

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0.

Tesi di Laurea Magistrale

Studio dell'effetto del riciclo del polipropilene sull'efficacia dei ritardanti di fiamma



**Politecnico
di Torino**

Relatore

Prof. Alberto Frache

Correlatore

Prof.ssa Rossella Arrigo

Candidato

Flavia La Felice

Novembre 2025

Indice

Introduzione	4
1. Materiali e metodi	10
1.1. Materiali	10
1.1.1. Polipropilene	10
1.1.2. Polifosfato di ammonio - APP.....	10
1.1.3. Pentaeritritolo – PER.....	10
1.1.4. Idrossido di magnesio - $Mg(OH)_2$	10
1.1.5. Formulazioni dei compositi.....	11
1.2. Strumentazione per la produzione dei pellet e dei provini.....	11
1.2.1. Estrusore bi-vite co-rotante e parametri di processo.....	11
1.2.2. Pressa a compressione.....	13
1.3. Strumentazione per la caratterizzazione	13
1.3.1. Prove reologiche	13
1.3.2. Microscopia elettronica a scansione	14
1.3.3. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata.....	15
1.3.4. Spettroscopia UV/Vis.....	16
1.3.5. Analisi termogravimetrica a scansione	16
1.4. Strumentazione per le prove di infiammabilità	16
1.4.1. UL-94.....	16
1.4.2. Cono calorimetro	16
2. Caratterizzazione	18
2.1. Fase di compounding	18
2.1.1. Reprocessing multiplo del polipropilene vergine.....	18
2.1.2. Processing dei compositi	18
2.2. Caratterizzazioni morfologiche dei compositi – Analisi SEM.....	18
2.2.1. Analisi SEM dei compositi vPP+APP:PER e rPP+APP:PER a confronto	18
2.2.2. Analisi SEM dei compositi vPP+ $Mg(OH)_2$ e rPP+ $Mg(OH)_2$ a confronto.....	23
2.3. Caratterizzazione polipropilene riciclato	26
2.3.1. Analisi reologica – Sweep Frequency Test	26
2.3.2. Spettro FTIR.....	27
2.3.3. Spettro UV/Vis	28
2.3.4. Termogravimetria a scansione (TGA).....	29

2.4. Caratterizzazione APP:PER (3:1)	34
2.4.1. Termogravimetria a scansione (TGA)	34
2.5. Caratterizzazione Mg(OH) ₂	41
2.5.1. Termogravimetria a scansione (TGA)	41
2.6. Caratterizzazione compositi vPP+APP:PER e rPP+APP:PER	44
2.6.1. Analisi reologica – Sweep Frequency Test	44
2.6.2. Termogravimetria a scansione (TGA)	46
2.7. Caratterizzazione compositi vPP+Mg(OH) ₂ e rPP+Mg(OH) ₂	54
2.7.1. Analisi reologica – Sweep Frequency Test	54
2.7.2. Termogravimetria a scansione (TGA)	55
3. Prove al fuoco	62
3.1. Test di combustione non forzata con fiamma - UL-94	62
3.1.1. Risultati vPP e rPP	62
3.1.2. Risultati vPP+APP:PER e rPP+APP:PER	63
3.1.3. Risultati vPP+Mg(OH) ₂ e rPP+Mg(OH) ₂	65
3.2. Test di combustione forzata con fiamma – Cono Calorimetro	67
3.2.1. Curve caratteristiche di vPP e rPP	67
3.2.2. Curve caratteristiche di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER	70
3.2.3. Caratterizzazione morfologica residui del composito vPP+APP:PER e rPP+APP:PER	78
3.2.4. Curve caratteristiche di vPP+Mg(OH) ₂ e rPP+Mg(OH) ₂	83
3.2.5. Confronto tra le curve e parametri di fire safety	87
4. Conclusioni	93

Introduzione

Nel quadro della transizione verso l'economia circolare, negli ultimi anni, il tema del riciclo delle materie plastiche ha assunto un ruolo centrale, non riguardando più soltanto un dovere ambientale, ma diventando anche un terreno fertile per l'innovazione, con lo scopo di offrire soluzioni performanti e competitive a livello industriale. Infatti, in certi casi, riciclare non basta: se le materie prime-seconde rimangono confinate ad impieghi di basso valore, la filiera risulta non essere sostenibile. Diventa quindi cruciale lo sviluppo di strategie che mirino a conferire un valore aggiunto ai polimeri riciclati, garantendo sicurezza ed efficacia.

Il comportamento alla fiamma, nei polimeri, è un aspetto di grande rilevanza in dispositivi elettrici, in componenti di automotive, arredi e edilizia, ai quali vengono imposti requisiti stringenti di sicurezza, specialmente nel settore pubblico. È dentro questo contesto che si inserisce il seguente lavoro, nel quale si è deciso di focalizzare l'attenzione sull'effetto dell'aggiunta dei ritardanti di fiamma all'interno di uno dei polimeri più utilizzati nell'industria, il polipropilene (PP), dopo che questo ha subito delle fasi di riciclo. In particolare, è stato indagato il modo in cui questi additivi modificano la degradazione termica e il comportamento alla fiamma nel polipropilene vergine e del suo omologo riciclato, chiarendo quindi quanto il riciclo influisca sulla risposta del sistema. L'aggiunta di questi additivi, dunque, avrebbe lo scopo di conferire un valore aggiunto al materiale riciclato in questione, garantendo un riutilizzo dello stesso in applicazioni tecniche come quelle citate in precedenza.

Per costruire una base sperimentale solida e controllata, il polipropilene vergine è stato sottoposto ad otto cicli consecutivi di estrusione, senza l'aggiunta di stabilizzanti. L'obiettivo è stato ottenere una matrice degradata usata come riciclato di riferimento, con una storia termomeccanica nota con gli effetti del reprocessing e, in seguito, studiare l'azione dei ritardanti di fiamma aggiunti a tale matrice. La scelta degli otto cicli esprime la volontà di simulare in modo accelerato lo stato di un polipropilene a fine vita, ovvero un materiale in cui sono previsti una riduzione del peso molecolare, un calo della viscosità a fuso e, di riflesso, modifiche della microstruttura.

Per valutare il materiale dopo le fasi di re-processing, sono state condotte delle analisi reologiche col fine di valutare la degradazione strutturale avvenuta durante la fase di re-estrazione e anche per valutare la processabilità dei compositi in risposta alla variazione di frequenza con le prove di tipo *frequency sweep*.

Dal punto di vista chimico-fisico, l'inflammabilità di un polimero nasce da un circuito auto-alimentato come quello mostrato in *Figura 1*: il calore innesca la degradazione termossidativa, questa porta alla generazione di gas combustibili, i quali si accendono e la fiamma generata continua a fornire calore alla parte ancora solida del polimero sino alla completa combustione del materiale. La severità di questo processo è legata a diversi fattori, tra i quali il tasso di rilascio di calore (Heat Release Rate), il tempo di innesco, il calore totale emesso in tutto il ciclo di combustione e la quantità di fumo generata. Agire su almeno uno di questi fattori permette di ridurre la gravità dell'incendio generato e questo è esattamente ciò che fanno i ritardanti di fiamma.

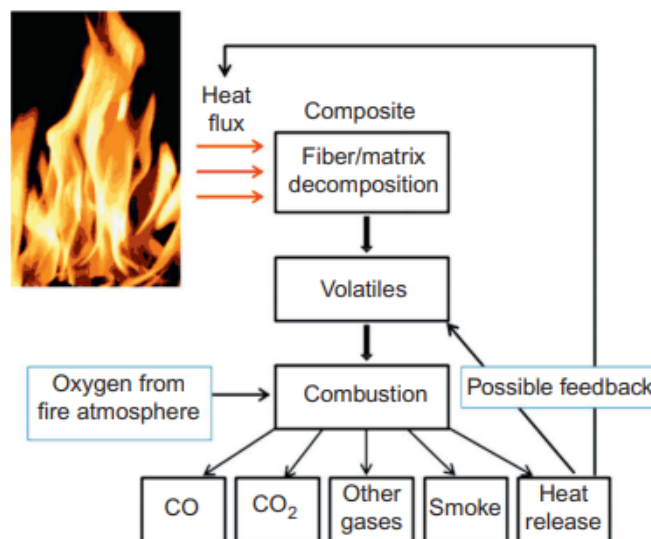


Figura 1. Ciclo di combustione auto-alimentato dei polimeri ^[1]

Le famiglie di additivi scelti in questo lavoro di tesi sono due e agiscono con meccanismi differenti: il primo è un sistema organico intumescente che agisce in fase condensata e con un meccanismo fisico, il secondo è un sistema inorganico che agisce prevalentemente in fase condensata e con un meccanismo fisico.

Il sistema intumescente è basato sul polifosfato di ammonio (APP) e il pentaeritritolo (PER) in un rapporto in peso di tipo 3:1, configurazione ampiamente utilizzata anche in altri lavori ^{[2][3][4]} aventi come matrice il PP.

La caratteristica principale di questa combinazione di additivi è legata alla comparsa di una schiuma carboniosa che agisce da strato intumescente, comportandosi come una barriera che limita sia l'ingresso di calore, sia l'uscita di volatili. Uno schema della decomposizione termica di un polimero contenente sistemi intumescenti viene illustrato in *Figura 2*.

Affinché il meccanismo abbia successo servono tre funzioni sinergiche: un catalizzatore acido che inneschi e acceleri la carbonizzazione, un agente carbonifico che fornisca il materiale da trasformare in char e un agente spumifico che generi i gas necessari ad espandere lo strato e a creare la struttura cellulare. Nel sistema utilizzato in questo lavoro, il polifosfato di ammonio svolge il doppio ruolo di donatore di acido polifosforico (che catalizza la carbonizzazione) e di fonte di gas, in quanto viene rilasciata ammoniacca. Il pentaeritritolo funge da agente carbonifico che, sotto l'azione acida, si disidrata e si trasforma in una matrice carboniosa continua. Insieme, APP e PER danno luogo ad una schiuma carboniosa intumescente, che sigilla la superficie del materiale riducendo l'apporto di calore e trattenendo i prodotti di pirolisi. In questo lavoro, il

sistema intumescente APP:PER (3:1) è stato incorporato nella formulazione con il polipropilene con un tenore del 30 wt% sul totale del composito.

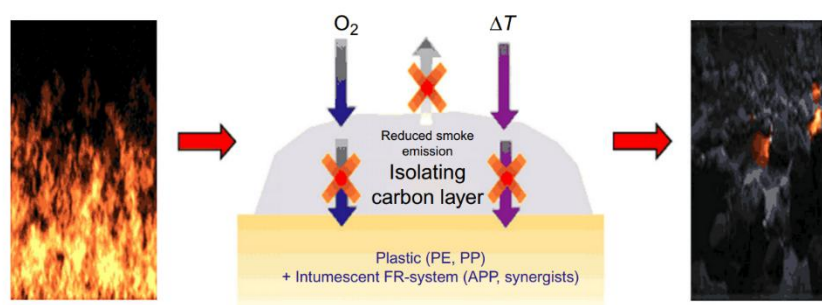


Figura 2. Meccanismo di decomposizione termica di un polimero contenente un sistema intumescente ^[1]

L'additivo inorganico utilizzato è l'idrossido di magnesio $Mg(OH)_2$, la cui decomposizione è endotermica, per cui assorbe il calore circostante e porta al rilascio di molecole d'acqua, fondamentali per diluire i gas combustibili generati e l'ossigeno presente in atmosfera. Si tratta di un meccanismo fisico e quindi indipendente dal polimero, infatti l'additivo reagisce e non dà luogo ad interazioni chimiche con la matrice. Inoltre, come già anticipato, l'effetto principale si manifesta in fase condensata: il consumo di calore necessario alla disidratazione sottrae energia al solido e ne abbassa la temperatura, l'acqua liberata evapora e, con il proprio calore di vaporizzazione, sottrae ulteriore energia al sistema. L'ossido di magnesio formatosi dalla reazione di disidratazione forma sulla superficie una crosta minerale che aumenta la capacità termica e funge da schermo fisico tra fiamma e polimero, rallentando l'ingresso di calore e la fuoriuscita dei volatili. Quando la temperatura della superficie scende al di sotto di una certa soglia, la velocità di generazione dei prodotti gassosi diminuisce al punto da non riuscire più a sostenere la combustione, favorendo lo spegnimento. Un contributo, seppur minore, agisce anche in fase gassosa: il vapore acqueo si mescola ai prodotti di pirolisi e all'ossigeno, diluendo la miscela combustibile e contribuendo a ridurre la temperatura della fiamma.

Il limite principale dei sistemi inorganici è legato alla loro bassa efficacia per unità di massa, pertanto sono richieste alte concentrazioni dell'additivo per potere apprezzare la sua funzionalità. Per questo motivo, in questo lavoro è stato scelto un impiego dell'idrossido di magnesio del 60 wt% all'interno della matrice polimerica in cui è stato introdotto.

Un altro aspetto importante affrontato in questa tesi è il confronto tra i meccanismi di degradazione termica e quelli di infiammabilità dei materiali. Infatti, per avere una visione completa del comportamento dei compositi, si è scelto di effettuare misure termogravimetriche (TGA) e prove al fuoco. La TGA consente di valutare gli stadi di degradazione del materiale a seconda del tipo di atmosfera che viene scelta per la prova. Se l'analisi viene condotta in atmosfera di azoto, restituisce un quadro del polimero se sottoposto a pirolisi, scenario che si verifica in una fase avanzata dell'incendio. In questo modo si riesce ad apprezzare il comportamento intrinseco del materiale quando l'unico agente di degradazione è la temperatura

e si possono valutare: gli stadi di perdita di massa, le temperature caratteristiche, i residui che segnalano la tendenza a carbonizzare da parte del polimero e/o dell'additivo. Se la TGA viene effettuata in aria, si ottengono informazioni sulla degradazione termo-ossidativa presente nelle fasi iniziali della degradazione prima dell'accensione della fiamma. La combinazione delle informazioni raccolte dall'analisi termogravimetrica effettuata sia in aria che in azoto permette dunque di avere una panoramica complessiva sugli step di degradazione di ogni materiale che possono verificarsi in caso di incendio.

Per quanto riguarda i test al fuoco, le prove UL-94 sono state necessarie per analizzare la tendenza all'autoestinguenza e il gocciolamento dei materiali, usufruendo di provini standardizzati sottoposti a due accensioni consecutive. Nello specifico, il provino consiste in una barretta rettangolare come quella mostrata in *Figura 3*, trattenuta da un morsetto superiore e orientata perfettamente in verticale. Ad una distanza prefissata si inserisce un batuffolo di cotone idrofilo, che serve da indicatore: se durante la prova cadono gocce accese, si osserva se queste riescono ad accenderlo.

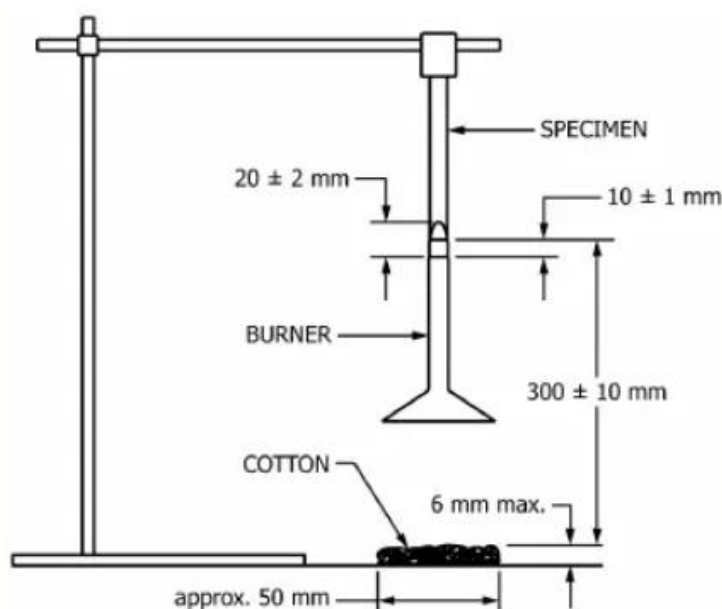


Figura 3. Schema del test UL-94 [5]

L'innesco avviene con un bruciatore e la fiamma viene tenuta per un tempo pari a 10 s a pochi millimetri dall'estremità inferiore del provino. Dopodiché, rimosso il bruciatore, si avvia il cronometro e si misura il tempo di combustione autonoma (after-flame, t_1) e si annota anche l'eventuale incandescenza residua (detta anche after-glow). Se si estingue in un tempo inferiore a 30 s, il campione viene sottoposto a una seconda accensione della durata di 10 s, registrando di nuovo il tempo di spegnimento (t_2) e l'eventuale incandescenza. Durante tutto il test si valutano la formazione di gocce, l'integrità del provino e la possibile accensione del cotone.

La classificazione dei materiali, riportata in *Tabella 1*, è assegnata combinando questi elementi temporali e osservativi:

- per V-0, ogni provino si spegne rapidamente dopo ciascuna applicazione (t_1 o $t_2 \leq 10$ s), la somma dei tempi di after-flame dell'intero set di provini resta ≤ 50 s, e dopo la seconda accensione la somma di t_2 e after-glow non supera i 30 s. Inoltre, il cotone resta integro e la fiamma (o l'incandescenza) non progredisce fino alle pinze;
- per V-1, lo spegnimento è più lento ma ancora contenuto, rimanendo per entrambe le accensioni al di sotto dei 30 s, la somma dei tempi di after-flame dell'intero set di provini resta ≤ 250 s e dopo la seconda accensione la somma di t_2 e after-glow non supera i 60 s. Anche in questo caso il cotone non prende fuoco e la combustione non raggiunge le pinze;
- per V-2, i limiti di tempo sono gli stessi di V-1, ma in questo caso le gocce accese possono incendiare il cotone. La combustione non deve comunque raggiungere le pinze.

Tabella 1. Classificazione dei materiali per il test UL-94

Criteri	V-0	V-1	V-2
Tempo individuale di after-flame	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Tempo totale di after-flame	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
After-flame + afterglow	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
After-flame/raggiungimento delle pinze	No	No	No
Accensione del cotone	No	No	Sì

Se la fiamma o l'incandescenza arrivano alle pinze, oppure se i tempi superano i limiti indicati, il provino viene considerato non classificabile (N.C.).

Dunque, questa prova fornisce un riscontro qualitativo ed immediato sulla capacità del materiale di spegnersi da solo e sul suo comportamento al gocciolamento.

Lo studio del comportamento alla combustione è stato affidato ai test effettuati col cono calorimetro, strumento che sottopone il campione ad un flusso termico noto con ignizione assistita, simulando una fase specifica dell'incendio a seconda del valore del flusso termico impostato. Questo strumento è in grado di valutare, attraverso il consumo di ossigeno, la quantità di calore rilasciato dal campione nel momento della combustione e permette di misurare diversi parametri fondamentali per comprendere il comportamento alla combustione del materiale: la velocità di rilascio di calore (*Heat Release Rate*, HRR), il tempo di innesco (*Time To Ignition*, TTI) e il calore totale rilasciato (*Total Heat Release*, THR).

Per maggiore chiarezza, è stato riportato in *Figura 4* uno schema dello strumento. Il provino poggia su una cella di carico, che fornisce la perdita di massa nel tempo, utile a leggere la cinetica di combustione e la quantità di residuo a fine prova. Durante la prova vengono monitorate anche le specie gassose, CO e CO₂. Inoltre, tramite un laser viene misurata l'opacità dei fumi, da cui si ricavano indici come la velocità di produzione dei fumi (*Smoke Production Rate*, SPR) e il rilascio totale dei fumi (*Total Smoke Release*, TSR).

I parametri che sono stati ricavati da questo tipo di analisi di solito vengono normalizzati per l'area del campione, permettendo in questo modo di effettuare dei confronti tra i diversi materiali analizzati, in questo tra i compositi contenenti il polipropilene vergine e quelli contenenti il corrispettivo riciclato.

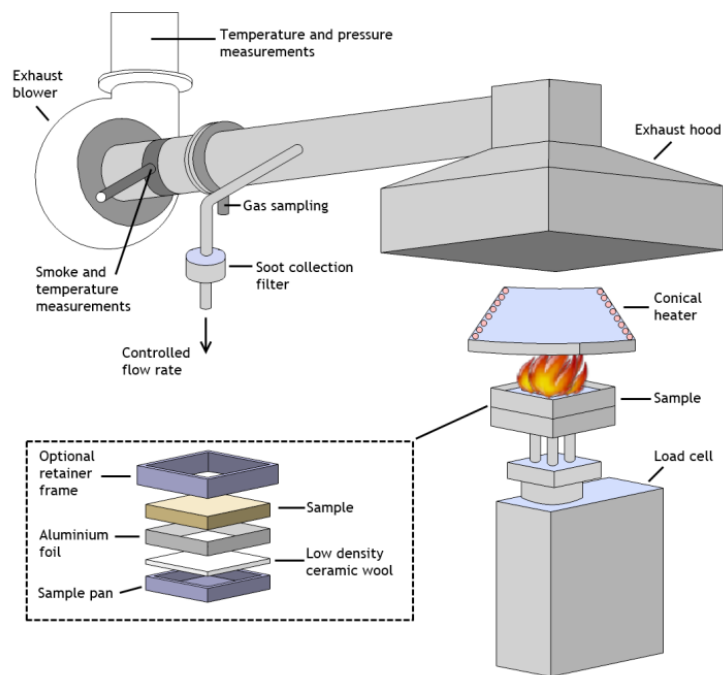


Figura 4. Schema cono calorimetro ^[6]

1. Materiali e metodi

In questo capitolo vengono riportati i materiali utilizzati nel lavoro di tesi e, a seguire, gli strumenti e i metodi impiegati per la produzione e la caratterizzazione dei compositi.

1.1. Materiali

In questo paragrafo vengono descritti i materiali utilizzati per la preparazione dei compositi con matrice polimerica a base di polipropilene.

1.1.1. Polipropilene

È stata utilizzata come matrice polimerica un polipropilene omopolimero di nome Moplen HP500N, fornito da LyondellBasell. Il materiale presenta un melt flow index pari a 12 g/10 min, determinato a 230 °C sotto un carico di 2,16 kg. I dati più significativi relativi al materiale sono stati ricavati dalla scheda tecnica del prodotto e sono stati riportati in *Figura 5*.^[7]

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate, (230 °C/2.16 kg)	12	g/10 min	ASTM D1238
Density	0.90	g/cm ³	ASTM D792
Mechanical			
Tensile Strength at Yield	34	MPa	ASTM D638
Flexural Modulus	1480	MPa	ASTM D790
Tensile Elongation at Yield	10	%	ASTM D638
Impact			
Notched Izod Impact Strength, (23 °C)	25	J/m	ASTM D256
Thermal			
Deflection Temperature Under Load, (0.46 N/mm ²)	97	°C	ASTM D648

Figura 5. Proprietà del polipropilene fornite dalla scheda tecnica^[7]

1.1.2. Polifosfato di ammonio - APP

Il polifosfato di ammonio è stato scelto come catalizzatore per la carbonizzazione e anche come di fonte di gas, in quanto rilasciata ammoniaca durante la sua degradazione.

1.1.3. Pentaeritritolo – PER

Il pentaeritritolo è stato acquistato da Sigma-Aldrich e presenta una purezza del 98%.

1.1.4. Idrossido di magnesio - Mg(OH)₂

L'idrossido di magnesio impiegato è Hydrofy TV 1.5, prodotto da Nuova Sima e le sue caratteristiche principali sono state riportate in *Figura 6*^[8].

STABILITÀ TERMICA	ASSORBIMENTO DI CALORE	DENSITÀ
Up to 300 °C	1250 J/g	2.36 g/cm ³

Figura 6. Scheda tecnica di Mg(OH)₂^[8]

1.1.5. Formulazioni dei compositi

Per semplicità, la nomenclatura relativa ai materiali adottata in tesi è stata riportata in *Tabella 2*, e questa convenzione verrà mantenuta in tutti i risultati trattati. Nello specifico, “vPP + ritardante di fiamma” indica il composito che ha come matrice il polipropilene vergine, mentre “rPP + ritardante di fiamma” identifica il composito che ha come matrice il polipropilene estruso otto volte.

Tabella 2. Nomenclatura dei materiali

Materiale	Nomenclatura
PP vergine	vPP
PP riclato	rPP
Composito vPP con 60 wt% di $Mg(OH)_2$	vPP + $Mg(OH)_2$
Composito rPP con 60 wt% di $Mg(OH)_2$	rPP + $Mg(OH)_2$
Composito vPP con 30 wt% di APP:PER (3:1)	vPP + APP:PER
Composito rPP con 30 wt% di APP:PER (3:1)	rPP + APP:PER

1.2. Strumentazione per la produzione dei pellet e dei provini

In questo paragrafo vengono descritti gli strumenti e i metodi impiegati per la produzione dei pellet delle diverse formulazioni considerate, riportando i principali parametri di processo. Vengono inoltre descritti i metodi di fabbricazione dei provini destinati alle prove di tipo UL-94, cono calorimetro, FTIR e UV/Vis.

1.2.1. Estrusore bi-vite co-rotante e parametri di processo

Come anticipato in *Introduzione*, è stato scelto di estrarre otto volte il polipropilene col fine di ottenere un materiale strutturalmente degradato, simulando le caratteristiche di un polimero che ha subito delle fasi di riciclo. Al termine dell’ottavo passaggio, i granuli ottenuti sono stati impiegati come matrice riciclata per la preparazione dei compositi con ritardanti di fiamma; in parallelo, gli stessi compositi sono stati formulati a partire dalla matrice vergine, così da disporre, per ogni sistema ignifugo, di una coppia comparabile di tipo “vergine - riciclato”.

I granuli di polipropilene riciclato e i relativi compositi sono stati preparati con l’impiego dell’estrusore bivate co-rotante ZSE 18 HP-40D di Leistritz, con un profilo soft che viene riportato in *Figura 7*, adatto per garantire una miscelazione efficace senza imporre al materiale uno stress termo-meccanico eccessivo.



Figura 7. Profilo vite soft

La scelta di un profilo vite “soft” è risultata fondamentale anche in presenza dei ritardanti di fiamma. Infatti, per i compositi con il sistema intumescente APP:PER (3:1), caricati del 30 wt%, l’obiettivo è distribuire l’additivo nella matrice senza attivarlo all’interno dell’estrusore: un eccesso di temperatura potrebbe innescare precocemente le reazioni che portano alla

formazione della schiuma e alla carbonizzazione. Nel caso dell'additivo $Mg(OH)_2$, caricato ad alte frazioni (60 wt%), la priorità è evitare lo stress termico in modo da ridurre la probabilità di causare la reazione di disidratazione dell'idrossido di magnesio, preservando quindi l'efficacia del meccanismo endotermico del ritardante di fiamma e destinandolo alla sua effettiva applicazione.

In *Tabella 3* viene riportato l'insieme dei parametri di processo impiegati nei cicli di riestrusione del PP. Negli otto passaggi di estrusione il regime è stato mantenuto costante a 200 rpm, con una portata pari a 3 kg/h. La temperatura impostata è stata mantenuta a 190 °C nei primi cinque cicli e poi rialzata a 210 °C dal sesto in poi.

Tabella 3. Parametri estrusione PP negli otto cicli

Cicli	1°Ciclo	2°Ciclo	3°Ciclo	4°Ciclo	5°Ciclo	6°Ciclo	7°Ciclo	8°Ciclo
Rpm	200	200	200	200	200	200	200	200
Pressione [bar]	6.0-8.0	7.0 -8.0	7.5-8,5	7.5 - 9	7.0-8.0	6.0-7.0	6.0-7.0	6 – 6.5
Torque [%]	43 - 47	43 - 44	39 - 42	41 - 44	42 - 44	37 - 40	38 - 39	39 - 40
Massa [kg]	4.8	4.5	4.4	4.1	3.8	3.6	3.3	3.1
Portata [kg/h]	3	3	3	3	3	3	3	3
Tset [°C]	190	190	190	190	190	210	210	210
Taglierina	20.5-22	20.5-22	20.5-22	20.5-22	20.5-22	22-25	25-27	34-24.6

Il quadro cambia quando dai cicli di riestrusione si passa al compounding con i ritardanti di fiamma, come mostrato in *Tabella 4*. Per entrambe le famiglie di additivi sono stati diminuiti gli rpm e abbassata la temperatura di lavorazione a 180 °C, per evitare reazioni anticipate e indesiderate nel sistema intumescente e nell'idrossido di magnesio.

La portata totale di carica e polimero è di 1,2 kg/h. Il motivo di questa scelta è legato all'incapacità del dosatore gravimetrico delle cariche di raggiungere una certa portata, per cui si è deciso di impostare un valore più basso per riuscire a mantenere il rapporto 70%PP-30% APP:PER che in altri modi non sarebbe stato possibile ottenere.

Tabella 4. Parametri estrusione compositi

Cicli	vPP + APP:PER	rPP + APP:PER	rPP+ $Mg(OH)_2$	vPP+ $Mg(OH)_2$
Rpm	167	165	164,4	165
Pressione [bar]	4,6	4,7	6,5	7,5
Torque	30,8	30,4	35	39
T_{melt} [°C]	205	209	203	200
Portata [kg/h]	0,84	0,839	0,66	0,66

Portata carica [kg/h]	0,384	0,382	0,44	0,44
T_{set} [°C]	180	180	180	180
Taglierina	17,5 - 17	17,5 - 17	14 - 17,6	14 - 14

1.2.2. Pressa a compressione

Per la preparazione dei provini destinati al cono calorimetro, con dimensioni 100 x 100 x 3 mm, e alle prove UL-94, con dimensioni 125 x 13 x 3 mm, è stato adottato lo stampaggio a compressione dei pellet dei diversi materiali. Lo stesso metodo è stato impiegato per la produzione di provini sottili col fine di condurre delle analisi di tipo FTIR e UV/Vis.

Per tale scopo è stata utilizzata la pressa a piani caldi Collin P 200 T, con un piano mobile, ed è stata impostata una temperatura di 180°C per tutte le tipologie di provini. Lo stampo metallico appropriato per la geometria richiesta è stato interposto tra due piastre della pressa, rivestite con fogli di alluminio per facilitare il distacco.

1.3. Strumentazione per la caratterizzazione

In questa sezione vengono presentati gli strumenti e le tecniche utilizzati per la caratterizzazione delle diverse formulazioni a base di polipropilene, sia vergine che riciclato e anche additivato coi ritardanti di fiamma. Le analisi sperimentali condotte riguardano la valutazione delle proprietà termiche, ottiche, reologiche, morfologiche e di risposta al fuoco dei materiali.

1.3.1. Prove reologiche

Il reometro rotazionale a piatti paralleli impiegato per le prove è l'ARES di TA Instruments. I test sono stati condotti direttamente sui pellet ottenuti dal filo estruso, a seguire ridotto di dimensioni mediante taglierina.

Sono state effettuate due tipologie di analisi reologiche: la prova di *dynamic strain sweep* e la prova di *dynamic frequency sweep*. La prima è stata eseguita a temperatura e frequenze fissate, scegliendo come condizione di lavoro il valore massimo di frequenza consentito, col fine di individuare il campo di viscoelasticità lineare. All'interno di questo intervallo è stato scelto il valore di deformazione massimo da utilizzare nella seconda tipologia di analisi.

La successiva prova di frequency sweep ha permesso di ottenere le curve che correlano i moduli G' , G'' e la viscosità complessa con la frequenza ω .

In *Tabella 5* vengono riportati i valori dei parametri utilizzati durante le prove di Dynamic Strain Sweep e in *Tabella 6* vengono riportati i valori dei parametri utilizzati nelle prove di Dynamic Frequency Sweep.

Tabella 5. Parametri utilizzati per le prove di Strain Sweep

Dynamic Strain Sweep Test	Temperatura [°C]	Frequenza [rad/s]	Range di deformazione [%]	Punti per decade
vPP	190	10	0.1 - 300	5
rPP	190	10	0.1 – 300	5
vPP + APP:PER	180	10	0.1 - 300	5
rPP + APP:PER	180	10	0.1 – 300	5
vPP + Mg(OH) ₂	180	10	0.1 – 300	5
rPP + Mg(OH) ₂	180	10	0.1 - 300	5

Tabella 6. Parametri utilizzati per le prove di Frequency Sweep

Dynamic Frequency Sweep Test	Temperatura [°C]	Deformazione [%]	Range di frequenza [rad/s]	Punti per decade
vPP	180	20	100 – 0.1	10
rPP	180	20	100 – 0.1	10
vPP + APP:PER	180	1	100 – 0.1	10
rPP + APP:PER	180	1	100 – 0.1	10
vPP + Mg(OH) ₂	180	0.1	100 – 0.1	10
rPP + Mg(OH) ₂	180	0.1	100 – 0.1	10

Per stimare il valore di viscosità a shear nullo η_0 dei materiali analizzati, è stato adottato il modello di Carreau, impiegato per descrivere il comportamento viscoso dei fusi polimerici. In particolare, i dati sperimentali ottenuti dai test di frequency sweep sono stati interpolati con la seguente equazione:

$$\eta(\omega) = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^2]^{\frac{n-1}{2}}$$

dove $\eta(\omega)$ è la viscosità complessa in funzione della frequenza ω , η_0 la viscosità a shear nullo, λ è il tempo caratteristico di rilassamento e n è l'indice di power-law.

1.3.2. Microscopia elettronica a scansione

Per caratterizzare in dettaglio i filamenti di tutti i compositi ottenuti per estrusione e i residui dei compositi contenenti APP:PER derivanti dai test al cono calorimetro, è stata impiegata la microscopia elettronica a scansione (SEM), tecnica che consente di ottenere informazioni morfologiche e composizionali sul campione. Le immagini sono state ottenute con lo strumento ZEISS EVO 15 e acquisite principalmente in modalità BSE, per evidenziare il contrasto composizionale tra additivo e matrice.

Per evitare deformazioni plastiche che avrebbero alterato la lettura della microstruttura, i filamenti sono stati sottoposti a frattura fragile in seguito ad immersione in azoto liquido, a seguire sono stati montati su uno stub mediante nastro biadesivo conduttivo al carbonio e

bloccati con nastro in alluminio. La superficie di frattura è stata poi metallizzata con oro per garantire la conduzione elettrica.

In vista dell'osservazione della sezione di frattura e quindi dell'interno del filamento, i provini di tutti i compositi sono stati orientati verticalmente; in orizzontale, invece, sono stati posizionati i residui dei compositi contenenti APP:PER ottenuti al cono calorimetrico, così da valutarne sia la morfologia esterna sia quella interna. Su questi residui è stata eseguita sia un'analisi morfologica, impiegando gli elettroni secondari, sia un'analisi composizionale, utilizzando gli elettroni backscattered.

Per l'analisi dimensionale dei cluster di additivo presenti nella matrice polimerica, visualizzati sulle superfici di frattura degli estrusi, è stata adottata un'elaborazione digitale con *ImageJ*, la cui descrizione verrà approfondita nella *Sezione 2.2*.

Dopo aver impostato la calibrazione della scala ($\mu\text{m}/\text{px}$), le immagini sono state pre-trattate con la funzione "Subtract Background" per incrementare il rapporto segnale/rumore locale, poi binarizzate per soglia con "Threshold" in modo da separare le regioni più chiare, attribuibili ai cluster, dalle aree più scure, corrispondenti alla matrice polimerica. La maschera binaria risultante (matrice su fondo bianco e cluster in nero) è stata ripulita con operazioni morfologiche del tipo "Open" e "Close" per rimuovere artefatti e "Watershed" per separare particelle adiacenti; infine, sono stati esclusi gli oggetti a bordo campo. Come ultimo step, è stata impiegata la funzione "Analyze Particles" che ha restituito, per ogni oggetto, i descrittori geometrici, tra cui il diametro di Feret, scelto come parametro di misura perché adatto a forme irregolari e invariante alla rotazione. Questo diametro descrittivo corrisponde alla distanza fra due rette parallele tangenti al profilo nella direzione di massima estensione (detto anche Feret massimo). In *Figura 8* viene mostrata un'applicazione del diametro di Feret.

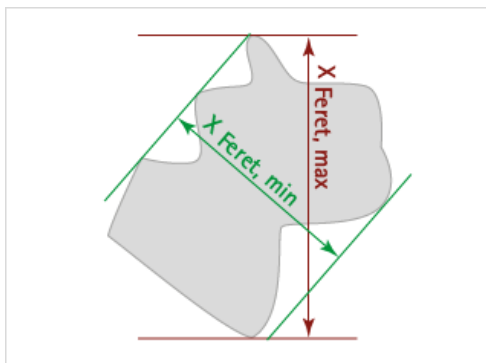


Figura 8. Diametro di Feret ^[9]

Su questa base è stata costruita, per ciascun composito, la distribuzione delle dimensioni dei cluster attraverso istogrammi riferiti al diametro di Feret.

1.3.3. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata

Gli spettri sono stati ottenuti con lo strumento Perkin Elmer-Frontier su provini sottili di polipropilene vergine e riciclato in un range di numero d'onda tra 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

1.3.4. Spettroscopia UV/Vis

Per l'acquisizione degli spettri Uv/Vis del polipropilene vergine (vPP) e del polipropilene riciclato (rPP) è stato utilizzato lo spettrofotometro UV-2600 prodotto da Shimadzu. L'analisi è stata effettuata in un range di lunghezza d'onda tra 200 nm e 800 nm.

1.3.5. Analisi termogravimetrica a scansione

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite con Discovery TGA di TA Instruments. I campioni, di circa 10 mg, sono stati alloggiati in un crogiolo di allumina ed analizzati. Il programma impostato ha previsto un riscaldamento da 50 a 700 °C con rampa di 10 °C/min, sia in atmosfera di azoto che in aria.

1.4. Strumentazione per le prove di infiammabilità

1.4.1. UL-94

Per la valutazione dell'autoestinguenza è stata adottata la prova UL-94 in configurazione verticale seguendo la norma ASTM D3801, eseguita su provini di dimensioni standardizzate quali 125 x 13 x 3 mm, posti in verticale. A circa 300 mm dall'estremità libera del provino si dispone un batuffolo di cotone idrofilo come marcatore per il gocciolamento, con altezza massima di questo di 6 mm e larghezza di circa 50 mm. Inoltre, la fiamma generata dal bunsen ha un'altezza controllata pari a 20 mm.

