e 3240 cm⁻¹ viene individuato il contributo della carica APP/PER [1]. Successivamente a 2916 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ [2] vengono individuati i picchi dei gruppi metilici della matrice. In corrispondenza della banda segnalata con il punto [3] si registrano i moti vibrazionali delle specie CO. Nell'intorno del segnale [4] a 1685 cm⁻¹ (curva verde) e a 1582cm⁻¹ (curva fucsia) vengono registrati i picchi relativi ai moti di vibrazione di P-OH di C=C (ingrandimento in Figura 3.23). In corrispondenza del punto [5] si rilevano i picchi di scissoring del gruppo CH₂ della frazione cristallina della matrice, nuovamente disturbati dai moti vibrazionali dei gruppi saturi in quell'intorno. La parte restante dello spettro è infatti caratterizzata dalla presenza dei gruppi C=O, C=C che disturbano e amplificano i picchi caratteristici della matrice HDPE [6-7]. A 965 cm⁻¹ [8] si registra un picco riconducibile allo spettro della carica APP e più nello specifico alla vibrazione di PO₂ e PO₃.

 Tabella 3.10 Posizioni e attribuzioni dei picchi caratteristici presenti nello spettro (nel punto A) del provino HDPE/APP-PER

 sottoposto alla prova a combustione interrotta. [34] [28] [29]

Elenco picchi	Posizioni (cm ⁻¹)	Attribuzioni
1	3400 : 3243	Stretching NH del gruppo APP;
-	0100)0210	Vibrazione OH di PER
2	2916 ; 2850	Stretching del gruppo CH ₂
3	2500 - 2300	Stretching gruppo CO ₂
4	1685 ; 1582	Vibrazione di P-OH del gruppo APP e
		Vibrazione C=C
5	1463	Scissoring di CH ₂ della frazione cristallina
6	1350	Wagging CH ₂
7	1050	Stretching C-C
8	065	Stretching antisimmetrico di PO ₂ e PO ₃
	202	del gruppo APP
9	730; 720	Rocking CH ₂

Nell'intervallo tra 1800 cm⁻¹ e 1500 cm⁻¹ è stato realizzato un ingrandimento sugli spettri combinati dei due punti (Figura 3.23). È possibile osservare come i diversi modi di interazione e reazione della carica abbiano portato a risultati differenti per lo stesso polimero di base. Come già visto il punto B registra un picco a 1685 cm⁻¹ [4] associabile alla vibrazione dei gruppi P-OH (curva verde) e un picco [4] a 1582 cm⁻¹ del punto A (curva fucsia) attribuibile al legame C=C delle specie aromatiche della fase carbonizzata.



Figura 3.23 Dettaglio ingrandito dell'intervallo tra 1844-1490 cm⁻¹ dei due spettri sovrapposti di HDPE/APP-PER nel punto A (fucsia) e nel punto B (verde).

In quest'ultima fase di analisi vengono messi a confronto gli spettri relativi ai punti più intaccati dalla prova al cono calorimetro dei provini LDPE e HDPE con carica intumescente (Figura 3.24).



Figura 3.24 Spettri IR-ATR di HDPE/APP-PER (arancione) e LDPE/APP-PER (blu) relativi ai punti A dei provini.

Nel grafico si osserva come l'intensità relativa dei vari picchi appartenenti alle due curve sia molto diversa. Il rapporto tra il picco in posizione 2916 cm⁻¹ e quello in posizione 965 cm⁻¹ è pari a 1,11 per la curva blu di LDPE/APP-PER e pari a 1,91 per la curva arancione di HDPE/APP-PER. In entrambi i materiali si rilevano i picchi inerenti all'azione della carica e al fenomeno di termo-ossidazione visti fino ad ora, oltre a quelli delle singole matrici pure. In LDPE/APP-PER è inoltre possibile notare la presenza del picco C=O a 1714 cm⁻¹ che non viene rilevata nello spettro HDPE/APP-PER.

3.2.5 Analisi morfologiche (SEM ; EDX)

L'analisi svolta al SEM ha previsto l'osservazione di una porzione superficiale e di una sezione (lungo tutto lo spessore) dei provini LDPE/APP-PER e HDPE/APP-PER, precedentemente sottoposti alla prova a combustione interrotta al cono calorimetro.

In Figura 3.25 vengono riportate le immagini relative a diverse aree della stessa superficie di LDPE/APP-PER. Nello specifico vengono così suddivise: le immagini in colonna a sinistra (Figura 3.25 : a),c),e)) sono state scansionate con ingrandimenti pari a 1000x e ognuna riporta la superficie in cui la carica è dispersa in varie forme; le immagini in colonna a destra (Figura 3.25: b),d),f)) rappresentano invece i corrispettivi ingrandimenti realizzati a 2500x per poter visualizzare e analizzare più nel dettaglio quanto visto a ingrandimenti inferiori. Ciò che si evince dalle prime immagini in Figura 3.25 a)- b) è la presenza di carica lungo tutta la superficie. In secondo luogo, si osservano le irregolarità e le crepe della stessa che tendono ad isolare piccole porzioni di materiale a forma di parallelepipedo (forma tipica dei gruppi a base fosforo) della carica APP. In questa porzione, infatti, la carica sembra non aver interagito con la matrice polimerica o la carica PER. Nella seconda area scansionata in Figura 3.25 c)d) viene mostrato un piccolo dettaglio di forma sferica. I gruppi a base fosforo, visti in precedenza, vengono racchiusi all'interno di una calotta di materiale la cui composizione verrà rivelata dall'analisi EDX. Nelle ultime immagini in Figura 3.25 e)-f) invece, la carica mostra una struttura aghiforme e sembra che venga inglobata e incorporata all'interno della matrice, oppure che reagisca con la carica PER.

La presenza di vuoti e di increspature sulla superficie può essere attribuita alla prematura decomposizione dell'APP e al rilascio di NH₃, come riscontrato nel lavoro svolto da Adriaan Stephanus Luyt et al. [35]



Figura 3.25 Immagini SEM della superficie LDPE/APP-PER in presenza di tre forme differenti di carica. Realizzate a diversi ingrandimenti: a),c),e) 1000x; b),d),f) 2500x.

In Figura 3.26 e Figura 3.27 vengono riportate le analisi EDX svolte per avere conferma della reale attribuzione degli elementi appena esaminati.



Figura 3.26 Analisi EDX dell'APP: a sinistra, porzione di materiale esaminata ("Spectrum 3"); a destra, il grafico riporta gli elementi identificati e il loro rapporto relativo in massa.

In Figura 3.26, l'analisi EDX assegna all'elemento dello "*Spectrum 3*" la composizione in percentuali di ossigeno, fosforo (in quantità maggiori) e di azoto e carbonio. Tali elementi sono infatti attribuibili alla carica APP.



Figura 3.27 Analisi EDX dell'APP: a sinistra, porzione di materiale esaminata ("Spectrum 14"); a destra, il grafico riporta gli elementi identificati e il loro rapporto relativo in massa.

L'elemento esaminato nell'immagine a sinistra della Figura 3.27 è APP, come dimostra anche l'analisi EDX riportata nell'immagine a destra. La forma assunta in quest'occasione dalla carica è simile a quella di un palloncino ancorato alla matrice tramite strutture a base fosforo. Dalle analisi al SEM e EDX eseguite sulla superficie LDPE/APP-PER è stato possibile osservare la morfologia della superficie, la modalità di distribuzione della carica e gli eventuali fenomeni di aggregazione o integrazione con la superficie.

Dello stesso provino vengono poi studiati gli effetti della combustione e la distribuzione della carica lungo tutto lo spessore. Ricavata una sezione (Figura 3.28), essa viene divisa idealmente in tre strati di materiale (A,B,C) dal più esterno (la superficie esposta) al più interno (la base del provino) che vengono analizzati con la medesima metodologia e strumentazione viste fino ad ora.



