

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Studio delle interazioni organico-inorganico durante la combustione di materiali polimerici caricati



Relatori

prof. Frache Alberto

prof.ssa Lombardi Mariangela

prof. De Nardo Luigi

Candidato

Franzoso Marco

Ottobre 2017

Indice

| | |
|--|----|
| Introduzione | 1 |
| 1 Stato dell'arte | 3 |
| 1.1 Meccanismo di azione dei ritardanti alla fiamma utilizzati..... | 3 |
| 1.2 Filler inorganici | 7 |
| 1.3 Combinazione di filler inorganici e ritardanti di fiamma | 10 |
| 1.4 Conclusioni ricerca bibliografica..... | 18 |
| 2 Materiali e metodi | 23 |
| 2.1 Materiali..... | 23 |
| 2.2 Preparazione | 23 |
| 2.3 Caratterizzazione | 24 |
| 3 Analisi sui sistemi di polveri..... | 31 |
| 3.1 Carbonato di calcio | 31 |
| 3.2 Talco | 33 |
| 3.3 Polifosfato d'ammonio/Pentaeritritolo | 35 |
| 3.4 Idrossido di magnesio (MH)..... | 36 |
| 3.5 Carbonato di calcio/Polifosfato d'ammonio/Pentaeritritolo (CC+IS)..... | 38 |
| 3.6 Talco/Polifosfato d'ammonio/Pentaeritritolo (T+IS) | 45 |
| 3.7 Carbonato di calcio/Idrossido di magnesio (CC+MH)..... | 47 |
| 3.8 Talco/Idrossido di magnesio (T+MH)..... | 49 |
| 3.9 Riepilogo analisi polveri..... | 51 |
| 4 Analisi dei residui di combustione | 53 |
| 4.1 PP ed EVA..... | 54 |
| 4.2 CCPP e CCEVA | 55 |
| 4.3 CCPP e CCEVA + sistemi intumescenti (IS1 e IS2)..... | 59 |
| 4.4 CCPP+IS1 in eccesso di intumescente | 65 |
| 4.5 CCPP e CCEVA + MH | 70 |
| 4.6 TPP e TEVA..... | 73 |
| 4.7 TPP e TEVA + sistemi intumescenti (IS1 e IS2) | 78 |
| 4.8 TPP e TEVA + MH | 83 |
| 4.9 Riepilogo analisi sui sistemi con polimero..... | 87 |
| 5 Risultati test al cono calorimetro..... | 91 |
| 5.1 PP ed EVA..... | 91 |
| 5.2 Sistemi a base CCPP..... | 94 |
| 5.3 Sistemi a base TPP | 96 |

| | | |
|-----|------------------------------------|-----|
| 5.4 | Sistemi a base CCEVA..... | 97 |
| 5.5 | Sistemi a base TEVA..... | 99 |
| 5.6 | Riepilogo dati di combustione..... | 101 |
| 6 | Conclusioni..... | 107 |
| | Bibliografia..... | 111 |

Introduzione

I ritardanti di fiamma vengono spesso sviluppati sulla base delle caratteristiche chimiche del polimero con cui intendono essere utilizzati, spesso non considerando che i materiali reali possono essere variamente additivati. In particolare, nelle poliolefine è pratica comune inserire filler inorganici che servono per ridurre il costo del materiale, modificarne le proprietà meccaniche, incrementarne la densità, etc. Non si può escludere a priori che tali filler non abbiano alcun effetto sulle interazioni tra matrice polimerica e ritardante alla fiamma e, di conseguenza, sul comportamento alla combustione del materiale.

In questo lavoro, si è voluto studiare l'evoluzione morfologico-strutturale dei filler inorganici sottoposti a sollecitazioni termiche tipiche della combustione; inoltre, si è verificato come la loro presenza possa far variare le performances di ritardanti di fiamma intumescenti o inorganici. In particolare, si è scelto di indagare l'effetto di due diversi filler inorganici, carbonato di calcio e talco, sul comportamento di comuni ritardanti alla fiamma per poliolefine quali sistemi intumescenti con polifosfato di ammonio (APP + fonte di char) e idrossido di magnesio. Le matrici polimeriche che sono state utilizzate per questo studio sono state il polipropilene (PP) e il copolimero etilene vinil-acetato (EVA). Lo scopo di questa ricerca è stato quello di identificare le principali interazioni chimico-fisiche che si possono sviluppare in tali sistemi e indicare un possibile meccanismo di reazione. Dal punto di vista pratico, questo permette di produrre delle indicazioni circa quali combinazioni di filler inorganici e ritardanti alla fiamma utilizzare in una determinata matrice polimerica.

Nel Capitolo 1 si riportano i principali riferimenti reperiti in letteratura circa le interazioni tra alcuni ritardanti di fiamma e filler inorganici. In primo luogo, si indica il meccanismo d'azione dei ritardanti di fiamma utilizzati (sistemi intumescenti e idrossidi metallici) e il loro effetto sulle principali proprietà di resistenza alla fiamma delle matrici polimeriche considerate in questo studio (PP ed EVA). In seguito, si trattano gli effetti principali che l'aggiunta di carbonato di calcio o talco può avere sulle principali proprietà della matrice polimerica (includere la resistenza alla fiamma) e le tipiche applicazioni in cui tali materiali vengono utilizzati. La sezione più importante di questo capitolo riguarda l'esposizione di alcuni studi che hanno già indagato le interazioni tra filler inorganici e ritardanti di fiamma. Tali lavori hanno, perlopiù, indagato l'aggiunta di filler inorganici in quantità minime, volte a sviluppare un effetto sinergico con i ritardanti di fiamma. In questa tesi l'interesse sarà, invece, concentrato sull'effetto dei ritardanti di fiamma in materiali fortemente caricati.

Il Capitolo 2 è dedicato alla descrizione dei materiali utilizzati, della preparazione dei campioni e delle caratterizzazioni effettuate. Il lavoro di tesi è stato svolto nei laboratori del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino presso Alessandria per la parte di preparazioni dei campioni a matrice polimerica, per le analisi del comportamento alla fiamma tramite cono calorimetro e per le osservazioni dei residui di combustione tramite microscopio elettronico a scansione (SEM-EDX). Nei laboratori della sede di Torino sono state svolte le analisi termogravimetriche (TGA) e di diffrazione a raggi X (XRD).