1.4.2. Cono calorimetro

Per valutare in modo quantitativo il comportamento al fuoco dei materiali è stato impiegato il cono calorimetro ISO 5660 di NOSELAB-ATS. Nel set-up sperimentale, i campioni utilizzati presentano dimensioni pari a 100 x 100 x 3 mm, vengono alloggiati in un portacampioni e posizionati a 25 mm dalla sorgente radiante.

In questo studio, le prove sono state condotte ad un flusso termico di 50 kW/m², impostato regolando la temperatura dell'elemento radiante a 722 °C il giorno delle misure in seguito alla calibrazione. Da ciascuna prova è stata ottenuta la curva HRR, dalla quale sono stati ricavati i parametri di interesse: il tempo di innesco (TTI), il picco di rilascio di calore (pkHRR), il calore totale rilasciato (THR) e il tempo di spegnimento della fiamma (*flame out*); le misure ottiche hanno consentito inoltre di valutare la propensione alla produzione di fumo attraverso parametri come lo *total smoke release* (TSR) e lo *smoke production rate* (SPR). Questi dati hanno permesso il calcolo di alcuni indici quali il Fire Performance Index (FPI), il Fire Growth Rate (FIGRA) e il Flame Retardancy Index (FRI).

Il Fire Performance Index corrisponde al rapporto tra il tempo di innesco e il picco di HRR, come mostrato in *Figura 9*. Il suo valore esprime quanto velocemente un materiale si accende e quanto rapidamente raggiunge il picco di rilascio di calore. Pertanto, più è alto il valore FPI, più il materiale è sicuro, perché vuol dire che il tempo di innesco è alto e/o che il picco è ridotto.

$$\text{Fire Performance Index (FPI):} = \frac{TTI}{pkHRR} \left[\frac{s}{kW/m^2} \right]$$

Figura 9. Fire Performance Index

Il Fire Growth Rate viene calcolato come il rapporto tra il picco di HRR e il tempo al raggiungimento del picco, come mostrato in *Figura 10*. In questo caso l'attenzione viene posta sulla velocità con cui viene raggiunto il picco di rilascio di calore. Allora, più il valore di FIGRA è basso, più il materiale è sicuro, perché il picco di HRR è più contenuto e/o viene raggiunto più lentamente.

$$\text{Fire Growth Rate (FIGRA):} = \frac{pkHRR}{\text{Time to peak}} \left[\frac{kW/m^2}{s} \right]$$

Figura 10. Fire Growth Rate

Per quanto riguarda il Flame Retardancy Index, è un indice adimensionale che combina THR, pkHRR e TTI per classificare la prestazione dei ritardanti di fiamma. Questo viene calcolato con la formula riportata in *Figura 11*, dove “neat polymer” rappresenta il polimero vergine privo di ritardanti di fiamma e “composite” il materiale composito contenente gli additivi. ^[10]

$$\text{Flame Retardancy Index (FRI)} = \frac{\left[\text{THR} * \left(\frac{pkHRR}{TTI} \right) \right]_{\text{Neat Polymer}}}{\left[\text{THR} * \left(\frac{pkHRR}{TTI} \right) \right]_{\text{Composite}}}$$

Figura 11. Formula per il calcolo del Flame Retardancy Index ^[10]

A seconda dei valori assunti da questo indice, si avranno diverse classificazioni:

- per FRI < 1, prestazione scarsa;
- per 1 < FRI < 10, prestazione buona;
- per 10 < FRI < 100, prestazione eccellente.

2. Caratterizzazione

In questo capitolo vengono discussi i risultati delle prove condotte sui sei sistemi oggetto di studio: vPP e rPP, e i rispettivi compositi vPP+APP:PER, rPP+APP:PER, vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂.

2.1. Fase di compounding

2.1.1. Reprocessing multiplo del polipropilene vergine

Riprendendo i valori dei parametri di estrusione riportati in *Tabella 3* nella *Sezione 1.2.1.*, a parità di regime e portata, lungo i cicli è stata osservata una progressiva diminuzione della coppia e una stabilizzazione su valori più bassi di pressione, segno di un fuso progressivamente meno viscoso. Come conseguenza di queste variazioni nel comportamento del polimero fuso, è stata necessaria una modifica nei parametri della taglierina nei cicli più avanzati, col fine di mantenere il filo di polimero teso e assicurando la corretta fuoriuscita del fuso dall'estrusore senza perdere forma. Infatti, al diminuire della viscosità, il fuso polimerico in uscita dall'estrusore tende a deformarsi più facilmente, per cui, per ottenere un taglio netto prima che il filo si piegasse è stato necessario aumentare progressivamente i giri della taglierina. La conferma della diminuzione della viscosità in rPP viene discussa nella *Sezione 2.3.1.* attraverso i risultati dell'analisi reologica.

2.1.2. Processing dei compositi

Per quanto riguarda la produzione dei compositi, questa è stata organizzata in modo che le formulazioni, le temperature e le portate fossero mantenute identiche tra compositi con matrice vPP e rPP per ciascun sistema ignifugo. Questa impostazione ha consentito di attribuire le variazioni di comportamento alla fiamma all'effetto reale dell'additivo nella matrice specifica, rendendo quindi più chiaro l'esito ottenuto dai diversi test effettuati, quali TGA, *frequency sweep test*, UL-94, cono calorimetro.

2.2. Caratterizzazioni morfologiche dei compositi – Analisi SEM

Per condurre uno studio più approfondito sulla morfologia dei compositi, è stata effettuata un'analisi dei campioni di vPP+APP:PER, rPP+APP:PER, vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂ in seguito a rottura fragile per poter osservare il bulk del materiale, in modo da poter apprezzare al meglio la distribuzione e la dispersione dei ritardanti di fiamma inseriti nella fase di compounding.

2.2.1. Analisi SEM dei compositi vPP+APP:PER e rPP+APP:PER a confronto

Sono state catturate delle immagini a diversi ingrandimenti delle superfici di frattura degli estrusi e a seguire, tra queste, sono state scelte quelle ad ingrandimento 1000x per proseguire con un'analisi dimensionale dei cluster di additivo. Le immagini selezionate sono state riportate in *Figura 12*, *Figura 13*, *Figura 14* e *Figura 15*.

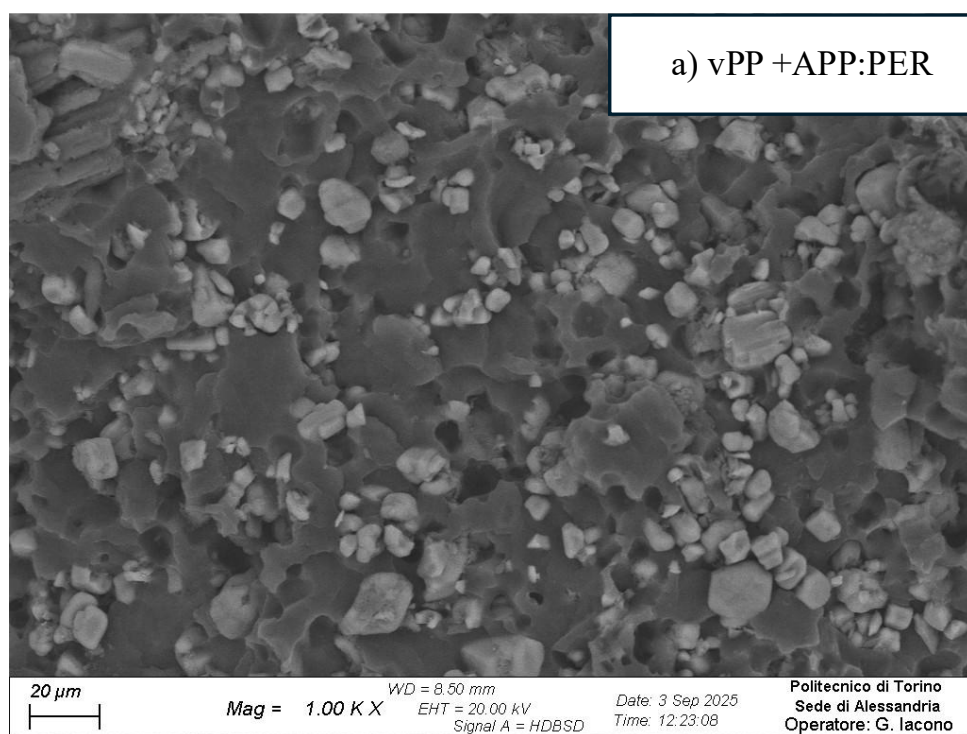


Figura 12. Immagine SEM di vPP+APP:PER (a)

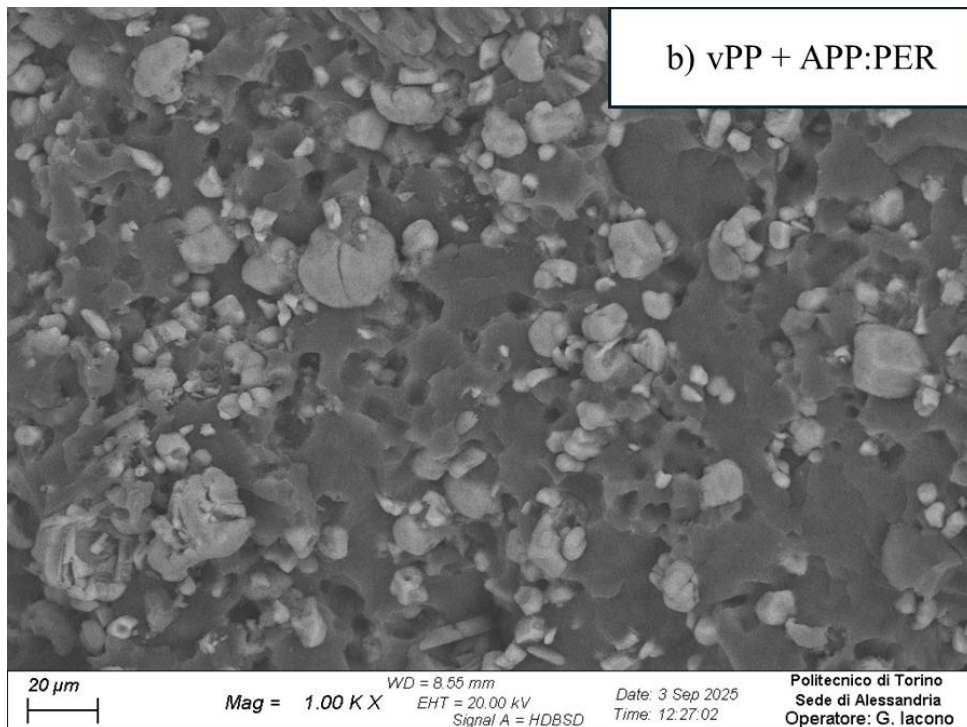


Figura 13. Immagine SEM di vPP+APP:PER (b)

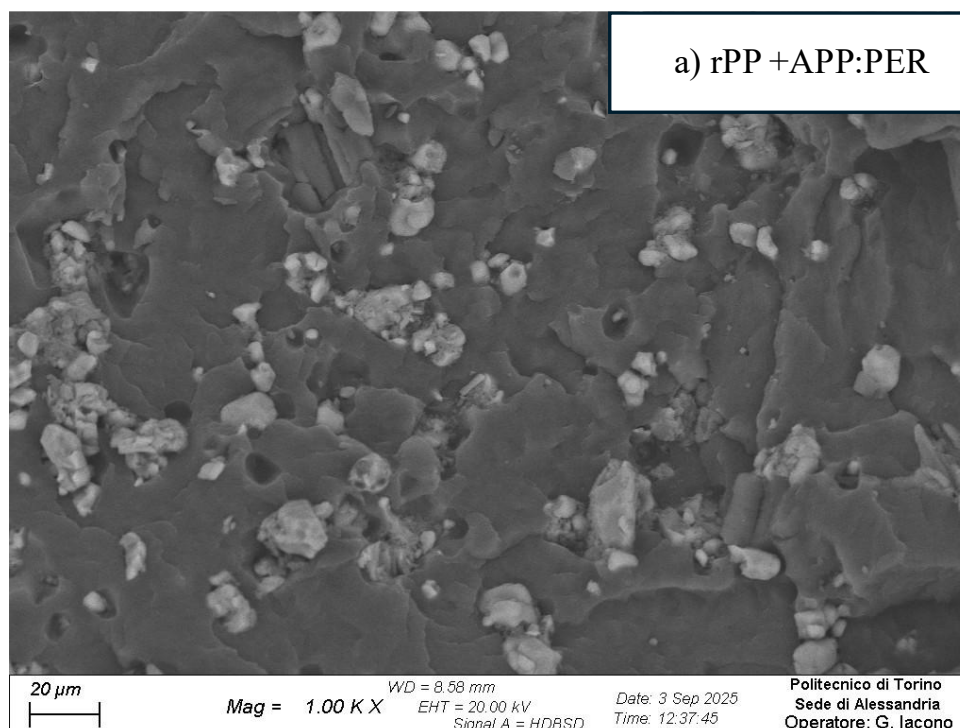


Figura 14. Immagine SEM di rPP+APP:PER (a)

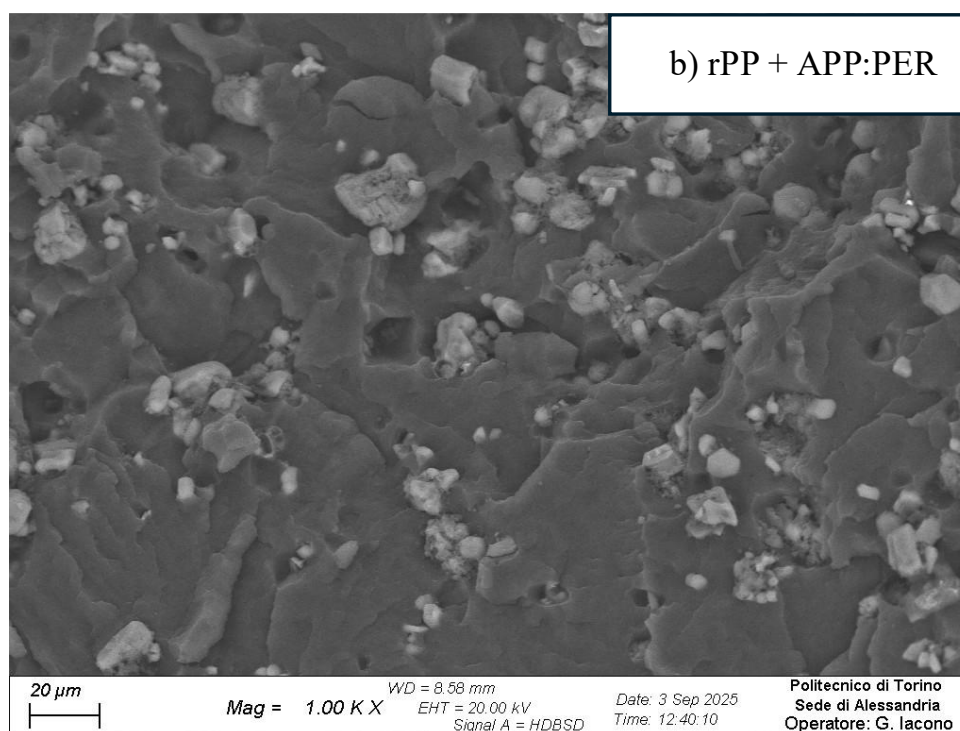


Figura 15. Immagine SEM di rPP+APP:PER (b)

Gli istogrammi riportati in *Figura 16* e *Figura 17* relativi, rispettivamente, ai compositi vPP+APP:PER e rPP+APP:PER rappresentano la distribuzione dimensionale dei cluster di APP:PER formati all'interno delle due matrici polimeriche. La distribuzione è stata ottenuta a partire da un'analisi digitale delle immagini SEM acquisite in modalità BSE (*Backscattered*

Electrons), scelta che privilegia il contrasto composizionale: grazie al numero atomico più elevato degli elementi costituenti il sistema intumescente APP:PER rispetto alla matrice polimerica, i cluster di additivo appaiono più chiari e sono facilmente riconoscibili. La dimensione di questi cluster è stata descritta attraverso l'impiego del diametro di Feret, misura invariante alla rotazione e adatta a profili non circolari, con l'obiettivo di costruire la distribuzione delle dimensioni.

In *Tabella 7* e *Tabella 8* sono stati riportati i parametri ottenuti dall'analisi dimensionale: il numero assoluto degli agglomerati conteggiati per ogni coppia di immagini SEM e il diametro medio di Feret. Dai dati ricavati emerge che:

- nel composito su vPP sono stati rilevati 1498 cluster, con d_{Feret} medio pari a 6.12 μm ;
- nel composito su rPP gli agglomerati sono 862, con d_{Feret} medio pari a 5.37 μm .

Osservando le distribuzioni dimensionali dei due materiali è possibile notare che per rPP la distribuzione è concentrata sulle piccole taglie (massimo tra 0.5-1.5 μm) e l'estensione verso classi dimensionali più grandi è limitata; nel vPP la distribuzione risulta più ampia, spostata verso dimensioni maggiori e presenta una significativa presenza di cluster fino a 30–33 μm .

Bisogna porre attenzione sul fatto che il diverso conteggio di cluster (1498 in vPP e 862 in rPP), a parità di ingrandimento e contenuto (30 wt%), non implica una diversa quantità di additivo presente nel composito, ma riflette come l'additivo si rende visibile nella superficie di frattura. Dal momento che l'analisi FTIR, riportata successivamente nella *Sezione 2.3.2.*, non evidenzia la presenza di gruppi ossidati nel rPP, allora si escludono possibili interazioni con l'additivo dovute a cambiamenti nella chimica della matrice riciclata. Inoltre, la superficie osservata al SEM mostra solo una parte del campione, pertanto è possibile che alcuni cluster di APP:PER siano rimasti dall'altra parte del provino. Un altro motivo che potrebbe spiegare un numero così ridotto di cluster nel composito con matrice rPP è che la loro dimensione sia talmente piccola da essere sotto la soglia di risoluzione, risultando quindi non apprezzabile dall'immagine.

La presenza di cluster di dimensione più ridotta nella matrice riciclata è riconducibile al fatto che una matrice meno viscosa è in grado di disperdere meglio l'additivo in fase di compounding, come illustrato già da *Kim et al.*^[11]

A conferma di quanto detto sino ad ora, nei capitoli successivi vengono messe a confronto le curve termogravimetriche dei due compositi e queste mostrano un residuo pressoché simile, indicando che la quantità di additivo nei due materiali inserito in fase di compounding è analogo.

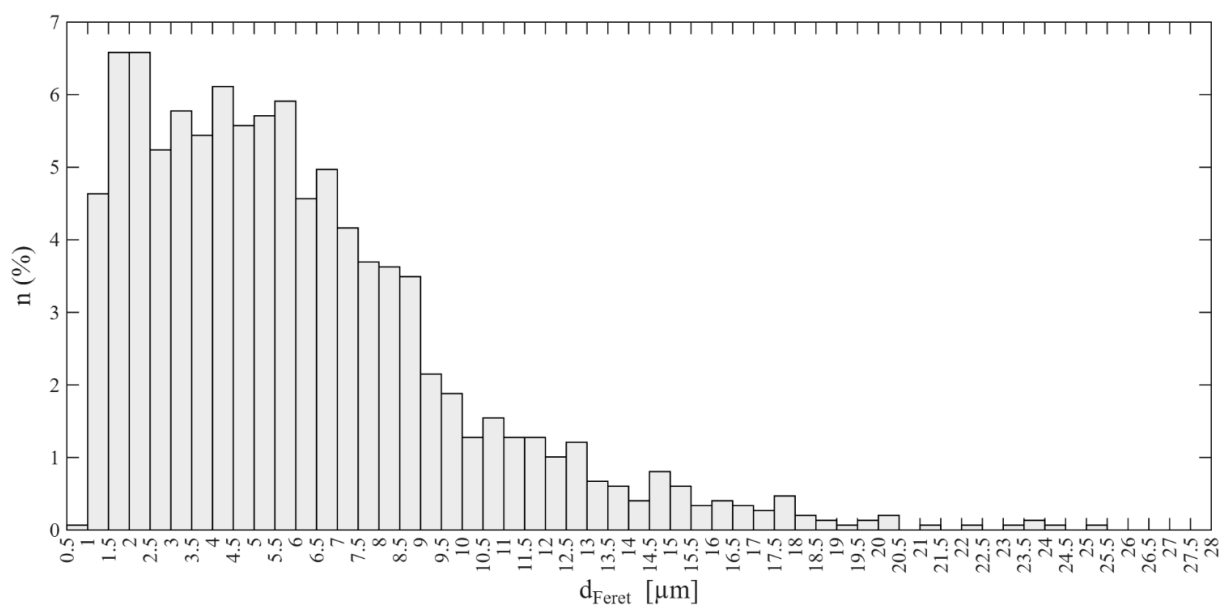


Figura 16. Distribuzione dimensionale dei cluster di APP:PER nella matrice polimerica vPP

Tabella 7. Dati relativi all'analisi dimensionale del composito vPP+APP:PER

Numero di agglomerati	d _{Feret} medio [μm]
1498	6.12

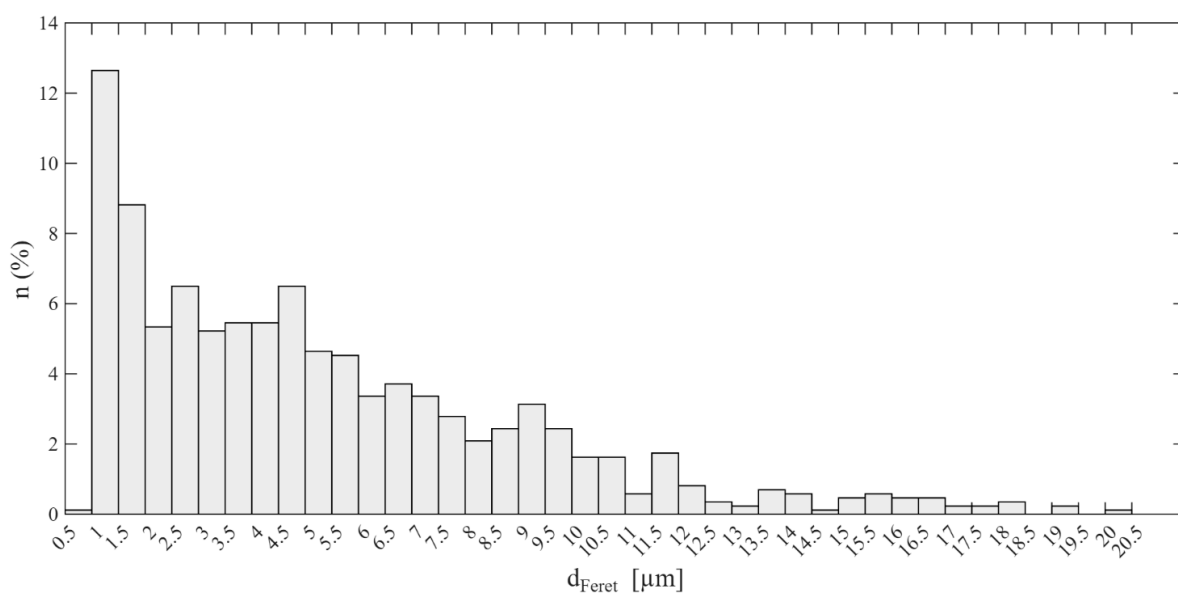


Figura 17. Distribuzione dimensionale dei cluster di APP:PER nella matrice polimerica rPP

Tabella 8. Dati relativi all'analisi dimensionale del composito rPP+APP:PER

Numero di agglomerati	d _{Feret} medio [μm]
862	5.37

2.2.2. Analisi SEM dei compositi vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂ a confronto

Le coppie di immagini SEM utilizzate per l'analisi dimensionale dei cluster di Mg(OH)₂ sono state acquisite per entrambi i campioni allo stesso ingrandimento, pari a 2000x. Si è scelto un ingrandimento più elevato rispetto a quello impiegato per il composito con APP:PER perché, in questo caso, gli agglomerati presentano, in generale, dimensioni inferiori. Le immagini sono state poi elaborate con la medesima procedura digitale usata nella *Sezione 2.2.1.*, così da ricavare per ogni particella il diametro di Feret e costruire le distribuzioni delle dimensioni. Le immagini selezionate per l'analisi sono state riportate in *Figura 16*, *Figura 17*, *Figura 18* e *Figura 19*.

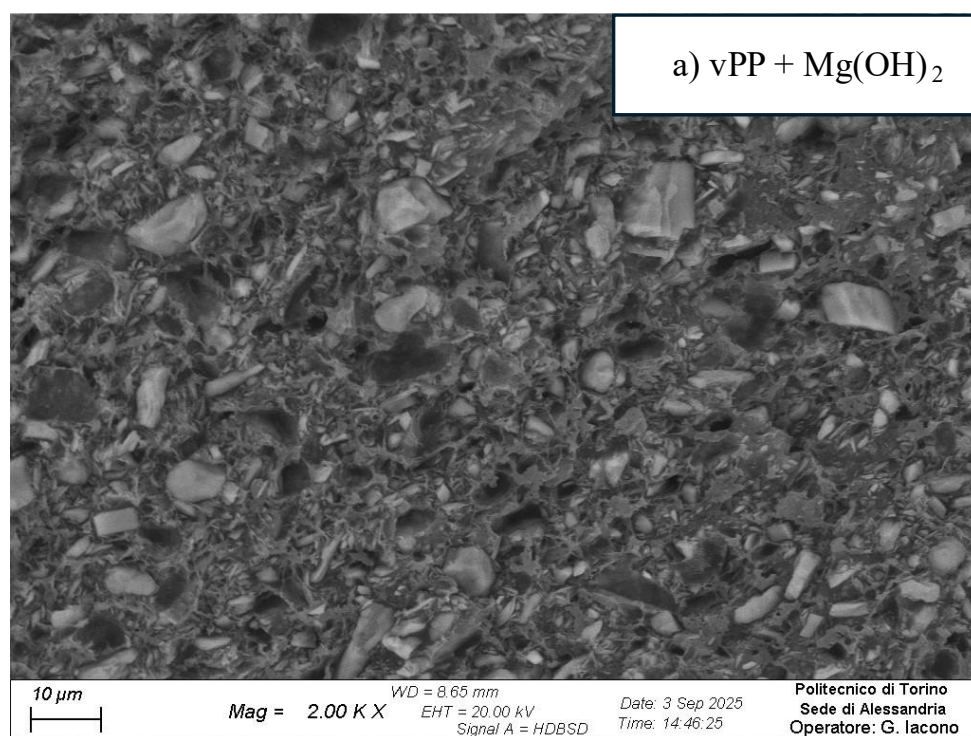


Figura 18. Immagine SEM di vPP+Mg(OH)₂ (a)

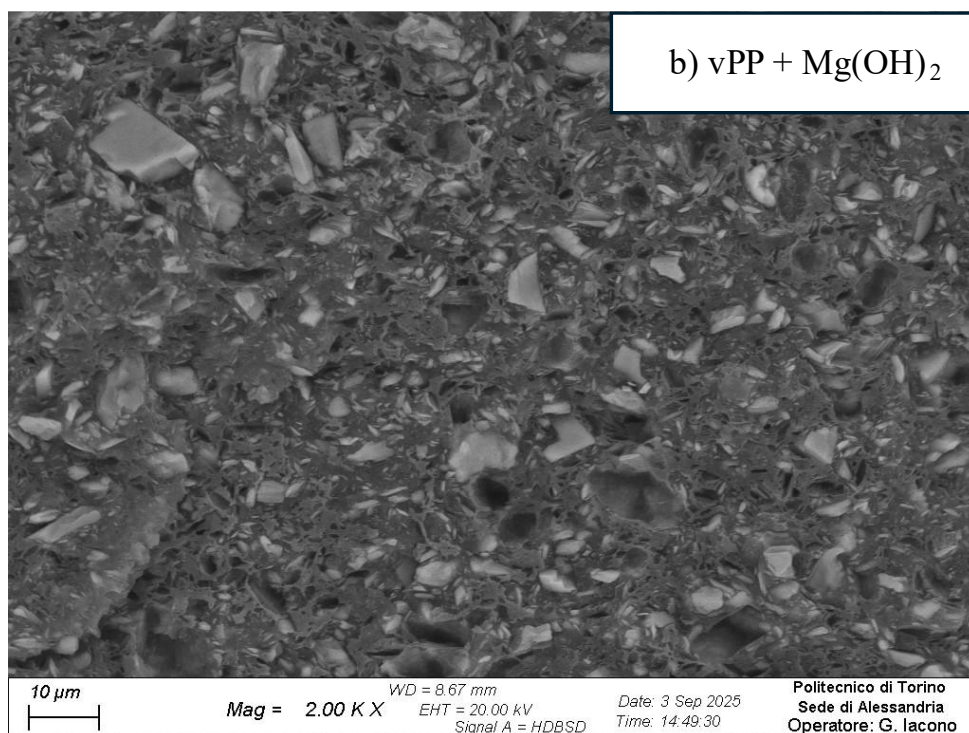


Figura 19. Immagine SEM di vPP+Mg(OH)₂ (b)

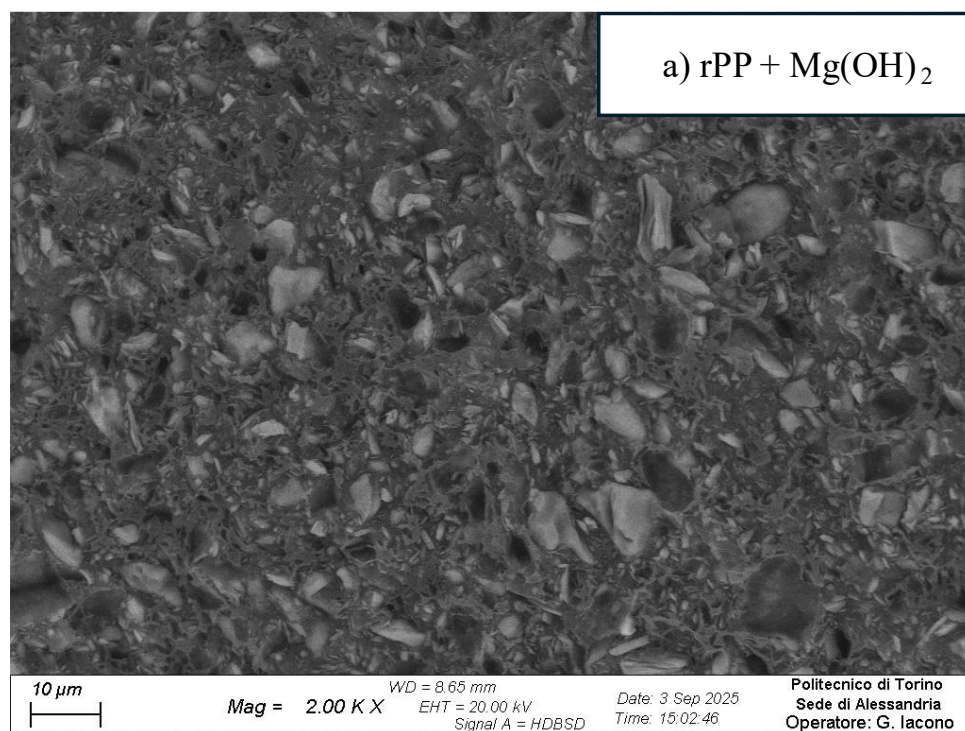


Figura 20. Immagine SEM di rPP+Mg(OH)₂ (a)

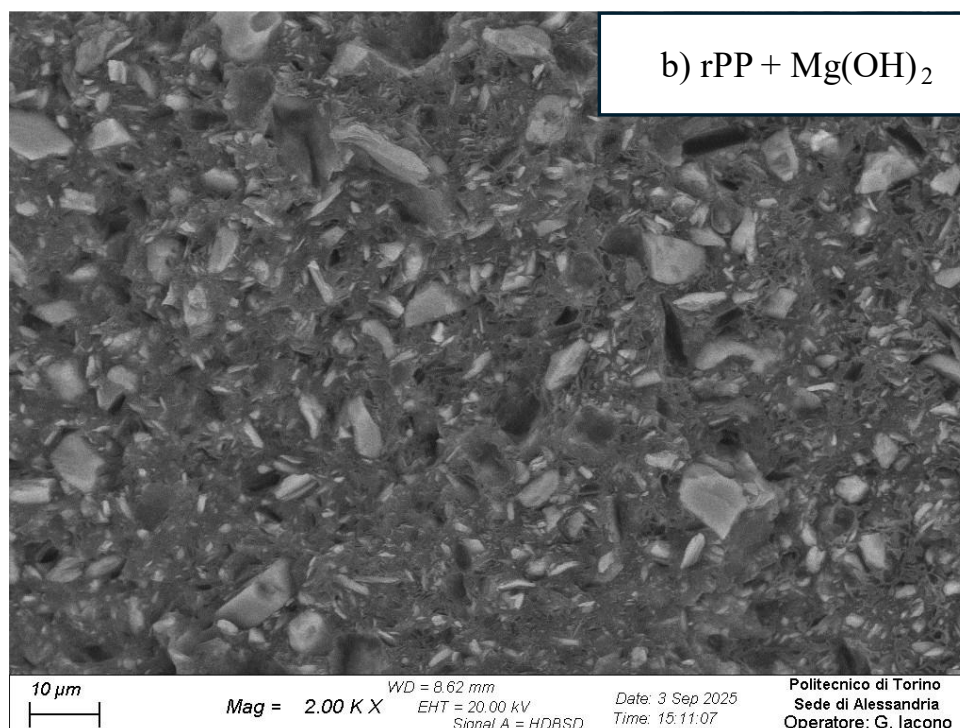


Figura 21. Immagine SEM di rPP+Mg(OH)₂ (b)

In Figura 22 e in Figura 23 sono state riportate le distribuzioni dimensionali dei due compositi contenenti l'idrossido di magnesio. A differenza di quanto evidenziato nei compositi contenenti il sistema intumescente, in questo caso entrambi i materiali mostrano un profilo di distribuzione dimensionale molto simile. Inoltre, i dati significativi dell'analisi dimensionale, riportati in Tabella 9 e Tabella 10, mostrano anche una similitudine nel conteggio dei cluster e nella dimensione del diametro medio di Feret tra i due materiali. Si può concludere quindi che non emergono differenze significative da un punto di vista morfologico tra i due materiali.

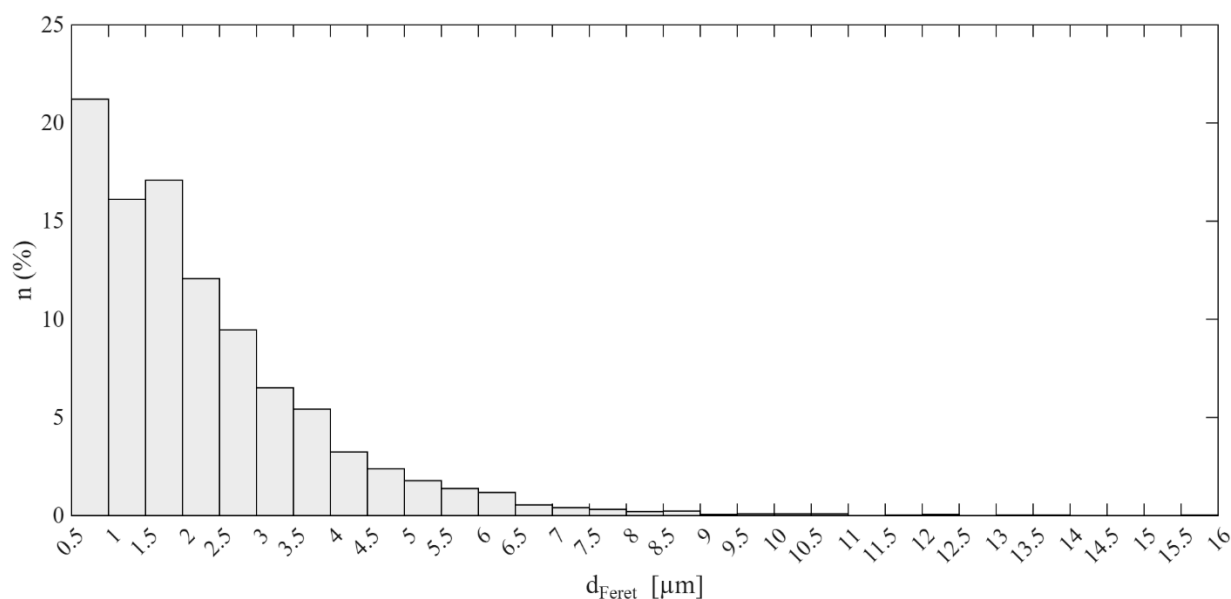


Figura 22. Distribuzione delle dimensioni dei cluster di Mg(OH)₂ nella matrice polimerica vPP

Tabella 9. Dati relativi all'analisi dimensionale del composito vPP+ $Mg(OH)_2$

Numero di agglomerati	d_{Feret} medio [μm]
3488	2.27

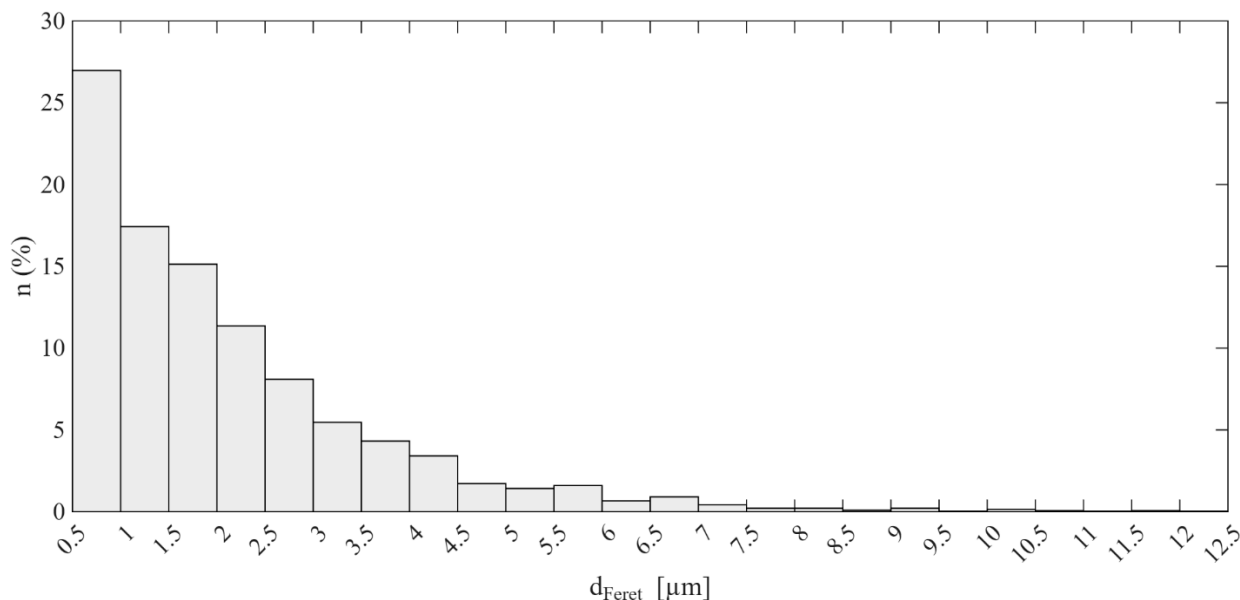


Figura 23. Distribuzione delle dimensioni dei cluster di $Mg(OH)_2$ nella matrice polimerica vPP

Tabella 10. Dati relativi all'analisi dimensionale del composito rPP+ $Mg(OH)_2$

Numero di agglomerati	d_{Feret} medio [μm]
3311	2.11

2.3. Caratterizzazione polipropilene riciclato

In questo paragrafo vengono discussi e messi a confronto i risultati delle analisi effettuate sulle matrici polimeriche vPP e rPP.