Figura 3.28 Immagine SEM della sezione lungo lo spessore del provino LDPE/APP-PER suddiviso in tre zone A,B,C.

La sezione appena mostrata in Figura 3.28 presenta la carica intumescente distribuita lungo tutta la sezione, ma sottoforma di piccoli aggregati sferici (zone in grigio chiaro) in cui si trova confinato l'APP. Tale configurazione potrebbe essere attribuita all'effetto intumescente. Il char, infatti, rigonfia per effetto dei gas rilasciati per produrre una struttura spugnosa che funge da barriera di isolamento [34] . Le dimensioni dei diametri di tali particelle sono variabili e rientrano in un range che va al di sotto della decina di µm fino a un massimo di 200 µm. Vengono inoltre rilevate la presenza di alcune crepe sulla superficie del char (potenzialmente potrebbero averne diminuito l'efficienza), di microporosità

lungo le sezioni degli strati più esterni A e C (alcune delle quali visibili solo ad ingrandimenti maggiori) e della cavità che predomina nello strato B. Quest'ultime sono il risultato dell'espansione del char formato durante la fase d'azione dell'intumescente.

Andando ad analizzare più nel dettaglio le singole zone, sono stati adoperati ingrandimenti maggiori per poter approfondire quanto visto e detto sinora.

In Figura 3.29 viene raffigurata una porzione relativa alla zona A, ovvero la parte più esposta all'irraggiamento al cono.



Figura 3.29 Immagine al SEM della sezione LDPE/APP-PER nella zona A. Realizzata a 2500x.

Si osserva la presenza di cavità e vuoti circolari nella matrice polimerica, probabilmente generati a seguito dell'incorporazione degli additivi durante le fasi di processo del materiale e poi scalzati via, oppure durante la fase di frattura fragile realizzata per la preparazione dei campioni al SEM. La loro presenza è dunque indice di incompatibilità con la matrice e può avere un impatto negativo sulle proprietà meccaniche.

L' immagine in Figura 3.30 mostra un particolare osservato nella zona B.



Figura 3.30 Immagine al SEM di un particolare della sezione LDPE/APP-PER nella zona B. Realizzata a 2500x.

Ad ingrandimenti maggiori si osservano punti in cui la carica appare debolmente legata alla matrice e in cui, tramite l'analisi EDX, è stato possibile rilevare un'elevata concentrazione di ossigeno. Se l'espansione dello strato a base di carbonio fosse proseguita, potenzialmente tali aree sarebbero state o si sarebbero trasformate in fori e cavità. In Figura 3.31, vengono riportate le mappe topografiche e composizionali dell'analisi EDX svolte su questo particolare.



Figura 3.31 Analisi EDX della porzione di materiale mostrata in Figura 18. A sinistra, le distribuzioni degli elementi presenti nell'area di analisi; a destra, il grafico con le percentuali di elementi identificati.

Infine, (in Figura 3.32) viene mostrato l'ingrandimento a 2500x di una porzione di area ricavata dalla zona C (simile a molte altre rilevate lungo tutto il campione), in cui viene mostrato il reale grado di aggregazione della carica nella matrice polimerica venutosi a creare durante la combustione e l'espansione del char.



Figura 3.32 Immagine al SEM di un particolare della sezione LDPE/APP-PER nella zona C. Realizzata a 2500x.

Le analisi al SEM e EDX hanno permesso così la valutazione e lo studio approfondito della superficie e dello spessore del provino LDPE/APP-PER. È stata messa in luce una buona distribuzione della carica lungo tutto il materiale, ma anche la presenza di aggregazioni e difetti in superficie. Si è osservata poi la tendenza della carica a riunirsi ed essere inglobata dalla matrice sottoforma di celle sferiche (indice di una scarsa compatibilità) e la presenza di vuoti, crepe e zone più deboli che rappresentano i principali fattori che impediscono la crescita dello spessore spumifico e l'effetto barriera tipico dell'IFR.

Per avere adesso un confronto sull'interazione della stessa tipologia di carica, ma in una matrice con struttura macromolecolare differente, le analisi e le osservazioni fatte fino ad ora vengono ripetute per il materiale HDPE/APP-PER. In Figura 3.33 viene riportata l'immagine di una porzione della superficie.



Figura 3.33 Immagine SEM della superficie HDPE/APP-PER. Realizzata a 1000x.

La superficie si mostra non omogenea e con minore presenza di strutture cristalline tipiche di APP. Allo stesso tempo si osservano numerose porosità e cavità in corrispondenza delle quali risiedono particelle sferiche. Quest'ultime sono prodotti del fenomeno di combustione. Il carbone della matrice, infatti, reagisce con l'ossigeno formando svariati rigonfiamenti e bolle più piccole. La presenza di vuoti e fori può essere associata ad una cattiva e disomogenea dispersione degli additivi o ad una loro prematura decomposizione all'interno della matrice di HDPE. Inoltre, non è da escludere che possano aver permesso all'ossigeno di penetrare più in profondità, causando una scarsa azione di resistenza alla fiamma. In Figura 3.34 viene riportata la composizione degli elementi che costituiscono la superficie.



Figura 3.34. Analisi EDX della superficie di HDPE/APP-PER: a sinistra, porzione di materiale esaminata ("Spectrum 17-18-19"); a destra, i grafici riportano gli elementi identificati e il loro rapporto relativo in massa.

L'analisi EDX ha confermato la presenza di ossigeno e carbonio in corrispondenza delle protuberanze e dei rigonfiamenti relativi allo "Spectrum 17" e allo "Spectrum 18" e la comparsa del picco del fosforo, rilevato per via della sua forte intensità, ma realmente presente al di sotto dello strato superiore. La composizione restante e relativa allo "Spectrum 19" non è stata riportata in Figura 3.34, in quanto mostrava unicamente la presenza del carbonio appartenente alla matrice.

Si prosegue passando in rassegna lo spessore del provino HDPE/APP-PER mostrato in Figura 3.35 e suddiviso in tre strati (A,B,C) per poterne apprezzare meglio le caratteristiche e la distribuzione della carica al suo interno.



Figura 3.35 Immagine SEM della sezione lungo lo spessore del provino HDPE/APP-PER suddiviso in tre zone A,B,C

Il profilo del campione mostrato in Figura 3.35 rispetto a quello analizzato in LDPE/APP-PER (Figura 3.28) è irregolare e frastagliato. La superficie in sezione appare visibilmente disgregata e si osserva la presenza di innumerevoli cavità e vuoti che percorrono quasi interamente la larghezza del provino. La carica si presenta in maniera del tutto disomogenea, concentrata sottoforma di aggregati circolari di varie dimensioni o spalmata su vaste aree dello spessore del provino. In altre zone, invece, risulta quasi del tutto assente. In funzione di quanto osservato, non è possibile quindi attribuire una maggiore o minore distribuzione della carica lungo la superficie o lungo le altre zone.

In Figura 3.36 viene riportata l'immagine di una porzione di superficie della zona A. In cui, come era già stato confermato dalle analisi fatte in precedenza sulla superficie, la carica risulta essere poco presente (bassa intensità dei segnali di fosforo e azoto), gli elementi predominanti sono infatti il carbonio e l'ossigeno.



Figura 3.36 Analisi EDX della zona A lungo lo spessore di HDPE/APP-PER: a sinistra, porzione di materiale esaminata; a destra, il grafico riporta gli elementi identificati e il loro rapporto relativo in massa.

Soffermandoci ad un particolare riscontrato in tale zona (A), mostrato con ingrandimenti maggiori (2500x) in Figura 3.37, si osserva la presenza di bolle a base di carbonio e ossigeno legate alla matrice e formatesi durante la fase di combustione del materiale. Le stesse particelle erano state osservate in superficie, ciò conferma quanto era stato previsto in precedenza, ovvero che la presenza di solchi e cavità avrebbe permesso all'ossigeno di penetrare e diffondere verso zone al di sotto dello strato superficiale.