I risultati delle analisi svolte sui sistemi puri di polveri senza polimero sono discussi nel Capitolo 3. Le interazioni tra i ritardanti di fiamma e i filler inorganici sono stati indagati in assenza di polimero per comprendere come si sviluppi la loro interazione senza le

complicazioni derivanti dalla presenza della matrice polimerica e di una fiamma. I campioni sono stati esposti a diversi flussi di calore tramite cono calorimetro e le interazioni tra i vari componenti sono state indagate tramite XRD. Le stesse miscele sono state, inoltre, analizzate tramite TGA. Questa indagine preliminare ha permesso di identificare alcune reazioni che si sono sviluppate tra i filler e ritardanti alla fiamma indagati e di avere una base consistente per lo studio del comportamento di tali additivi durante un processo di combustione.

Il Capitolo 4 costituisce la parte più significativa di questo lavoro di tesi. In questo capitolo si riportano, infatti, i risultati delle analisi chimico-morfologiche svolte sui residui di combustione dei materiali analizzati al cono calorimetro. Tali residui sono stati indagati tramite XRD e SEM-EDX per identificare i principali meccanismi di interazione sviluppatisi. I dati ottenuti sono confrontati con quanto ricavato dall'analisi delle polveri per comprendere il ruolo della matrice polimerica. L'evoluzione macroscopica del materiale durante il processo di combustione viene, inoltre, descritta, concentrandosi in particolare sulla formazione di char sulla superficie del materiale e sull'eventuale sviluppo di un rigonfiamento.

Nel Capitolo 5 si riportano, infine, i risultati dei test al cono calorimetro, mettendoli in relazione con quanto ricavato nei capitoli precedenti. Questo permetterà di identificare quali combinazioni matrice polimerica-filler inorganico- ritardante alla fiamma risultano più efficaci sulla base dei principali parametri misurati al cono calorimetro.

1 Stato dell'arte

L'interazione tra comuni filler inorganici e sistemi ritardanti alla fiamma non è ancora stato trattato esaustivamente in letteratura. Per quanto si è a conoscenza, si riscontra, infatti, una mancanza di studi che prendono in considerazione come l'incorporazione nella matrice polimerica di filler inorganici in elevate percentuali possa influenzare l'efficacia e il meccanismo di azione di tipici additivi anti-fiamma. Esistono, infatti, diversi lavori che riportano l'utilizzo di filler inorganici come agenti sinergici in combinazione con additivi ritardanti alla fiamma, ma in questi casi le percentuali di filler inorganico sono solitamente ridotte rispetto a quanto di interesse per questo lavoro.

I polimeri che si sono presi in considerazione sono il polipropilene (PP) e il copolimero etilene vinil acetato (EVA). Il PP è il polimero più consumato globalmente dopo il polietilene e presenta ottime proprietà, quali un'elevata resistenza chimica, un'elevata temperatura di fusione, una bassa densità ed un costo ridotto [1]. Si tratta, inoltre, di un materiale molto versatile che può essere utilizzato in combinazione con un vasto range di filler inorganici che permettono di modificarne le proprietà secondo necessità.

L'EVA è un copolimero di etilene e vinil acetato che presenta proprietà variabili in funzione del contenuto relativo di tali frazioni. Grazie alle sue eccellenti proprietà isolanti e alle sue buone proprietà fisiche e meccaniche, l'EVA è ampiamente utilizzato nella produzione di cavi elettrici [2]. Per questo motivo, il miglioramento della sua resistenza alla fiamma è stato ampiamente studiato. Siccome viene solitamente scelto per la sua elevata flessibilità, non viene comunemente additivato con filler inorganici inerti (quali carbonato di calcio, talco, caolino) che la influenzerebbero negativamente. Tuttavia, lo studio di tale materiale risulta interessante in quanto fornisce una indicazione sul comportamento di sistemi polimerici parzialmente polari [3] e permette di valutare se e come il rilascio di acido acetico durante la sua degradazione termica [4] ha qualche effetto sui sistemi studiati.

La comprensione dell'interazione tra gli additivi anti-fiamma e i filler inorganici non può prescindere dalla conoscenza degli effetti che tali sostanze hanno quando additate singolarmente alla matrice polimerica. Per questo motivo, la prima sezione di questo capitolo, sarà dedicata ai meccanismi di azione e alle caratteristiche principali di alcuni ritardanti di fiamma (agenti intumescenti a base di polifosfato di ammonio, APP, e idrossido di magnesio) utilizzati con PP ed EVA. Nella sezione successiva, si illustrerà l'importanza dell'utilizzo di filler inorganici nella produzione di plastiche a livello industriale e, in particolare, l'effetto di carbonato di calcio e talco sulle proprietà della matrice polimerica, includendo anche il loro impatto sulla resistenza al fuoco. Verranno, in seguito, riportati dettagliatamente i lavori incentrati sull'analisi dell'interazione tra gli additivi anti-fiamma e i filler inorganici selezionati per questo lavoro di tesi. Nell'ultima sezione di questo capitolo, infine, si riepilogheranno e si analizzeranno criticamente i dati più interessanti reperiti in letteratura.

1.1 Meccanismo di azione dei ritardanti alla fiamma utilizzati

In questo lavoro di tesi si sono presi in considerazione due categorie di ritardanti di fiamma – i sistemi intumescenti e gli idrossidi metallici – che sono comunemente utilizzati in combinazione con PP ed EVA.

1.1.1 Sistemi intumescenti

Gli agenti intumescenti incrementano la resistenza alla fiamma del polimero a cui vengono additivati tramite un meccanismo d'azione che avviene essenzialmente in fase solida. Essi determinano la formazione di uno strato carbonioso rigonfiato che isola termicamente il

polimero e riduce sia la diffusione di volatili infiammabili verso la fiamma, sia la diffusione di ossigeno verso il polimero (Figura 1.1) [5].

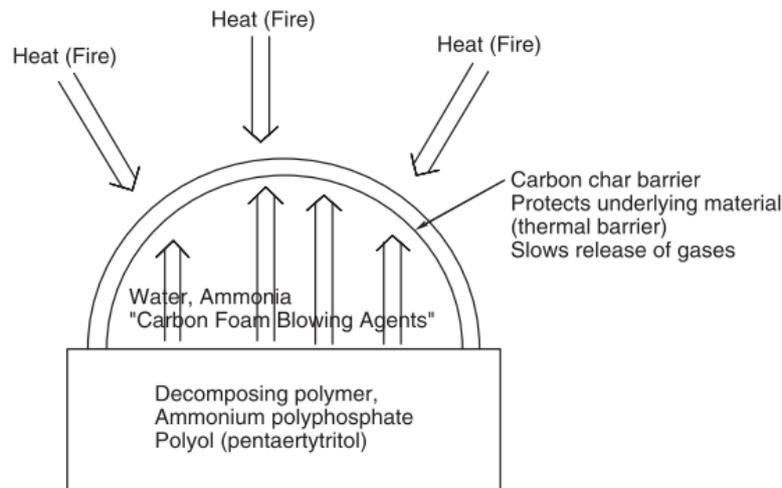


Figura 1.1: Meccanismo di azione degli additivi a comportamento intumescente [5].