2.3.1. Analisi reologica – Sweep Frequency Test

L'analisi reologica ha permesso una lettura immediata e quantitativa delle trasformazioni strutturali indotte dal reprocessing sul polipropilene estruso otto volte. Per evidenziare gli effetti della degradazione, è stato effettuato un confronto di tipo reologico dei comportamenti delle due matrici polimeriche usate, quali vPP e rPP.

In *Figura 24* vengono riportate le curve di viscosità complessa η^* in funzione della frequenza ω , espresse in scala logaritmica: la curva in verde descrive il comportamento reologico del vPP, mentre quella in rosso si riferisce a rPP. Tra le due curve è evidente una differenza legata alla sensibile diminuzione di viscosità a basse frequenze in rPP e ad un minore comportamento

shear-thinning dello stesso. Questi fenomeni possono essere spiegati con la diminuzione della lunghezza delle catene indotta dalla degradazione termomeccanica del polimero durante la fase di reprocessing, che ha portato ad una riduzione del peso molecolare e, quindi, ad una riduzione degli entanglement. La conseguenza diretta di ciò è un aumento della mobilità tra le macromolecole, riscontrabile nella curva di rPP che mostra un comportamento newtoniano più pronunciato rispetto al suo corrispettivo vergine.

Applicando il modello di Carreau, è stato possibile estrapolare i valori di η_0 delle due curve ed è emerso che per vPP η_0 assume un valore di 2454 Pa·s, mentre per rPP pari a 1047 Pa·s, evidenziando una riduzione di circa il 57% della viscosità a seguito degli otto cicli di estrusione.

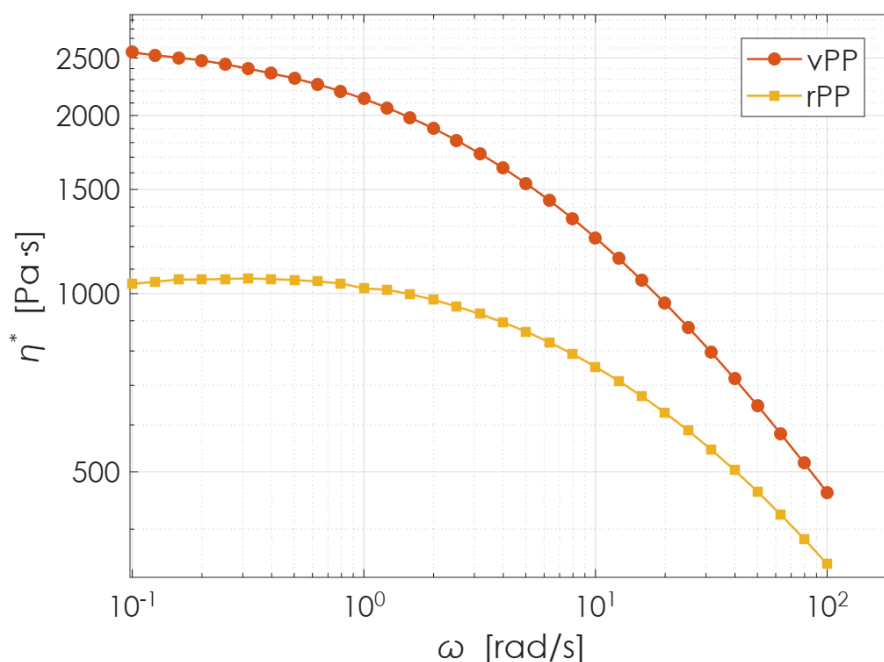


Figura 24. Curve di viscosità complessa di vPP e rPP a confronto

2.3.2. Spettro FTIR

Sono stati acquisiti gli spettri FTIR per mettere a confronto vPP e rPP e poter evidenziare eventuali cambiamenti di tipo funzionale nel materiale riciclato attraverso la presenza di gruppi ossigenati.

In *Figura 25* vengono riportati i due spettri e in questi non sono riscontrabili differenze evidenti lungo tutto l'intervallo di numero d'onda considerato. In particolare, nell'area intorno a 1720 cm^{-1} , attribuibile ai picchi di assorbimento dei gruppi carbonilici, non si osserva alcun picco caratteristico. Pertanto, l'assenza di segnali riconducibili a gruppi funzionali contenenti ossigeno suggerisce che la degradazione subita dal polimero nel corso dei cicli di estrusione non è di tipo funzionale, ma solo strutturale, risultato confermato anche da *Bernagozzi, Arrigo et al.* ^[12].

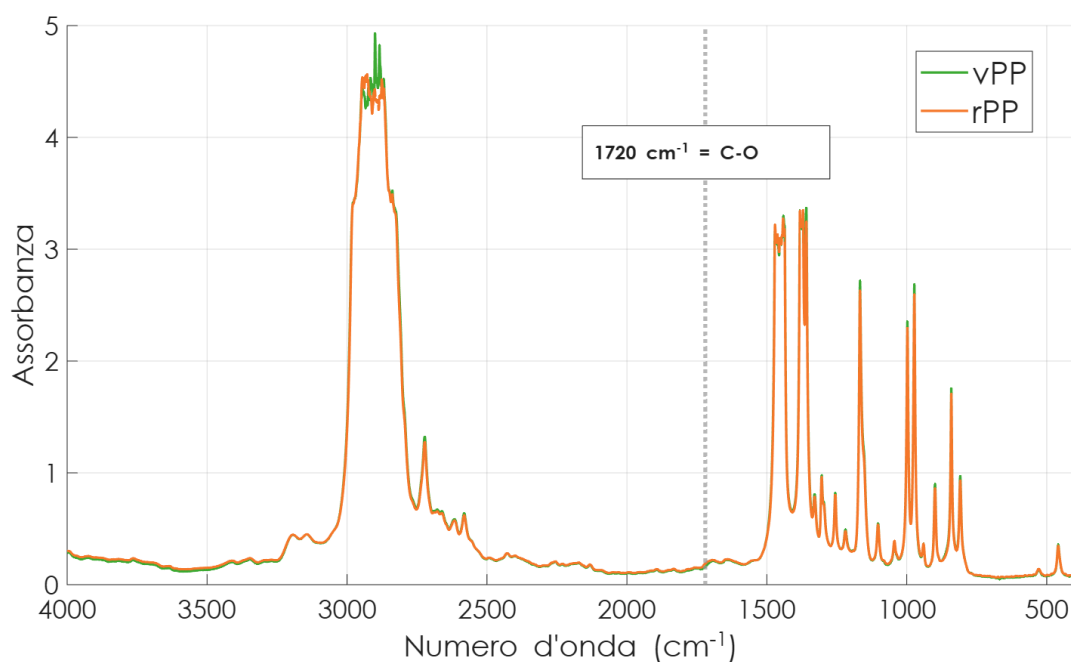


Figura 25. Spettro FTIR di vPP e rPP a confronto

2.3.3. Spettro UV/Vis

I granuli di rPP presentano una leggera tonalità giallastra rispetto al colore bianco-latte del PP vergine, come mostrato in *Figura 26*. L'ingiallimento è solitamente associato alla formazione di gruppi cromofori, un fenomeno ricorrente nei materiali polimerici nei quali è avvenuta una degradazione di tipo funzionale. Tuttavia, per verificare se tale colorazione fosse effettivamente riconducibile alla presenza di questi gruppi, e quindi per non limitare la valutazione ad una constatazione puramente visiva, è stato deciso di sottoporre i materiali ad un'analisi di tipo UV-Vis.



Figura 26. Pellet di vPP (a sinistra) e pellet di rPP (a destra)

Come mostra Rafalski A.^[13] nella descrizione degli spettri di un polipropilene vergine sottoposto ad irradiazione, la presenza di picchi tra 200 e 220 nm indica la presenza di idroperossidi e perossidi, mentre l'assorbimento nella regione 260-280 nm è attribuito alla

formazione di gruppi chetonici. Gli spettri di vPP e rPP riportati in *Figura 27*, però, non mostrano picchi caratteristici in corrispondenza dei range di lunghezza d'onda prima citati, pertanto si può escludere la presenza di gruppi cromofori nelle matrici impiegate in questo lavoro di tesi.

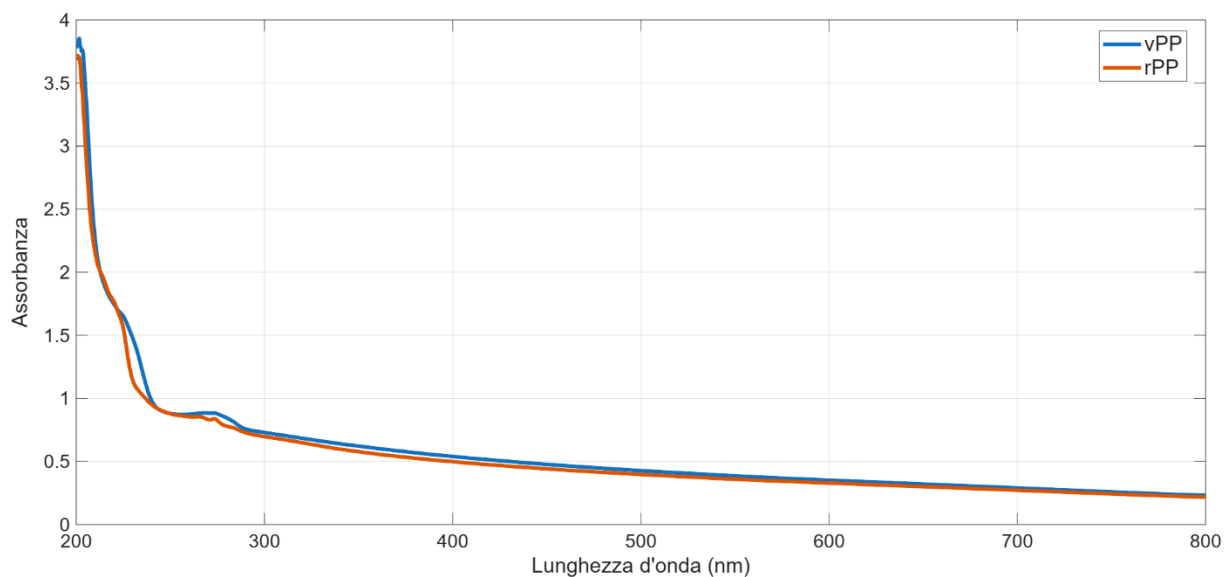


Figura 27. Spettro UV/Vis di vPP e rPP a confronto

2.3.4. Termogravimetria a scansione (TGA)

Osservando le analisi in azoto di vPP e rPP riportati in *Figura 27*, è evidente come i due materiali mostrino un comportamento termico pressoché sovrapponibile, caratterizzato da un singolo step di degradazione intorno ai 450°C. In entrambi i casi, infatti, il riscaldamento provoca la rottura dei legami C-C, sino alla volatilizzazione completa di piccole molecole che si allontanano progressivamente. I composti volatili generati dalla degradazione termica favoriscono la combustione, alimentando la fiamma in caso di incendio.

L'unica differenza riscontrabile nelle due curve, seppur minima, è data da un lieve spostamento della curva di vPP verso una temperatura di inizio degradazione (T_{onset}) leggermente più alta, come riportato in *Tabella 11*, segno di una maggiore stabilità termica del materiale non riciclato. Tuttavia, la differenza è talmente contenuta da non poter essere considerata significativa.

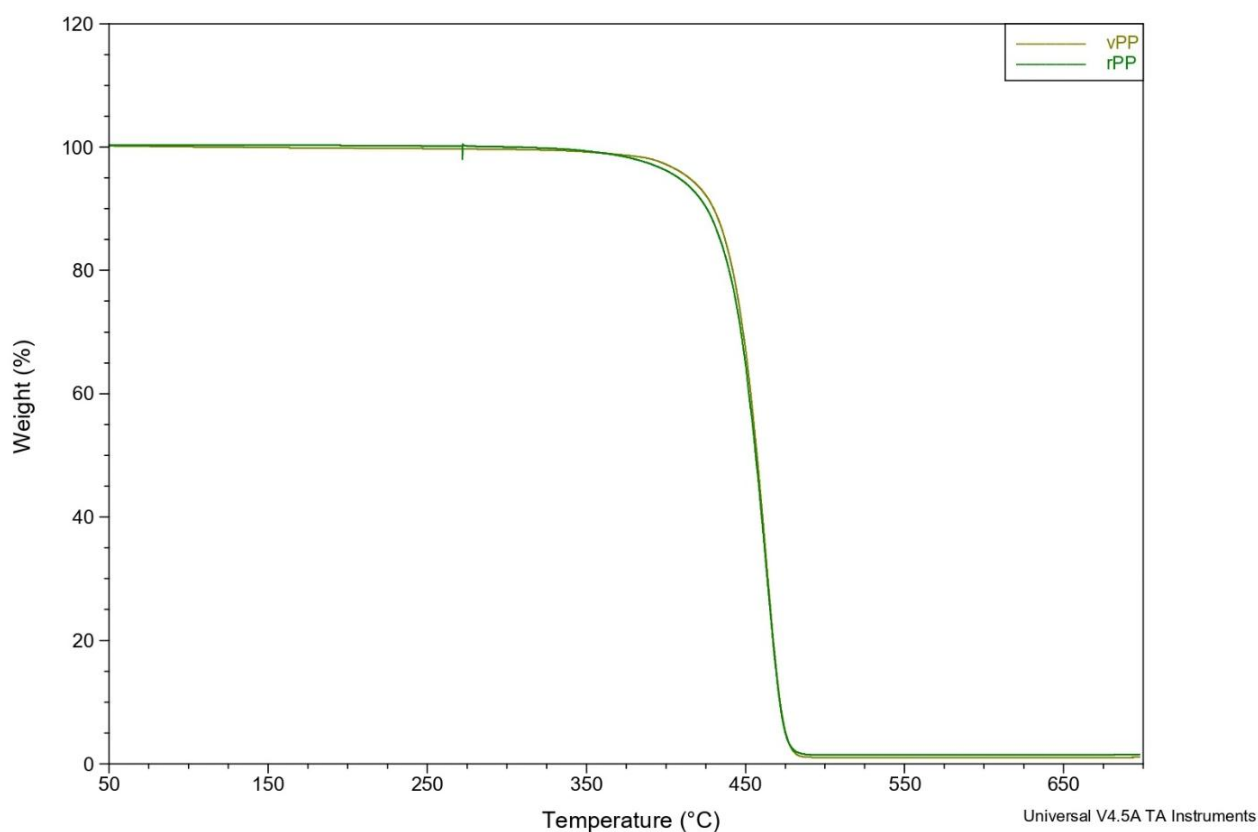


Figura 28. Curve termogravimetriche di vPP e rPP in azoto a confronto

Tabella 11. Temperature caratteristiche e residuo di vPP e rPP in azoto

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo a 650°C
vPP	391	463	1.0
rPP	382	463	1.5

Sugli stessi materiali sono state effettuate anche analisi termogravimetriche in aria, col fine di valutare i meccanismi di degradazione delle due matrici polimeriche in presenza di ossigeno e di correlare questi risultati con il comportamento al fuoco nelle fasi iniziali della combustione.

In Figura 29 viene riportata la curva termogravimetrica di vPP in aria, che evidenzia una temperatura di inizio degradazione a 250°C e una temperatura di massima velocità di degradazione (T_{max}) di 316°C, come mostrato in Tabella 12. Il residuo, a fine prova, è trascurabile, segno che il materiale si volatilizza completamente. Inoltre, è presente soltanto uno step di degradazione, analogamente a quanto osservato nella curva di vPP in atmosfera di azoto.

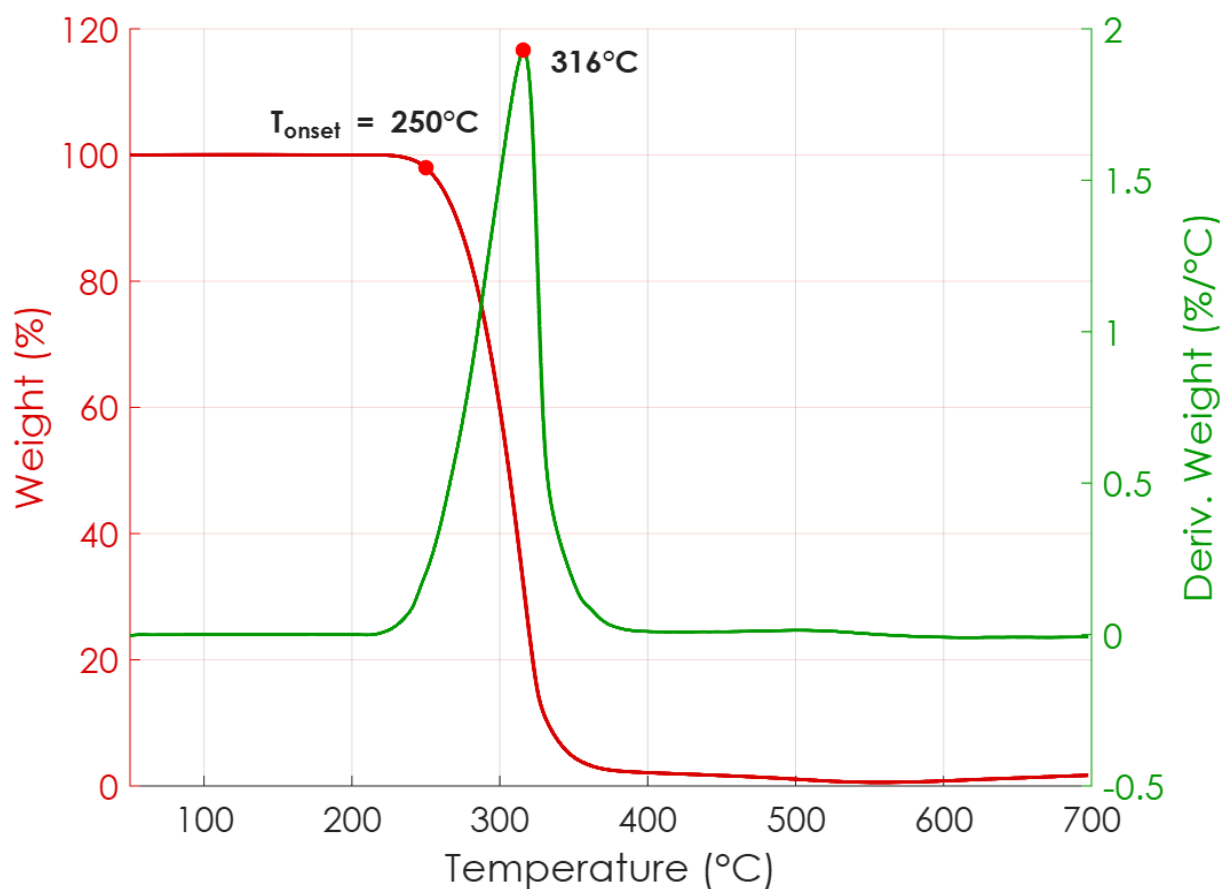


Figura 29. Curva termogravimetrica vPP in aria

Tabella 12. Temperature caratteristiche e residuo di vPP in azoto

Step di degradazione	T di inizio degradazione (°C)	Tmax (derivata) (°C)	Residuo a 650°C
1	250	316	0

A seguire, viene riportata in *Figura 30* la curva termogravimetrica di rPP in aria. La degradazione ha inizio ad una temperatura (250°C) simile a quella appena vista per vPP, ma la derivata della curva mostra un comportamento diverso: sono presenti due picchi distinti di T_{max} , il primo a 310°C e il secondo, corrispondente al massimo, a 355°C. Questo andamento

sottolinea la presenza di due stadi di degradazione e, in particolare, di strutture polimeriche che decompongono a temperature maggiori di quelle osservate nella curva di vPP in aria.

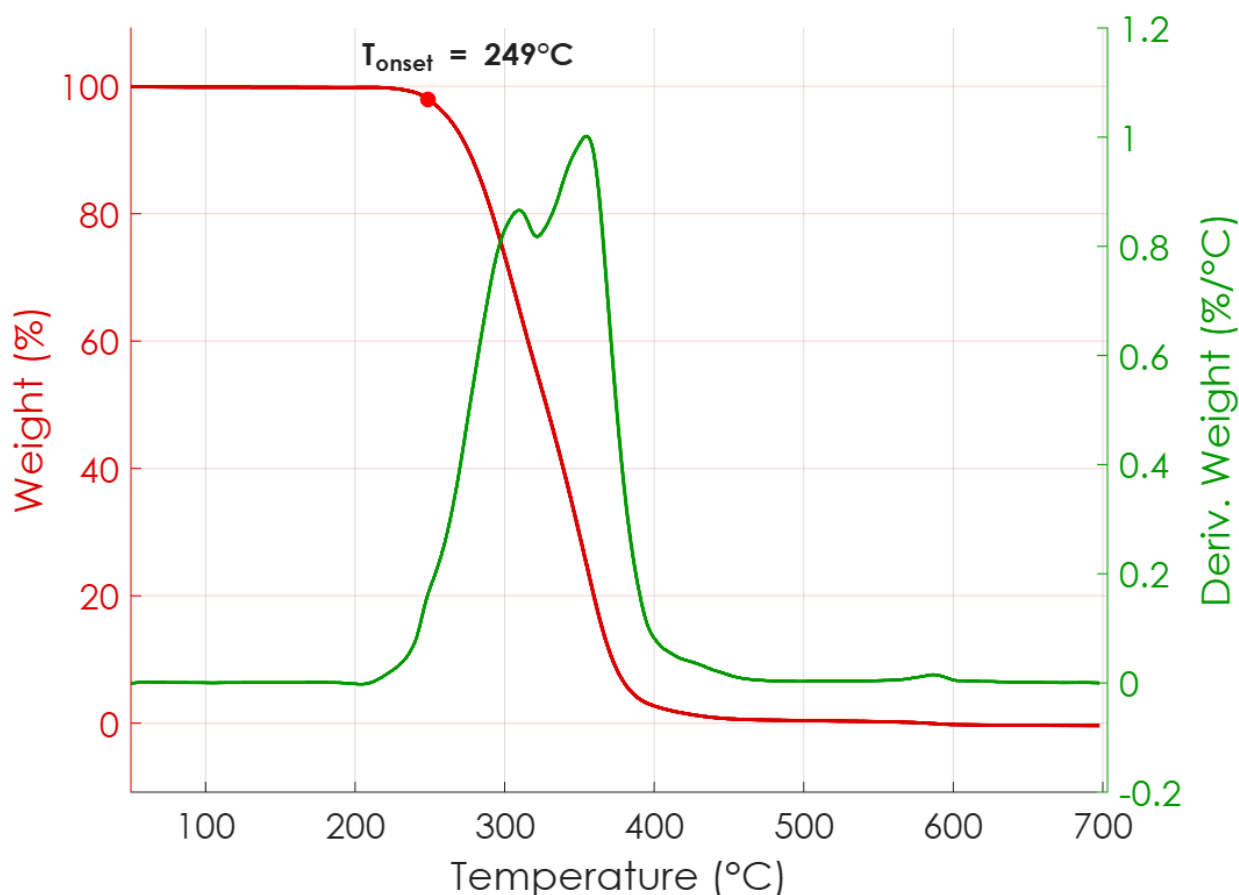


Figura 30. Curva termogravimetrica rPP in aria

Tabella 13. Temperature caratteristiche e residuo di rPP in aria

Step di degradazione	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Residuo a 650°C
1	249	310	0
2	-	355	

In Figura 31 viene, infine, riportato un confronto tra tutte e quattro le curve termogravimetriche sia in atmosfera inerte che in aria. Ciò che emerge è che entrambi i materiali, in atmosfera ossidante, mostrano un inizio anticipato della degradazione rispetto al caso in azoto e questo significa che, quando il polipropilene in atmosfera inerte sta iniziando a degradarsi, quello in atmosfera ossidante ha già raggiunto la sua massima velocità di degradazione. La presenza di ossigeno, infatti, agisce come catalizzatore abbassando l'energia di attivazione per le reazioni di degradazione, favorendo l'avvenire di queste a temperature inferiori. Inoltre, in questo caso, si innescano reazioni di deidrogenazione, dunque di rottura dei legami C-H e non dei legami C-C.

È interessante, inoltre, evidenziare che rPP presenta un'inclinazione della curva che si discosta dall'andamento della curva di vPP, dimostrando come già anticipato che il processo di degradazione in questo caso viene rallentato. Questo comportamento suggerisce la formazione, durante i cicli di riestrusione, di strutture coniugate come doppi legami che possono ritardare in modo momentaneo l'effetto dell'ossigeno presente in atmosfera.

Dunque, le curve riportate mostrano come il reprocessing del polipropilene non influenzi in modo sostanziale la degradazione termica in atmosfera inerte, ma possa invece modificare il meccanismo di degradazione in presenza di ossigeno.

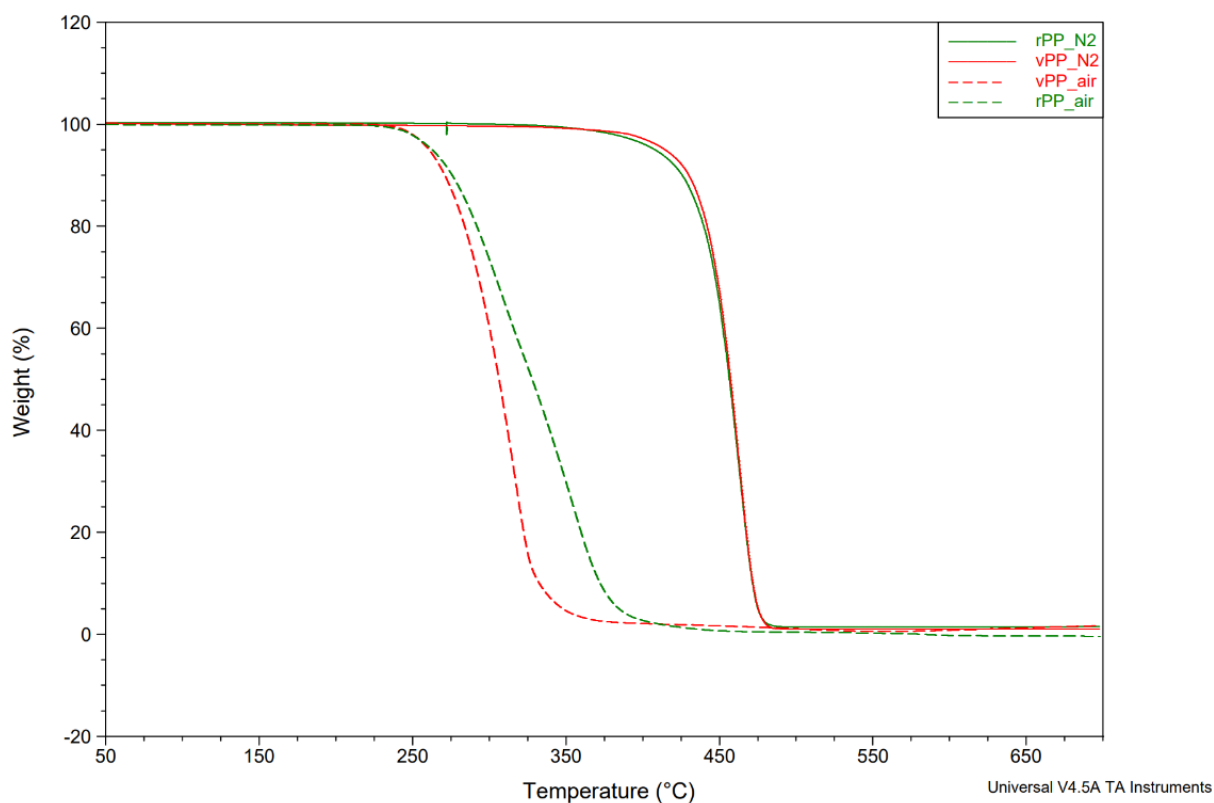


Figura 31. Curve termogravimetriche a confronto di vPP e rPP in azoto e aria

2.4. Caratterizzazione APP:PER (3:1)

2.4.1. Termogravimetria a scansione (TGA)

Al fine di caratterizzare il comportamento termico dei singoli componenti costituenti il sistema intumescente e degli stessi successivamente posti in miscela, sono state acquistite in primo luogo le curve termogravimetriche del polifosfato di ammonio (APP) e del pentaeritritolo (PER) in atmosfera di azoto, e a seguire le TGA della miscela di APP:PER sia in atmosfera inerte che in aria. I risultati ottenuti sono stati messi a confronto per valutare la possibile interazione tra i due componenti in miscela e anche con le matrici vPP e rPP.

La curva TGA di APP in azoto, riportata in *Figura 32*, mostra due distinti step di degradazione: il primo stadio è associato alla decomposizione iniziale durante la quale avviene un primo rilascio di ammoniaca e acqua; a seguire si verifica una reazione di depolimerizzazione per eliminazione di catena, come illustrato da *Hansen-Bruhn et al.*^[14], con ulteriore rilascio di ammoniaca. Da questo step, si ha la formazione di acido polifosforico reticolato tramite legami P-O-P in fase condensata, confermato anche dagli studi condotti da *Camino et al.*^[15]

A temperature più elevate si verifica il secondo stadio di degradazione, in cui le specie fosfatiche precedentemente condensate subiscono riorganizzazioni strutturali e ulteriori disidratazioni, con formazione di composti come P_2O_5 .^[14]

A questo punto parte del materiale rilascia ossidi di fosforo in forma volatile, che sublimano e a questo evento si attribuisce il massimo di velocità di degradazione, localizzato a 621°C, come mostra la curva derivata DTG. Infine, come riportato in *Tabella 14*, si osserva un residuo a 650°C pari al 19.6 wt%, corrispondente alla frazione di fosfati non sublimati.

In scenari di combustione, l'acqua, l'ammoniaca e i composti fosforati volatili diluiscono il combustibile in fase gassosa, mentre specie contenenti fosforo come HPO possono trasformarsi in radicali meno reattivi, catturando altre specie più reattive come $H\cdot$ e contribuendo all'inibizione della fiamma.

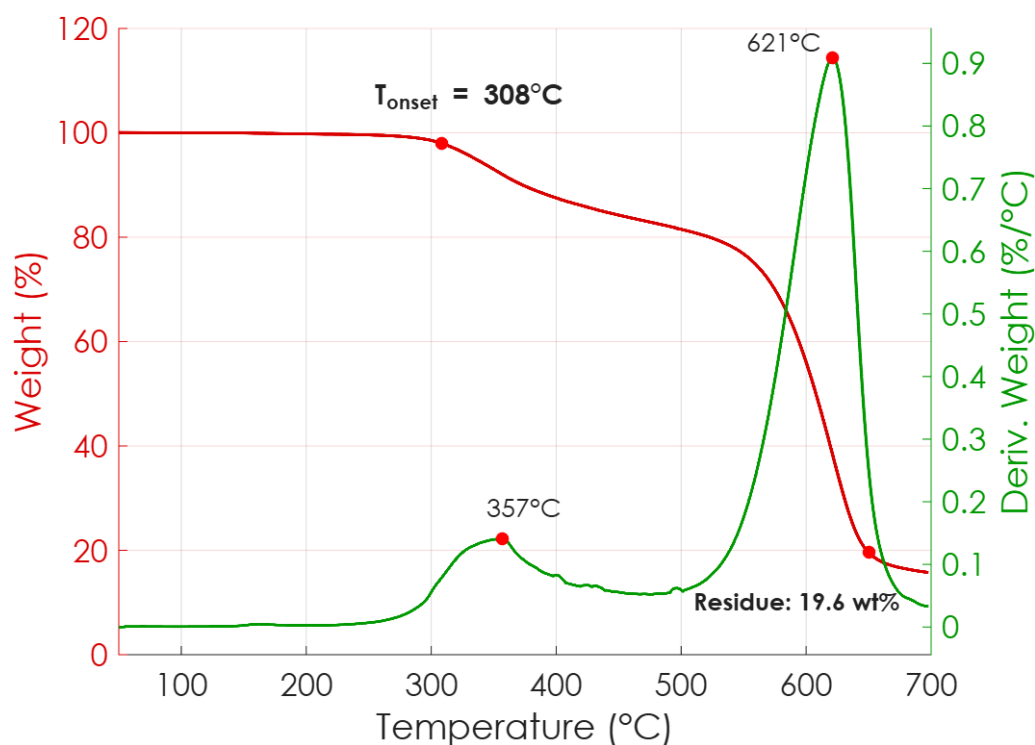


Figura 32. Curva termogravimetrica APP

Tabella 14. Temperature caratteristiche e residuo di APP

Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	308	357
2	529	621
Residuo a 650°C (wt%)	19.6	

La curva TGA relativa al PER, riportata in *Figura 33*, mostra che la degradazione termica ha inizio a circa 187.5°C. Il materiale si trasforma quasi interamente in specie volatili e questo aspetto viene confermato dal residuo a fine prova, riportato in *Tabella 15*, pari a 0.2 wt%, dimostrazione che la perdita di massa è attribuibile principalmente alla volatilizzazione.

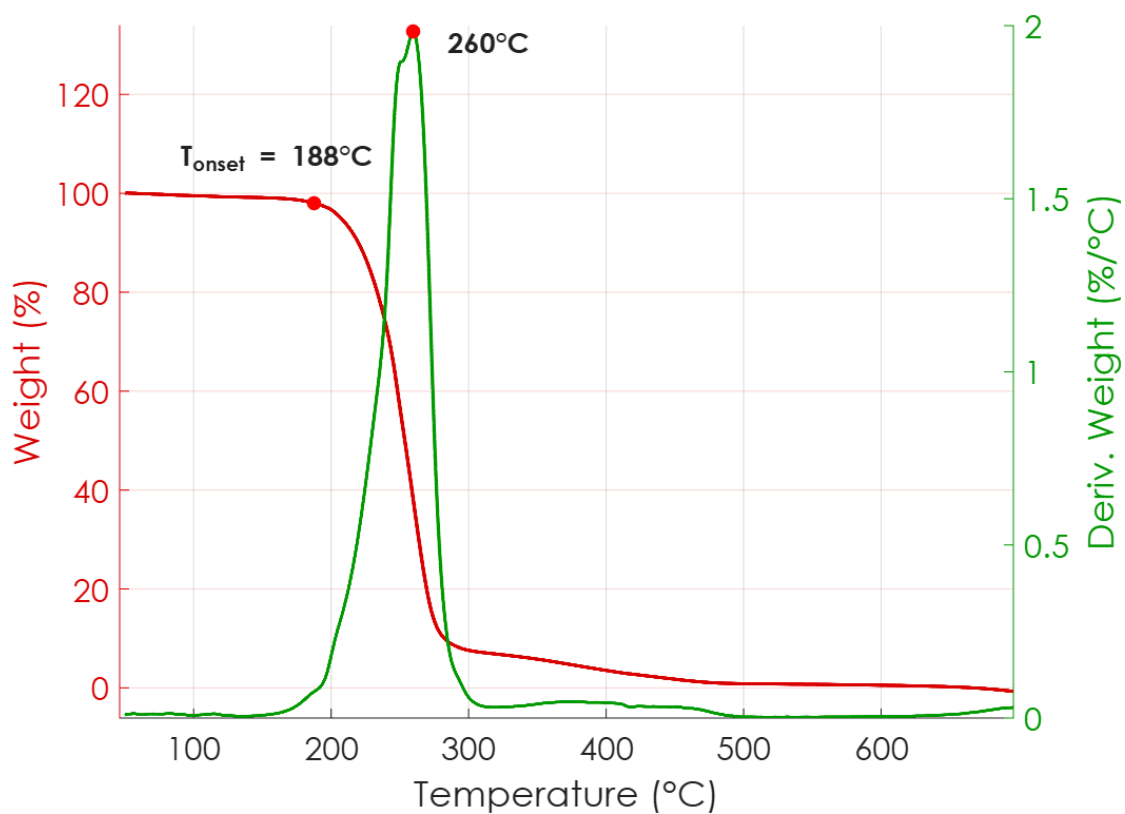


Figura 33. Curva termogravimetrica PER

Tabella 15. Temperature caratteristiche e residuo di PER

Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	188	260
Residuo a 650°C (wt%)	0.2	

La scelta di adottare il sistema intumescente APP:PER in un rapporto di tipo 3:1 è legata a ragioni prestazionali: infatti, la letteratura^[16] sul polipropilene mostra che questa proporzione massimizza il valore di *Limiting Oxygen Index* (LOI) arrivando ad un massimo di circa 33, in

quanto si genera uno strato intumescente continuo e isolante che non viene raggiunto utilizzando altre proporzioni.