Figura 3.37 Analisi EDX di un particolare della zona A lungo lo spessore di HDPE/APP-PER. Realizzata a 2500x.

Un altro particolare individuato in zona B (Figura 3.38) mostra la presenza di una cavità parzialmente ricoperta da uno strato di carica. Si suppone che tale cavità abbia contenuto precedentemente la carica, poi successivamente scalzata. Nella maggior parte dei casi, la presenza di vuoti così estesi è da attribuirsi ad un' intensa decomposizione di APP, che tende a ostacolare fisicamente la formazione di

uno strato protettivo denso e compatto nelle zone soggette a combustione, con conseguente effetto di un minore grado di protezione del materiale.



Figura 3.38 Immagine al SEM di una cavità presente nella zona B del provino HDPE/APP-PER. Realizzata a 109x.

Nel caso dell'HDPE/APP-PER l'intensa decomposizione dell'APP e l'ottenimento di una struttura irregolare e disgregata può essere attribuita alla viscosità stessa del fuso. In tal caso, lo stesso ragionamento può essere applicato al provino in LDPE/APP-PER. La minore viscosità del fuso e la presenza di ramificazioni gli consentono in fase di miscelazione di ottenere una migliore compatibilità e integrazione della carica. Tale risultato è stato infatti riscontrato durante la fase di combustione interrotta del provino, da cui si è ottenuta una struttura di char finale con distribuzione di carica più omogenea e ben distribuita lungo tutto lo spessore.

3.3 Caratterizzazione di LDPE e HDPE con idrossido di magnesio

Nella seguente sezione vengono riportate le prove e le analisi svolte sui campioni di LDPE e HDPE con carica inorganica MH - Idrossido di Magnesio). Le formulazioni iniziali prevedevano la presenza del 60% wt di carica e il restante 40% wt di matrice polimerica. Dai dati ottenuti, nello specifico da quelli derivanti dalla prova TGA, la presenza di carica effettiva devia da quella prevista. Nello specifico la formulazione che ha dato più problematiche è quella con matrice HDPE. La prova di compounding per questo campione è stata dunque ripetuta, ma ugualmente la formulazione finale ottenuta, qui oggetto di discussione, non riporta le percentuali in peso carica-matrice pari a quella del caso LDPE.

Le analisi e le valutazioni che seguono sono quindi state condotte su campioni di LDPE/MH e HDPE/MH che riportano i seguenti valori:

- LDPE/MH: 52%wt di MH e 48%wt di LDPE;
- HDPE/MH: 38%wt di MH e 62%wt di HDPE.

Data la differenza sostanziale della presenza di carica tra i due polimeri, il confronto sui risultati ottenuti non potrà essere svolto con le stesse modalità del caso precedente con carica APP-PER (Paragrafo 3.2). In questo caso, infatti l'analisi sarà più di tipo qualitativo, fatta qualche eccezione.

3.3.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

In Figura 3.39 vengono riportate le curve TGA e DTG dei campioni LDPE/MH (grafico in alto) e HDPE/MH (grafico in basso). Le curve TGA di entrambi i materiali mostrano un meccanismo di degradazione a due stadi. Il primo corrisponde alla decomposizione e disidratazione della carica inorganica (intorno a 340°C). Il secondo vede invece la rottura dei legami C-C e C-H e la conseguente decomposizione delle matrici (a partire dai 450°C) [36]. Nel caso di HDPE/MH quest'ultimo step si svolge in un intervallo di temperatura più ampio rispetto al campione con matrice LDPE, in cui la decomposizione è più repentina (maggiore pendenza del tratto nella curva TGA e picco più stretto nella rispettiva curva DTG). Entrambe le curve terminano poi con la presenza di una percentuale di residuo finale, rispettivamente 36%wt per LDPE/MH e 26%wt per HDPE/MH, corrispondente alla formazione della specie di ossido.



Figura 3.39 Curve TGA e DTG: LDPE/MH (in alto); HDPE/MH (in basso).

Dai dati in Tabella 3.11 si osserva un aumento della T_{onset} ad opera della carica introdotta rispetto al caso dei polimeri tal quali. L'effetto è visibile per entrambi i campioni e permette un ritardo anche della T_{Max}, nonché la presenza di residuo finale dovuta alla decomposizione della carica iniziale in ossido di magnesio.

Materiale	T _{onset} [°C]	T _{max} [°C]	Residuo [%]
LDPE	278	418	-
HDPE	280	413	-
LDPE/MH	380	467	36
HDPE/MH	354	460	26

Tabella 3.11 Parametri della prova TGA dei campioni caricati con MH e dei polimeri tal quali.

3.3.2 Analisi Reologiche

Il comportamento reologico dei polimeri caricati con additivi inorganici è strettamente legato alla loro microstruttura e processabilità. In Figura 3.40 vengono riportati gli andamenti di viscosità complessa per i provini caricati e le matrici pure. La presenza della carica ha come effetto l'aumento di viscosità e tale fenomeno, soprattutto a basse frequenze, verrebbe associato ad una buona dispersione o inglobamento della carica stessa all'interno della matrice. L'andamento della curva di flusso del campione HDPE/MH non si discosta di molto da quello del polimero tal quale, mostrando l'assenza di plateau newtoniano e il tipico fenomeno di shear thinning, più accentuato ad alte frequenze. L'effetto della carica sull'aumento di viscosità è visibile ma in misura inferiore rispetto al campione LDPE/MH per via del quantitativo ridotto. Nel campione LDPE/MH, infatti, si assiste ad un forte aumento di viscosità a basse frequenze, per poi decrescere verso alti valori di shear rates ma mantenendosi sempre al di sopra della curva di flusso del polimero tal quale. In generale però, data la struttura polimerica di base, il campione HDPE/MH è quello che registra tra tutti un andamento di viscosità a più alti valori. È facile poi supporre che un aumento di carica in tale campione comporterebbe un ulteriore innalzamento della curva.



Figura 3.40 Andamento della viscosità complessa in funzione della frequenza angolare dei provini puri (LDPE e HDPE) e dei provini con carica inorganica (MH).

Allo stesso modo vengono valutati gli andamenti delle curve relative a G' (Storage Modulus) e a G" (Loss Modulus) dei materiali caricati e dei polimeri tal quali (Figura 3.41).



Figura 3.41 Andamento G' e G" in funzione della frequenza angolare dei provini puri (LDPE e HDPE) e dei provini con carica inorganica (MH).

Relativamente alle curve G' e G" di HDPE/MH anche in questo caso l'andamento è affine a quello del materiale vergine. Per bassi valori di frequenza aumentano entrambe le due componenti ma prevale la componente elastica e così fino a frequenze elevate. Nel caso di LDPE caricato entrambi i moduli riportano un aumento rispetto alla matrice, ma prestando particolare attenzione all'andamento di G' a basse frequenze la pendenza della curva risulta meno ripida e più lineare crescente rispetto al caso del polimero puro. Tale comportamento potrebbe essere attribuito ancora una volta alla presenza di carica.

3.3.3 Prova cono calorimetro

Le prove a combustione completa e a combustione interrotta sono state eseguite anche sui provini di LDPE e HDPE con carica inorganica (MH). In Tabella 3.12 vengono riportati i risultati del test di combustione completa al cono calorimetro con flusso di calore pari a 35 KW/m², (alla temperatura di 732°C) con i provini ad una distanza di 60 mm dal cono. In questo caso i valori inerenti ai campioni caricati non posso essere oggetto di confronto tra loro, ma è comunque possibile valutare l'effetto qualitativo della carica all'interno di esse.