Perché questo possa avvenire, i sistemi intumescenti sono solitamente costituiti da tre componenti: un catalizzatore acido, una fonte carboniosa e un agente spumifico. Il catalizzatore acido determina le reazioni di crosslinking della fonte carboniosa, in modo da formare uno strato termicamente stabile, e l'agente spumifico ne provoca il rigonfiamento, con la formazione di una struttura porosa. Uno dei sistemi intumescenti più comunemente utilizzati nelle poliolefine, in cui il polimero non può fungere da fonte carboniosa, è una combinazione di polifosfato d'ammonio (APP) – che agisce sia da catalizzatore della reazione di charring (si decompone formando acido fosforico) sia da agente rigonfiante (rilascia NH_3 durante la decomposizione termica) – e pentaeritritolo (PER) – che agisce da agente carbonifico (Figura 1.2). Bourbigot *et al.* [6] hanno riportato che il rapporto APP/PER più efficace nel PP è pari a 3:1 e hanno dimostrato che il 30% in peso di tale miscela permette di ottenere un materiale con indice di ossigeno (LOI) del 32% e un rating V0 nel test UL94-verticale. In modo simile, l'aggiunta del 30% di APP e il 10% di PER ad una matrice di EVA permette di ottenere un LOI del 31,5% e un rating V0 nel test UL94-verticale [7].

Inoltre, verrà testato un promettente sistema intumescente che sfrutta la combinazione di APP e di un nuovo agente carbonifico, PPM Triazine HF. Enescu *et al.* [8] riportano che tale sistema additivato a PP tal quale ha permesso di raggiungere il rating UL94-V0 e un LOI del 31% per concentrazioni pari al 20% in peso (mantenendo un rapporto APP/Triazine = 3:1). Tale composizione ha determinato, inoltre, un significativo miglioramento del comportamento alla fiamma del polimero, misurato tramite cono calorimetro ad un flusso di 35 kW/m^2 . In particolare, è stato evidenziato un sostanziale miglioramento dei più importanti parametri osservabili al cono calorimetro, escluso il tempo di innesco che nei sistemi intumescenti registra sempre una diminuzione rispetto al polimero tal quale. È stato, inoltre, osservato che il residuo carbonioso formato da tale sistema intumescente risulta maggiormente stabile alla termo-ossidazione rispetto alla più comune combinazione APP/PER.

In alternativa a sistemi intumescenti bicomponente, esistono anche sistemi commerciali monocomponente (quali Clariant Exolit AP 760 o 765), in cui l'agente carbonifico è incorporato come rivestimento sulle particelle di APP, i quali dimostrano solitamente una migliore efficienza [9] e riducono la migrazione relativa dei due componenti.

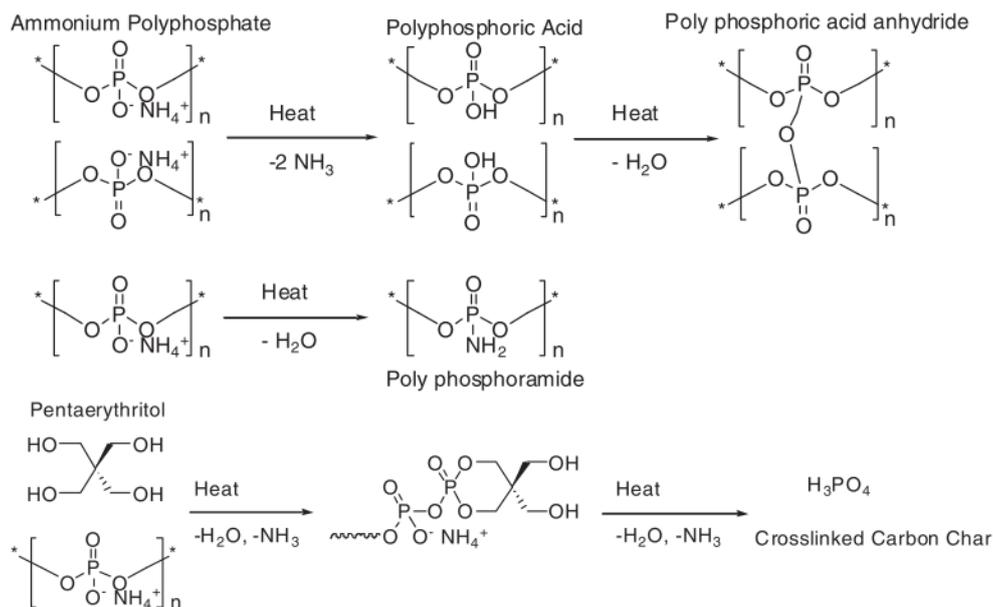


Figura 1.2: Meccanismo di azione della miscela APP/PER [5].

Le curve HRR dei materiali intumescenti sono tipicamente caratterizzate da due larghi picchi (Figura 1.3). Il primo picco è attribuibile alla fase di innesco e di propagazione della fiamma sulla superficie del materiale. Il secondo picco viene, invece, collegato alla distruzione della struttura intumescente e alla formazione del residuo carbonioso finale. Tra il primo picco e il secondo picco si osserva una zona in cui l'andamento della velocità di rilascio del calore (HRR) si mantiene all'incirca costante, grazie alla protezione fornita dallo strato intumescente formatosi.

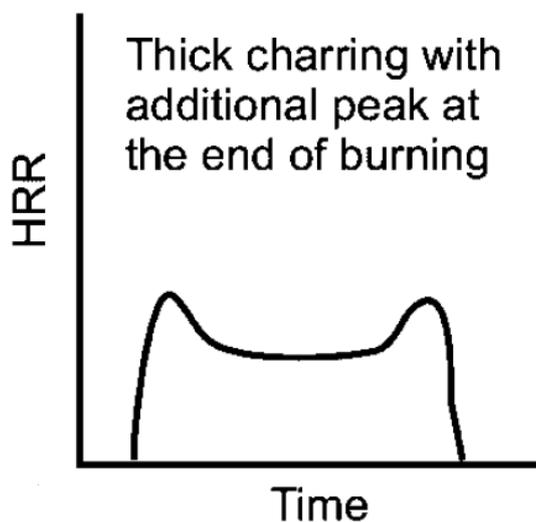


Figura 1.3: Tipico andamento delle curve HRR di materiali intumescenti [10].