In *Figura 34* viene illustrata la curva termogravimetrica di APP:PER (3:1) in atmosfera inerte, che presenta tre step di degradazione a cui sono correlati tre picchi DTG. Le temperature caratteristiche della curva e il residuo sono stati riportati in *Tabella 16*.

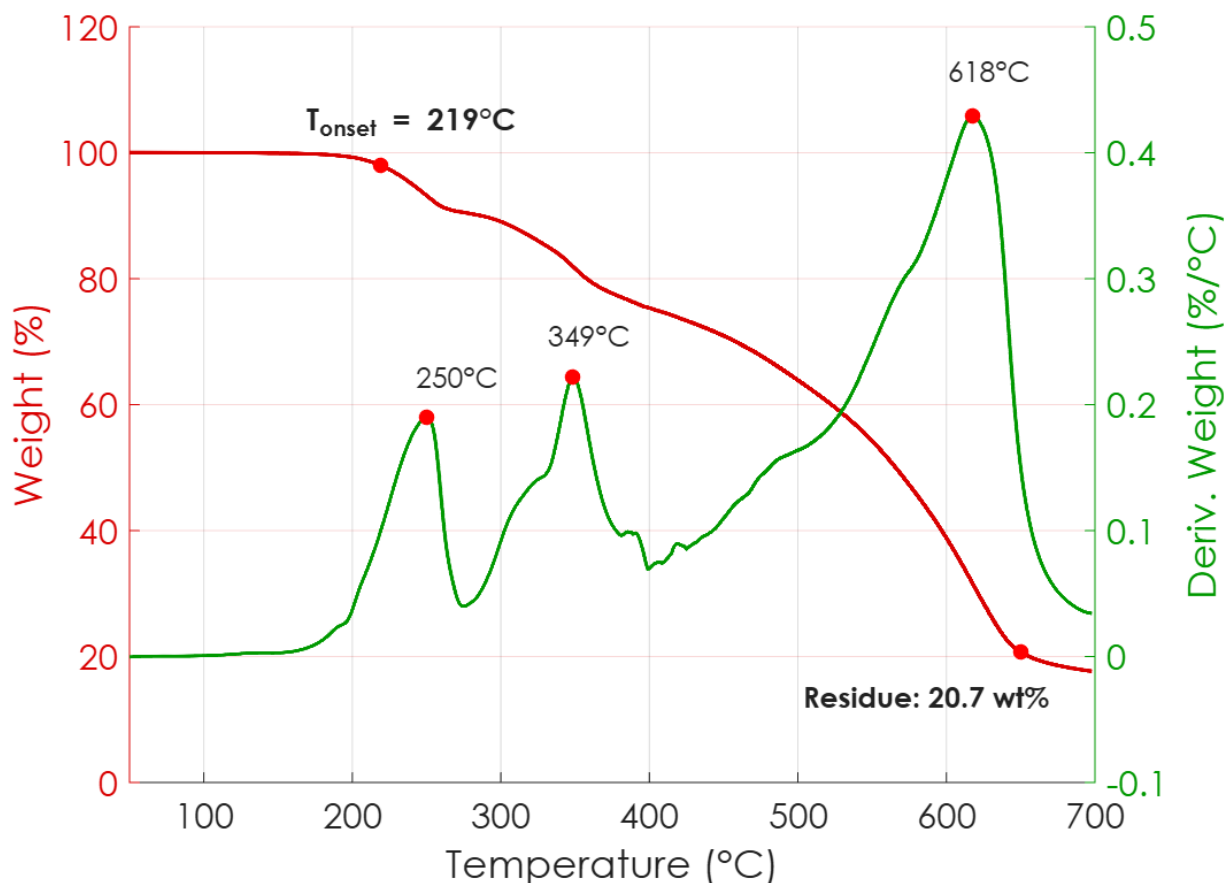


Figura 34. Curva termogravimetrica APP:PER in azoto

Tabella 16. Temperature caratteristiche e residuo di APP:PER in azoto

Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	219	250
2	301	349
3	458	618
Residuo a 650°C (wt%)	20.7	

Per verificare l'interazione tra APP e PER, in *Figura 35* sono state riportate due curve che rappresentano gli andamenti delle masse residue rispetto alla temperatura. La prima, tratteggiata

in blu, è una curva calcolata come combinazione lineare dei due componenti puri, quindi APP e PER, definita come:

$$W_{\text{calc}}(T) = 0.75 W_{\text{APP}}(T) + 0.25 W_{\text{PER}}(T)$$

dove $W(T)$ è la massa residua (wt%) alla temperatura T . La seconda curva in rosso, invece, riporta i dati sperimentali di TGA di APP:PER.^[17]

Il confronto mostra che la curva sperimentale presenta una degradazione posticipata rispetto a quella calcolata: a parità di temperatura, i dati sperimentali riportano una maggiore massa residua rispetto a quanto previsto dalla semplice somma ponderata di APP e PER. Ciò è indicativo di un comportamento non additivo e quindi di un'interazione tra i due componenti.

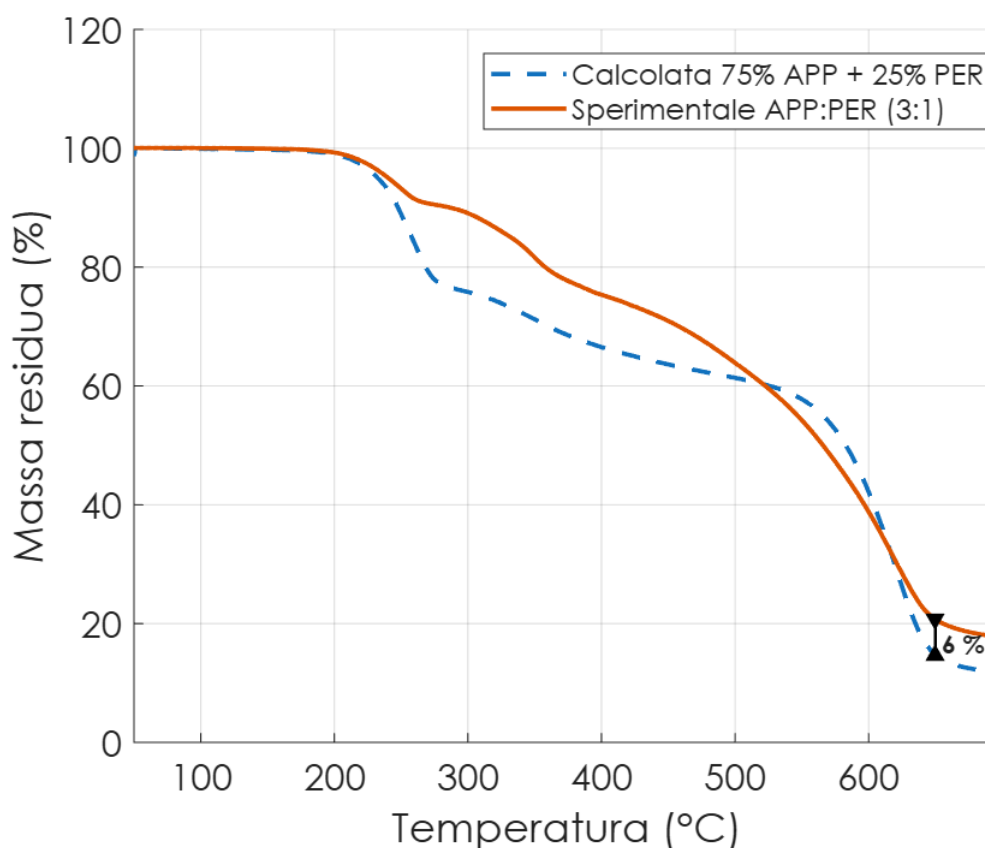


Figura 35. Curva termogravimetrica APP:PER calcolata e sperimentale a confronto

Nello specifico, sulla base del modello proposto da Coimbra *et al.*^[4] e mostrato in Figura 36, la degradazione del sistema intumescente procede attraverso cinque reazioni principali. Nella fase I, APP inizia a generare specie acide, quali ortofosfati e acidi fosforici, che reagiscono con il pentaeritritolo. Si forma così una miscela di esteri fosforici e polifosforici; al termine di questa fase compaiono i primi segni di carbonizzazione del PER, mentre in fase gas si liberano piccole quantità di H_2O e NH_3 . Col progressivo aumento di temperatura, si entra nelle fasi II e III, dentro le quali avviene la vera intumescenza: l'APP funge da agente spumificante rilasciando ammoniaca e acqua che gonfiano il materiale e favoriscono la crescita del char. La rete di esteri formatasi in precedenza si riorganizza in una schiuma carboniosa sempre più compatta. Nel frattempo, la fase gassosa resta dominata principalmente da NH_3 e H_2O .

Nella fase IV la schiuma inizia a perdere la sua porosità e si trasforma in un solido fosfo-carbonioso più stabile. Infine, si osserva la fase V, caratterizzata da un picco pronunciato di vaporizzazione a cui si correla la degradazione di specie fosfo-carboniose residue e compaiono in grandi quantità ossidi di fosforo in fase gas. Un picco a temperatura simile compare anche nella TGA dell'APP riportata precedentemente in *Figura 32*, per cui questo evento viene ricondotto alla decomposizione finale del polifosfato di ammonio residuo e dei suoi prodotti.

Questa suddivisione in fasi fornisce una chiave di lettura dei picchi DTG sperimentali: nel nostro caso, i picchi a 250°C, 349°C e 618°C ricadono rispettivamente nella fase I, nella fase III e nella fase V, coerentemente con l'attivazione acido-catalizzata del PER, la crescita e la densificazione della schiuma intumescente e, infine, la volatilizzazione delle specie fosforiche. Le fasi II e IV corrispondono a delle fasi di transizione tra i picchi di velocità massima di degradazione evidenziati nella curva DTG.

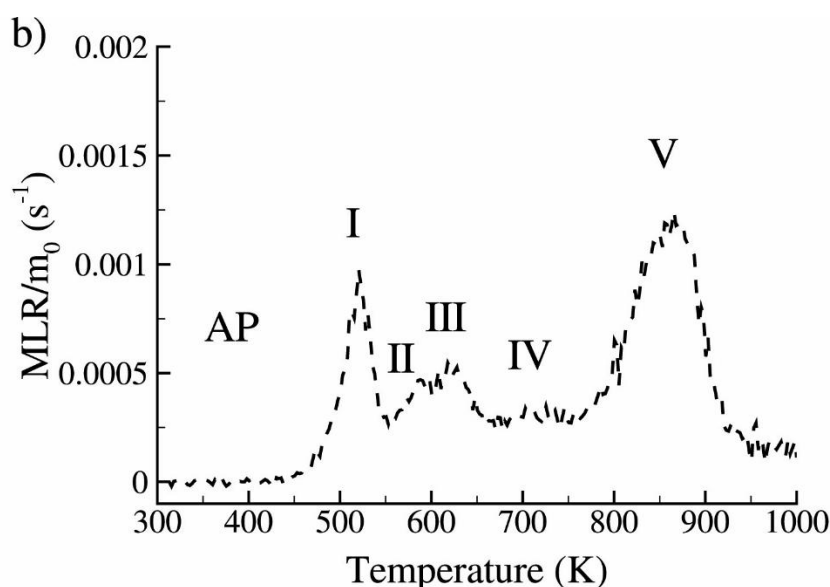


Figura 36. Fasi di degradazione di APP:PER^[17]

Infine, in *Figura 37*, sono state riportate le curve TGA del sistema intumescente sia in atmosfera inerte che in aria. Dal confronto emerge che in azoto la massa residua di APP:PER è superiore rispetto a quella osservata in aria a parità di temperature, aspetto confermato anche da un residuo maggiore a fine prova, riportato in *Tabella 17*. Ciò sottolinea come la presenza

di ossigeno nell'atmosfera di reazione porti ad un'aumento di velocità del processo dovuto anche alle reazioni di ossidazione.

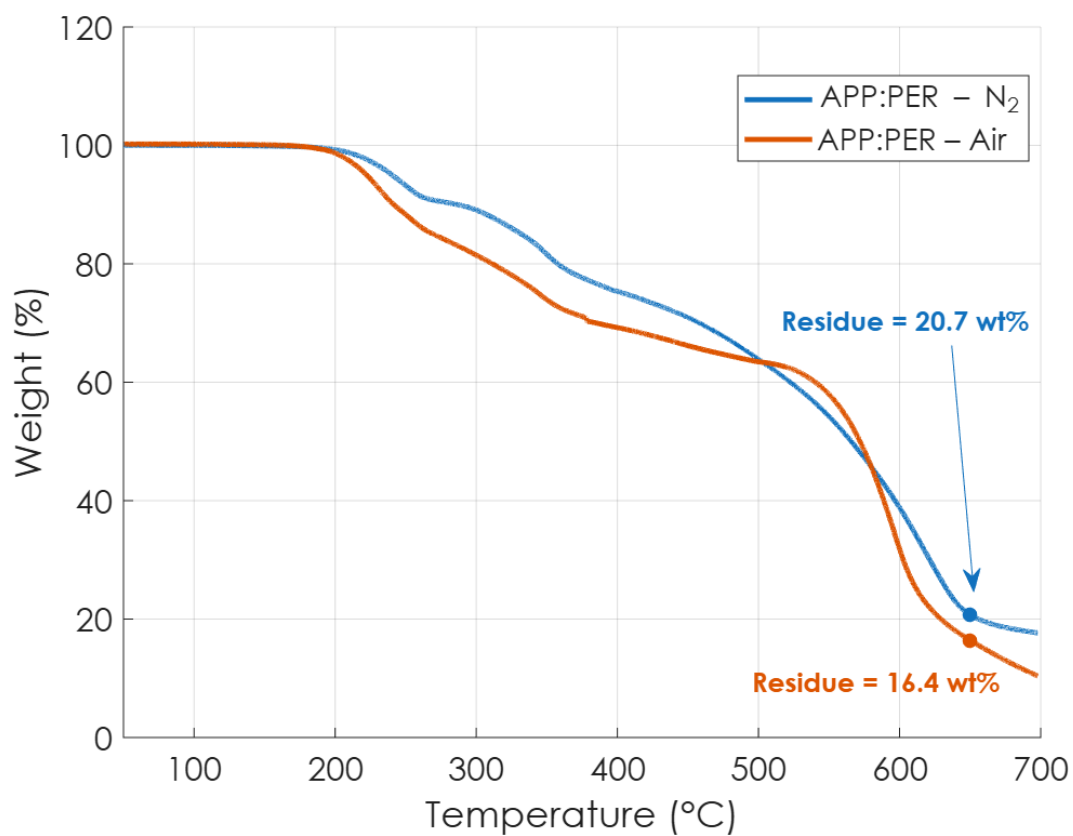


Figura 37. Curve termogravimetriche di APP:PER in azoto e aria a confronto

Tabella 17. Temperatura caratteristica e residuo di APP:PER in azoto e aria

Atmosfera	T _{onset} (°C)	Residuo (wt%)
Azoto	219	20.7
Aria	206	16.4

2.5. Caratterizzazione Mg(OH)₂

2.5.1. Termogravimetria a scansione (TGA)

L'idrossido di magnesio Mg(OH)₂ si decompone termicamente in ossido di magnesio MgO, liberando acqua secondo la reazione:



Il processo, come già anticipato in *Introduzione*, è endotermico e avviene tipicamente in un unico stadio principale di perdita di massa, sia in atmosfera inerte che in aria, come mostrato nei grafici in *Figura 38* e *Figura 39*.

La perdita di peso stechiometrica associata alla completa eliminazione di molecole d'acqua corrisponde a circa il 31 wt%, lasciando un residuo solido di MgO pari a circa il 69% della massa iniziale, come mostrato dai calcoli riportati a seguire, dove M rappresenta la massa molare e R% il residuo.

$$M_{Mg} = 24.305 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M_O = 15.999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M_H = 1.008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M_{Mg(OH)_2} = M_{Mg} + 2 (M_O + M_H) = 58.319 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{MgO} = M_{Mg} + M_O = 40.304 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R\% = \frac{M_{MgO}}{M_{Mg(OH)_2}} \cdot 100 = 69.1 \text{ wt\%}$$

Il valore di residuo osservato nella curva sperimentale in *Figura 38* e riportato in *Tabella 18* si avvicina a quello calcolato, con piccole discrepanze dovute ad eventuale umidità adsorbita inizialmente o a reazioni di disidratazione incomplete nel tempo di analisi.

Sono state riscontrate delle analogie con le curve termogravimetriche osservate in letteratura ^[18], le quali presentano dei picchi DTG in corrispondenza di temperature simili a quelle presenti nelle curve sperimentali. Nello specifico, al picco principale intorno a 408°C si attribuisce la reazione di disidratazione dell'idrossido di magnesio; al secondo picco (circa 546°C) potrebbe essere associata la decomposizione di idrossidi misti oppure di magnesite, fatto che andrebbe accertato con ulteriori analisi. ^[18]

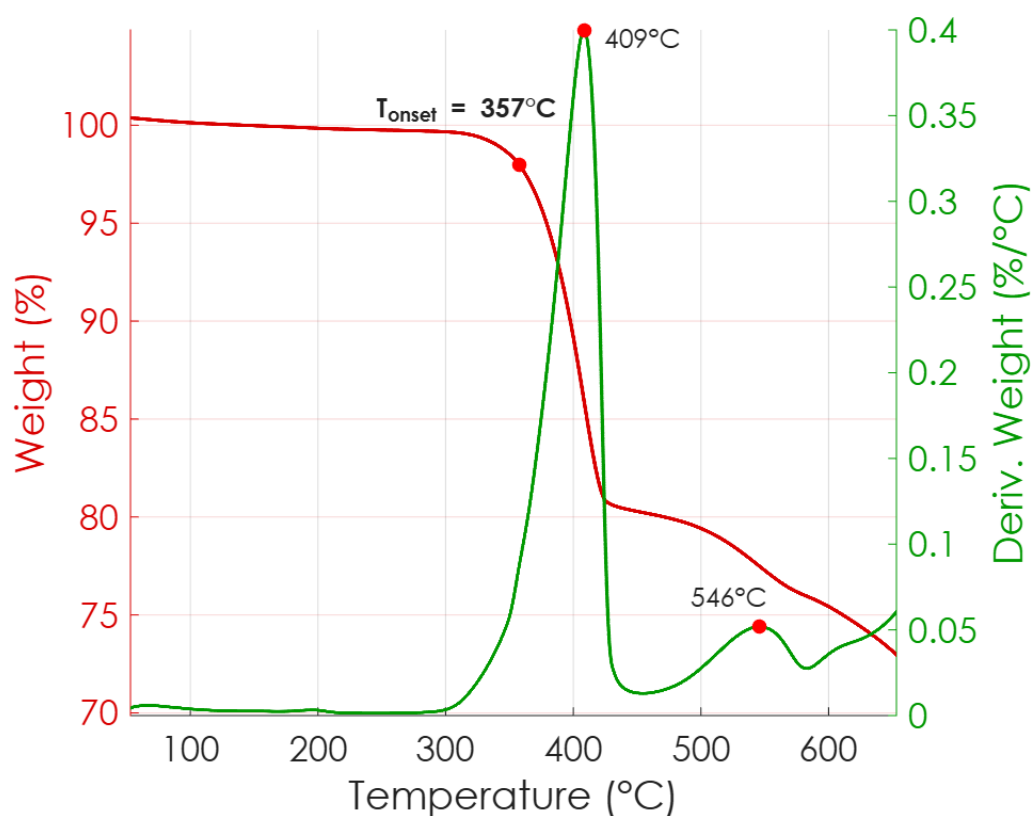


Figura 38. Curva termogravimetrica di $Mg(OH)_2$ in azoto

Tabella 18. Temperature caratteristiche e residuo di $Mg(OH)_2$ in azoto

Step di degradazione	T_{onset} (°C)	T_{max} (derivata) (°C)
1	357	409
2	-	546
Residuo a 650°C (wt%)	73.2	

Infine, in *Figura 39* è stato riportato un confronto tra le curve di $Mg(OH)_2$ in entrambe le condizioni (azoto e aria), che evidenzia un profilo pressoché simile, in quanto l'ossigeno presente in atmosfera non interviene nella reazione di disidratazione e non altera le velocità di reazione.

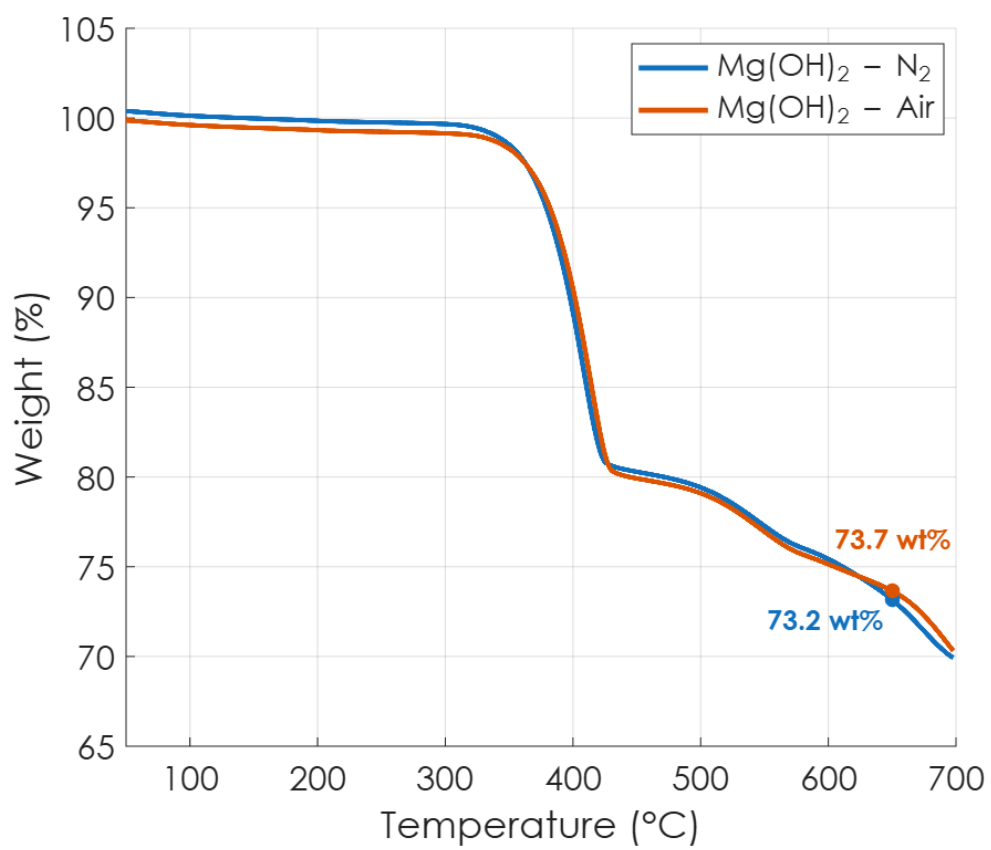


Figura 39. Curve termogravimetriche di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in azoto e aria a confronto

2.6. Caratterizzazione compositi vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

In questa sezione viene approfondita la caratterizzazione reologica e termica dei compositi contenenti il sistema intumescente APP:PER.

2.6.1. Analisi reologica – Sweep Frequency Test

Questa tipologia di analisi ha permesso di valutare l'effetto dei ritardanti di fiamma sulle proprietà reologiche dei materiali attraverso un confronto tra le curve di viscosità complessa riportate in *Figura 40*.

A bassa frequenza ω , vPP+APP:PER mostra il valore di viscosità più elevato, seguito da rPP+APP:PER, vPP e rPP. L'incremento di η^* indotto dall'introduzione dell'intumescente nella formulazione è più evidente proprio in questa regione per via della scomparsa del plateau newtoniano e della presenza di una risalita di η^* , andamento a yield stress principalmente osservabile nel composito con matrice riciclata. Questo fenomeno è spiegabile attraverso il fatto che i filler solidi dispersi limitano la mobilità delle macromolecole e ne ostacolano il completo rilassamento.

Il fatto che lo yield stress sia più evidente in rPP+APP:PER si lega bene alle evidenze microstrutturali osservate già nella *Sezione 2.2.1*. Infatti, la distribuzione dimensionale dei cluster aveva mostrato agglomerati mediamente più piccoli rispetto a quelli presenti in vPP+APP:PER, confermando quindi che il composito contenente la matrice riciclata ha permesso una migliore dispersione del ritardante di fiamma grazie alla minore viscosità della sua matrice, come dimostrato anche da *Kim et al.*^[11]

Gli effetti del ritardante di fiamma sulla mobilità delle catene polimeriche sono illustrati anche attraverso il modulo G' , i cui andamenti sono stati riportati in *Figura 41*. Si osserva come la presenza dell'additivo abbia portato in entrambi i compositi un aumento di G' per valori di ω bassi, rendendo il loro comportamento più indipendente dalla frequenza se confrontati con le curve delle matrici di partenza.

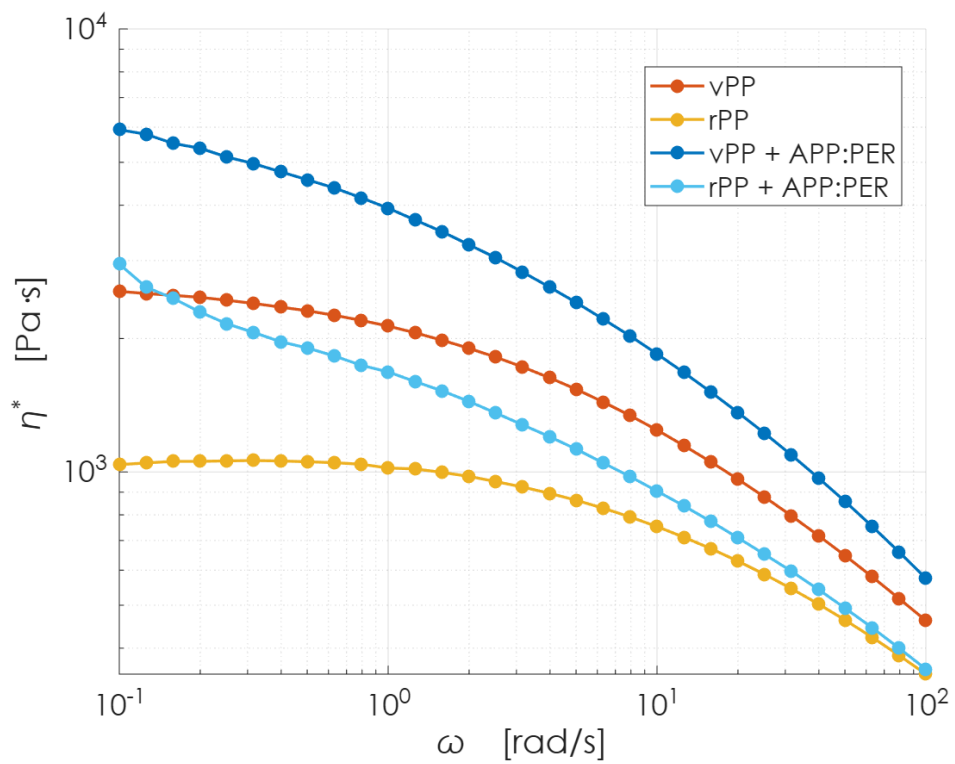


Figura 40. Curve di viscosità complessa eseguite a 180°C di vPP, rPP, vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

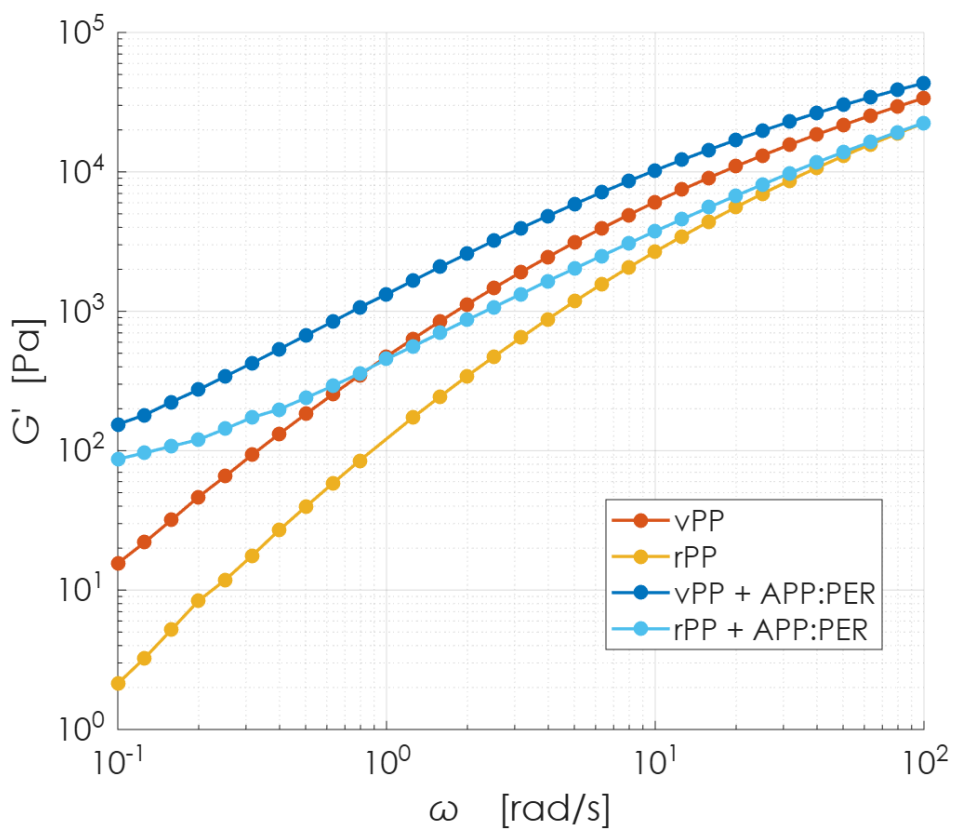


Figura 41. Curve del modulo G' eseguite a 180°C di vPP, rPP, vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

2.6.2. Termogravimetria a scansione (TGA)

Le curve termogravimetriche ottenute in azoto di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER mostrate in *Figura 42* sono state messe a confronto per mettere in luce le differenze tra i due compositi e le rispettive matrici. Il sistema contenente la matrice riciclata presenta una T_{onset} anticipata rispetto a vPP+APP:PER, aspetto coerente con una matrice meno stabile termicamente.

Dalla DTG riportata in *Figura 43* appaiono in modo chiaro quattro step di degradazione, che per entrambi i materiali risultano localizzati in intervalli di temperatura pressochè coincidenti. Il primo step è attribuibile al rilascio di acqua e ammoniaca, il secondo alla formazione del char, il terzo nonché il principale alla scissione di catena del polipropilene e, infine, il quarto alla decomposizione del residuo intumescente con la volatilizzazione delle specie fosforiche, come era stato osservato nella TGA di APP:PER.

Per entrambi i compositi, il terzo picco risulta traslato verso temperature più elevate rispetto alle matrici non additivate, indicando che il sistema intumescente ritarda il massimo rilascio di

volatili, pur anticipando l'inizio della degradazione (T_{onset}), coerentemente con l'avvio della decomposizione di APP:PER attorno a 220°C.

Un altro aspetto rilevante è la differenza di residuo a 650°C osservata in TGA nei due compositi, nettamente maggiore per rPP+APP:PER (16.3 wt%) rispetto a vPP+APP:PER (10.5 wt%), fenomeno dovuto alla maggiore formazione di char per il sistema rPP+APP:PER.

Le temperature caratteristiche e i valori di residuo dei due compositi sono stati riportati in *Tabella 19* e in *Tabella 20*.

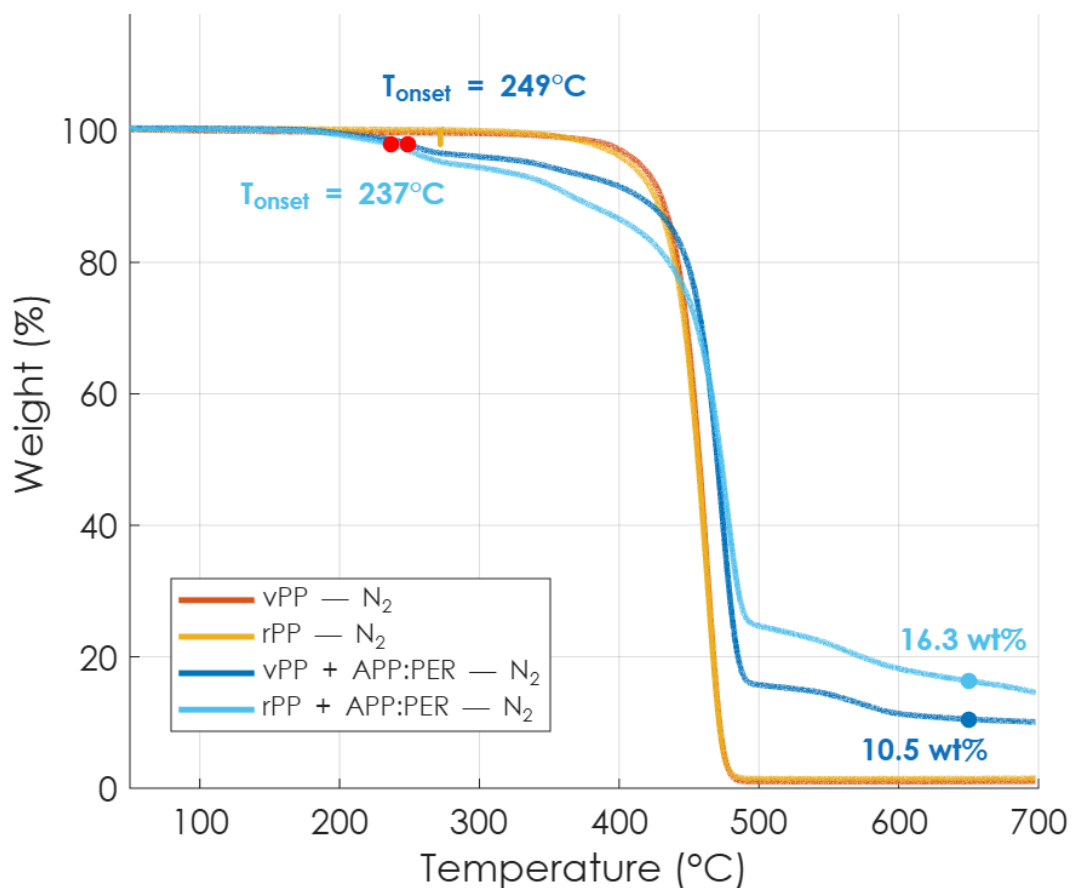


Figura 42. Curve termogravimetriche di vPP, rPP, vPP+APP:PER e rPP+APP:PER in azoto

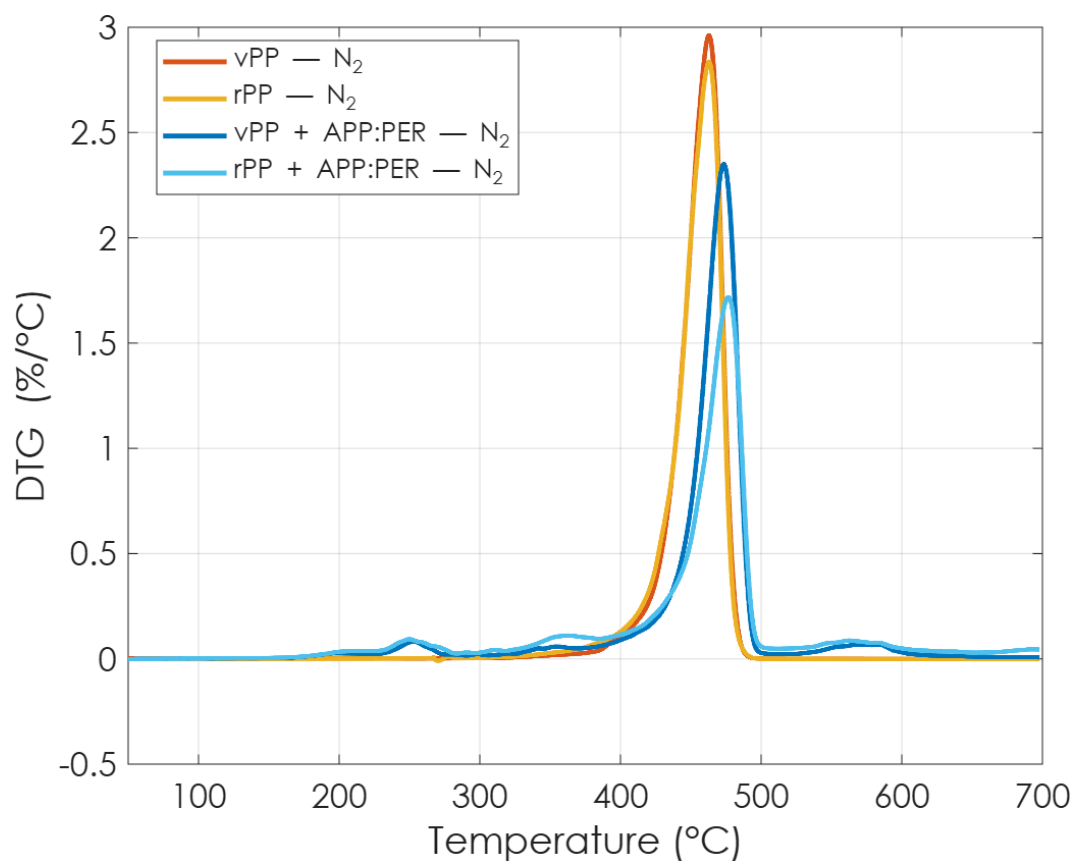


Figura 43. Curve DTG di vPP, rPP, vPP+APP:PER e rPP+APP:PER in azoto

Tabella 19. Temperature caratteristiche e residuo di vPP+APP:PER in azoto

vPP+APP:PER		
Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	249	253
2	-	354
3	-	474
4	-	583
Residuo a 650°C (wt%)	10.5	

Tabella 20. Temperature caratteristiche e residuo di rPP+APP:PER in azoto

rPP+APP:PER		
Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	237	250

2	-	363
3	-	477
4	-	563
Residuo a 650°C (wt%)	16.3	

In analogia a quanto riportato nella *Sezione 2.4.1.*, è stato effettuato un confronto tra le curve sperimentali di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER con le curve calcolate come semplice combinazione lineare equivalente al 70% della matrice e al 30% di APP:PER col fine di valutare l'interazione tra il polipropilene e il sistema intumescente.