Materiale	TTI [s]	Flame out [s]	pkHRR [kW/m ²]	THR [<i>MJ</i> /m ²]	$\frac{\text{TSR}}{[m^2/m^2]}$	$\frac{\text{FIGRA}}{\left[\frac{\text{kW}/\text{m}^2}{\text{s}}\right]}$	$\frac{FPI}{\left[\frac{S}{kW/m^2}\right]}$	Perdita in peso [%]
LDPE	84	216	1469 ± 480	103 ± 30	1462 ± 655	8.07	0.06	100
HDPE	106	266	1478 ± 468	109 ± 49	1320 ± 455	7.03	0.07	100
LDPE + MH	127	584	265 ± 95	82 ± 32	434 ± 152	1.24	0.48	64
HDPE + MH	156	488	421 ± 158	94 ± 38	1373 ± 455	2.01	0.37	77

Tabella 3.12 Parametri ottenuti dalla prova a combustione completa al cono calorimetro sui provini di LDPE, HDPE, LDPE/MH, HDPE/MH.

Dai dati in Tabella 3.12 si osserva come l'introduzione della carica inorganica abbia contribuito a ritardare il TTI e prolungare il tempo complessivo della prova al fuoco. Si registra, inoltre una riduzione del pkHRR rispettivamente del 82% per LDPE/MH e del 72% per HDPE/MH. Come conseguenza di tale diminuzione si è ottenuto un miglioramento dell'FPI (TTI/pkHRR), che aumenta, e del FIGRA

(pkHRR/time to peak) che diminuisce. Tali parametri sono indici di performance del comportamento del materiale durante un incendio, nello specifico FPI è un buon indicatore del "fire hazard", il quale risulta tanto più ridotto quanto più è alto il valore di FPI. FIGRA è, invece, correlato alla velocità di crescita dell'incendio e in questo caso valori più bassi sono ritenuti migliori, in quanto la crescita dell'incendio avverrà più lentamente. In funzione dei risultati ottenuti dai due parametri, è possibile affermare che l'introduzione della carica permette al materiale di partenza di acquisire un miglior grado di sicurezza se soggetto a una situazione di rischio incendio.

Per poter valutare in maniera più chiara i contributi apportati dallo stesso quantitativo di carica nelle due matrici, è stata eseguita un'operazione di normalizzazione della curva HRR. Nel grafico in Figura 3.42 troviamo le due curve del parametro HRR normalizzate rispetto allo stesso quantitativo di idrossido di magnesio in LDPE/MH (curva verde) e HDPE/MH (curva blu).



HRR Matrici con idrossido

Figura 3.42 Curve HRR normalizzate LDPE/MH e HDPE/MH contenenti la stessa percentuale di carica.

L'aggiunta di carica al polimero HDPE ha dunque fornito un TTI (pari a 160 sec) pressoché simile a quello riportato in Tabella 3.12, un notevole abbassamento del pkHRR (pari a 288 kW/m²) sempre al di sopra del valore registrato dalla matrice LDPE caricata (265 KW/m²) e un FO più prolungato nel tempo e pari a 600 sec, rispetto ai precedenti 488 sec registrati con contributo di carica inferiore.

Per quanto riguarda l'analisi sul valore di TSR, in Figura 3.43 viene riportato un grafico con le curve TSR di LDPE/MH (curva verde) con presenza di carica al 52%wt e la curva relativa al campione di HDPE/MH contenente il 38%wt (curva blu) di carica. Si nota come il sistema a base HDPE fornisca una maggior quantità di fumi (in analogia a quanto già riportato nel caso del sistema APP/PER).



TSR_Matrici con Idrossido di Magnesio

Figura 3.43 Curve TSR : LDPE/MH_52% (curva verde); HDPE/MH_38%(curva blu).

La presenza di carica e la conseguente formazione di ossido di magnesio forniscono a fine prova un residuo finale pari al 36% wt in LDPE/MH e 23% wt in HDPE/MH.

In tabella 3.13 sono riportati i valori della prova a combustione interrotta dei due campioni tal quali e dei campioni caricati MH.

Materiale	LDPE	HDPE	LDPE + MH	HDPE + MH
Peso iniziale [g]	6.03	6.50	8.8	8.07
Peso finale [g]	6.00	6.48	8.6	8.01
Perdita in peso [%]	3	0.30	2	0.70
TTI [s]	84	106	127	140

Tabella 3.13 Parametri ottenuti dalla prova a combustione interrotta per i provini puri e provini caricati con MH.

L'aspetto finale dei due campioni (in Figura 3.44), in seguito alla prova a combustione interrotta, vede differenze sostanziali della superficie. Il campione LDPE/MH (Figura 3.44 a sinistra) mostra una colorazione disomogenea caratterizzata da porzioni più scure lungo i bordi del provino (maggiormente colpite dal fenomeno di combustione) alternata da porzioni più chiare nella zona centrale. Il campione di HDPE/MH mostra invece una superficie omogenea e dalla colorazione bruna uniforme.



Figura 3.44 Immagine dei campioni sottoposti alla prova a combustione interrotta. (A sinistra) Campione LDPE/MH e (a destra) Campione HDPE/MH.

3.3.4 Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)

In Figura 3.45 viene riportato lo spettro dell'idrossido di magnesio nell'intervallo compreso tra 4005-625 cm⁻¹ per poterne distinguere i picchi caratteristici, i cui valori sono riportati in Tabella 3.41



Figura 3.45 Spettro IR-ATR tra 4005 e 625 cm⁻¹ dell'idrossido di magnesio.

Dalla spettro della carica pura è possibile osservare la presenza dei picchi caratteristici a 3698 cm⁻¹ e a 3440 cm⁻¹ (picco più spanciato e meno intenso)[1][2] attribuibili alla presenza dei gruppi idrossilici di MH. Si rilevano inoltre, a 2917 cm⁻¹ (stretching di CH₃) e a 2848 cm⁻¹ (stretching di CH₂), due picchi che evidenziano la presenza di gruppi alchilici sulla superficie della carica, come riportato nel lavoro di Azman H. et al [*37*]. Nel range tra 1650 cm⁻¹ e 1440 cm⁻¹ si osservano deboli assorbimenti di stretching dei gruppi OH tipici dell'acqua. Nella zona a più basse lunghezze d'onda, intorno a 800 cm⁻¹, la presenza di un intenso assorbimento viene assegnata alla vibrazione di Mg-O.

Tabella 3.14 Picchi di assorbanza caratteristici dello spettro IR-ATR dell'idrossido di magnesio con relative posizioni e
attribuzioni [37] [38].

Elenco picchi	Posizioni (cm ⁻¹)	Attribuzioni
1	3698	Stretching OH di MH
2	3440	Stretching OH di MH
3	1650 - 1440	Stretching OH di H ₂ O
4	< 800	Vibrazione Mg-O

In Figura 3.46 vengono adesso riportati gli spettri corrispondenti a diversi punti segnati sul campione LDPE/MH (A,B,C) e quello relativo alla carica (MH). In questo modo è possibile apprezzare e confrontare l'effetto dovuto al fenomeno di combustione e alla presenza della carica.



Figura 3.46 Spettri IR-ATR tra 4000 e 400 cm⁻¹ dei punti A,B,C sul campione LDPE/MH della prova interrotta al TTI del cono calorimetro e dell'idrossido di magnesio.

Da un rapido confronto degli spettri presenti in Figura 3.46 è possibile notare come in alcune zone del materiale non si notino le bande relative all'idrossido di magnesio anche se in tutte c'è l'assorbimento a bassi numeri d'onda e risulta più evidente la formazione di picchi (riportati in Tabella 3.15) associabili al fenomeno di combustione e imbrunimento del materiale. Il picco [1] segna la presenza di carica (gruppo -OH) nel punto C, corrispondente ad uno dei punti più chiari sulla superfice. La presenza dei picchi [2] è relativa alle vibrazioni dei gruppi alchilici della matrice LDPE. In corrispondenza dei numerosi picchi [3] registrati intorno a 2000 cm⁻¹ sul punto B prevalgono le vibrazioni dei doppi e tripli legami C-C (con probabile presenza di gruppi C=O). Proseguendo verso lunghezze d'onda inferiori [4] si riscontrano i picchi inerenti al moto vibrazionale del gruppo C=O a 1715 cm⁻¹ in A e B e di stretching – OH tra 1650 – 1440 cm⁻¹. Nel punto C tale moto è ben distinto e viene registrato precisamente a 1469

cm⁻¹. La parte di spettro restante, a lunghezze d'onda inferiori, è caratterizzato in tutti e tre i punti dalla presenza di ossido di magnesio.