Gli additivi intumescenti vengono solitamente utilizzati per incrementare la protezione dalla fiamma di barriera per il fuoco, acciai, Molto spesso sono utilizzati in forma di vernici o come rivestimenti che vengono applicati al substrato di interesse in modo da proteggerlo dal danneggiamento termico per un certo periodo di tempo [5]. I principali problemi di tali sistemi sono collegati all'assorbimento di acqua, alle relativamente basse temperature di attivazione

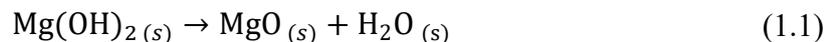
(intorno ai 180-200°C) e alla possibilità che si verifichi una migrazione dei diversi componenti della formulazione (soprattutto con PER).

1.1.2 Idrossidi metallici

Gli idrossidi metallici incrementano la resistenza alla fiamma agendo sia in fase condensata che in fase gas. Quando si sviluppano temperature sufficientemente elevate durante la combustione del polimero, gli idrossidi metallici subiscono una disidratazione endotermica che ostacola le reazioni di combustione. L'endotermicità della reazione e la volatilizzazione di vapor acqueo determinano, infatti, un assorbimento del calore generato dalla combustione, rallentando la produzione di volatili combustibili. La reazione di disidratazione comporta, inoltre, la formazione di uno strato ossidico che isola termicamente il polimero dalla fiamma. In fase gas, il vapor acqueo rilasciato inquina i volatili combustibili e ne abbassa la temperatura.

Gli idrossidi metallici sono efficaci nel ridurre la quantità e la pericolosità dei fumi rilasciati dal polimero durante la combustione, sono poco costosi e possono essere facilmente ricoperti con tensioattivi per migliorare la compatibilità con il polimero. Presentano, tuttavia, due svantaggi principali. In primo luogo, sono caratterizzati da una finestra d'azione limitata: quando tutto il vapor acqueo è stato rilasciato, essi non possono, infatti, fornire ulteriore protezione. In secondo luogo, sono necessari elevati quantitativi perché possano agire efficacemente a protezione del polimero. Per esempio, le poliolefine e i *compound* per cavi devono essere solitamente additivati con quantitativi compresi tra il 50 e il 70% in peso di questi additivi.

In questo lavoro di tesi verrà utilizzato l'idrossido di magnesio (MH), che si decompone a 300-320°C secondo la reazione (1.1).



Fu and Qu [11] riportano che l'aggiunta del 60% in peso di idrossido di magnesio ad una matrice di EVA permette di ottenere un materiale con LOI del 35% e rating UL94-V0. Il quantitativo di idrossido di magnesio necessario per ottenere tali proprietà può, tuttavia, mostrare delle variazioni in funzione del contenuto di vinil acetato dell'EVA.

La combinazione di agenti intumescenti e idrossidi metallici può essere sfruttata per determinare un miglioramento del comportamento alla fiamma della matrice polimerica, mantenendo fisso il contenuto totale di additivi. Bourbigot *et al.* [12] hanno analizzato il comportamento alla fiamma di sistemi EVA/APP/MH per studiare un eventuale effetto sinergico tra i due additivi anti-fiamma. Le analisi effettuate comprendono LOI, cono calorimetro, TGA e spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) allo stato solido. Le formulazioni che gli autori hanno analizzato sono del tipo EVA = 50%, MH = 50 - x% e APP = x% con x variabile tra lo 0 e il 50%.

I risultati del test LOI hanno evidenziato un effetto sinergico per valori di x compresi tra lo 0,5% e il 10%. Per quanto riguarda i test al cono calorimetro, è stato osservato un generale incremento del tempo di innesco (40s per EVA tal quale, 75s per EVA-MH e EVA- MH/APP (50/45/5)) che è risultato, tuttavia, inferiore all'aumentare del contenuto di APP (50s per EVA-MH/APP (50/25/25)). Rispetto a EVA tal quale, il picco della curva HRR è diminuito del 54% per il sistema contenente solamente idrossido di magnesio, mentre, per le composizioni contenenti anche APP, è stata osservata una riduzione fino al 70%. Gli autori fanno notare che è stata sufficiente una ridotta quantità di APP per avere una forte riduzione del picco della curva HRR (pkHRR) e che il suo effetto è stato concentrato sul secondo picco della curva EVA-MH di riferimento. Questo effetto è stato attribuito alla formazione di uno strato protettivo ad elevata stabilità termica che è stato successivamente indagato tramite un'analisi NMR per valutare le fasi che lo costituiscono. Nel caso della formulazione con migliore comportamento alla fiamma

(EVA - MH/APP (50/45/5)), gli autori hanno osservato la formazione di fosfati amorfi di magnesio, in cui Mg agisce da ione modificatore del reticolo, e di un ceramico tipo MgO. Secondo gli autori, la combinazione di queste due fasi ha determinato la formazione di una barriera fisica che ha protetto il polimero dal contatto con la fiamma, riducendone la velocità di degradazione termica e la conseguente formazione di volatili infiammabili. Come si mostrerà nelle prossime sezioni, interazioni simili sono state riscontrate quando si combina APP con comuni filler inorganici, quali carbonato di calcio o talco.

1.2 Filler inorganici

L'incorporazione di filler inorganici è una pratica molto comune nella produzione industriale di plastiche. I compositi termoplastici contenenti filler inorganici hanno, infatti, una importanza commerciale fondamentale e permettono di ottenere materiali a basso costo con caratteristiche specifiche in funzione dell'applicazione di interesse. Le proprietà dei polimeri caricati variano in funzione del tipo di polimero e del tipo di filler inorganico utilizzato, della composizione del materiale e della sua struttura.

Le proprietà meccaniche di matrici polimeriche caricate sono fortemente influenzate dall'interfaccia tra i due componenti e dalle interazioni superficiali che si sviluppano tra la matrice e il filler. A questo proposito, rivestono una certa importanza la forma delle particelle, le loro dimensioni medie e la loro distribuzione. Uno dei parametri più importanti è la superficie specifica delle particelle, in quanto questa determina l'estensione dell'interfaccia lungo la quale filler e matrice interagiscono [13]. In generale, filler con elevata superficie specifica instaurano maggiori interazioni con la matrice, incrementando il modulo e la resistenza del materiale finale.