In *Figura 44* viene riportato il primo confronto riguardante il composito vPP+APP:PER, dove si osserva che fino a circa 420°C le due curve sono sovrapposte. Al crescere della temperatura, invece, compare una deviazione per la quale la curva sperimentale presenta una perdita di massa minore rispetto a quella prevista dalla miscela calcolata e conduce anche ad un residuo maggiore, con un incremento pari al 3.6%. Questo scarto, seppur modesto, è significativo perché indica che in presenza di APP:PER una frazione di polipropilene non volatilizza, ma viene parzialmente carbonizzata. Dunque, oltre al contributo additivo, emerge un effetto sinergico tra vPP e APP:PER, in accordo con quanto riportato da *Camino et al.* e illustrato in *Figura 45*.^[3]

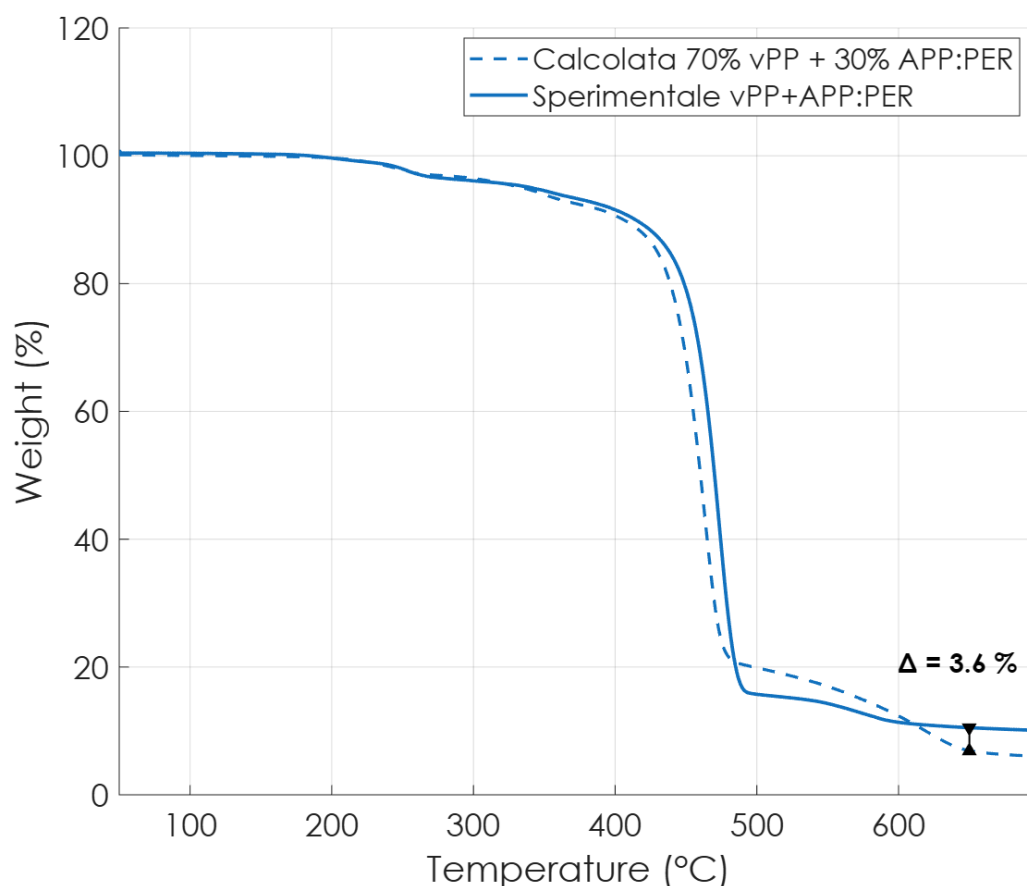


Figura 44. Curva termogravimetrica di vPP+APP:PER calcolata e sperimentale a confronto

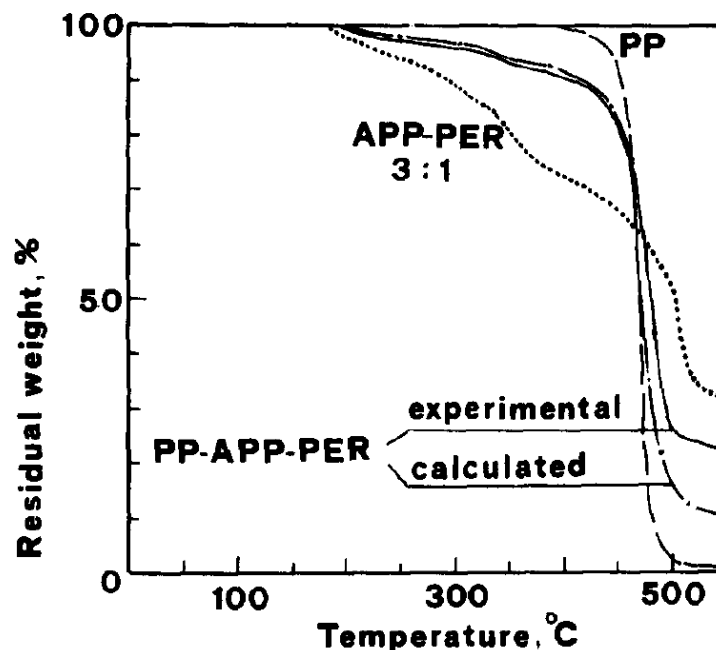


Figura 45. Curve termogravimetriche calcolata e sperimentale di vPP+APP:PER dalla letteratura^[3]

Nel caso del composito rPP+APP:PER, il confronto tra curva sperimentale e calcolata (Figura 46) mette in evidenza una sinergia più marcata rispetto al sistema con matrice vergine. Sino a circa 250°C le due curve risultano sovrapposte, ma nel tratto tra 250°C e 420°C quella sperimentale mostra una perdita di massa più rilevante. Il trend, poi, si inverte in corrispondenza della temperatura di massima velocità di degradazione (corrispondente alla fase di scissione di catena del polipropilene come visto nella TGA), con una discesa della curva sperimentale meno marcata, segno di un processo di volatilizzazione delle specie più rallentato. Questo effetto si riflette sul residuo finale preso a 650°C: infatti, il composito mostra un valore più elevato di 9.1% rispetto al valore previsto dalla semplice regola delle miscele. Dunque, anche in questo caso una frazione di rPP è stata carbonizzata.

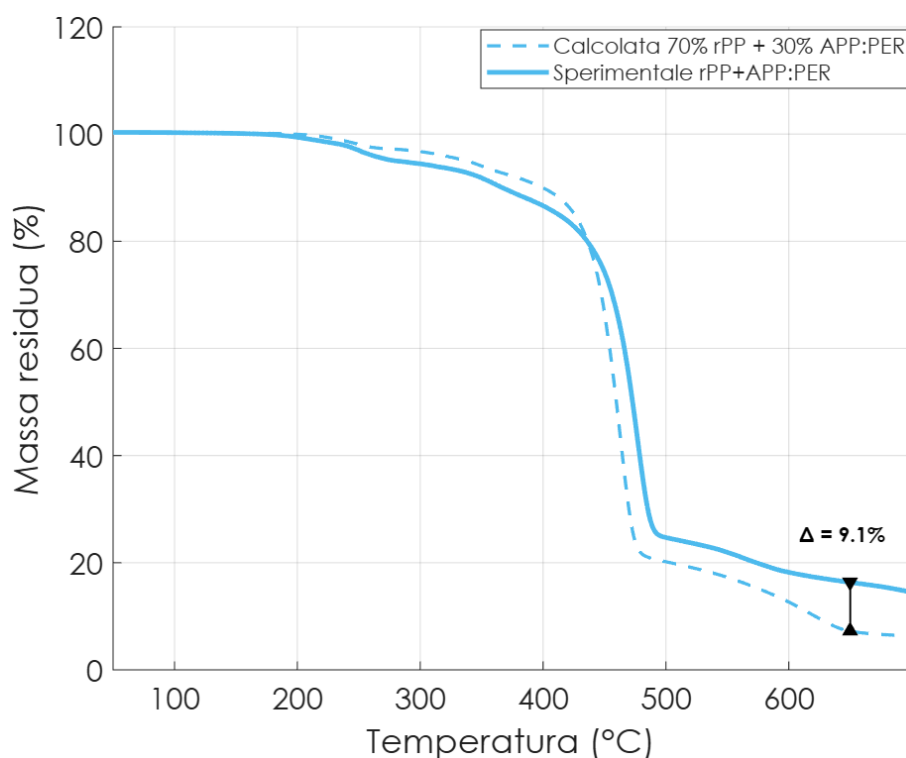


Figura 46. Curva termogravimetrica di vPP+APP:PER calcolata e sperimentale a confronto

Nel confronto in aria tra i due sistemi intumescenti con matrice vergine e riciclata emergono alcune differenze rispetto a quanto osservato in atmosfera inerte. Entrambi i materiali mostrano uno step principale di degradazione, anticipato rispetto alle curve misurate in azoto, indice del fatto che l'ossigeno innesca in modo anticipato le reazioni di degradazione. Le curve DTG aggiungono delle informazioni rispetto alla velocità massima di degradazione dei materiali: per vPP+APP:PER il massimo della velocità di degradazione è in corrispondenza di circa 292°C, mentre rPP+APP:PER mostra un massimo leggermente spostato verso temperature più alte. Questo comportamento, che combina una T_{onset} anticipata (225°C) ma un massimo della velocità di degradazione posticipato è coerente con il duplice effetto dell'aria: da un lato facilita le prime reazioni, dall'altro la formazione anticipata di intumescente rallenta la volatilizzazione della matrice, spostandone il massimo. Le piccole spalle visibili sulle curve DTG, invece, possono essere ricondotte alla formazione dello strato fosfo-carbonioso.

Un'altra differenza con le curve misurate in azoto riguarda il residuo calcolato a 650°C nei due materiali: per vPP+APP:PER questo corrisponde al 16.6 wt%, mentre per rPP+APP:PER corrisponde al 13.9 wt%, valori che sono stati riportati in *Tabella 21*. Quindi, in questo caso, il composito con matrice riciclata presenta un valore di residuo inferiore rispetto al composito con matrice vergine, che potrebbe essere spiegato con una minore stabilità del materiale riciclato in atmosfera ossidante.

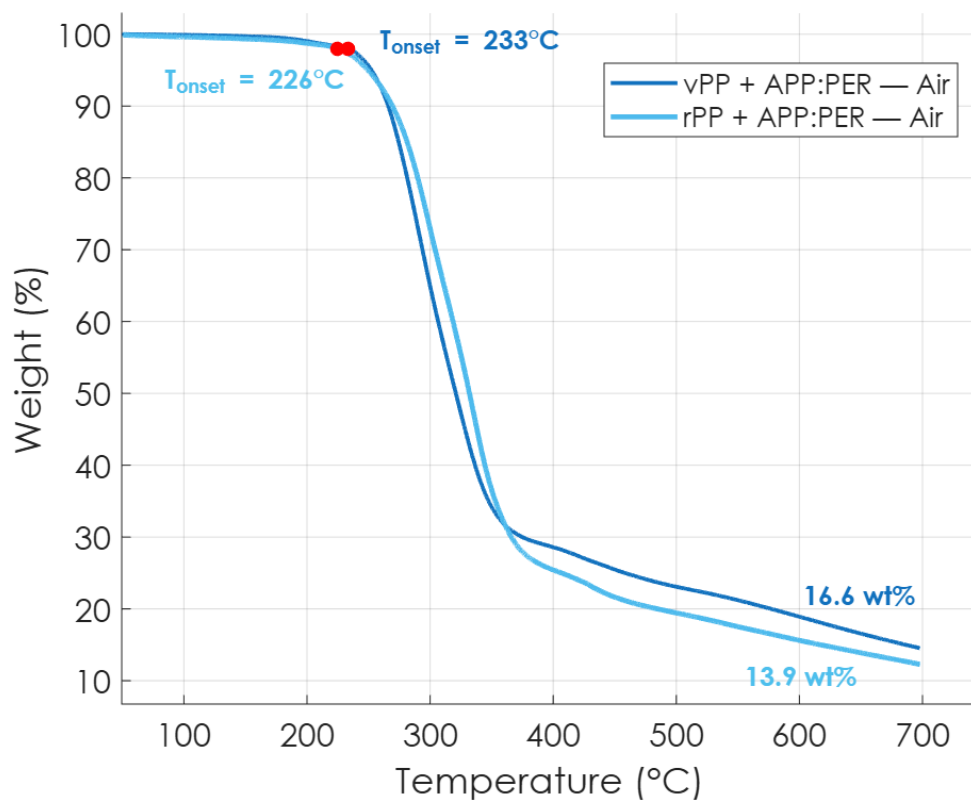


Figura 47. Curve termogravimetriche di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER in aria a confronto

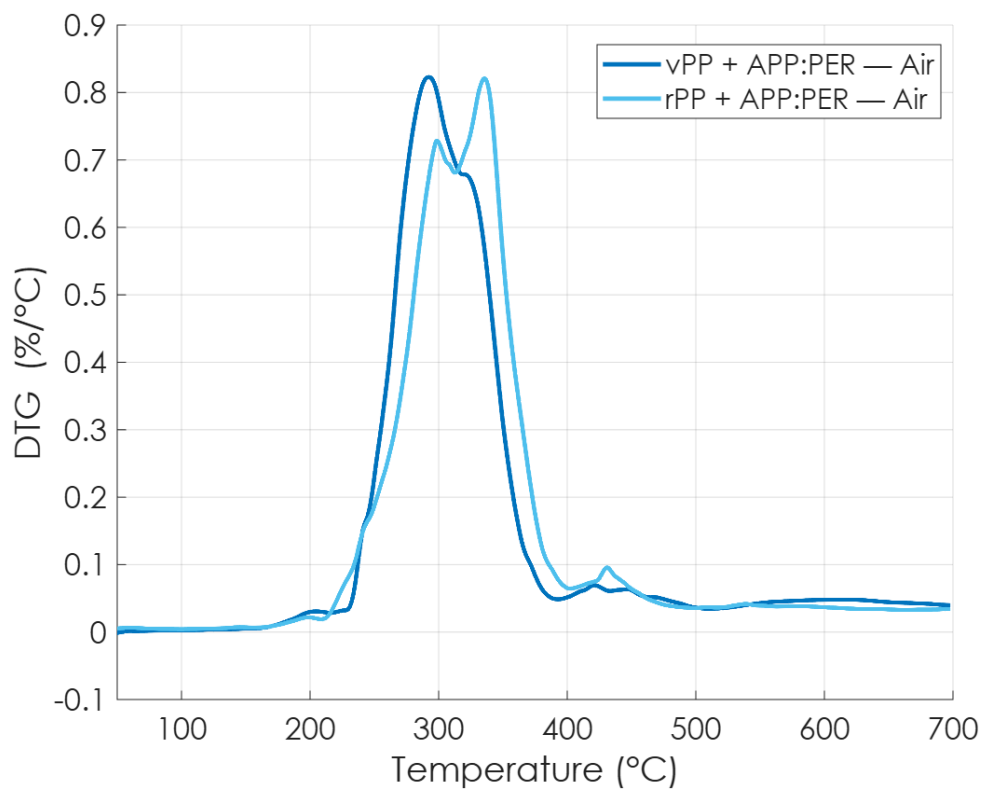


Figura 48. Curve DTG di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER in aria a confronto

Tabella 21. Temperature caratteristiche e residuo di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER in aria

vPP+APP:PER		rPP+APP:PER	
T _{onset} (°C)	Residuo a 650°C (wt%)	T _{onset} (°C)	Residuo a 650°C (wt%)
233.44	16.6	225	13.9

2.7. Caratterizzazione compositi vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂

In questa sezione viene approfondita la caratterizzazione reologica e termica dei compositi contenenti Mg(OH)₂.

2.7.1. Analisi reologica – Sweep Frequency Test

In *Figura 49* sono state riportate le curve di viscosità complessa di vPP+Mg(OH)₂, rPP+Mg(OH)₂, vPP e rPP col fine di valutare l'effetto del ritardante inorganico sulla reologia dei materiali.

Nei compositi caricati con Mg(OH)₂ si osserva un marcato incremento della viscosità complessa rispetto alle matrici di partenza, che è accompagnato anche da un evidente shear-thinning lungo tutto l'intervallo di frequenze considerato e con assenza del plateau newtoniano che invece è visibile in vPP e rPP. Inoltre, la differenza di viscosità tra i due compositi è riconducibile alla variazione di viscosità che era già stata osservata nelle matrici vPP e rPP, dovuta al calo del peso molecolare.

Anche in questo caso, l'introduzione dei ritardanti di fiamma ha portato a tempi di rilassamento più lunghi per via dei vincoli fisici imposti alla mobilità delle catene. A conferma di ciò, in *Figura 50* sono stati riportati gli andamenti del modulo G' che mostrano un complessivo aumento del suo valore per i compositi, ma con una dipendenza nettamente inferiore dalla frequenza ω rispetto a quanto osservato nei polimeri vPP e rPP.^[19]

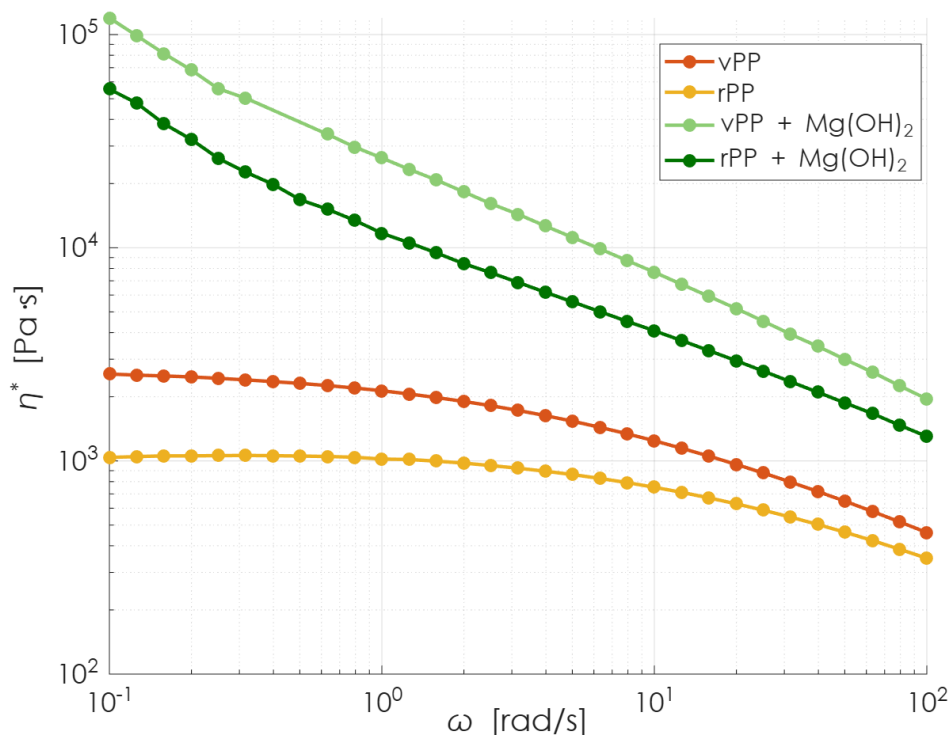


Figura 49. Curve di viscosità complessa di vPP, rPP, vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂ a confronto

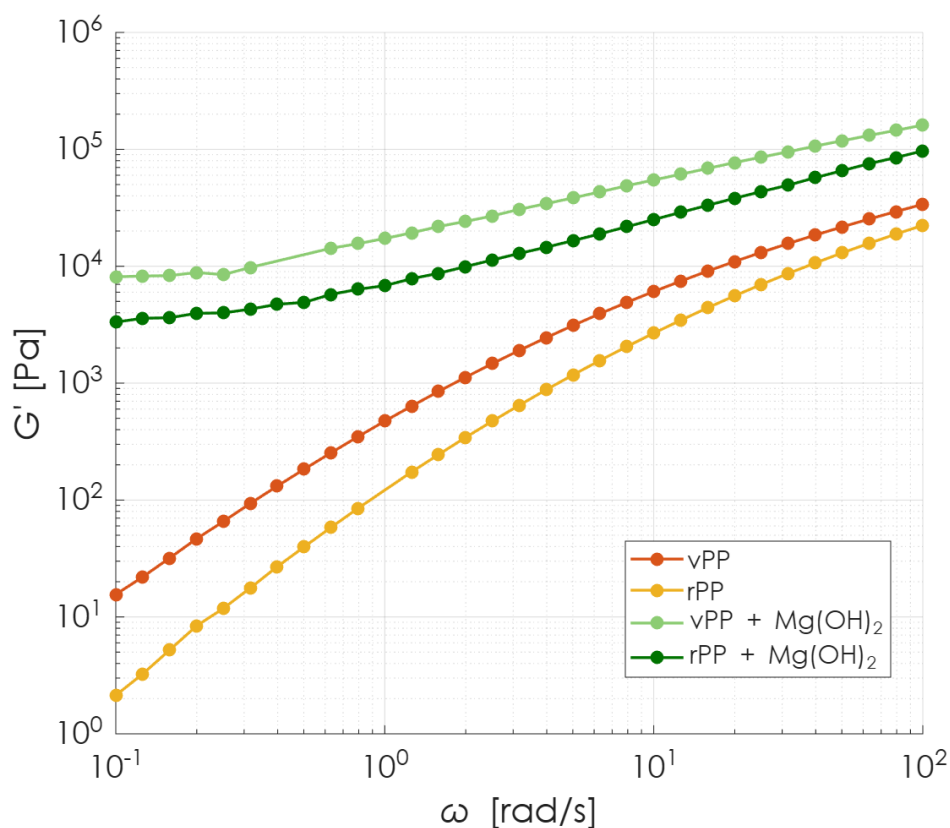


Figura 50. Curve del modulo G' di vPP, rPP, vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂ a confronto

2.7.2. Termogravimetria a scansione (TGA)

In Figura 51 viene riportato un confronto tra le TGA dei compositi contenenti Mg(OH)₂ e le due matrici. Il primo aspetto rilevante è l'inizio anticipato della degradazione dei compositi rispetto ai polimeri vPP e rPP, riconducibile all'inizio della reazione di disidratazione del ritardante di fiamma inorganico, che viene seguito dalla scissione della catena del polipropilene con l'aumentare della temperatura. Sebbene siano presenti due step di degradazione, dalle curve non si riesce ad apprezzarli in modo distinto.

Un'altra considerazione riguarda la temperatura di massima velocità di degradazione dei compositi, come mostrato in Figura 52, che se confrontata con la $T_{\max}$ di Mg(OH)₂, risulta essere più alta. Il motivo, già mostrato da Dittrich^[20], è legato alla difficoltà dell'acqua in fase gassosa a diffondere attraverso il fuso polimerico prima di essere rilasciata, anche per via dell'elevata viscosità data dall'additivo. Inoltre, confrontando le curve TGA dei compositi con quelle dei polimeri puri, si osserva nei primi una perdita di massa nettamente inferiore, attribuibile alla grande quantità di additivo (60 wt%) presente nella formulazione, che ha effetto di diluizione sul polimero. Infatti, la quantità di residuo riscontrata nei compositi è coerente con la stechiometria della reazione di disidratazione di Mg(OH)₂: se da questa molecola permane circa il 69% in massa come MgO, con il 60 wt% di additivo si attende un residuo di circa il 41 wt%. I valori sperimentali ottenuti, 41 wt% per vPP+Mg(OH)₂ e 44% per rPP+Mg(OH)₂, sono in ottimo accordo con questa stima.

Le temperature caratteristiche e i residui dei due compositi sono state riportate in *Tabella 22* e *Tabella 23*.

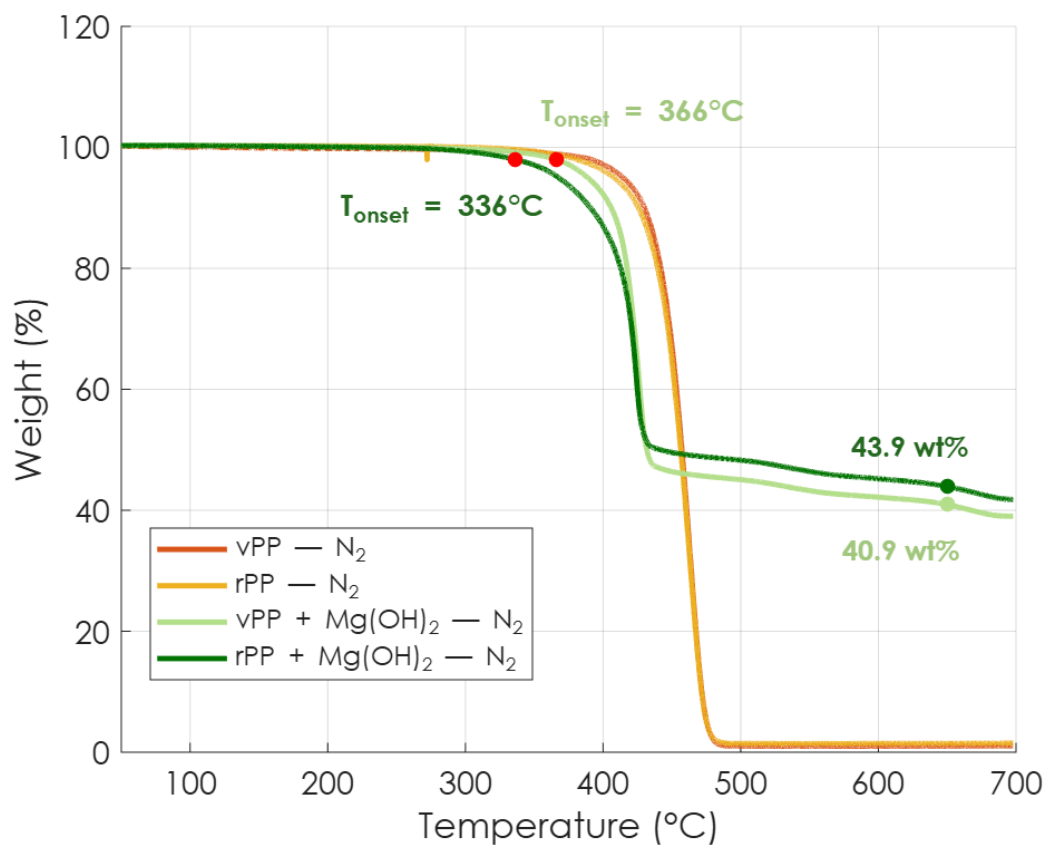


Figura 51. Curve termogravimetriche di vPP, rPP, vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂ in azoto

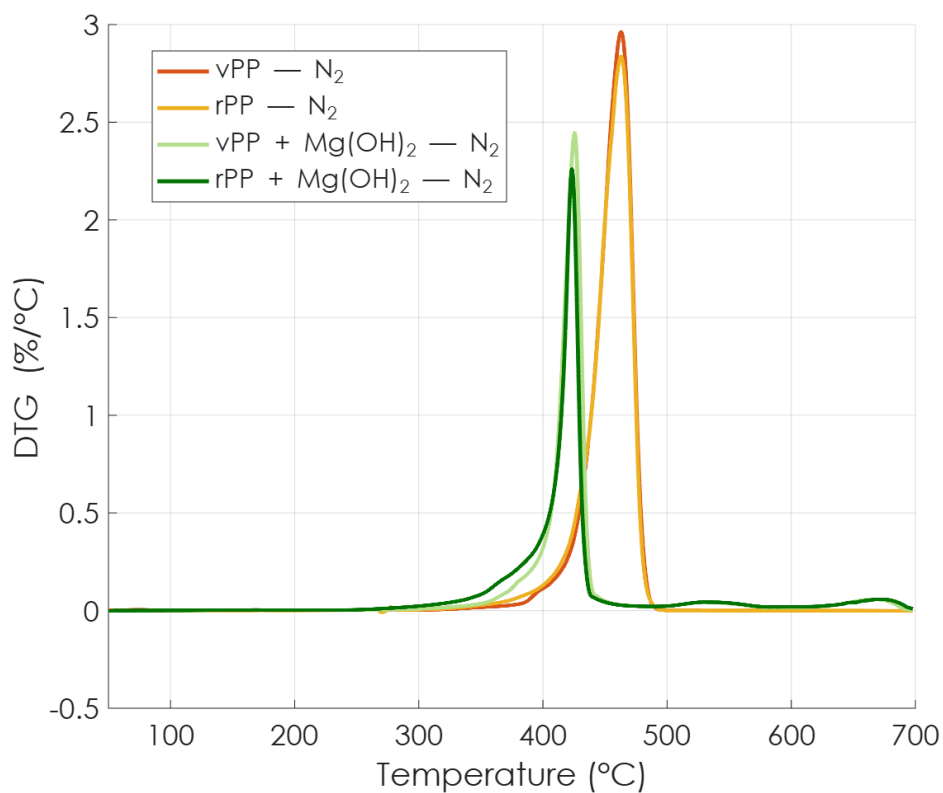


Figura 52. Curve DTG di vPP, rPP, vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂ in azoto

Tabella 22. Temperature caratteristiche e residuo di vPP+Mg(OH)₂ in azoto

vPP+Mg(OH) ₂		
Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	366	426
Residuo a 650°C (wt%)	40.9	

Tabella 23. Temperature caratteristiche e residuo di rPP+Mg(OH)₂ in azoto

rPP+Mg(OH) ₂		
Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	336	423
Residuo a 650°C (wt%)	43.9	

Col fine di verificare, anche in questo caso, l'eventuale presenza di interazioni tra additivo e matrice, è stata costruita una curva calcolata come combinazione lineare dei risultati TGA dei singoli costituenti, considerando un contributo del 40% di vPP e del 60% di Mg(OH)₂. La curva così ottenuta è stata poi confrontata con quella sperimentale del compositi vPP+Mg(OH)₂ (Figura 53).

Dal confronto emerge che sino a circa 400°C le curve sono coincidenti, mentre nell'intervallo di decomposizione, la curva calcolata mostra un andamento dove sono visibili due step di degradazione più distinti, attribuibili alla reazione di disidratazione dell'additivo e poi della degradazione del polipropilene. Invece, la curva sperimentale presenta un crollo concentrato in un intervallo più ristretto di temperatura. Inoltre, l'aumento della viscosità del composito e la conseguente diffusione rallentata del vapore d'acqua attraverso la matrice fanno sì che la disidratazione del ritardante di fiamma inorganico e la pirolisi del polimero non siano due eventi temporalmente distaccati, ma sovrapposti.

Per quanto riguarda il residuo a 650°C, la TGA di Mg(OH)₂ puro aveva mostrato un residuo di circa 73 wt%, dunque superiore al 69 wt% previsto dalla stechiometria. Di conseguenza, effettuando la combinazione lineare dei risultati di TGA di vPP e Mg(OH)₂ si è giunti ad un residuo maggiore di quello atteso (41 wt%), valore invece che viene rispettato dalla TGA sperimentale del composito.

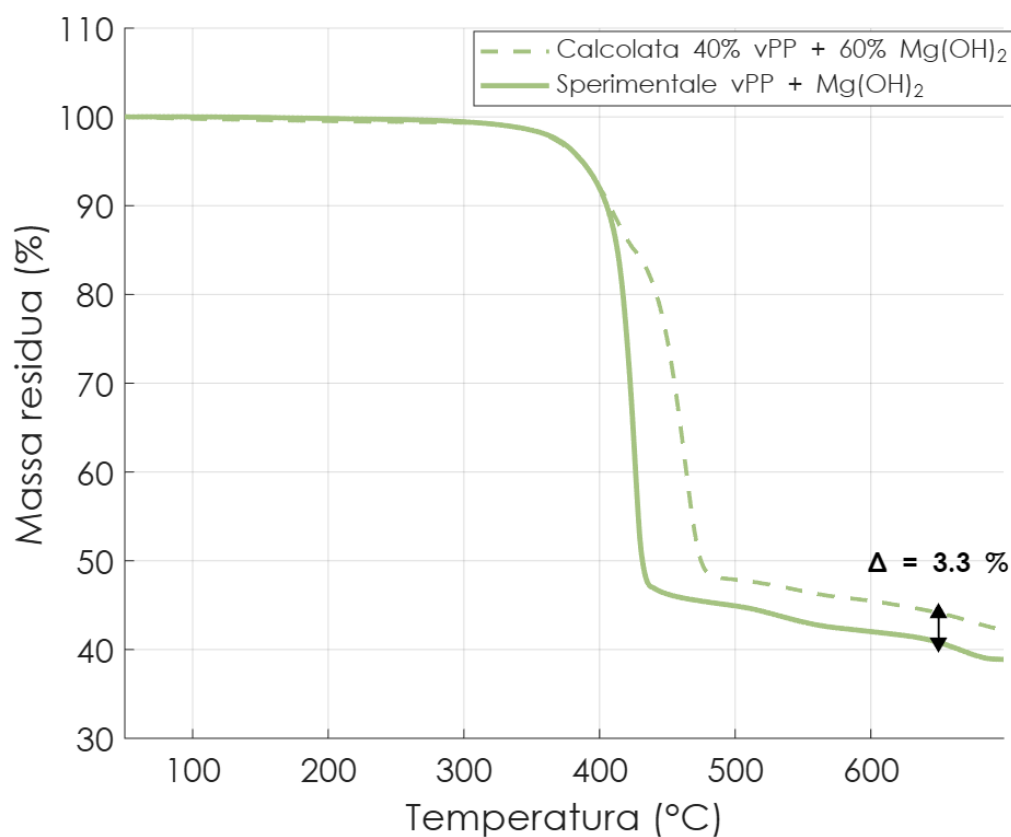


Figura 53. Curva termogravimetrica di vPP+Mg(OH)₂ calcolata e sperimentale a confronto

Analogamente a quanto fatto prima, anche per il composito con matrice riciclata è stata eseguita una verifica sulla presenza di interazioni tra polimero e additivo, costruendo la curva calcolata e mettendola a confronto con quella sperimentale, come riportato in *Figura 54*.

In questo caso la pendenza delle due curve risulta essere simile, ma l'andamento di rPP+Mg(OH)₂ risulta essere spostato a temperature più basse rispetto a quelle previste dalla semplice somma dei contributi. Un altro aspetto rilevante è la differenza contenuta tra quello calcolato e quello sperimentale, risultato completamente diverso da quello osservato in precedenza per vPP+Mg(OH)₂.

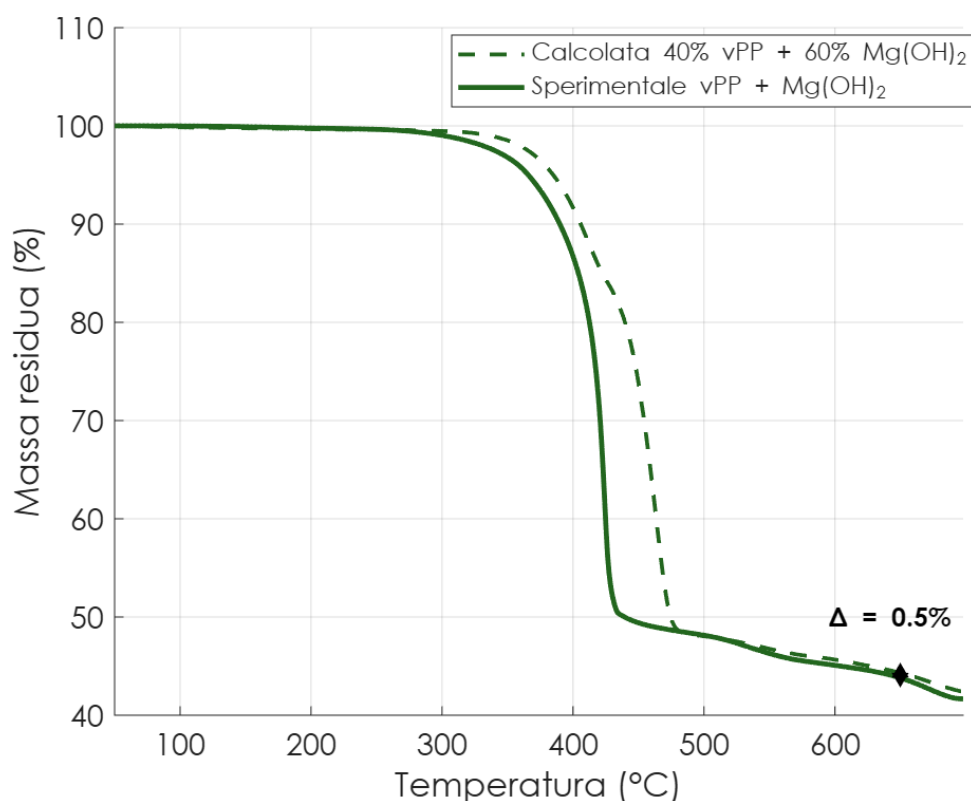


Figura 54. Curva termogravimetrica di rPP+Mg(OH)₂ calcolata e sperimentale a confronto

Infine, sono state eseguite prove TGA condotte in aria sui compositi contenenti Mg(OH)₂. Le curve termogravimetriche, riportate in Figura 55, mostrano due profili praticamente sovrapposti, con un inizio degradazione molto simile ed anticipato rispetto a quello visto in atmosfera inerte, effetto dato dalla presenza di ossigeno in atmosfera che agisce sulla matrice polimerica, velocizzandone la sua degradazione.

Un'altra differenza con le curve ottenute in azoto riguarda i residui a 650°C, i quali in questo caso differiscono di meno dell'1 wt%, valore più basso di quello visto in Figura 51, sebbene il composito con la matrice riciclata continui a rimanere il materiale con il residuo più alto (Tabella 24 e Tabella 25).