Elenco picchi	Posizioni (cm ⁻¹)	Attribuzioni
1	3698; 3440	Stretching OH di MH
2	2917; 2848	Stretching del gruppi CH₂ di LDPE
3	2300 - 1900	Stretching di C=C di LDPE
4	1715	Stretching C=O e C=C
4	1650 - 1440	Stretching OH di H ₂ O
5	<800	Vibrazione Mg-O

Tabella 3.15 Picchi di assorbanza rilevati sui punti A,B,C del campione LDPE/MH soggetto alla prova a combustione interrotta. [28] [29] [37] [38]

In Figura 3.47 vengono riportati gli spettri sovrapposti rilevati sul campione HDPE/MH, nello specifico sul punto A (sulla superficie esposta del campione, curva fucsia) e sul punto B (sul retro del campione, curva blu), con i picchi e le relative posizioni in Tabella 3.16.



Figura 3.47 Spettri IR-ATR tra 4000 e 400 cm⁻¹ dei punti A,B sul campione HDPE/MH della prova interrotta al TTI del cono calorimetro.

Ciò che si osserva dal confronto tra le due curve è la presenza di un picco netto a 3698 cm⁻¹ [1] (nel punto B) e una banda più ampia e spanciata intorno ai 3440 cm⁻¹ [2](nel punto A), entrambi associabili al moto di vibrazione del gruppo OH. Nello specifico si può assumere che nel punto A sia avvenuta la decomposizione della carica. Si registra poi la presenza a 2916 cm⁻¹ e a 2848 cm⁻¹ [3] dei picchi caratteristici di vibrazione di CH₂ della matrice. La presenza di specie ossidate sulla superficie viene invece rilevata a 1715 cm⁻¹ con il picco di vibrazione di C=O [4]. Il rapporto relativo agli ultimi due picchi individuati (2848 cm⁻¹ e 1715 cm⁻¹) varia da 14,50 nel punto B a 1,81 nel punto A. Il segnale [5], che appare nello spettro A, identifica la presenza di gruppi OH (a 1568cm⁻¹). In relazione ai segnali [4] e [5] vengono calcolati i corrispettivi rapporti pari a 1,71 per lo spettro del punto A e 1,02 per lo spettro del punto B. In quest'ultimo i picchi di scissoring [6] del gruppo CH₂ dell'HDPE sono ancora facilmente distinguibili, in maggior misura rispetto al punto A, che risulta più soggetto al fenomeno di combustione e di decomposizione della carica. Come nel caso del campione LDPE/MH anche qui per valori al di sotto degli 800 cm⁻¹ fino a 400 cm⁻¹, i picchi registrati possono essere attribuiti alle vibrazioni di bending del legame Mg-O (zona di *"fingerprint*")[7].

Elenco picchi	Posizioni (cm ⁻¹)	Attribuzioni
1	3698	Stretching OH di MH
2	3440	Stretching OH di MH
3	2916 ; 2848	Stretching del gruppi CH₂ di HDPE
4	1715	Stretching C=O
5	1568	Stretching OH di H ₂ O
6	1472 ; 1463	Scissoring CH ₂ di HDPE
7	<800	Vibrazione Mg-O

Tabella 3.16 Picchi di assorbanza rilevati sui punti A,B,C del campione LDPE/MH soggetto alla prova a combustione interrotta. ^[28] ^[29] ^[38] ^[39]

L'indagine spettroscopica appena eseguita su entrambe le tipologie di campioni dimostra l'avvenuta reazione di decomposizione dell'agente inorganico (Mg(OH)₂) e della sua interazione con la matrice. Su tale fenomeno si basa il principio di funzionamento di questa particolare classe di additivi ritardanti che già in precedenza, durante la prova completa al cono, aveva prodotto risultati vantaggiosi.

3.3.5 Analisi morfologiche (SEM ; EDX)

La morfologia dei campioni di LDPE/MH e di HDPE/MH, derivanti dalla prova di combustione interrotta (Figura 3.44), è stata esaminata mediante microscopio elettronico. In Figura 3.47 vengono riportate le immagini relative alle superfici dei due campioni a diversi ingrandimenti.



Figura 3.47 Immagini SEM delle superfici LDPE/MH (a,b,c) e HDPE/MH (a',b',c') a diversi ingrandimenti : 1000x (a,a'); 5000x (b,b'); 10000x (c,c').

A 1000x la superficie di LDPE/MH (Figura 3.47(a)) mostra un aspetto granulare uniforme con presenza di qualche agglomerato sparso. Il corrispettivo campione in HDPE/MH (Figura 3.47(a')) appare per lo più simile ma con minore numero di agglomerati. A ingrandimenti maggiori pari a 5000x, in Figura 3.47 (b)-(b'), è possibile individuare e distinguere la presenza di strutture di forma esagonale tipica dell'ossido di magnesio. Nel campione in LDPE/MH la presenza di carica investe tutta la superficie e l'immagine delle strutture esagonali risulta essere nitida e delineata; al contrario, la superficie di HDPE/MH mostra la presenza di vuoti e un aspetto più sfocato. In quest'ultimo caso, tali differenze possono essere associate al quantitativo di carica inferiore (formazione dei vuoti) e alla presenza di un sottile strato di polimero che ricopre parzialmente la carica rendendo l'immagine opaca. Ad ingrandimenti 10000x (in Figura 3.47 (c)) è possibile poi apprezzare in misura maggiore l'impacchettamento della carica e distinguere le dimensioni e spessori dei vari flakes. In generale, si può affermare che in entrambi i casi le superfici siano interamente ricoperte e caratterizzate dalla presenza di carica. Ciò potrebbe far pensare che, durante il fenomeno di combustione, la carica sia migrata verso la superficie formando uno strato di ossido (effetto barriera tipico dei ritardanti di fiamma inorganici).

Per studiare più approfonditamente il comportamento e la distribuzione della carica all'interno del materiale, le analisi SEM e EDX vengono svolte lungo tutto lo spessore dei campioni. In Figura 3.48 viene riportata una panoramica della sezione di entrambi i provini: LDPE/MH (Figura 3.48 a sinistra) e HDPE/MH (Figura 3.48 a destra).



Figura 3.48 Immagini SEM delle sezioni dei campioni LDPE/MH (a sinistra) e HDPE/MH (a destra)

Da tali immagini è possibile osservare delle superfici irregolari e frastagliate, la presenza di carica distribuita omogeneamente lungo tutto lo spessore, nonché la presenza di vuoti all'interno dei campioni (in maggior misura nel campione HDPE/MH). Quest'ultima è attribuita alla diffusione dell' ossigeno e indica il suo passaggio attraverso la barriera superficiale e l'arrivo a maggiori profondità.

Da un'analisi più approfondita, eseguita su zone diverse lungo lo spessore, è stata osservata la distribuzione della carica all'interno. In Figura 3.49 viene riportata l'immagine relativa ad una porzione centrale del campione di LDPE/MH, rappresentante la medesima situazione rilevata in zone subito al di sotto della superficie e in prossimità della base.



Figura 3.49 Analisi EDX di uno zona lungo lo spessore di LDPE/MH: a sinistra, porzione di materiale esaminata; a destra, il grafico riporta gli elementi identificati e il loro rapporto relativo in massa.

A diversi spessori in generale la carica è omogeneamente distribuita, ma la sua presenza è notevolmente diminuita rispetto allo strato superficiale analizzato in precedenza (Figura 3.47 (a),(b),(c)). Dalle analisi EDX (Figura 3.49 a destra) viene rilevata una maggior quantità di carbonio appartenente alla matrice polimerica e tutto ciò sembrerebbe confermare il verificarsi del fenomeno di migrazione e formazione di barriera di ossido verso lo strato superficiale del campione.