I filler inorganici che sono stati utilizzati in questo studio sono il carbonato di calcio (CC) e il talco (T). Il carbonato di calcio (CaCO_3) è estesamente utilizzato come filler soprattutto in matrici di polipropilene o poli(vinilcloruro). Viene utilizzato essenzialmente per ridurre il costo del materiale e ha un effetto moderato sulle proprietà meccaniche della matrice [14]. Nelle poliolefine, l'aggiunta di carbonato di calcio determina un ridotto incremento del modulo, della resistenza e della temperatura di deflessione (HDT) rispetto ad altri filler comuni (quali talco, fibre di vetro, mica), ma permette di conservare maggiormente la duttilità e la resistenza all'impatto (misurata senza intaglio) della matrice [14].

Nel caso specifico del polipropilene, *compound* con carbonato di calcio sono facilmente reperibili sul mercato e sono utilizzati in diversi settori, in particolare in componenti automobilistici, in oggetti per la casa e in arredamenti. In tali settori, il contenuto di filler è tipicamente variabile tra il 20 e il 40% in peso. Rispetto al PP tal quale, tali *compound* evidenziano una incrementata rigidità e HDT e un mantenimento (in alcuni casi un miglioramento [13]) della resistenza all'impatto. Le particelle di carbonato di calcio risultano, infatti, scarsamente legate alla matrice e permettono la formazione di microcavità con microdeformazioni plastiche che incrementano la tenacità del composito [13]. L'aggiunta di filler determina, inoltre, una migliorata stabilità dimensionale: il ritiro diminuisce, infatti, con l'aumentare del contenuto di filler e risulta maggiormente isotropo con minori deformazioni del componente [14]. Il carbonato di calcio può, inoltre, agire da agente nucleante per il PP [13; 14], anche se l'effetto di tale maggiore cristallinità sulle proprietà meccaniche appare ridotto [13]. Infine, la processabilità del materiale è meno influenzata rispetto ad altri filler comunemente utilizzati (talco, caolino), in quanto si verifica una ridotta riduzione del MFI anche con contenuti di carica elevati (fino al 40%) [13].

Il talco è un silicato idrato di magnesio ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) che presenta una struttura planare in cui le diverse lamelle sono tenute assieme da forze di Van der Waals. Le ragioni principali per l'utilizzo del talco come filler in matrici polimeriche sono legate all'incremento di proprietà

quali la HDT, la rigidità, la resistenza al creep, la riduzione del ritiro in fase di stampaggio e la riduzione dei tempi di stampaggio [14].

Il talco è tipicamente utilizzato in *compound* con il PP in percentuali variabili tra il 10 e il 40% in peso per incrementare la rigidità, la stabilità dimensionale e la resistenza al calore ad elevate temperature in applicazioni automotive e in elettrodomestici [14]. L'effetto dell'aggiunta di talco sul modulo elastico dipende essenzialmente dalla percentuale di filler nel composito, mentre l'effetto delle dimensioni delle particelle si riscontra maggiormente sulla resistenza all'impatto del materiale (effetto ancora più evidente a basse temperature) [14]. Il talco è anche molto efficace nel ridurre il ritiro in fase di stampaggio del polipropilene: Clark and Steen [15] hanno, infatti, riscontrato una riduzione del ritiro del 57% con l'aggiunta del 30% in peso di talco, determinata dal dimezzamento del coefficiente di espansione termica del PP nel range di temperatura 50-150°C. Il talco è, inoltre, un agente nucleante migliore rispetto al carbonato di calcio [13] e determina un incremento significativo della frazione cristallina che contribuisce ad aumentare il modulo, la stabilità dimensionale e la resistenza del materiale.

Gli aspetti negativi legati all'aggiunta di talco al PP sono legati alla significativa diminuzione della resistenza all'impatto e dell'allungamento a rottura. Questo si verifica soprattutto nei compositi con elevati contenuti di filler, in cui è possibile notare una forte tendenza a formare agglomerati [13]. Inoltre, l'elevata anisotropia delle particelle di talco incrementa localmente la resistenza del materiale, limitandone l'assorbimento di energia tramite deformazione plastica [13].

Si fa notare che è importante conoscere le proprietà di resistenza alla fiamma di *compound* poliolefinici con carbonato di calcio o talco, perché, in molte delle applicazioni che sono state citate, tali materiali operano in ambienti in cui il rischio di incendio non è trascurabile (automobile, elettrodomestici, impianti elettrici, ...). Si è potuto, tuttavia, reperire solo un ridotto numero di lavori su tale argomento, come già evidenziato da alcuni studi [3; 16].

L'effetto di filler minerali comuni sul comportamento alla fiamma delle matrici polimeriche è stato approfondito da Bellayer *et al.* [3]. In tale studio, sono stati presi in considerazione sistemi costituiti da polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) addizionato con il 50% in peso di filler inorganico (carbonato di calcio, carbonato di magnesio o talco). L'effetto delle dimensioni, del fattore di forma e della distribuzione delle particelle sulla resistenza alla fiamma è stato investigato in modo approfondito.

Le prove effettuate tramite *mass loss calorimeter* hanno evidenziato una riduzione del pkHRR rispetto al polimero non caricato per tutti i sistemi analizzati, con una maggiore efficacia per il sistema contenente carbonato di calcio o di magnesio, rispetto al sistema contenente talco. L'utilizzo di acido stearico (StAc) come compatibilizzante ha, inoltre, determinato un significativo miglioramento delle proprietà alla fiamma del materiale (una riduzione del 50% di pkHRR è stata evidenziata per il sistema LLDPE/CC/StAc) con un effetto intumescente nel caso del sistema contenente carbonato di calcio (Figura 1.4). Per quanto riguarda il calore totale rilasciato (THR), sia il sistema LLDPE/CC che quello contenente acido stearico hanno evidenziato una riduzione del 20% rispetto al LLDPE tal quale. Nessuno dei sistemi testati, nemmeno LLDPE/CC/StAc, ha superato tuttavia la prova UL94-orizzontale a causa della rapida diffusione della fiamma su tutto il campione e della caduta di gocce infuocate dal polimero durante la combustione.