Nelle curve DTG (Figura 56), il picco principale nel caso di rPP+Mg(OH)₂ appare leggermente spostato verso temperature più alte, ma al contempo presenta una maggiore intensità. Il massimo viene seguito da picchi minori che invece non sono visibili in atmosfera inerte: in questo caso l'ordine delle reazioni cambia, in quanto il polipropilene inizia a degradarsi prima che avvenga la deidrossilazione di Mg(OH)₂. Questa sequenza, che raffigura in modo più realistico ciò che accadrebbe in caso di incendio, mostra anche una maggiore efficacia del filler inorganico in atmosfera ossidante rispetto a quella inerte. Infatti, osservando l'intensità dei picchi DTG in Figura 56 e confrontandoli con quelli in Figura 52, questi appaiono molto più bassi. Come spiegato da Shen et al.^[21], mentre il polipropilene comincia ad ossidarsi, le particelle di Mg(OH)₂ sono ancora intatte e ostacolano fisicamente il passaggio dell'ossigeno

verso la massa polimerica, intrappolando anche l'uscita dei volatili. Successivamente il ritardante inorganico si decompone, assorbe calore e rilascia H_2O , diluendo i gas combustibili.

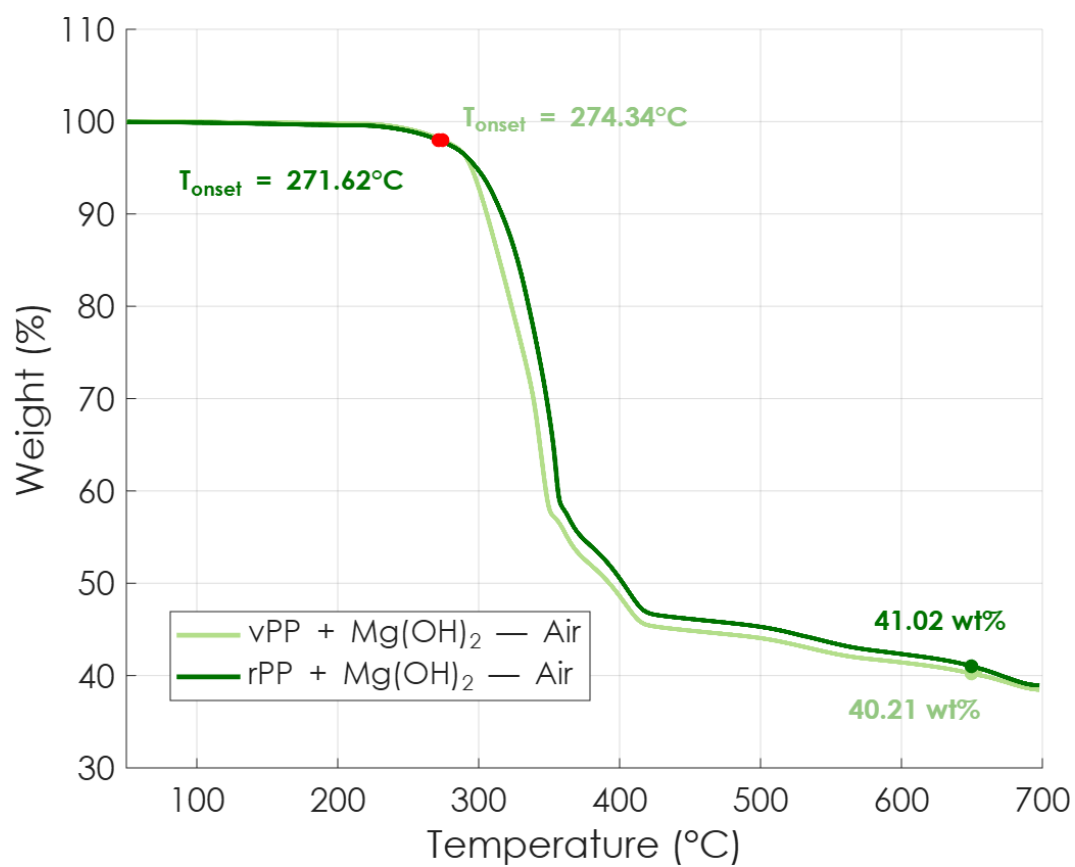


Figura 55. Curve termogravimetriche di vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂ in aria

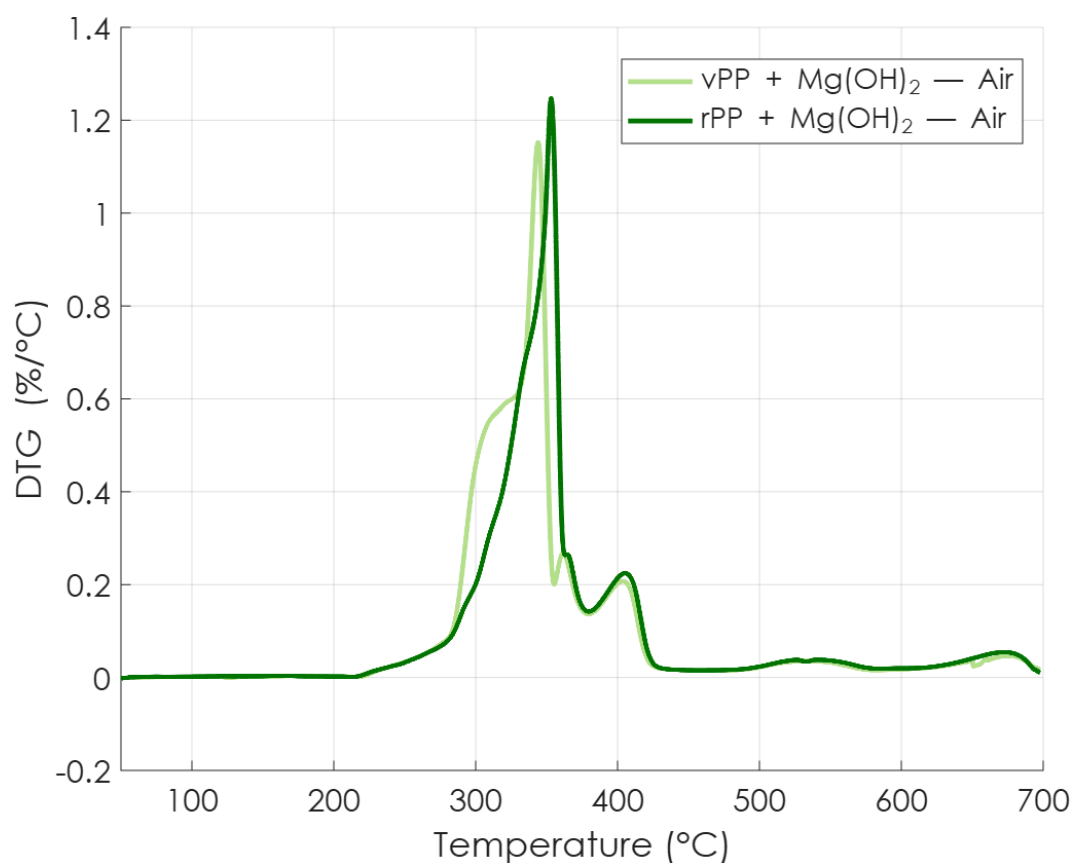


Figura 56. Curve DTG di vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂ in aria

Tabella 24. Temperature caratteristiche e residuo di vPP+Mg(OH)₂ in aria

vPP+Mg(OH) ₂		
Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	274	344
2	-	362
3	-	404
Residuo a 650°C (wt%)	40.2	

Tabella 25. Temperature caratteristiche e residuo di rPP+Mg(OH)₂ in aria

rPP+Mg(OH) ₂		
Step di degradazione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	272	353
2	-	405
Residuo a 650°C (wt%)	41.0	

3. Prove al fuoco

In questo capitolo verranno mostrati e discussi i risultati delle prove al fuoco effettuate sui materiali oggetto di questo lavoro di tesi.

3.1. Test di combustione non forzata con fiamma - UL-94

3.1.1. Risultati vPP e rPP

Come già anticipato in *Introduzione*, il test UL-94 valuta l'innesco su piccola scala e la propagazione in verticale della fiamma, assegnando una classe di infiammabilità crescente che va da V-2 a V-0, dove V-0 è la più severa in quanto richiede lo spegnimento rapido della fiamma e l'assenza di gocciolamento che inneschi il cotone.

I risultati riportati in *Tabella 26* e *Tabella 27* per vPP e rPP confermano il comportamento intrinsecamente infiammabile del polipropilene non additivato: tutti i provini, infatti, si sono accesi facilmente, hanno mostrato gocciolamento e innesco del cotone, e la fiamma ha raggiunto le pinze.

Dopo la prima applicazione della fiamma, i tempi di estinzione t_1 sono dell'ordine di pochi secondi, ma alla seconda applicazione il tempo di spegnimento t_2 supera sistematicamente i 30 s. Di conseguenza, sia vPP che rPP risultano non classificabili (N.C.), risultato concorde con quanto visto in altri studi.^[22]

Inoltre, le differenze tra vergine e riciclato sono marginali e il quadro ottenuto motiva l'introduzione di sistemi come i ritardanti di fiamma per ottenere una riduzione dell'infiammabilità di questi polimeri.

Tabella 26. Risultati del test UL-94 di vPP

vPP	M _{res} (wt%)	t ₁	t ₂	Raggiungimento pinze	Gocciolamento	Innesco cotone	Classificazione
1	\	2 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC
2	\	7 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC
3	\	8 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC
4	\	3 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC
5	\	7 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC

Tabella 27. Risultati del test UL-94 di rPP

rPP	M _{res} (wt%)	t ₁	t ₂	Raggiungimento pinze	Gocciolamento	Innesco cotone	Classificazione
1	\	2 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC
2	\	5 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC
3	\	6 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC
4	\	7 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC
5	\	3 s	> 30 s	Sì	Sì	Sì	NC

3.1.2. Risultati vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

Come riportato in *Tabella 28*, nel caso del composito vPP+APP:PER, tutti i cinque provini si sono autoestinti immediatamente a seguito della prima e della seconda accensione ($t_1 = 0$ s e $t_2 \leq 4$ s), senza raggiungimento delle pinze, senza gocciolamento e quindi innesco del cotone. La classificazione è risultata V-0 per ogni prova, risultato che conferma l'efficacia del sistema intumescente^[23]. I residui del test sono stati riportati in *Figura 57*.

Tabella 28. Risultati del test UL-94 di vPP+APP:PER

vPP+ APP: PER	M _{res} (wt%)	t ₁	t ₂	Raggiungimento pinze	Gocciolamento	Innesco cotone	Classificazione
1	99.2%	0 s	0 s	no	no	no	V-0
2	99.2%	0 s	4 s	no	no	no	V-0
3	98.4%	0 s	0 s	no	no	no	V-0
4	98.9%	0 s	1 s	no	no	no	V-0
5	98.7%	0 s	2 s	no	no	no	V-0

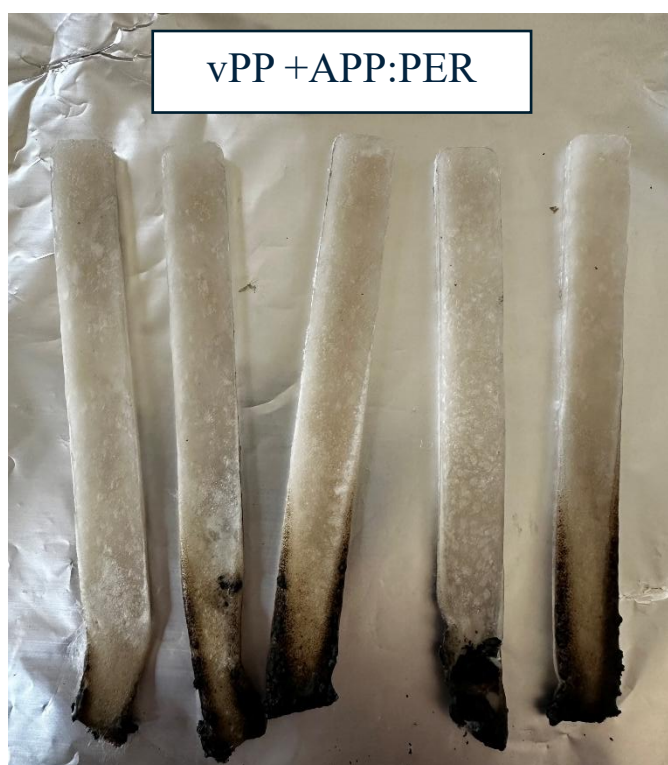


Figura 57. Residui del test UL-94 di vPP+APP:PER

Per il composito rPP+APP:PER è stato necessario ripetere la prova su dieci provini, evidenziando una variabilità tra i campioni che ha portato ad una classificazione che oscilla tra V-0 e V-2. I tempi di spegnimento rimangono anche in questo caso brevi, ma nella metà dei test eseguiti è stato osservato gocciolamento con innesco del cotone. Questo comportamento è

attribuibile ad una minore viscosità della matrice riciclata che facilita il distacco di gocce prima che si formi lo strato compatto di char.

I risultati dei test condotti sul composito con matrice riciclata sono stati riportati in *Tabella 29* e i residui del test sono stati mostrati in *Figura 58*.

Tabella 29. Risultati del test UL-94 di rPP+APP:PER

rPP+ APP: PER	M _{res} (wt%)	t1	t2	Raggiungimento pinze	Gocciolamento	Innesco cotone	Classificazione
1	98%	0 s	7 s	no	Sì	Sì	V-2
2	99.5%	0 s	5 s	no	No	No	V-0
3	99.3%	0 s	1 s	no	Sì	Sì	V-2
4	96.5%	0 s	0 s	no	No	No	V-0
5	99.3%	0 s	0 s	no	No	No	V-0
6	94.3%	0 s	1 s	no	No	No	V-0
7	99.2%	0 s	1 s	no	Sì	Sì	V-2
8	96%	0 s	8 s	no	Sì	Sì	V-2
9	97.6%	0 s	1 s	no	Sì	Sì	V-2
10	98.9%	0 s	0 s	no	No	No	V-0



Figura 58. Residui del test UL-94 di rPP+APP:PER

3.1.3. Risultati vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂

Osservando i risultati del test in *Tabella 30* e *Tabella 31* relativi ai compositi contenenti Mg(OH)₂, il quadro appare pressoché sovrapponibile: in entrambi i casi si registra gocciolamento con innesco del cotone e l'esito finale è non classificabile (N.C.). L'unico scostamento evidente riguarda la massa residua a fine prova, che risulta essere in media maggiore nel composito con matrice riciclata. Per interpretare questa differenza è stato considerato un parametro aggiuntivo non previsto dalla classificazione standard, ovvero il tempo al gocciolamento dopo l'accensione. Grazie a questa valutazione è emerso che nel composito con matrice riciclata il gocciolamento avviene prima (29.6 ± 5 s) rispetto al composito con matrice vergine (40 ± 6 s). Questa differenza è coerente con la minore viscosità della matrice riciclata che porta ad un distacco anticipato della porzione infiammata, con un gocciolamento più rapido. Ciononostante, la presenza di incandescenza (detta *afterglow*) ha determinato il superamento del limite dei 30 s previsto dalla norma, rendendo non classificabile l'esito di entrambi i materiali.

In *Figura 59* vengono riportati i residui delle prove UL-94 e risulta evidente la differenza di massa residua tra le due tipologie di compositi.

Tabella 30. Risultati del test UL-94 di vPP+Mg(OH)₂

vPP + Mg(OH) ₂	M _{res} (wt%)	t1	t2	Raggiungimento pinze	Gocciolamento	Innesco cotone	Classificazione
1	55%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC
2	26%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC
3	19%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC
4	75%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC
5	55%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC

Tabella 31. Risultati del test UL-94 di rPP+Mg(OH)₂

rPP + Mg(OH) ₂	M _{res} (wt%)	t1	t2	Raggiungimento pinze	Gocciolamento	Innesco cotone	Classificazione
1	63%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC
2	69%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC
3	47%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC
4	65%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC
5	78%	> 30 s	\	Sì	Sì	Sì	NC

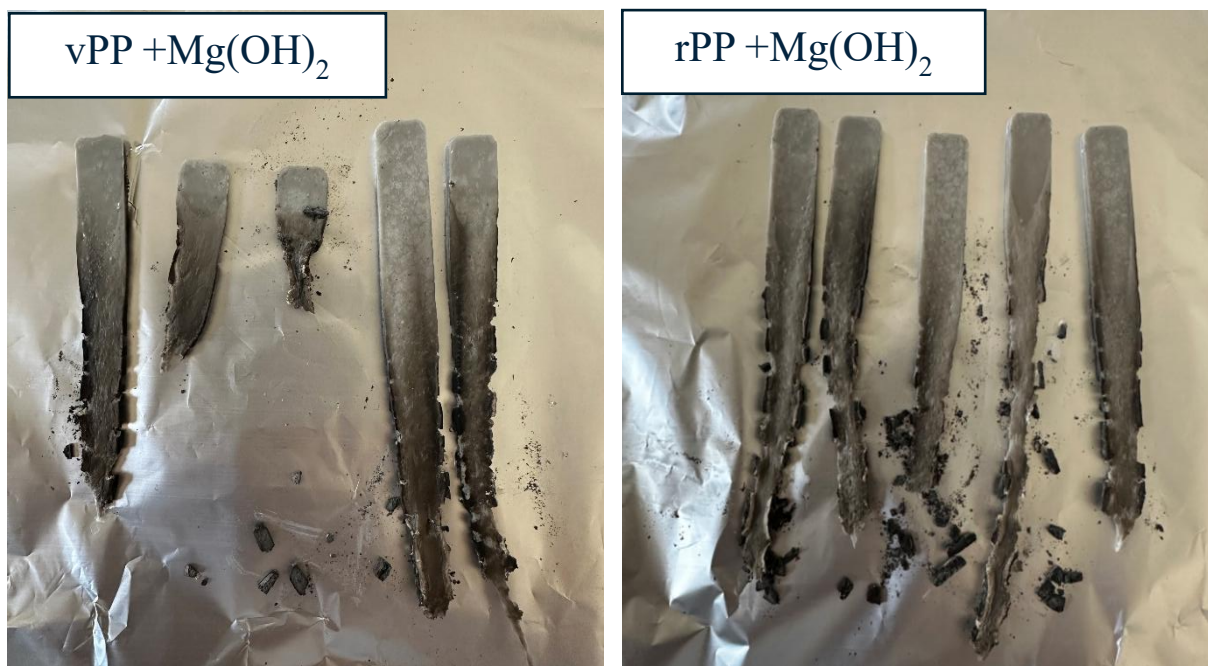


Figura 59. Residui del test UL-94 di $vPP + Mg(OH)_2$ e $rPP + Mg(OH)_2$

3.2. Test di combustione forzata con fiamma – Cono Calorimetro

In questa sezione vengono discussi i risultati ottenuti dalle prove al cono calorimetro, che hanno permesso di valutare in primo luogo il comportamento alla combustione delle matrici vPP e rPP, e a seguire l'efficacia dei ritardanti di fiamma introdotti nelle formulazioni.

3.2.1. Curve caratteristiche di vPP e rPP

Sui campioni non additivati, le prove al cono calorimetro mostrano tra il polipropilene vergine e il riciclato un comportamento pressoché sovrapponibile. Le curve di velocità di rilascio di calore (HRR), riportate in *Figura 60*, presentano un profilo simile e un unico picco poco sotto i 1200 kW/m². L'integrazione di HRR, ovvero il calore totale rilasciato (THR) conferma la somiglianza tra i due materiali: infatti, le curve di THR (*Figura 61*) seguono lo stesso andamento per quasi tutto il tempo di prova.

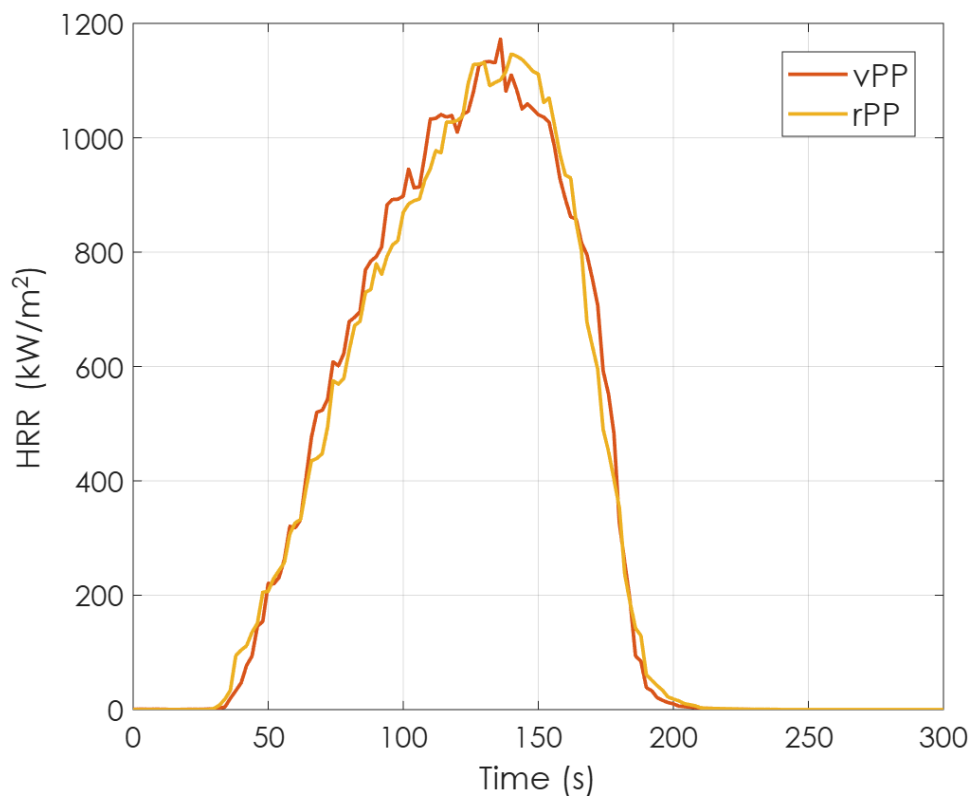


Figura 60. Heat release rate di vPP e rPP

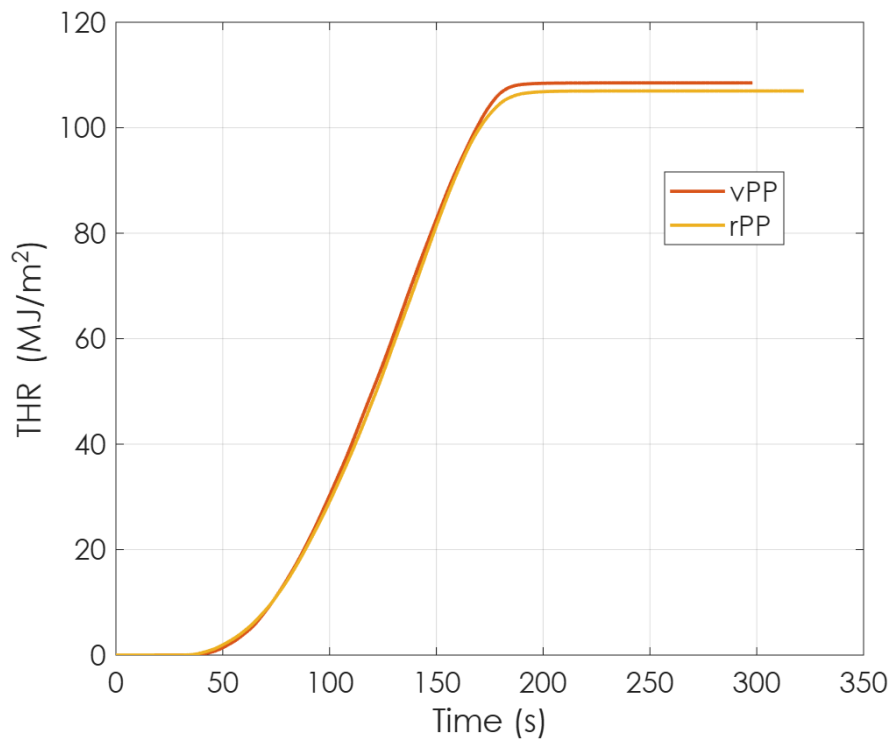


Figura 61. Total Heat Released di vPP e rPP

Inoltre, l'analisi della produzione dei fumi è coerente con la combustione in un unico stadio: le curve di velocità di rilascio dei fumi (SPR) (*Figura 62*) mostrano un unico picco in corrispondenza di quelli osservati nelle curve HRR. Le curve di fumo totale rilasciato (TSR) riportate in *Figura 63* crescono in modo quasi simile nella fase centrale, con un discostamento verso la parte finale che evidenzia una produzione minore di fumo da parte di rPP.

In *Tabella 32* vengono riportati i parametri estrapolati dalle prove effettuate al cono calorimetro.

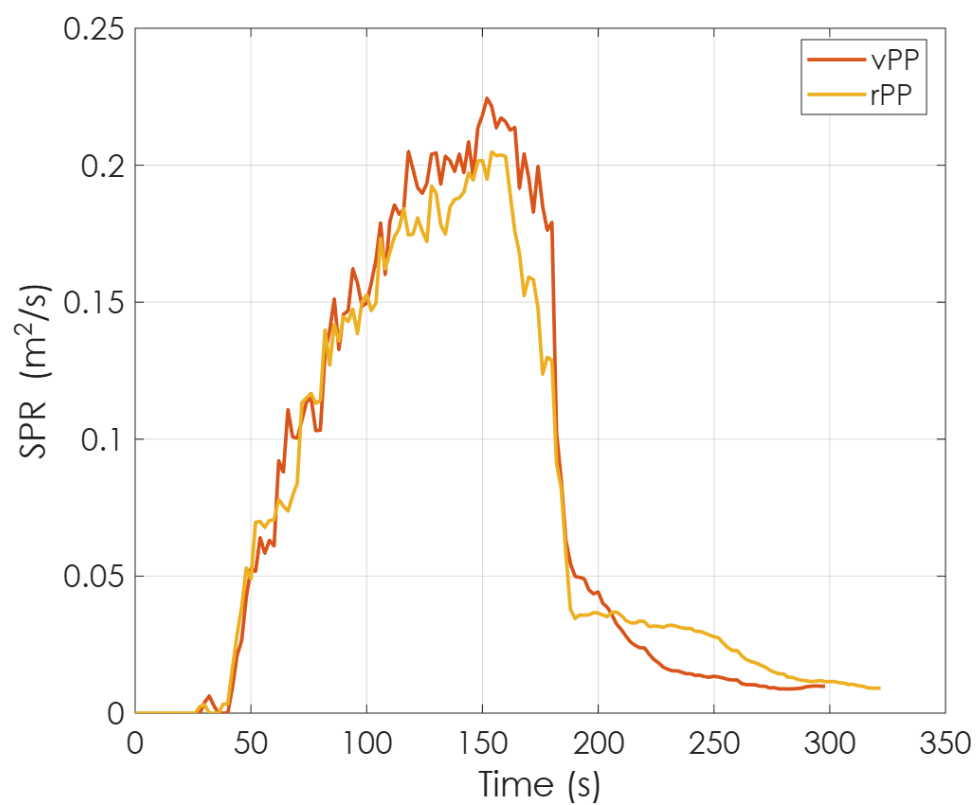


Figura 62. Smoke Production Rate di vPP e rPP

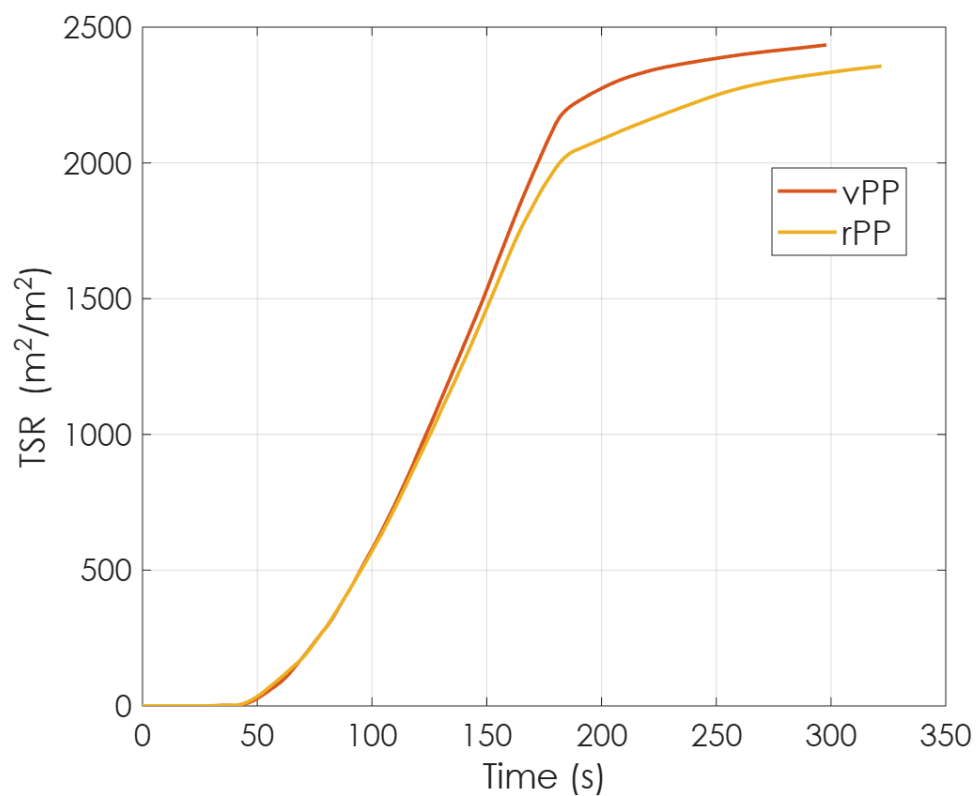


Figura 63. Total Smoke Release di vPP e rPP a confronto

Tabella 32. Risultati dei test al cono calorimetro di vPP e rPP

Materiale	vPP	rPP
TTI (s)	32 ± 2	28 ± 1
TTF (s)	188 ± 9	202 ± 10
pkHRR (kW/m ²)	1172 ± 59	1147 ± 57
Time to peak (s)	136 ± 7	140 ± 7
THR (MJ/m ²)	109 ± 6	107 ± 5
TSR (m ² /m ²)	2433 ± 122	2356 ± 118
Time to peak SPR (s)	152 ± 8	152 ± 8
Massa residua (wt%)	0	0

3.2.2. Curve caratteristiche di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

In *Figura 64* sono state riportate le curve di velocità di rilascio di calore (HRR) dei due compositi contenenti il sistema intumescente. Rispetto alle curve dei polimeri non caricati, si osservano un tempo di innesco (TTI) anticipato e un tempo di spegnimento (TTF) più prolungato. Inoltre, in entrambe le curve dei compositi si ha la formazione di due picchi di intensità sensibilmente ridotta rispetto al picco di HRR caratteristico dei polimeri puri.

Il tempo di innesco ridotto è riconducibile al fatto che il sistema APP:PER inizia a degradare a temperature più basse del polipropilene. Ciò, quindi, comporta un abbassamento complessivo della temperatura di inizio degradazione (T_{onset}) del composito, come era stato già visto nelle analisi termogravimetriche, che porterebbe al rilascio di una piccola quantità di gas combustibile. Questo è un aspetto confermato da altri studi in cui sono stati impiegati sistemi intumescenti simili ad APP:PER.^{[24] [25]}

La comparsa dei due picchi è spiegabile attraverso le considerazioni fatte da *Xia et al.*^[26] Nello specifico, come mostrato in *Figura 65*, la formazione della schiuma e il suo ruolo nel controllo della combustione possono essere descritti in cinque fasi:

- fase A, che rappresenta il momento prima dell'innesco del provino, durante il quale viene assorbito il calore;

- fase B, in cui avviene l'innesco, con aumento rapido della temperatura superficiale del provino e formazione della schiuma che non fa in tempo ad espandersi e strutturarsi. Si forma quindi un primo strato superficiale poco tenace e poco ermetico, che porta al rilascio di volatili e la formazione del primo picco HRR;
- fase C, durante la quale il trasferimento del calore non è più dominato solo dalla fiamma ma anche dalla resistenza termica del char, che nel frattempo cresce e raggiunge il suo spessore massimo. Si raggiunge quindi una fase di stabilizzazione del calore rilasciato proprio grazie allo strato di char che fa da barriera;
- fase D, in cui vengono raggiunte temperature elevate che portano al rilascio dei prodotti di degradazione del fosforo, la schiuma perde coesione e può fessurarsi^[27]. Questo porta ad un rilascio improvviso dei volatili precedentemente intrappolati, momento che corrisponde al secondo picco di HRR, nonché il massimo delle due curve;
- fase E, che corrisponde all'estinzione, ovvero al momento in cui l'apporto di gas combustibili non è più sufficiente a sostenere la combustione. Questo può avvenire perché, raffreddandosi lo strato sottostante, la temperatura scende sotto il valore necessario per far continuare la degradazione del polimero, oppure perché non c'è più abbastanza combustibile da bruciare.

Le fasi appena illustrate sono state riportate nelle curve di HRR dei compositi vPP+APP:PER e rPP+APP:PER (*Figura 66*).

Rispetto a vPP+APP:PER, il campione di rPP+APP:PER mostra un secondo picco di rilascio di calore più alto, ma il tempo impiegato al raggiungimento di questo è più prolungato e ciò comporta un rilascio di calore posticipato, sebbene sia quantitativamente maggiore.

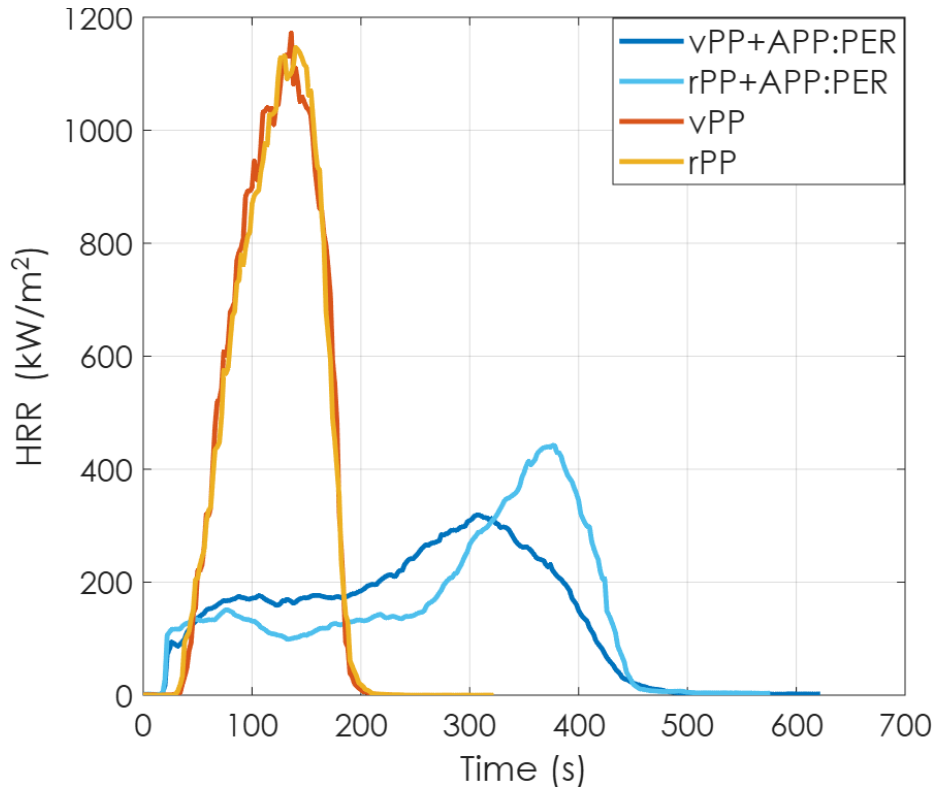


Figura 64. Heat release rate di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

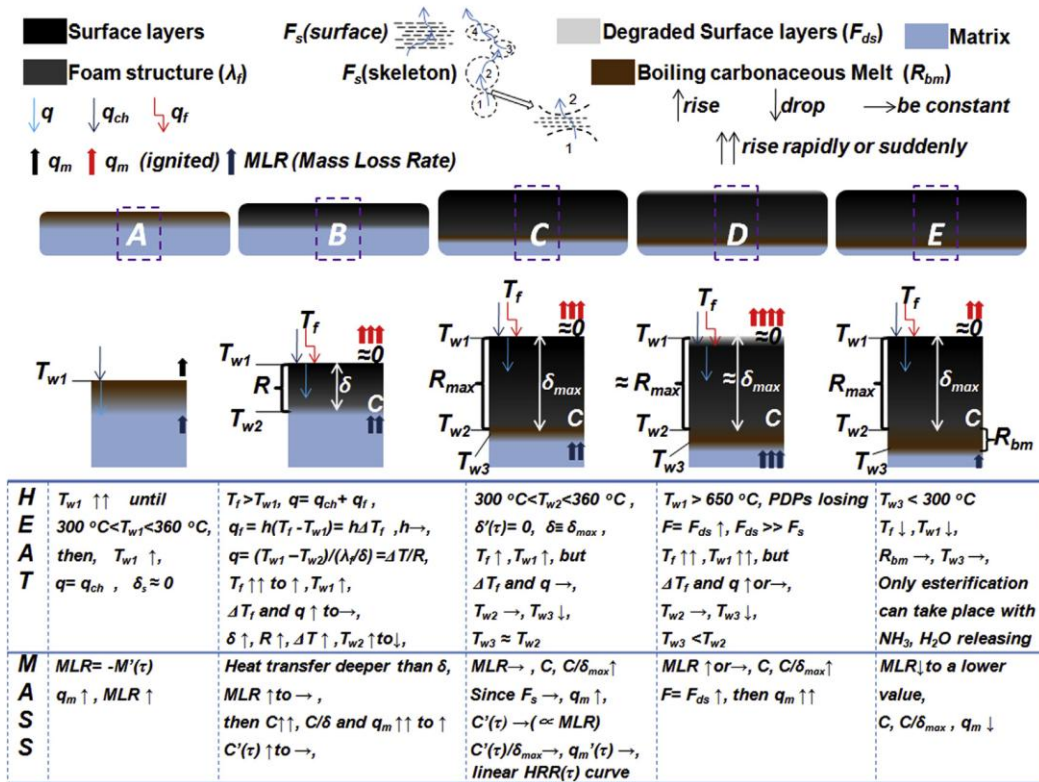


Figura 65. Fasi della formazione della schiuma del sistema intumescente [26]

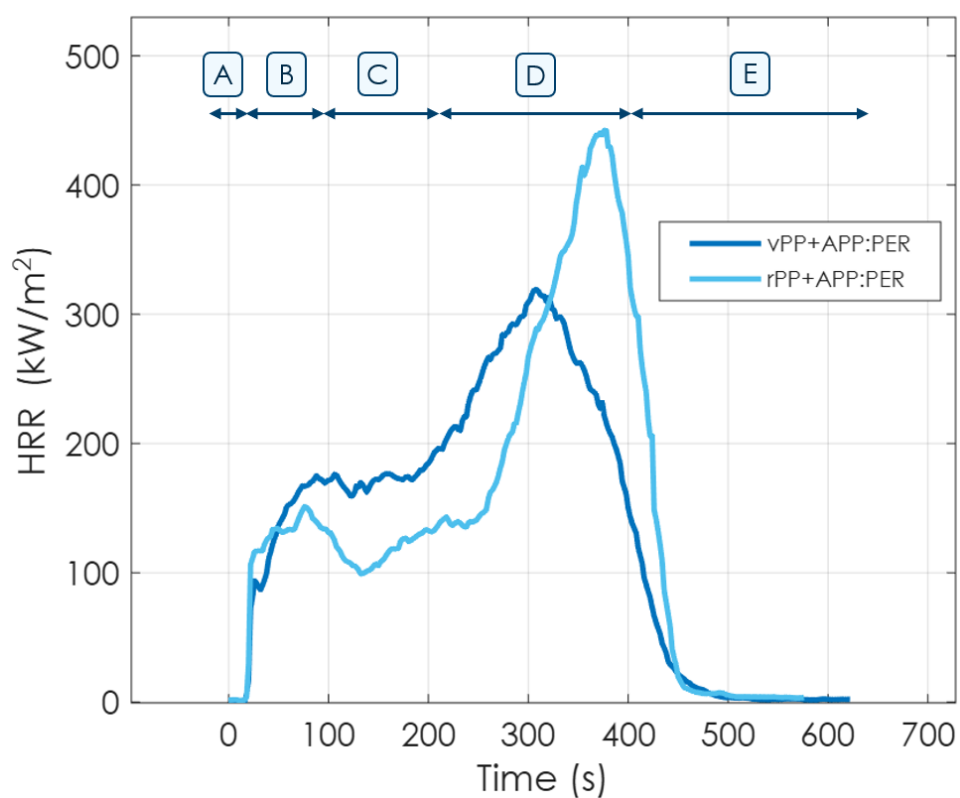


Figura 66. Fasi della formazione della schiuma nelle curve sperimentali di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

Le curve di THR riportate in *Figura 67* mostrano un andamento del rilascio del calore nel tempo più lento da parte del composito con matrice riciclata, ma evidenziano che il calore totale rilasciato sia maggiore, a conferma di quanto osservato precedentemente.