Per il campione HDPE/MH, tenendo conto del quantitativo di carica inferiore, è stato studiato l'andamento della distribuzione lungo tutto il materiale. In Figura 3.50, analogamente a quanto fatto per il corrispettivo campione LDPE/MH, si riporta un'immagine tipo della situazione trovata al suo interno, affiancata dall' analisi EDX.


Figura 3.50 Analisi EDX di uno zona lungo lo spessore di HDPE/MH: a sinistra, porzione di materiale esaminata; a destra, il grafico riporta gli elementi identificati e il loro rapporto relativo in massa.

In questo caso si osservano maggiori porosità nella matrice polimerica che ingloba al suo interno le strutture esagonali della carica. Da tale immagine (Figura 3.50) si osserva l'increspatura lungo la superficie della sezione attribuibile probabilmente alla fragilità del materiale e alla presenza di agglomerati di carica in zone distinte.

Inoltre, in entrambi i casi è stata rilevata la presenza di agglomerati di carica. Le modalità di interazione e le forme ottenute sono differenti. Si osservano in Figura 3.51 due tipologie di agglomerazioni relative al campione LDPE/MH (a) e HDPE/MH (b).



Figura 3.51 Immagini al SEM degli aggregati ritrovati lungo sezione dei campioni LDPE/MH (a) e HDPE/MH (b). Realizzate a 2500x.

In Figura 3.51 (b), si osserva una distinta area interfacciale tra la matrice HDPE e le particelle di ossido di magnesio, la poca affinità tra le due componenti e la differenza di energia superficiale provocano la formazione di numerose agglomerazioni, oltre alla gran presenza di micro-vuoti. [39]. Per il campione LDPE/MH in Figura 3.51 (a), l'agglomerato si presenta sottoforma di piccoli flakes di carica tutti incastrati tra loro ma perfettamente integrati e inglobati dalla matrice. L'interfaccia tra le due componenti in questo caso non è distinguibile come nel caso precedente e assieme all'assenza di vuoti, fa supporre che si abbia una migliore interazione tra carica e matrice.

Da un'analisi generale, la carica durante il processo di combustione migra verso la superficie formando un sottile strato di ossido, al di sotto del quale si distribuisce omogeneamente all'interno delle corrispettive matrici. In funzione della tipologia di agglomerati, dell'interazione con la matrice e della presenza di superfici a frattura fragile, il campione HDPE/MH potrebbe risultare il meno adatto all'utilizzo e introduzione di tale carica al suo interno. Tale analisi non può essere pienamente confermata per quanto detto sino ad ora, ovvero per via di un quantitativo di carica tra le due matrici differente.

3.4 Confronto intumescente – idrossido inorganico in LDPE

In seguito alle analisi svolte sulle matrici polimeriche LDPE e HDPE caricate con ritardanti di fiamma intumescenti (Paragrafo 3.2) e idrossidi inorganici (Paragrafo 3.3) in questa sezione si vuole approfondire e fare un ulteriore confronto, relativo agli effetti ed ai contributi apportati da tali cariche all'interno della sola matrice LDPE che è quella che ha dato i migliori risultati in genere. Nello specifico verranno passati in rassegna i risultati derivanti dalla prova TGA, dalla prova al fuoco al cono calorimetro e dalle analisi morfologiche (SEM, EDX).

3.4.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

In Figura 3.52 vengono riportate le curve TGA relative al polimero tal quale (LDPE-curva arancione) e ai campioni caricati con intumescente (LDPE/APP-PER- curva verde) e idrossido di magnesio (LDPE/MHcurva gialla). Il primo confronto riguarda i valori di T_{onset}. È possibile osservare come la presenza della carica inorganica apporti, al polimero tal quale, un notevole ritardo della temperatura di inizio degradazione con un incremento del 27%. Al contrario il campione con carica intumescente anticipa l'inizio di tale fenomeno con decremento pari al 23%. L'andamento delle curve dei campioni caricati è molto simile, in quanto il loro meccanismo di degradazione è caratterizzato da due step con relativa perdita di peso. Nello specifico, dopo una perdita iniziale, la degradazione del campione con APP-PER si svolge in maniera più controllata e duratura rispetto alla matrice con MH, che vede una degradazione più repentina. Tale fenomeno viene poi confermato dai dati registrati e riportati in Tabella 3.17, in cui la differenza di T_{max} tra i due è poco al di sopra di 10°C.



Figura 3.52 Curve TGA relative ai campioni LDPE (arancione); LDPE/APP-PER (verde); LDPE/MH (giallo).

Per quanto riguarda il residuo finale, il materiale caricato che tra i due mostra una maggior percentuale di carica residua è il campione LDPE/MH. Si registrano infatti valori pari al 36% per LDPE/MH e 11% per LDPE/APP-PER. Bisogna però tenere in considerazione un altro fattore, ovvero che il quantitativo delle due cariche all'interno della matrice ad inizio prova fosse differente (52%wt MH e 40%wt APP-PER). Da ciò era possibile prevedere il verificarsi di tale esito.

Materiale	T _{onset} [°C]	T _{max} [°C]	Residuo [%]	
LDPE	278	418	-	
LDPE/APP-PER	214	455	11	
LDPE/MH	380	467	36	

Tabella 3.17 Valori di Temperatura e % di residuo dei campioni caricati e del campione vergine di LDPE.

3.4.2 Prova cono calorimetro

La prova effettuata al cono calorimetro è probabilmente l'analisi che più fra tutte permette di valutare e apprezzare i contributi e gli effetti di un additivo ritardante. In Figura 3.53 si osservano le curve HRR ottenute dalla prova a combustione completa dei tre campioni analizzati. Il confronto riguarda principalmente i materiali caricati, i cui parametri relativi alla prova sono riportati in Tabella 3.18.



Figura 3.53 Curve HRR a confronto dei campioni: LDPE (curva arancione), LDPE/MH (curva gialla), LDPE/APP-PER (curva verde).

In entrambi i casi si assiste ad un abbassamento della curva e ad un prolungamento di combustione nel tempo. Nello specifico per il campione LDPE/MH (curva gialla) la decomposizione e la relativa velocità di rilascio di calore riportano un andamento della curva HRR pressoché costante, con una decrescita lineare passati i 400 sec fino a completo spegnimento. Il valore di pkHRR registrato è pari a 265 kW/m², a fronte dei 591 kW/m² (più del doppio) del campione LDPE/APP-PER. L'azione di tale carica apporta un ulteriore contributo ritardando il TTI del materiale. Nello specifico l'entità di tale ritardo è pari a 43 sec rispetto alla matrice pura e di 61 sec rispetto al campione LDPE/APP-PER. Quest'ultimo infatti non solo non apporta alcun contributo al TTI della LDPE tal quale ma addirittura lo anticipa. Tale risultato si riflette in parte in un aumento del parametro FPI piuttosto contenuto se lo si paragona al valore registrato dal materiale LDPE/MH di quattro volte più grande. Inoltre, uno dei fattori che renderebbe promettente quest'ultimo campione è la quantità e il grado di opacità dei fumi rilasciati, che crolla ad un valore di 434 m²/m² rispetto ai 1462 m²/m² di LDPE e 1092 m²/m² di LDPE/APP-PER.

Per la curva verde, con cui si identifica il campione LDPE/APP-PER, l'andamento HRR è più vario con presenza di tre picchi a diversi tempi di prova. I vantaggi e le migliori prestazioni riscontrate riguardano invece il tempo totale di combustione di questo materiale pari a 628 sec, a fronte dei 584 sec registrati dall'altro campione caricato. Un ulteriore vantaggio va attribuito alla riduzione di perdita di peso (circa il 78%) come risultato dell'effetto barriera e della formazione di char ad opera dell'intumescente. Lo stesso si verifica in presenza della carica MH, che per via del meccanismo di decomposizione e disidratazione di cui è caratteristico, riporta una perdita in peso pari al 64%. Bisogna precisare che nel caso del campione caricato con idrossido di magnesio la percentuale di residuo finale (36 %) è interamente costituita dal corrispettivo ossido di magnesio. Al contrario nel caso del campione con APP-PER il 23% di residuo è caratterizzato da un 11% di carica e la restante parte è costituita dalla formazione di char del polimero di base.