La presenza dell'acido stearico ha migliorato la dispersione degli additivi, ma non ha modificato le proprietà viscosimetriche del materiale per nessuno dei filler testati in tale lavoro. In questo senso, pare che la buona dispersione del carbonato di calcio (assieme ad una adeguata dimensione delle particelle) sia un fattore determinante per ottenere un composito a comportamento intumescente. Tuttavia, gli autori hanno dimostrato che altre proprietà del

materiali hanno un effetto nel determinare tale comportamento. In effetti, sebbene le particelle di talco siano state ben disperse all'interno della matrice polimerica, non si osserva alcuna intumescenza, dimostrando che il fattore di forma delle particelle ha probabilmente un effetto in tal senso. Inoltre, sebbene le curve HRR dei sistemi contenenti carbonato di calcio o carbonato di magnesio senza compatibilizzante siano simili, il miglioramento ottenuto aggiungendo acido stearico è inferiore per il sistema contenente carbonato di magnesio (anche se la dispersione delle particelle è ugualmente buona) e non si osserva il comportamento intumescente. Questo significa che anche il tipo di carbonato è un parametro da tenere in considerazione per lo sviluppo di tale intumescenza.

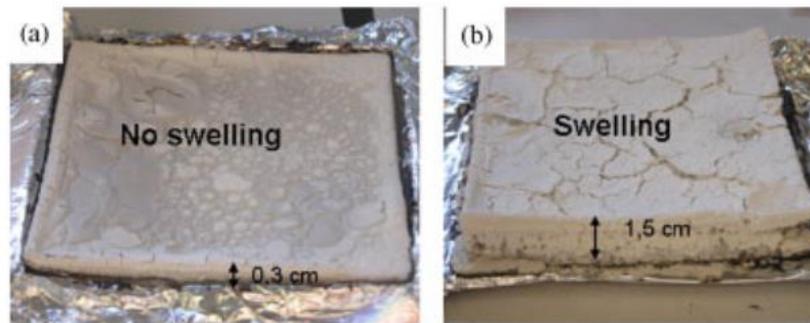


Figura 1.4: (a) Residuo LLDPE/CC e (b) residuo LLDPE/CC/StAc [3].

L'utilizzo di una matrice polare quale l'EVA ha influenzato in modo notevole la dispersione delle particelle, vanificando l'effetto del compatibilizzante [3]. Gli autori, infatti, hanno messo in luce la formazione di aggregati di dimensioni elevate (10 μm) sia in assenza che in presenza di acido stearico. I valori di pkHRR sono risultati maggiori rispetto ai sistemi con LLDPE e nessun rigonfiamento è stato evidenziato per il sistema contenente carbonato di calcio.

Un'indagine più approfondita del sistema contenente carbonato di calcio [16] è stata condotta dallo stesso gruppo di ricerca. Il sistema è stato caratterizzato utilizzando spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), XRD, TGA e SEM, in modo da comprendere le interazioni tra il carbonato di calcio e il polimero durante il processo di combustione. Per prima cosa, gli autori hanno dimostrato, tramite misure di temperatura del campione durante la combustione, che la forte diminuzione di pkHRR non è dovuta all'effetto isolante della barriera formatasi. L'analisi XRD ha messo in luce la formazione di CaO solamente quando l'acido stearico era presente come compatibilizzante, portando gli autori ad ipotizzare che il processo di decarbonatazione potesse avere qualche effetto nel provocare il rigonfiamento del materiale. Analisi successive hanno, tuttavia, dimostrato che il rigonfiamento non è stato provocato da reazioni di decarbonatazione, in quanto la presenza di ossido di calcio è stata evidenziata solo sulla superficie dove la temperatura è più elevata, anche a causa del rigonfiamento. Le dimensioni delle particelle hanno avuto un importante effetto sulla dispersione ottenibile nel polimero e sul rigonfiamento che è stato ottenuto nelle prove al *mass loss calorimeter*. È stato, infatti, osservato che nel residuo del sistema contenente il compatibilizzante, le particelle si sono agglomerate formando un reticolo coeso che non è stato osservato in assenza di acido stearico o quando particelle di grandi dimensioni (30 μm) sono state incorporate.

Gli autori ritengono, quindi, che il rigonfiamento sia stato determinato dalla formazione di uno strato compatto e coeso di carbonato di calcio che ha intrappolato i gas generati durante la degradazione termica del polimero. Un certo stress termico deve essere, inoltre, applicato al materiale perché i gas liberati generino una pressione interna sufficiente a determinare il rigonfiamento del residuo. Uno schema del meccanismo di azione ipotizzato dal gruppo di ricerca e dei metodi di analisi utilizzati per determinarlo è riportato in Figura 1.5.

In chiusura di questa sezione si può evidenziare, quindi, che il polimero, il tipo di carbonato, la forma e le dimensioni delle particelle sono tutti parametri importanti nel determinare il comportamento durante la combustione (e l'eventuale intumescenza) di matrici polimeriche caricate solamente con filler inorganico [3; 16].