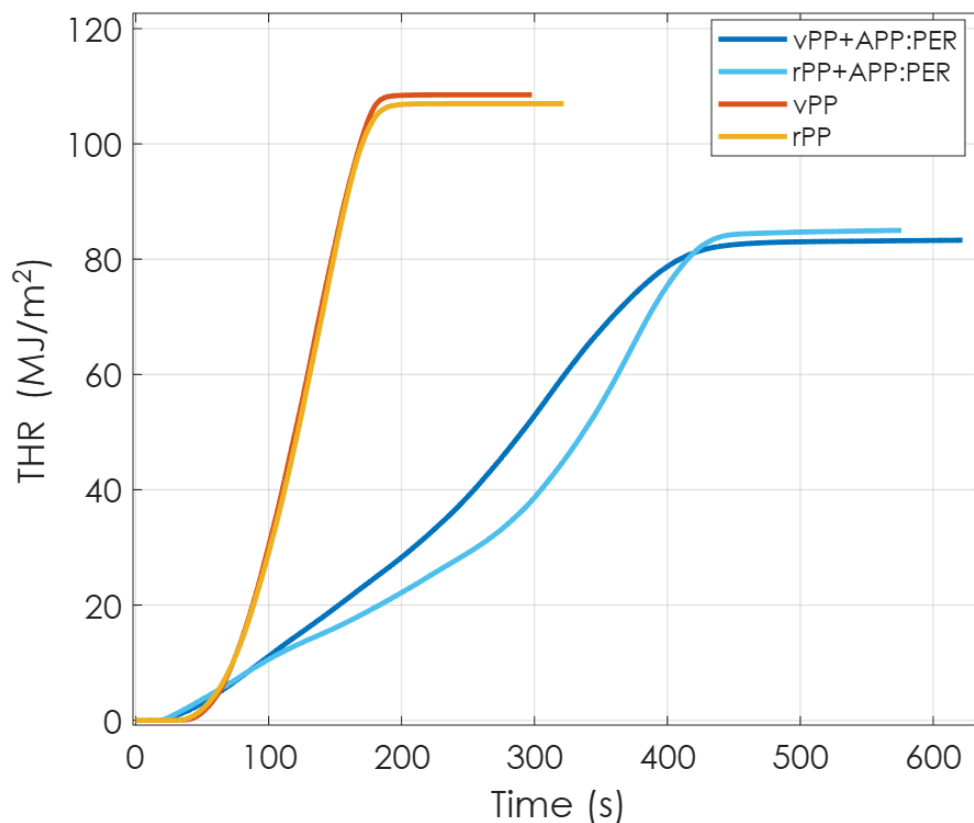


Figura 67. Total Heat Release di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

Anche in questo caso, la velocità di produzione dei fumi (Figura 68) è coerente con quanto mostrato nelle curve di HRR e THR: infatti, la curva di SPR di rPP+APP:PER mostra un massimo più elevato e ritardato nel tempo in coincidenza del collasso del char.

Le curve di TSR (Figura 69), invece, mostrano una curva di rPP+APP:PER sensibilmente più bassa per tutta la durata del test, indicando una minore produzione complessiva di fumo. Questo aspetto si ricollega alla presenza di una matrice riciclata, che presenta una lunghezza delle catene mediamente più corte a causa del reprocessing. In questo caso, allora, APP:PER ritarda soltanto il rilascio di volatili, e questo spiega la similitudine tra l'andamento del TSR di

rPP+APP:PER con quello di rPP, in quanto il tipo di reazione di combustione è simile a quella che avviene nel polimero puro riciclato.

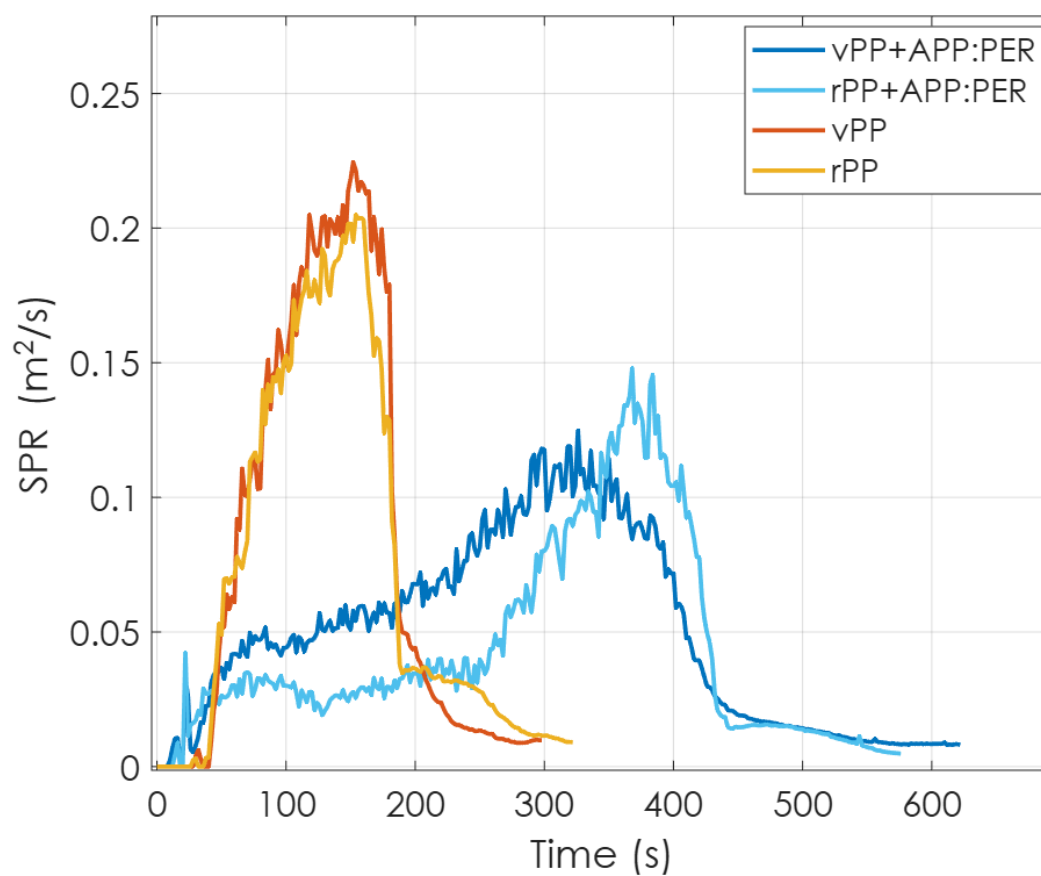


Figura 68. Smoke Production Rate di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

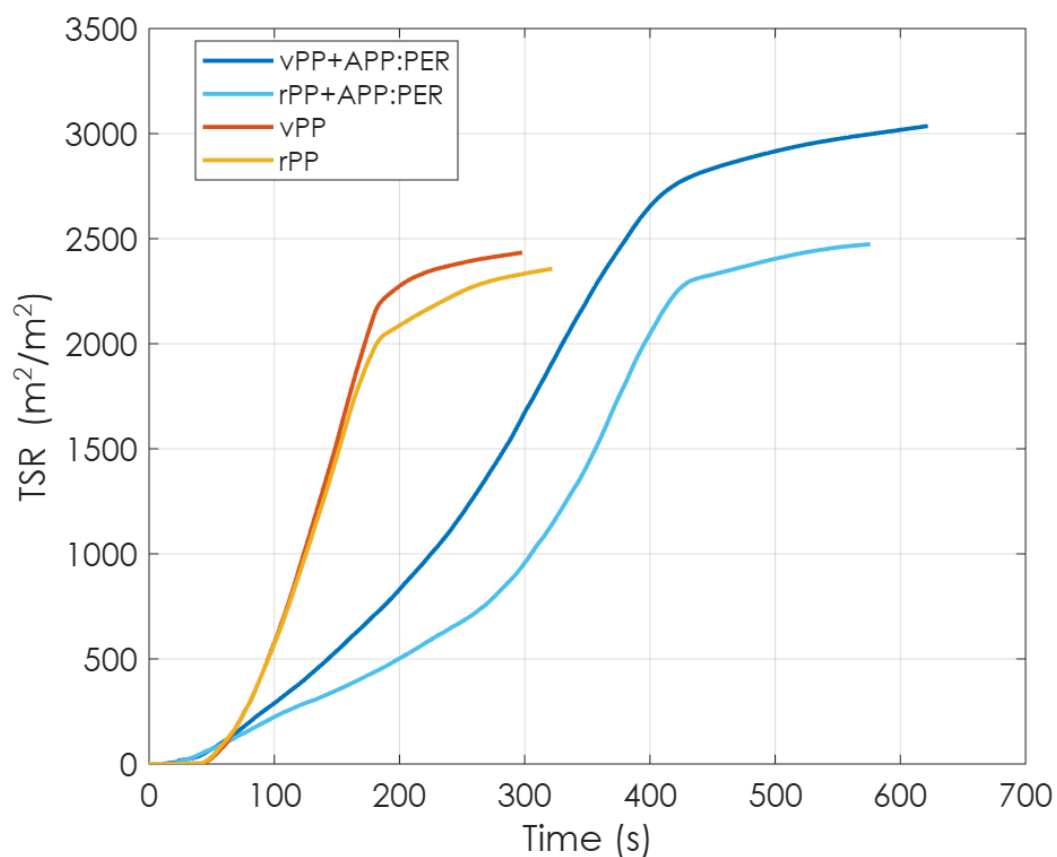


Figura 69. Total Smoke Release di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

In Tabella 33 sono stati riportati tutti i parametri significativi misurati durante le prove al cono.

Tabella 33. Risultati dei test al cono calorimetro di vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

Materiale	vPP+APP:PER	rPP+APP:PER
TTI (s)	18 ± 3	15 ± 1
TTF (s)	488 ± 37	475 ± 10
pkHRR (kW/m²)	345 ± 37	397 ± 64
Time to peak (s)	314 ± 8	356 ± 28
THR (MJ/m²)	84 ± 1	84 ± 2
TSR (m²/m²)	2886 ± 205	2579 ± 152
Time to peak SPR (s)	327 ± 1	375 ± 10

Massa residua (wt%)	18.4 ± 0.2	18.9 ± 0.3
--------------------------------	----------------	----------------

Durante le prove al cono calorimetro sui campioni di rPP+APP:PER sono emerse delle evidenze visive legate alla fuoriuscita del materiale fuso dal portacampione in alluminio, fatto osservabile facendo un confronto tra il residuo del composito con matrice vergine riportato in *Figura 70* e quello del composito con matrice riciclata riportato in *Figura 71*. Questo comportamento, schematizzato in *Figura 72*^[28], è coerente con la minore viscosità della matrice riciclata.



Figura 70. Residuo di vPP+APP:PER



Figura 71. Residuo di rPP+APP:PER

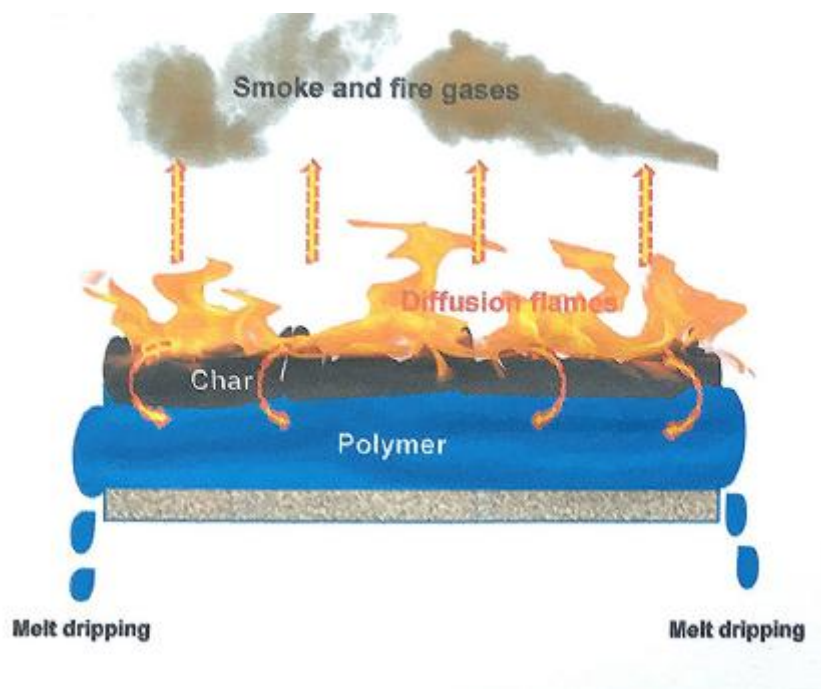


Figura 72. Schema della combustione del sistema intumescente ^[28]

3.2.3. Caratterizzazione morfologica residui del composito vPP+APP:PER e rPP+APP:PER

La struttura del char è un fattore determinante per valutare le proprietà barriera di un sistema intumescente, pertanto sono state acquisite delle immagini realizzate al SEM sia della parte esterna che interna del residuo dei compositi contenenti APP:PER dopo le prove al cono calorimetro.^[23]

In *Figura 73* vengono riportate le micrografie e si può notare che in entrambi i casi, sulla parte esterna si forma una microstruttura compatta, con pochi pori; il char interno, invece, presenta una struttura più porosa e la combinazione di queste due strutture incrementa la tortuosità dei percorsi diffusivi, riducendo il trasporto di ossigeno e di calore e schermato la matrice dall'esposizione al calore.

Facendo un confronto tra le immagini del char esterno dei due compositi, lo strato esterno di vPP+APP:PER (a_1) appare più compatto con una morfologia cellulare chiusa; quello di rPP+APP:PER (a_2), invece, mostra una maggiore presenza di pori e di discontinuità. Inoltre, la parte interna del char di vPP+APP:PER (b_1) presenta delle porosità di dimensione più ridotte rispetto a quelle visibili in rPP+APP:PER (b_2).

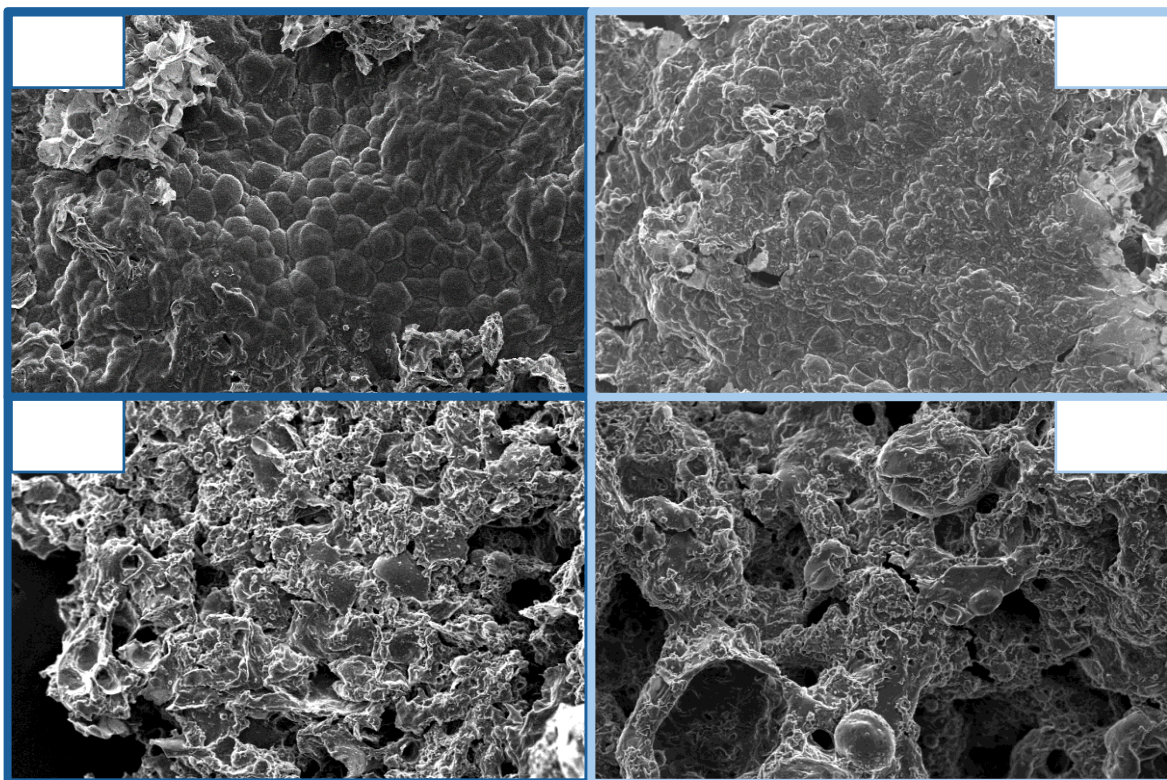


Figura 73. Immagini SEM del char esterno (a_1 e a_2) e interno (b_1 e b_2) di vPP+APP:PER (1) e rPP+APP:PER (2)

Per integrare all'analisi morfologica anche una valutazione chimica, sul char interno ed esterno è stata effettuata una mappatura elementare mirata a valutare la distribuzione degli elementi.

In *Figura 73* e *Figura 74* sono state riportate rispettivamente le mappature del char interno ed esterno di vPP+APP:PER, mentre in *Figura 75* e *Figura 76* le mappature del char interno ed esterno di rPP+APP:PER. Il confronto tra i tenori di carbonio e fosforo di char interno ed esterno permette di comprendere come si sia organizzata la struttura intumescente durante la combustione. Nel caso di vPP+APP:PER, la superficie esterna del char mostra un rapporto C/P (≈ 0.6) più basso rispetto al residuo interno (≈ 1.8), suggerendo una maggiore formazione di ossidi di fosforo esternamente. Nel composito con matrice riciclata (rPP+APP:PER), invece, il rapporto C/P rimane pressoché costante tra interno ($\approx 1,1$) ed esterno ($\approx 1,2$), suggerendo che la fase fosforica si sia distribuita in modo più uniforme lungo tutto lo spessore del char.

In generale, le mappature confermano in tutti i casi la presenza di ossidi di fosforo, mentre il tenore di azoto rimane contenuto, in accordo con il rilascio di ammoniaca durante le reazioni di decomposizione di APP.

In *Tabella 34*, *Tabella 35*, *Tabella 36* e *Tabella 37* è stata riportata la composizione degli elementi ricavata dalle diverse mappature.

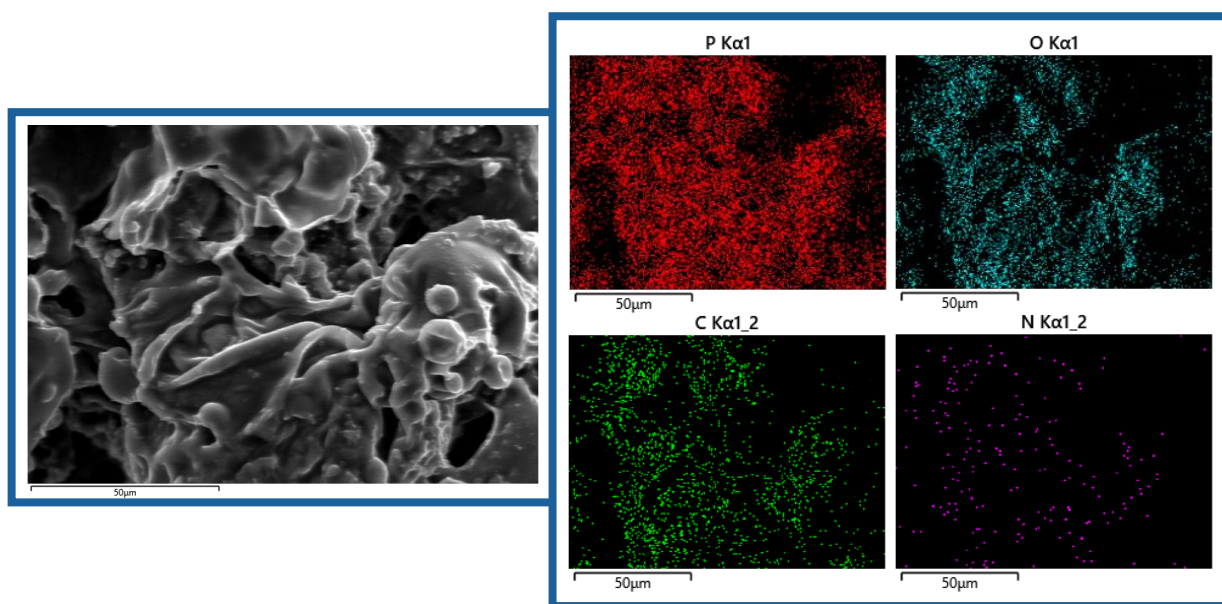


Figura 74. Mappatura degli elementi del char interno di vPP+APP:PER

Tabella 34. Percentuali in peso degli elementi presenti nel char interno di vPP+APP:PER

Elementi	Wt%
O	44.6
C	32.8
P	18.7
N	3.4

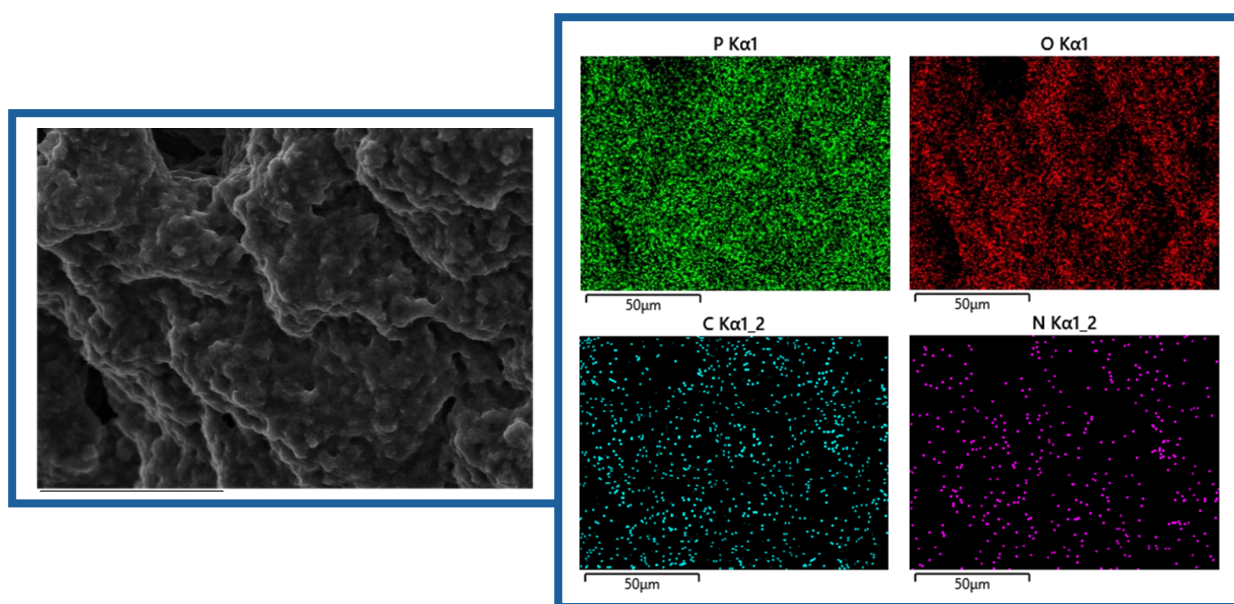


Figura 75. Mappatura degli elementi del char esterno di vPP+APP:PER

Tabella 35. Percentuali in peso degli elementi presenti nel char esterno di vPP+APP:PER

Elementi	Wt%
O	60.3
P	23.0
C	14.0
N	2.6

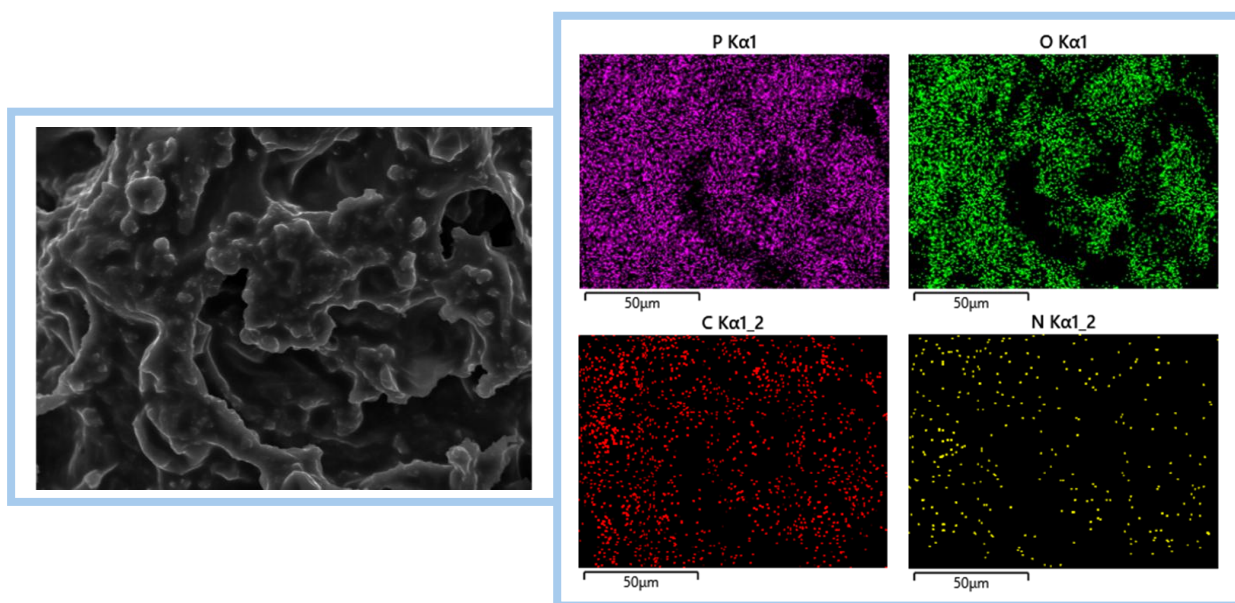


Figura 76. Mappatura degli elementi del char interno di rPP+APP:PER

Tabella 36. Percentuali in peso degli elementi presenti nel char interno di rPP+APP:PER

Elementi	Wt%
O	52.2
C	23.1
P	20.5
N	3.7

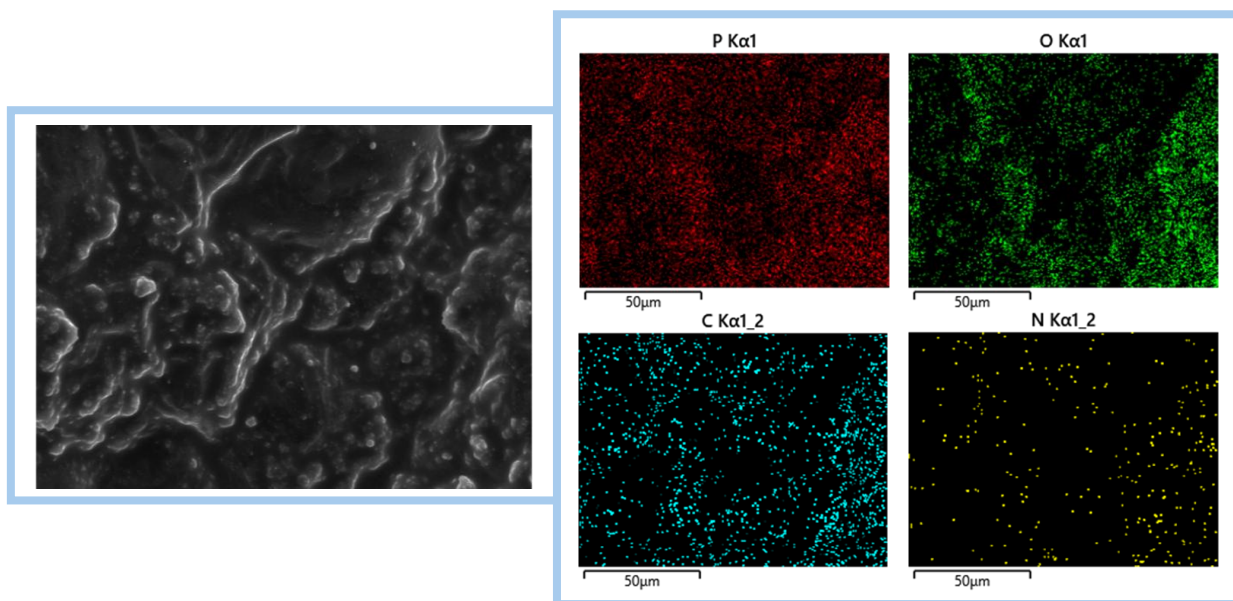


Figura 77. Mappatura degli elementi del char esterno di rPP+APP:PER

Tabella 37. Percentuali in peso degli elementi presenti nel char esterno di rPP+APP:PER

Elementi	Wt%
O	46.7
C	25.0
P	20.2
N	3.5

3.2.4. Curve caratteristiche di vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂

Nei materiali caricati con Mg(OH)₂ le curve al cono mostrano un comportamento molto diverso rispetto ai sistemi intumescenti: non si osservano due massimi, ma un unico picco di HRR intorno a 220 kW m⁻² per entrambi (Figura 78), seguito da una progressiva diminuzione di rilascio di calore fino allo spegnimento. Infatti, grazie alla reazione di disidratazione dell'idrossido di magnesio, il rilascio di acqua e il calore assorbito dalla reazione stessa contribuiscono rispettivamente a diluire i composti volatili e ad abbassare la temperatura del sistema. Questo fenomeno porta ad un abbassamento drastico del picco di HRR rispetto a quello osservato nei polimeri puri vPP e rPP e ad un tempo di spegnimento prolungato. Nel complesso,

dalle curve THR risulta un rilascio totale di calore minore da parte di vPP+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figura 79).

Dalle curve di SPR (Figura 80) si riesce ad apprezzare lievemente la differenza nel rilascio dei fumi tra i due materiali, che viene resa più chiara dalle curve di TSR (Figura 81), dove per rPP+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ si osserva un rilascio dei fumi più rapido e più intenso. Nel complesso, in entrambe le matrici la presenza di idrossido di magnesio ha portato ad una riduzione significativa dei fumi rispetto alla quantità generata da vPP e rPP, effetto causato dalla presenza di vapore d'acqua che ha permesso una diluizione di questi.

La massa residua dopo prova, ≈ 46 wt% per vPP+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e ≈ 44 wt% per rPP+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, assume valori che sono in ottimo accordo con quelli visti in TGA in Sezione 2.7.2.