Tabella 3.18 Parametri relativi alla prova al cono a combustic	one completa dei materiali LDPE,LDPE/MH e LDPE/APP-PER.

Materiale	TTI [s]	Flame out [s]	pkHRR [kW/m ²]	THR [<i>MJ</i> /m ²]	TSR [m²/m²]	$\frac{\text{FIGRA}}{\left[\frac{\text{kW}/\text{m}^2}{\text{s}}\right]}$	$\frac{FPI}{\left[\frac{S}{kW/m^2}\right]}$	Perdita in peso [%]
LDPE	84	216	1469 ± 480	103 ± 30	1462 ± 655	8.07	0.06	100
LDPE + MH	127	584	265 ± 95	82 ± 32	434 ± 152	1.24	0.48	64
LDPE + APP/PER	66	628	591 ± 121	85 ± 32	1092 ± 406	1.05	0.11	78

3.4.3 Analisi morfologiche (SEM ; EDX)

Lo studio della morfologia e della distribuzione della carica nel campione è stato eseguito tramite microscopio elettronico. In Figura 3.54 vengono riportare, a pari ingrandimenti (63x e 64x), le rispettive immagini della sezione del provino LDPE/MH (a) e LDPE/APP-PER (b) sottoposti alla prova al fuoco interrotta.



Figura 3.54 Immagini SEM della sezione LDPE/MH (a) e LDPE/APP-PER (b).

Il primo effetto evidente è la differenza di dispersione della carica nello spessore dei due campioni. Nel caso LDPE/MH (Figura 3.54 (a)) la carica inorganica sembra aver interagito in maniera ottimale con la matrice polimerica, integrandosi perfettamente in essa, ad eccezione della presenza di qualche piccolo accumulo di ossido dovuto all'elevato contenuto di carica (52%wt_MH). Al contrario nel campione additivato con l'intumescente (Figura 3.54 (b)), quest'ultimo tende ad agglomerare formando delle piccole concentrazioni sferiche di APP di varie dimensioni visibili lungo tutto lo spessore. In questo caso la carica non mostra una buona integrazione e compatibilità con la matrice. Un altro aspetto riguarda la formazione di porosità interne, che testimonia la presenza di ossigeno diffuso in entrambi i materiali. Soffermandoci su questo punto, tramite l'osservazione delle superfici è stato possibile ricavare ulteriori informazioni. Si ipotizza che la presenza di un sottile e fragile strato di ossido sulla superficie del campione LDPE/MH, una volta oltrepassato, permetta all'ossigeno di diffondere e reagire con il resto del materiale. Tale fenomeno durante la prova a combustione completa ha portato ad un perdita di materiale finale pari al 64%wt (Paragrafo 3.4.2). Lo stesso vale per il campione LDPE/APP-PER che arriva a registrare una perdita pari al 78%wt.

Per concludere, il provino con MH mostra la migrazione della carica in superficie con il restante quantitativo omogeneamente distribuito e integrato lungo lo spessore di LDPE. Il campione LDPE/APP-PER invece, mostra una tendenza e una grado di distribuzione lineare lungo tutto il provino e in superficie.

4 Conclusioni

Il lavoro svolto nell'attuale tesi ha avuto come oggetto di studio il confronto tra l'effetto e la modalità d'interazione di due matrici polietileniche, con differente struttura macromolecolare (LDPE e HDPE), con due diversi ritardanti di fiamma (MH-Idrossido di Magnesio; APP/PER-polifosfato di ammonio/pentaeritritolo). L'obiettivo finale, dopo aver analizzato tutte le varie combinazioni carica-matrice, era quello di verificare l'effetto della struttura molecolare con i diversi FR e l'individuazione della migliore coppia PE-FR.

Inizialmente sono state eseguite le prove di caratterizzazione sulle matrici pure (TGA, Analisi Reologiche, Prove al cono calorimetro, FTIR-ATR, prove morfologiche (SEM;EDX)) per poter poi osservare in maniera più chiara i relativi effetti introdotti dalle cariche. Già da questa prima analisi vengono messe in evidenza le principali differenze dovute all'architettura macromolecolare delle singole matrici. Nello specifico si osservano dei valori di viscosità più elevati per l'HDPE, da attribuire al maggiore peso molecolare e all'assenza di ramificazioni. Gli effetti relativi a tali proprietà del materiale vengono poi rilevati nella prova al cono calorimetro in cui si registra un tempo di innesco superiore nell' HDPE di circa 22 secondi rispetto all' LDPE. L'assenza di ramificazioni, una catena lineare più lunga e di conseguenza pesi molecolari maggiori conferiscono a HDPE una maggiore stabilità termica e una richiesta di energia più elevata per dare inizio alla degradazione.

L'introduzione di carica intumescente (APP/PER 40%wt in rapporto 3:1) ha avuto come conseguenza la modifica di alcuni valori caratteristici registrati in precedenza per le matrici pure. Nello specifico si assiste alla riduzione di stabilità termica per entrambi i materiali. Dalla prova TGA il valore di T_{onset} diminuisce di circa il 45% per il campione HDPE/APP-PER e del 23% per quello in LDPE/APP-PER.. I contributi maggiori vengono però rilevati dalla prova al cono. Il valore di pkHRR subisce una notevole riduzione da 1469 kW/m² a 591 kW/m² per il campione in LDPE/APP-PER e da 1478 kW/m² a 646 kW/m² per il campione in HDPE/APP-PER. In termini di rischio e pericolosità dell'incendio e velocità di propagazione i valori di FIGRA e FPI sono rispettivamente diminuiti e aumentati per entrambi i campioni caricati. A fine prova (combustione completa) la presenza di residuo ha confermato la riduzione della perdita in peso pari al 78% per LDPE/APP-PER e 82% per HDPE/APP-PER. Dalle analisi morfologiche eseguite prima sulle superfici dei campioni e successivamente lungo tutto lo spessore è emerso un forte grado di incompatibilità tra le matrici e questa tipologia di carica. Nello specifico per il campione HDPE/APP-PER il grado di incompatibilità e mancata integrazione è più rilevante, in quanto non solo la carica non appare omogeneamente distribuita nel campione ma si assiste anche alla presenza di agglomerati sparsi, irregolarità e fragilità della superficie e per ultimo alla formazione di porosità interne. Ugualmente il campione LDPE/APP-PER ha mostrato tale incompatibilità con la carica, ma di minor entità, in questo caso infatti la presenza di agglomerati di APP è contenuta e circoscritta all'interno di piccole sfere.

La stessa metodologia di analisi è stata eseguita per i campioni caricati con MH. L'interpretazione dei dati in questo caso ha previsto una serie di problematiche dovute al differente quantitativo di carica presente nelle due matrici. Si è lavorato infatti con un campione di LDPE/MH con 52wt% di MH e 38%wt in HDPE/MH. Dalle prove si è potuto comunque risalire all'aumento della Tonset dalla prova TGA e a quello di viscosità dalle analisi reologiche per entrambi i campioni. Tali risultati dimostrano la presenza di una maggiore compatibilità e integrazione della carica inorganica con le matrici, diverso dal comportamento individuato con la carica APP/PER. Dalle prove al fuoco i risultati ottenuti mostrano un notevole ritardo del TTI, portato a 127 sec da LDPE/MH e a 156 sec da HDPE/MH; una drastica riduzione del pkHRR al di sotto di 300 kW/m² (visibile dalle curve normalizzate in Figura 3.42) e un diverso grado di rilascio e opacità dei fumi con relativo aumento per HDPE/MH (1373 m²/m²) e riduzione per LDPE/MH (434 m²/m²). Anche in questo caso si riesce ad ottenere una percentuale residua del campione finale ma in quantità ridotta rispetto ai provini con carica APP/PER. Per ultimo le analisi morfologiche hanno riportato una buona dispersione della carica all'interno dei materiali e la presenza di un sottile strato a base ossido lungo la superficie. Tale risultato dimostra la tendenza della carica a migrare e accumularsi lungo la superficie durante il fenomeno di combustione. In particolare, tra le due matrici quella che ha riportato le migliori performance in presenza di tale carica è LDPE.