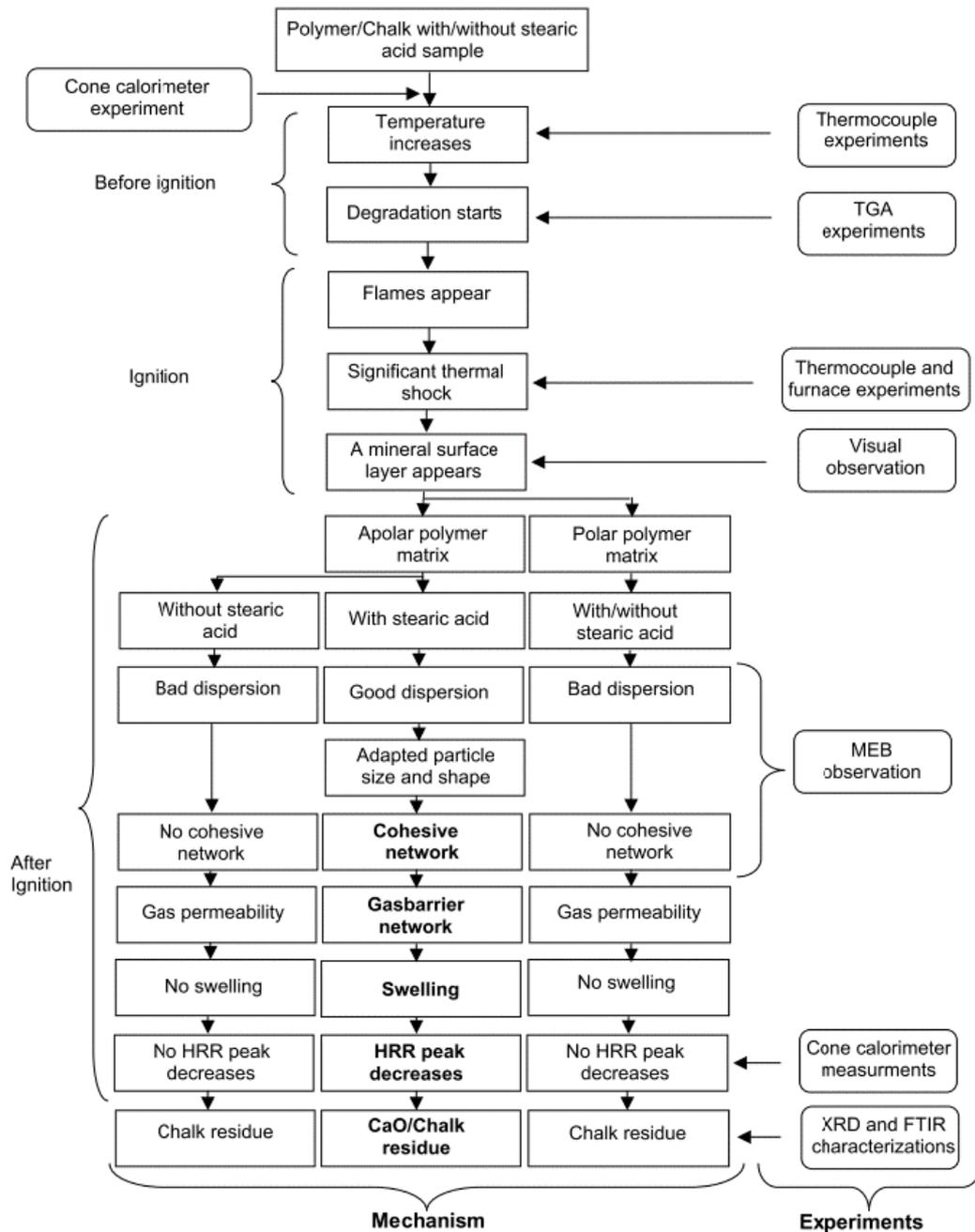


Figura 1.5: Schema del meccanismo di azione dei sistemi analizzati in [3; 16] [16].

1.3 Combinazione di filler inorganici e ritardanti di fiamma

L'interazione tra filler inorganici e ritardanti di fiamma è stata affrontata nel corso degli anni solo da un numero ristretto di gruppi di ricerca, con approcci, nella maggior parte dei casi, differenti da quello che è stato adottato in questa tesi. In genere, infatti, è stato indagato l'effetto sinergico di filler (in percentuali ridotte) e ritardanti in modo da migliorare l'effetto

complessivo sul comportamento alla fiamma dei polimeri utilizzati. Esiste, quindi, un ridotto numero di studi in cui sia stata analizzata l'efficacia di comuni additivi ritardanti alla fiamma aggiunti a *compound* contenenti elevate quantità di filler inorganico. Tutti gli studi sull'argomento hanno, comunque, costituito una base molto importante nell'analisi e nell'interpretazione dei dati sperimentali che sono stati ottenuti. Siccome le premesse e i sistemi utilizzati come riferimento variano in base all'obiettivo dello specifico studio considerato, si è preferito riportare i diversi riferimenti singolarmente, in ordine di pubblicazione, chiarendo i metodi di analisi e le conclusioni tratte da ogni gruppo di ricerca.

Il primo lavoro che ha studiato le interazioni tra additivi ritardanti alla fiamma e filler inorganici considerati in questa tesi è stato condotto da Levchik *et al.* [17] che hanno investigato le interazioni tra talco e APP in assenza di polimero. In particolare, sono stati analizzati rapporti APP/T pari a 2, 3,6 e 6, corrispondenti rispettivamente – considerando l'equivalenza degli ioni NH_4^+ e $(\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+})$ – a miscele con talco in eccesso, con contenuto equivalente di talco e APP e con eccesso di APP. Nessuno di questi rapporti si avvicina a quelli che sono stati indagati sperimentalmente per questo lavoro di tesi, ma, come si mostrerà in seguito, alcune delle interazioni evidenziate in questo articolo sono state ugualmente riscontrate. Le miscele sono state studiate tramite TGA sia in condizioni di riscaldamento dinamico che in isoterma ed i campioni sono stati analizzati tramite XRD e Cromatografia su strato sottile (*thin layer chromatography*, TLC). In particolare l'analisi TG ha messo in luce lo sviluppo di una interazione tra APP e talco ad elevate temperature, con la formazione di prodotti che evolvono man mano che la temperatura si innalza. La caratterizzazione completa dei sistemi sopraindicati ha permesso agli autori di identificare l'evoluzione termica delle diverse miscele, schematizzata in Figura 1.6.

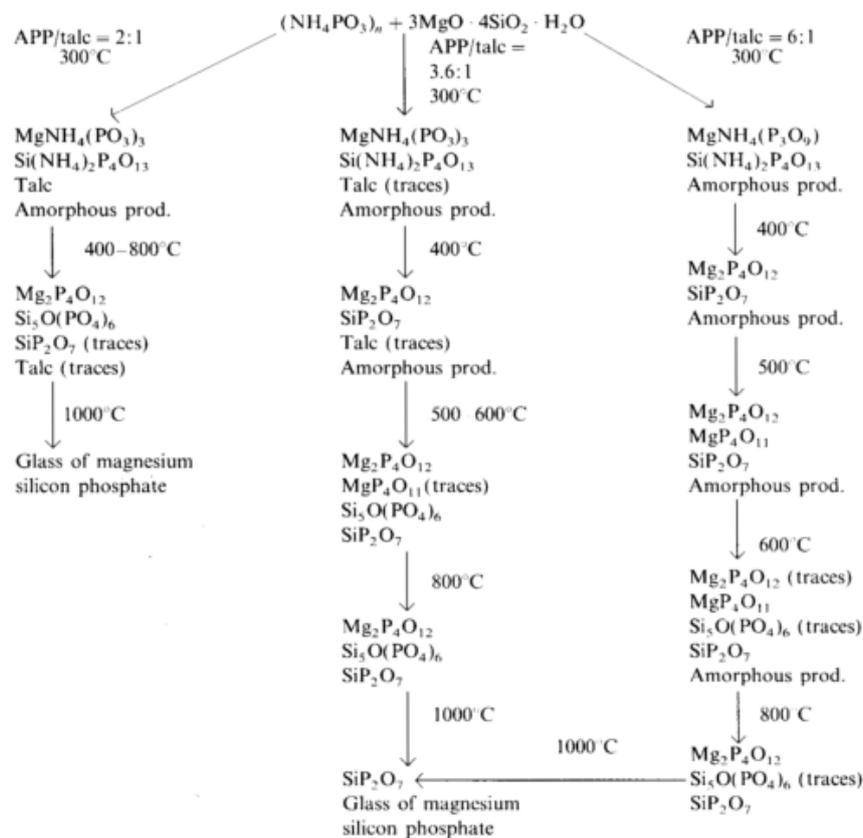


Figura 1.6: Schema delle interazioni tra APP e talco [17].