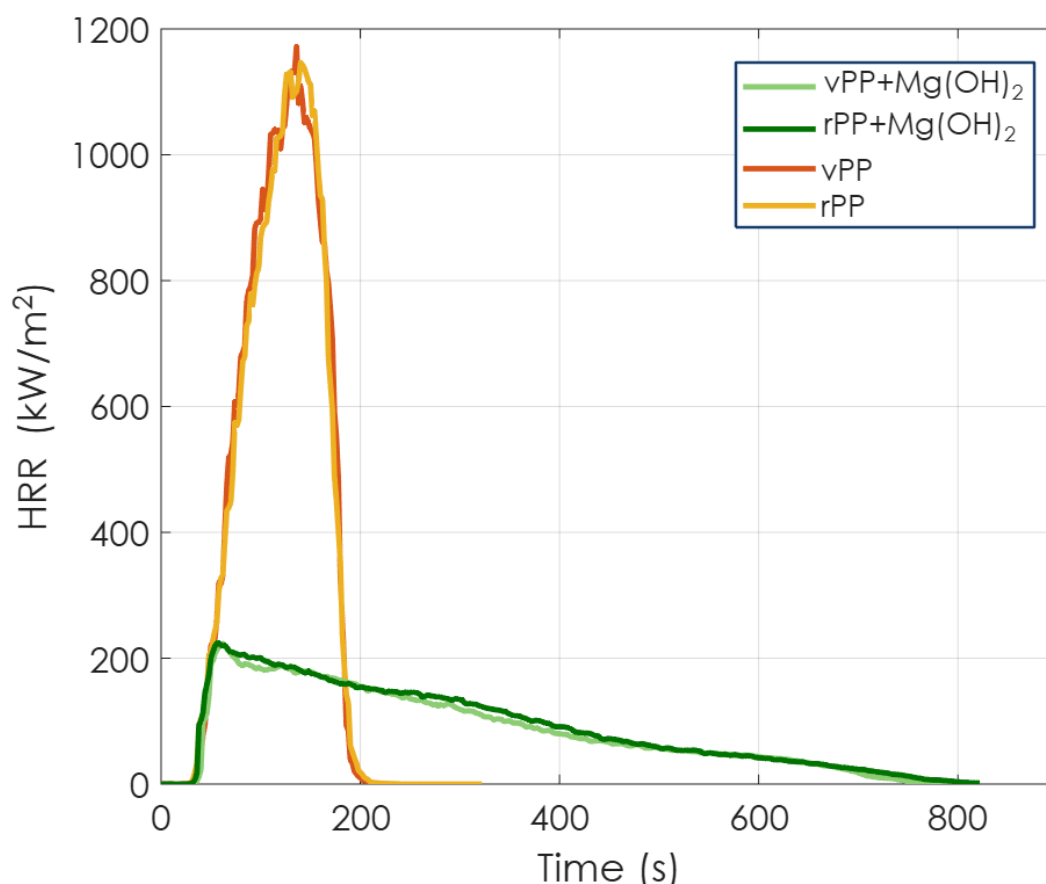


Figura 78. Heat Release Rate di vPP+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e rPP+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$

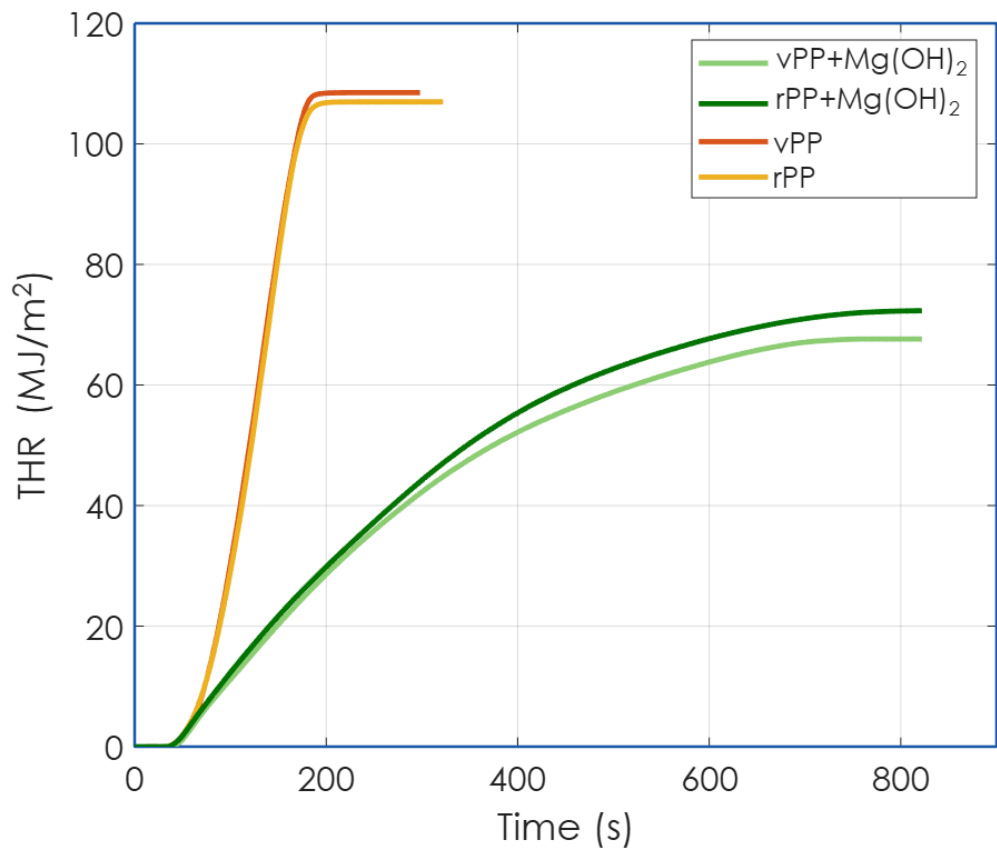


Figura 79. Total Heat Release di vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂

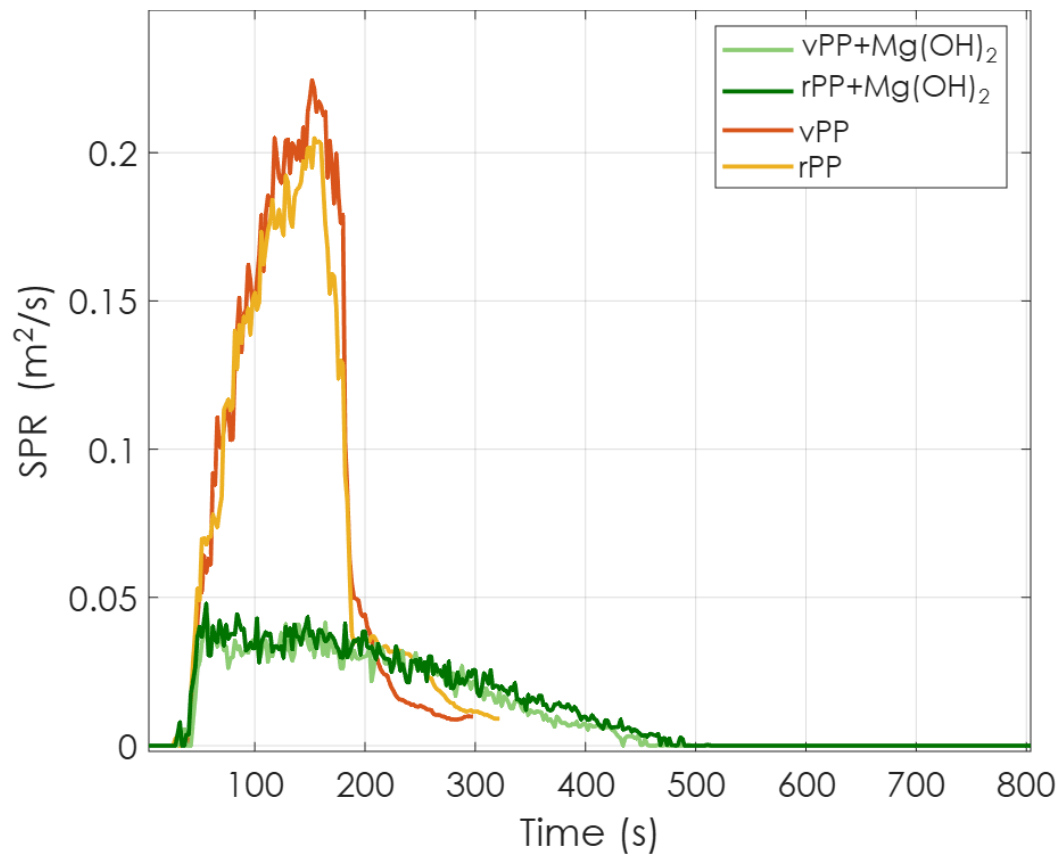


Figura 80. Smoke Production Rate di vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂

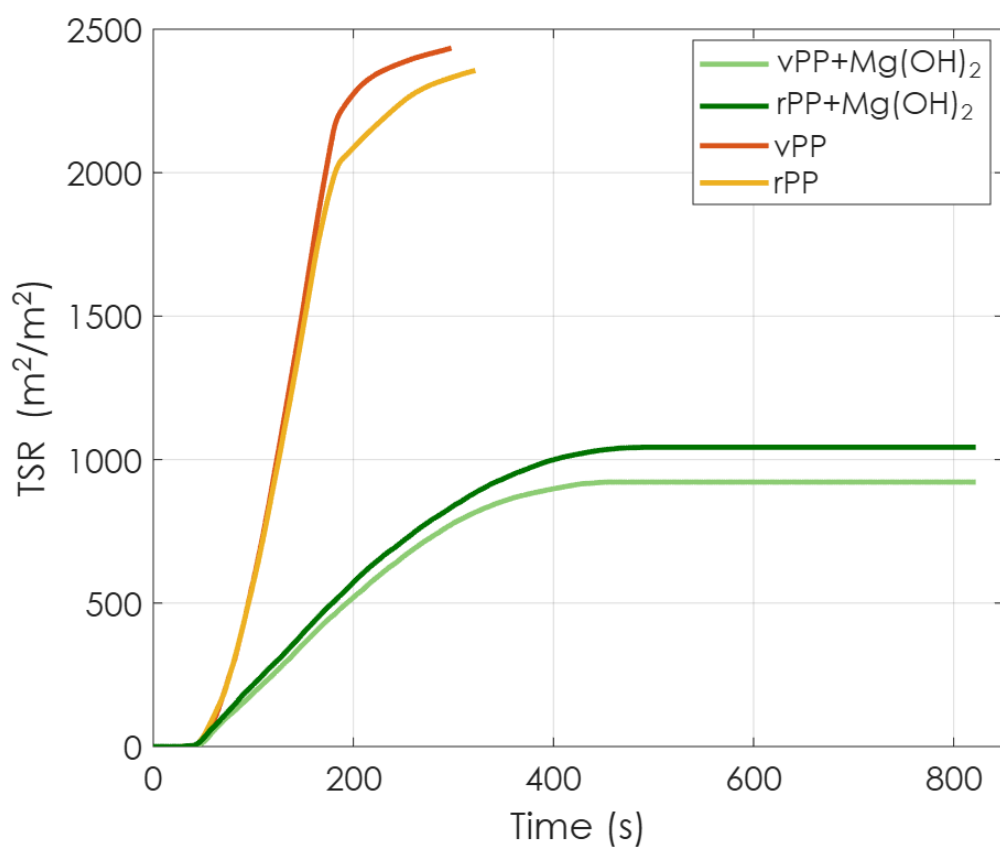


Figura 81. Total Smoke Release di vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂

I risultati dei test al cono calorimetro sono stati riportati in *Tabella 38*.

Tabella 38. Risultati dei test al cono calorimetro di vPP+Mg(OH)₂ e rPP+Mg(OH)₂

Materiale	vPP+Mg(OH) ₂	rPP+Mg(OH) ₂
TTI (s)	34 ± 1	33 ± 1
TTF (s)	718 ± 25	744 ± 3
pkHRR (kW/m²)	219 ± 7	223 ± 2
Time to peak (s)	62 ± 1	60 ± 6
THR (MJ/m²)	72 ± 6	73 ± 1
TSR (m²/m²)	977 ± 80	967 ± 106

Time to peak SPR (s)	113 ± 81	56 ± 1
Massa residua (wt%)	46.1 ± 0.3	44.4 ± 0.1

3.2.5. Confronto tra le curve e parametri di fire safety

Per individuare l'effetto dei ritardanti di fiamma all'interno delle matrici polimeriche, sono state poste a confronto le curve ottenute dalle prove al cono calorimetro. Nello specifico, in *Figura 82* sono state riportate le curve di HRR, in *Figura 83* le curve di THR, in *Figura 84* le curve di SPR e in *Figura 85* le curve di TSR.

Nel confronto, però, è essenziale ricordare che le quantità delle due tipologie di additivi inserite in formulazione sono differenti: l'idrossido di magnesio è presente al 60 wt%, mentre APP:PER esattamente la metà, ovvero al 30 wt%. Le prestazioni di questi ritardanti di fiamma vanno quindi interpretate tenendo conto parallelamente sia del diverso meccanismo di azione che del diverso contenuto in peso.

I compositi contenenti APP:PER sono i materiali che raggiungono il picco di rilascio di calore più lentamente, ma anticipano il tempo di innesco; i compositi contenenti $Mg(OH)_2$, invece, mostrano il picco di HRR più basso tra tutti, e il tempo di spegnimento è il più lungo.

Inoltre, il THR conferma questa lettura: vPP e rPP raggiungono rapidamente i 110 MJ m^{-2} , i compositi con APP:PER riducono il calore totale intorno a 85 MJ m^{-2} , mentre i compositi con $Mg(OH)_2$ scendono ulteriormente a $72\text{-}73 \text{ MJ m}^{-2}$, rappresentando la riduzione più marcata del set, inoltre raggiunta in tempi più lunghi.

I dati relativi alla produzione di fumo sottolineano (SPR e TSR) una differenza importante sul set di materiali considerato. Nelle curve SPR vPP e rPP hanno un picco stretto e alto allineato al picco HRR; APP:PER presenta massimi più bassi ma distribuiti su tempi più lunghi, $Mg(OH)_2$ resta su livelli molto contenuti con decrescita progressiva fino allo spegnimento.

Il parametro TSR rappresenta un indicatore della quantità di fumo sviluppata e riveste un ruolo cruciale per la sopravvivenza delle persone in caso di incendio. Infatti, un'elevata densità di fumo può ridurre notevolmente la visibilità, causando disorientamento e rendendo difficoltosa l'evacuazione lungo i percorsi corretti.^[16] Questo parametro (*Figura 85*), nelle matrici senza ritardanti di fiamma raggiunge il suo valore finale in tempi molto brevi, in linea con un picco di HRR che sale rapidamente e un tempo di spegnimento ridotto. I compositi contenenti APP:PER presentano il TSR il più alto del gruppo in quanto la schiuma intumescente, pur schermando, promuove il rilascio di particolato. I compositi contenenti $Mg(OH)_2$ mostrano l'effetto opposto: TSR molto basso e viene raggiunto presto un plateau, grazie alla diluizione dei fumi data dalla formazione di vapore d'acqua durante la decomposizione dell'idrossido di

magnesio. Questo risultato mostra che il ritardante inorganico si conferma l'additivo più sicuro tra i due considerati.

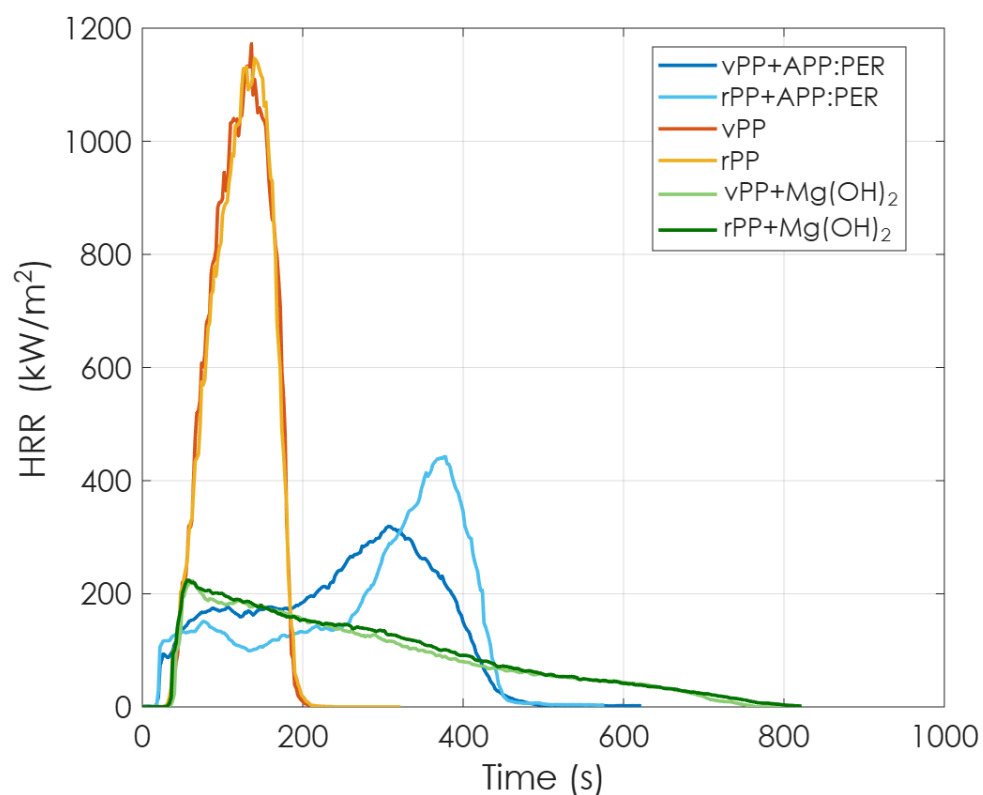


Figura 82. Heat Release Rate dei materiali

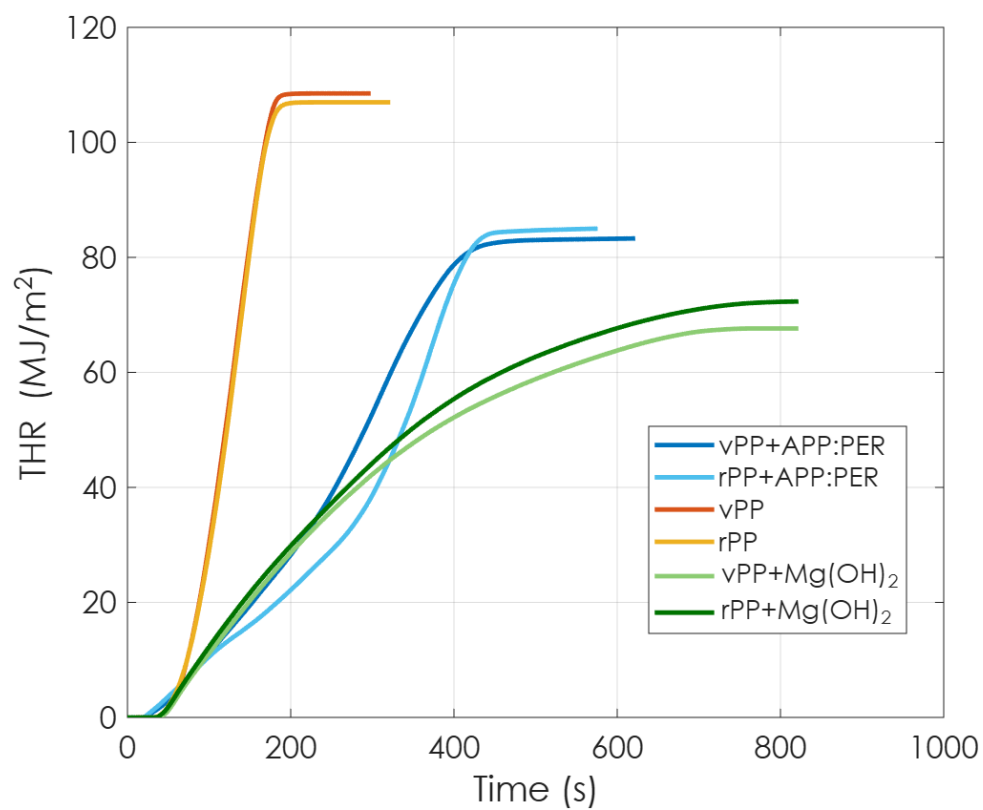


Figura 83. Total Heat Release dei materiali

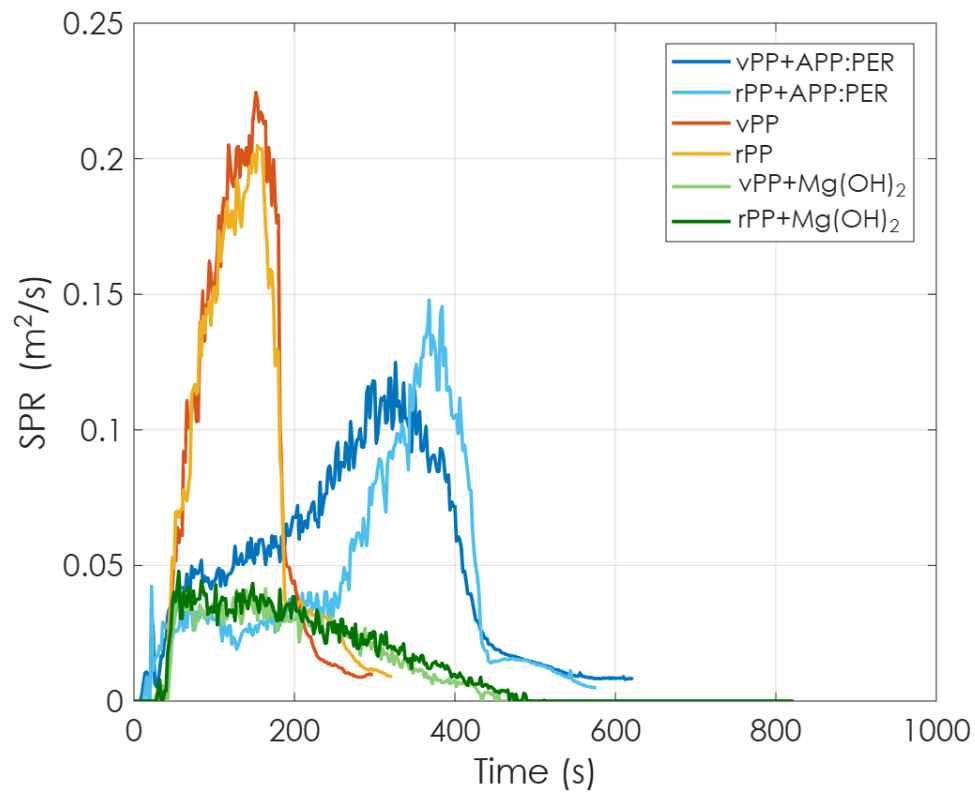


Figura 84. Smoke Production Rate dei materiali

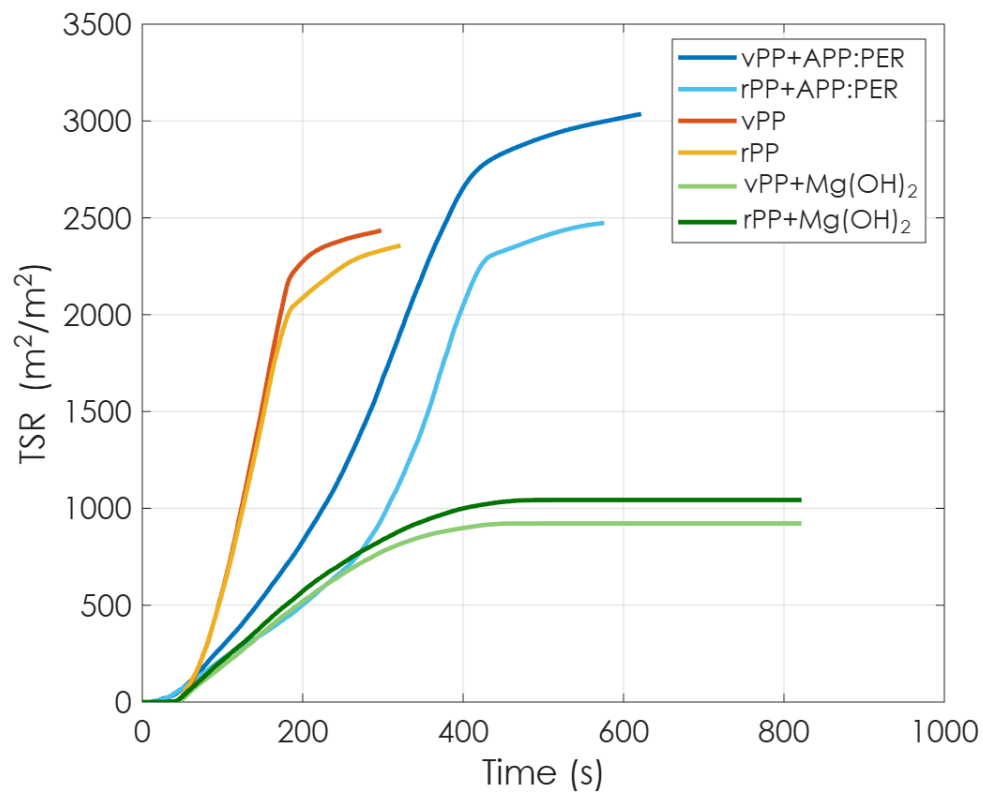


Figura 85. Total Smoke Release dei materiali

Per isolare il contributo del polipropilene, le curve HRR sono state normalizzate dividendo per la frazione in peso di PP (w_{PP}) presente in ogni composito ^[29] nel seguente modo:

$$HRR_{PP}(t) = \frac{HRR(t)}{w_{PP}}$$

con w_{PP} pari a 0.70 per i compositi contenenti APP:PER e 0.40 per i compositi contenenti $Mg(OH)_2$. Le curve ottenute da questo calcolo sono state riportate in *Figura 86* e evidenziano come il picco si sia ridotto e in certi casi anche spostato verso tempi maggiori rispetto alla formulazione priva di ritardanti. Da queste considerazioni ne consegue che il beneficio dei ritardanti di fiamma non riguarda solo la diluizione della parte combustibile, ma anche una trasformazione nel modo in cui il polipropilene brucia, fatto coerente con i meccanismi sino ad ora discussi.

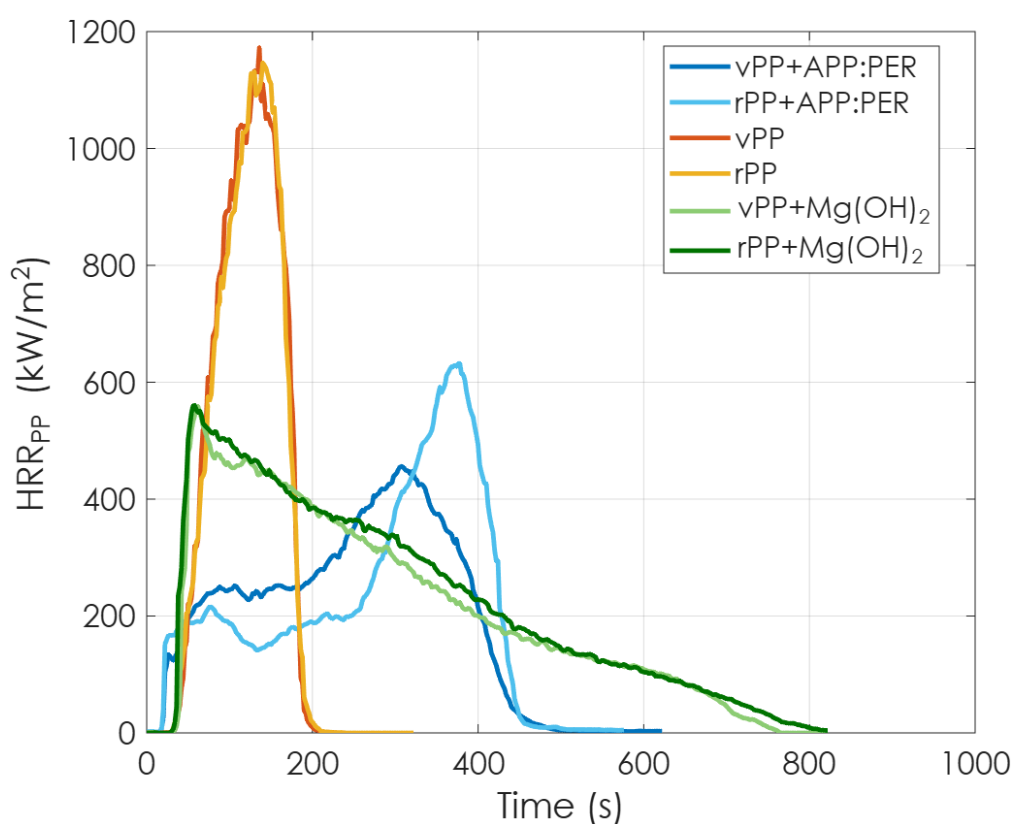


Figura 86. Curve HRR normalizzate rispetto alla frazione in peso di PP

I valori delle prove e il valore dei picchi di HRR normalizzati per il peso di polipropilene sono stati riportati in *Tabella 39*.

Tabella 39. Risultati delle prove al cono calorimetro dei materiali

Materiale	vPP	rPP	vPP+Mg(OH) ₂	rPP+Mg(OH) ₂	vPP+APP:PER	rPP+APP:PER
TTI (s)	32 ± 2	28 ± 1	34 ± 1	33 ± 1	18 ± 3	15 ± 1
TTF (s)	188 ± 9	202 ± 10	718 ± 25	744 ± 3	488 ± 37	475 ± 10
pkHRR (kW/m ²)	1172 ± 59	1147 ± 57	219 ± 7	223 ± 2	345 ± 37	397 ± 64
pkHRR/wPP (kW/m ²)	1172 ± 59	1147 ± 57	548 ± 18	558 ± 5	493 ± 53	567 ± 91
Time to peak (s)	136 ± 7	140 ± 7	62 ± 1	60 ± 6	314 ± 8	356 ± 28
THR (MJ/m ²)	109 ± 6	107 ± 5	72 ± 6	73 ± 1	84 ± 1	84 ± 2
TSR (m ² /m ²)	2433 ± 122	2356 ± 118	977 ± 80	967 ± 106	2886 ± 205	2579 ± 152
Time to peak SPR (s)	152 ± 8	152 ± 8	113 ± 81	56 ± 1	327 ± 1	375 ± 10
Massa residua (wt%)	0	0	46.1 ± 0.3	44.4 ± 0.1	18.4 ± 0.2	18.9 ± 0.3

Per inquadrare le prestazioni di sicurezza al fuoco sono stati impiegati due indici: il *Fire Performance Index* (FPI) e il *Fire Growth Rate Index* (FIGRA). Il primo cresce quando l'innesco è ritardato e/o il picco di HRR è contenuto; pertanto, maggiore è il valore di FPI, minore è il rischio di incendio (detto anche *fire hazard*)^[16]. Il secondo indice aumenta quanto più il picco di HRR è alto e quanto più rapidamente viene raggiunto. In letteratura, sistemi polimerici con FPI alto e FIGRA basso sono considerati più sicuri dal punto di vista antincendio.^[30]

A completamento dell'analisi, è stato considerato anche il *Flame Retardancy Index* (FRI), indice adimensionale che quantifica l'efficacia dell'additivo nel ritardo alla fiamma prendendo il polimero puro (vPP e rPP) come riferimento e suoi valori maggiori di 1 indicano un miglioramento via via più marcato. Tali indici sono stati calcolati e riportati in *Tabella 40*.

In riferimento alle prestazioni delle matrici (vPP e rPP), queste presentano FPI molto basso e FIGRA elevato, risultato in accordo con l'intrinseca infiammabilità di questi materiali.

Con l'aggiunta dell'intumescente APP:PER, la dinamica d'incendio cambia in modo netto: il valore di FIGRA crolla, dimostrazione che la crescita del fuoco è fortemente rallentata grazie alla formazione della crosta espansa che isola e riduce l'afflusso termico; il valore di FPI aumenta in entrambi i compositi rispetto alle matrici pure a causa di un picco HRR più contenuto, sebbene il tempo di innesco risulta ridotto per via dell'inizio della decomposizione di APP:PER a temperature più basse.^[24] L'FRI, invece, risulta pari a circa 2.46 (per vPP+APP:PER) e 1.97 (per rPP+APP:PER), dato che mostra un miglioramento "buono" delle proprietà di ritardo alla fiamma.

Nei compositi contenenti $Mg(OH)_2$ l'FPI diventa molto alto, grazie ad un tempo di innesco fortemente ritardato e ad un abbassamento del picco di HRR. Il valore di FIGRA si riduce in modo importante ma meno radicale rispetto al composito contenente l'intumescente. L'FRI per entrambi i sistemi si aggira attorno a 8.70, e rappresenta il valore più alto tra i sistemi studiati.

Da un punto di vista progettuale, se l'obiettivo è minimizzare la rapidità di crescita del fuoco, APP:PER offre il miglior controllo del FIGRA ed è adatto per oggetti che non rappresentano una possibile fonte di innesco; se si privilegia il ritardo dell'innesco (FPI), come in applicazioni dove l'oggetto stesso potrebbe innescare la scintilla, $Mg(OH)_2$ risulta la scelta più efficace nel set di materiali analizzato.

Tabella 40. Indici FPI, FIGRA e FRI dei materiali

Materiale	FPI	FIGRA	FRI
vPP	0.027 ± 0.001	8.62 ± 0.43	-
rPP	0.024 ± 0.001	8.19 ± 0.41	-
vPP+APP:PER	0.052 ± 0.003	1.1 ± 0.08	2.46
rPP+APP:PER	0.038 ± 0.003	1.12 ± 0.09	1.97
vPP+Mg(OH)₂	0.155 ± 0.007	3.53 ± 0.10	8.62
rPP+Mg(OH)₂	0.145 ± 0.007	3.73 ± 0.38	8.85

4. Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di verificare che i ritardanti di fiamma sviluppati originariamente per polimeri vergini come il polipropilene, possano essere impiegati anche in una matrice di polipropilene riciclato senza perdere la loro efficacia.

Per tale scopo sono state scelte due famiglie di ritardanti di fiamma con meccanismi molto diversi: un sistema intumescente dato da APP:PER (inserito al 30 wt% nella matrice) e un sistema inorganico a base di $Mg(OH)_2$ (inserito al 60 wt% nella matrice). Tali additivi sono stati compoundati sia in una matrice di polipropilene vergine che nella matrice riciclata in modo da poter fare un confronto diretto.

Le prove reologiche hanno mostrato in modo chiaro che il reprocessing del polipropilene ha effettivamente ridotto la sua viscosità, portando quindi ad una riduzione del peso molecolare. La matrice meno viscosa ha inoltre facilitato la dispersione di APP:PER durante il compounding, aspetto dimostrato dall'analisi dimensionale dei cluster ottenuta a partire dalle micrografie delle superfici di frattura dell'estruso di rPP+APP:PER.

La minore viscosità della matrice riciclata spiega anche la maggiore tendenza al gocciolamento del composito rPP+APP:PER nelle prove UL-94, che ha portato ad una classificazione di tipo V-2.

La formulazione con idrossido di magnesio ha avuto un comportamento più regolare al variare della matrice, ovvero in entrambi i casi nella prova UL-94 è avvenuto il gocciolamento e ciò ha reso, insieme al tempo di spegnimento superiore a 30 s, il materiale non classificabile (N.C.).

I risultati al cono calorimetro hanno permesso di distinguere con chiarezza il contributo delle due famiglie di ritardanti. La formulazione con APP:PER al 30 wt% in peso è stata quella che ha rallentato in modo più efficace la velocità di rilascio del calore, ma ha portato alla produzione più alta dei fumi, superando anche quella generata dalle matrici vPP e rPP. La formulazione con $Mg(OH)_2$ al 60 wt% in peso è risultata, invece, la più efficace nel ridurre nel complesso il calore totale rilasciato durante la prova e la produzione di fumi, ma ha previsto uno spegnimento tardivo rispetto agli altri materiali. Ad ogni modo, entrambi i compositi con matrice riciclata hanno dimostrato la loro efficacia nel ridurre la produzione di calore, aspetto che conferma la loro validità.

Dunque, il lavoro mostra che l'impiego di una matrice di polipropilene riciclato non obbliga a riprogettare i ritardanti di fiamma già esistenti. Infatti, è stato dimostrato come, pur partendo da un materiale strutturalmente degradato, sia possibile portare questo ad un livello di sicurezza al fuoco utile per applicazioni tecniche, restituendo al polimero una seconda vita. Questo è un risultato rilevante in ottica di un'economia circolare, perché indica una strada concreta per riportare il polipropilene riciclato dentro applicazioni a maggior valore aggiunto.

Bibliografia

- [1] Bhattacharyya D., Subasinghe A., Kim N. K., 2015, Natural fibers: Their composites and flammability characterizations, *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions*, 102–143.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323264341000040>.
- [2] Caron M., Tayeb K. B., Bourbigot S., Fontaine G., 2024, Re-examination of the intumescence mechanism of fire retarded PP with APP/pentaerythritol/zeolite-4A using advanced spectroscopic techniques, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 230.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.111040>.
- [3] Camino G., Costa L., Trossarelli L., 1984, Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II—Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 7, Issue 1, 25-31. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(84\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(84)90027-2).
- [4] Coimbra A., Sarazin J., Bourbigot S., Legros G., Consalvi J., 2022, A semi-global reaction mechanism for the thermal decomposition of low-density polyethylene blended with ammonium polyphosphate and pentaerythritol, *Fire Safety Journal*, Volume 133.
<https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2022.103649>.
- [5] Sito web Trexel: <https://trexel.com/mu-cell-ul-94-flammability-rating/>, Settembre 2025.
- [6] Sito web Efectis: https://efectis.com/app/uploads/2017/08/Leaflet_ConeCalori.pdf, Settembre 2025.
- [7] Sito web LyondellBasell: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Moplen-HP500N/e8c2d3bb-d271-459f-a439-629a5d85a7da>, Settembre 2025.
- [8] Sito web Nuova Sima: <https://nuovasima.it/prodotti/hydrofy/>, Settembre 2025.
- [9] Sito Sympatec GmbH: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/glossary/fundamentals-of-particle-characterisation/particle-shape>, Settembre 2025.
- [10] Vahabi H., Kandola B. K., Saeb M. R., 2019, Flame Retardancy Index for Thermoplastic Composites, *Polymers*, 11, 407. <https://doi.org/10.3390/polym11030407>
- [11] Kim N.K., Lin R.J.T. , Bhattacharyya D., 2015, Effects of wool fibres, ammonium polyphosphate and polymer viscosity on the flammability and mechanical performance of PP/wool composites, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 119, 172-176.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.05.015>
- [12] Bernagozzi G., Arrigo R., Ponzielli G., Frache A., 2024, Towards effective recycling routes for polypropylene: Influence of a repair additive on flow characteristics and processability, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 223.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110714>.

- [13] Rafalski A., 1997, Radiation Chemistry of virgin polypropylene, *Radiation Chemistry and Physics, Radiation Technologies*. <https://share.google/NkmU8SEQ9XuVe4SLs>
- [14] Hansen-Bruhn I., Craig J. L., Hinge M., Hull T. R., 2025, Ammonium polyphosphates: Correlating structure to application, *European Polymer Journal*, 6-7.
- [15] Camino G., Costa L., Trossarelli L., 1984, Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part V - Mechanism of Formation of Gaseous Products in the Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate, *Polymer Degradation and Stability*, 210-211.
- [16] Delobel R., Bourbigot S., Le Bras M., Schmidt Y., Leroy J.M., 1993, Invariant values of kinetic parameters - Evaluation of fire retardancy: Application to the PP - APP/PER system, *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 74, 59–69. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1002/masy.19930740108>
- [17] Enescu D., Frache A., Lavaselli M., Monticelli O., Marino F., 2013, Novel phosphorous–nitrogen intumescent flame retardant system. Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 98, Issue 1, 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.09.012>
- [18] Formosa J., Chimenos J.M., Lacasta A.M., Haurie L., 2011, Thermal study of low-grade magnesium hydroxide used as fire retardant and in passive fire protection, *Thermochimica Acta*, Volume 515, 44-47. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.018>
- [19] Sun B., Dang L., Bi Q., Li R., Gong Q., Wan Z., Xu S., 2023, Effect of Different Compatibilizers on the Mechanical, Flame Retardant, and Rheological Properties of Highly Filled Linear Low-Density Polyethylene/Magnesium Hydroxide Composites, *Polymers*, 15(20), 4115. <https://doi.org/10.3390/polym15204115>
- [20] Dittrich B., Wartig K.A., Mülhaupt R., Scharrel B., 2014, Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene, *Polymers*, 6(11), 2875-2895. <https://doi.org/10.3390/polym6112875>
- [21] Shen H., Wang Y., Mai K., 2009, Effect of compatibilizers on thermal stability and mechanical properties of magnesium hydroxide filled polypropylene composites, *Thermochimica Acta*, Volume 483, Issues 1–2, 38-39. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.10.025>
- [22] Zhang Q., Xing H., Sun C., Xiang H., Jiang D., Qin L., 2019, The mechanical properties and thermal performances of polypropylene with a novel intumescent flame retardant, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 115, 2170-2177. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1002/app.31348>
- [23] Gao S., Zhao X., Liu G., 2017, Synthesis of an integrated intumescent flame retardant and its flame retardancy properties for polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 138, 109-113, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.007>

- [24] Wang X., Li y., Liao w., Gu J., Li D., 2008, A new intumescent flame-retardant: preparation, surface modification, and its application in polypropylene, *Polymers For Advanced Technologies*, 1057-1059.
- [25] Zhou X., Zang X., Shi T., Xie J., Wang P., Ji J., Wang G., Huang D., Liu X., Zhen Z., 2025, Designing high-performance polypropylene via synergistic free radical scavenging-intumescent flame retardancy: excellent mechanical performance and flame retardancy, *RSC Advances*, 15, p. 34591. <https://doi.org/10.1039/D5RA05200A>
- [26] Horrocks A. R., 2022, Fundamentals: Flammability, ignition, and fire spread in polymers, *Analysis of Flame Retardancy in Polymer Science*, p. 29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824045-8.00001-0>
- [27] Xia Y., Jin F., Mao Z., Guan Y., Zheng A., 2014, Effects of ammonium polyphosphate to pentaerythritol ratio on composition and properties of carbonaceous foam deriving from intumescent flame-retardant polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 71-72. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.016>
- [28] Scharrel B., Hull T. R., 2007, Development of fire-retarded materials – Interpretation of cone calorimeter data, *Fire and Materials*, 336-337.
- [29] Yang W., Chang W., Zhang J., Yeoh G. H., Boyer C., Wang C.H., 2022, Effects of waste coffee grounds on the mechanical properties, flame retardancy and toxic gas production of epoxy composites, *Materials & Design*, Volume 224, 3-4. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111347>
- [30] Gu W., Wang R., Qian H., Zhang J., Jing J., Li H., Gu X., Zhang S., 2025, Interaction modulation of diphosphate piperazine and melamine phosphate for enhanced water resistance and flame retardancy in polypropylene, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 199, 5. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2025.109177>