Nella parte finale dell'elaborato, a seguito dei risultati analizzati in precedenza, è stato svolto un ulteriore confronto tra il campione LDPE/MH e LDPE/APP-PER, in quanto la matrice LDPE si è rivelata la più adatta alla lavorazione con tali cariche.

In conclusione, ciò che emerge dall'esecuzione di tale lavoro è che la diversità macrostrutturale dei materiali PE ha un reale effetto sull'integrazione e dispersione degli additivi ritardanti di fiamma e sui relativi contributi che essi possano apportare durante il fenomeno di combustione del materiale.

Bibliografia

- [1] E. R. Ghomi, F. Khosravi, Z. Mossayebi e al, «The Flame Retardancy of Polyethylene Composites: From Fundamental Concepts to Nanocomposites,» vol. 25, 2020.
- [2] A. Frache e G. Camino, Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri, Edizioni Nuova Cultura, 2012.
- [3] S. Khanal, W. Zhang e S. A. Muhammad, Composites. Part A: applied science and manufacturing, 2018, pp. 444-451.
- [4] G. Malucelli, F. Carosio, J. Alongi, A. Fina, A. Frache e G. Camino, «"Materials engineering for surface-confined flame retardancy",» Materials Science and Engeneering, 2014, pp. 1-20.
- [5] «https://www.obiettivoambiente.com/service/rischio-incendio/,» [Online].
- [6] G. Malucelli, «Comportamento al fuoco dei materiali polimerici,» Alessandria, pp. 161-180.
- [7] «https://file.didattica.polito.it/download/MATDID/33363585,» [Online].
- [8] «https://www.plastix.it/ritardanti-di-fiamma-ecco-come-funzionano/,» [Online].
- [9] C. Dewaghe, C. Y. Lew, M. Claes, S. A. Belgium e P. & Dubois, "Fire-retardant applications of polymer–carbon nanotubes composites: improved barrier effect and synergism", (UK): Tony McNally and Petra Potschk, 2011, p. Cap 23.
- [10] «https://antincendio-italia.it/il-processo-di-combustione/,» [Online].
- [11] A. M. Dowbysz e M. Samsonowicz, «Smoke Generation Parameters from the Cone Calorimeter Method and Single-Chamber Test,» vol. 9, 2021.
- [12] «https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market,» [Online].
- [13] «https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market,» [Online].
- [14] «https://file.didattica.polito.it/download/MATDID/33331363,» [Online].
- [15] A. B. Morgan e J. W. Gilman., «An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions,» p. 21, 2012.
- [16] J. Chen, J. Wang, A. Ni, H. Chen e P. Shen, «Synthesis of a Novel Phosphorous-Nitrogen Based Charring Agent and Its Application in Flame-retardant HDPE/IFR Composites,» p. 17, 2019.
- [17] A. S. Luyt, S. S. Malik e S. A. Gasmi, «Halogen-Free Flame-Retardant Compounds.Thermal Decomposition and Flammability Behavior for Alternative Polyethylene Grades,» p. 17, 2019.

- [18] C. Wang, J. Liu e Y. Wang, «Enhanced flame retardance in polyethylene/magnesium hydroxide/polycarbosilane blends,» *Materials Chemistry and Physics*, p. 12, 2020.
- [19] J. Lenza, K. Merkel e H. Rydarowski, «Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites,» 2012.
- [20] S. Liu, «Flame retardant and mechanical properties of polyethylene/magnesium hydroxide/montmorillonite nanocomposites,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p. 20, 2014.
- [21] «https://www.cleverchem.it/wp-content/uploads/2017/03/ALCUDIA-PE022.pdf,» [Online].
- [22] Lyondellbasell, Technical Data Sheet, 2023.
- [23] «http://www.casfire.cn/en/?stm_works=fire-test-to-buildingmaterial&gclid=CjwKCAiA9NGfBhBvEiwAq5vSy2F2oqk5MMZIJLE1I7iTiUUU0zqWUIp9OLNIXu2m2 sr0IU39pnKh8xoCHHQQAvD_BwE,» [Online].
- [24] Y. Huh, Y. Kim, H. Kim e B. Lee, «Study on Combustion Characteristics of Ceiling Materials Using Cone Calorimeter,» *Journal of the Korean Society of Hazard Mitigation*, vol. 21, pp. 111-117, 2021.
- [25] «https://www.researchgate.net/figure/TA-Instruments-Q500-TGA_fig17_329569469,» [Online].
- [26] «https://www.qicomposites.com/servizi/microscopia-sem/,» [Online].
- [27] S. M. Al-Salem, A. Bumajdad, A. R. Khan, B. K. Sharma, S. R. Chandrasekaran e al, «Nonisothermal degradation kinetics of virgin linear low density polyethylene (LLDPE) and biodegradable polymer blends,» 2018.
- [28] «https://www.spectroscopyonline.com/view/the-infrared-spectra-of-polymers-ii-polyethylene,» [Online].
- [29] «https://www.macplas.it/it/analisi-di-sacchetti-in-ldpe-clampabile/19613,» [Online].
- [30] «https://elearning.unimib.it/pluginfile.php/844398/mod_resource/content/1/Analisi%20di%20B iomolecole%20-%20Spettroscopia%20IR.pdf,» [Online].
- [31] «https://slideplayer.it/slide/604031/,» [Online].
- [32] G. Camino, L. Costa e L. Trossarelli, «Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate Pentaerythritol Mixtures,» in *Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers*, 1984, pp. 243-252.

- [33] J. Wang, L. Xue, B. Zhao, G. Lin, X. Jin, D. Liu, H. Zhu e J. Yang, «Flame Retardancy, Fire Behavior, and Flame Retardant Mechanism of Intumescent Flame Retardant EPDM Containing Ammonium Polyphosphate/Pentaerythrotol and Expandable Graphite,» vol. 12, 2019.
- [34] A. Aljamal, G. Marosi e B. Szolnoki, «Investigation of the modes of action for phosphorous flame retardants in a fully waterborne sugar-based epoxy resin,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 12, 2022.
- [35] A. S. Luyt e al, «Halogen-Free Flame-Retardant Compounds, Thermal Decomposition and Flammability Behavior for Alternative Polyethylene Grades,» p. 17, 2019.
- [36] R. Zhou, Z.Ming e al, «Effect og Magnesium Hydroxide and Aluminum Hydroxide on the Thermal Stability, Latent Heat and Flammability Properties of Paraffin/HDPE Phase Change Blends.,» *polymers,* p. 14, 2020.
- [37] H. Balakrishnan, A. Hassan, N. A. Isitman e C. Kaynak, «On the use of magnesium hydroxide towards halogen-free flame-retarded polyamide-6/polypropylene blends,» p. 11, 2012.
- [38] X. Lv, M. Li e al, «In situ synthesis of nanolamellas of hydrophobic magnesium hydroxide,» pp. 97-103, 2007.
- [39] M. Yonghong e Q. Fei, «Study on Viscoelastic, Crystallization, and Mechanical Properties of HDPE/EVA/Mg(OH)2 Composites,» p. 6, 2017.
- [40] «www.flameretardants-online.com,» [Online].
- [41] C. Feng, M. Liang, J. Jiang, J. Huang e H. Liu, «Preparation and characterization of oligomeric char forming agentand its effect on the thermal degradation and flame retardantproperties of LDPE with ammonium polyphosphate,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 119, pp. 75 -86, 2016.