Gli autori hanno dimostrato che i prodotti di interazione di APP e talco dipendono dalla proporzione tra i due componenti nella miscela iniziale e dalla temperatura di riscaldamento. L'incremento progressivo del quantitativo di APP ha determinato una maggiore formazione di prodotti amorfi, principalmente acido polifosforico, che, a seconda della quantità relativa di APP/T, ha interagito a temperature superiori determinando la formazione o meno di alcune fasi cristalline.

Le proprietà chimiche e fisico-meccaniche dei fosfati formati e la loro influenza sul meccanismo di decomposizione del polimero sono importanti per determinare l'abilità protettiva dello strato intumescente e, nel complesso, il comportamento alla fiamma del sistema. Per questo motivo, l'effetto di tali interazioni sul comportamento alla fiamma della poliammide 6 (PA6) contenente il 20% di APP/talco in diverse proporzioni è stato indagato dal medesimo gruppo di ricerca tramite test UL94-verticale, LOI, cono calorimetro in configurazione *linear pyrolysis*, HRTG, FTIR e TVA [18].

È noto che, quando aggiunto da solo, l'APP determina una sostanziale modifica del meccanismo di decomposizione della PA6. Dopo essersi decomposto ad acido fosforico l'APP reagisce, infatti, con la PA6 (in grado di agire come agente formatore di char) formando un char fosfo-ossinitruro che protegge il materiale dalla fiamma. Tuttavia, per concentrazioni di APP al di sotto del 30%, la viscosità di tale strato risulta non sufficientemente elevata a prevenirne lo scorrimento, determinando così una minore protezione del materiale ed uno scarso comportamento nei test LOI e UL94. Secondo quanto osservato in questo studio, la progressiva sostituzione dell'APP con il talco, ha portato ad un iniziale miglioramento del comportamento alla fiamma del materiale, misurato tramite LOI e UL94, fino ad un rapporto limite (per il LOI APP/T = 6:1 per UL94, APP/T = 2:1).

Gli autori ritengono che tale miglioramento possa essere dovuto alla formazione di uno strato carbonioso più viscoso rispetto a quello che si forma con solo APP, che ha determinato, quindi, una migliore protezione del materiale sottostante. Nelle concentrazioni indagate dagli autori il talco non ha influenzato l'interazione tra la PA6 e l'APP e non ha, quindi, soppresso la formazione dello strato di char stabile termicamente sulla superficie del materiale. Il talco ha reagito, invece, con l'acido fosforico in eccesso formando vetri a base fosforo ad elevato punto di fusione che hanno determinato un'accelerazione nella formazione dello strato protettivo carbonioso sulla superficie del materiale, osservabile soprattutto nelle composizioni contenenti elevate quantità di talco (APP/T = 2:1). La presenza di talco ha influenzato, inoltre, l'espansione del residuo durante la combustione, con una riduzione progressiva del rigonfiamento osservato all'aumentare della presenza di talco. La PA6 additivata con APP/T = 6:1 ha evidenziato un maggiore rigonfiamento rispetto a quelle con maggiore talco (2:1 e 3,6:1), con un residuo con superficie piana e struttura a celle chiuse, ma evidenti cavità e crepe. Le composizioni a maggiore contenuto di talco hanno, invece, evidenziato una maggiore compattezza del residuo. Questo ha ridotto da un lato il rischio della formazione di crepe che avrebbero esposto continuamente il materiale sottostante, ma ha influenzato negativamente il potere isolante del char.

Almeras *et al.* [19] hanno comparato l'effetto dell'aggiunta di carbonato di calcio o talco in sistemi intumescenti del tipo PP/APP/PA6/EVA₂₄. In particolare, le composizioni testate presentavano il 12% in peso di filler inorganico (talco o carbonato di calcio), il 26,25% di APP, l'8,75% di PA6 (agente carbonifico) e il 5% di EVA₂₄ (compatibilizzante). Le performance di questi materiali sono state confrontate sia con il PP tal quale che con la composizione intumescente di partenza, senza filler inorganici. I campioni sono stati testati tramite prove meccaniche, LOI, cono calorimetro e analisi termiche (DSC e TGA).

In generale, è stato osservato che la presenza di filler inorganici ha determinato un significativo incremento del modulo di Young con una contemporanea riduzione dell'allungamento a rottura rispetto al sistema di riferimento. Nello specifico, il PP additivato con talco ha evidenziato proprietà meccaniche migliori rispetto al carbonato di calcio, in particolare quando è stato usato un *compound* commerciale.

Per quanto riguarda i test di ritardo alla fiamma, il sistema contenente carbonato di calcio ha ottenuto un LOI leggermente inferiore rispetto al sistema intumescente di riferimento e ha perso il rating UL94-V0, mentre il talco non ha avuto nessun effetto sensibile sui risultati di tali prove. La curva HRR ottenuta tramite test al cono calorimetro della composizione di riferimento ha evidenziato il tipico comportamento dei sistemi intumescenti con doppio picco. L'aggiunta di carbonato di calcio ha incrementato il primo picco da circa 200 kW/m² a circa 350 kW/m² e ha determinato un più rapido rilascio di CO₂ che, secondo gli autori, può essere ricondotto allo sviluppo di una reazione tra APP e CaCO₃. Il talco ha comportato, invece, un decremento nel primo picco della curva HRR, mentre non è stato riscontrato alcun effetto sensibile sull'intensità del secondo picco, il quale risulta shiftato verso tempi maggiori per la composizione contenente il *compound* commerciale di talco e PP. Gli autori hanno, inoltre, osservato un positivo ritardo nel rilascio di CO, più evidente per il *compound* commerciale.

L'analisi delle curve TG del sistema contenente carbonato di calcio ha permesso agli autori di evidenziare una degradazione a tre step senza lo stadio ascrivibile all'interazione tra PA6 e APP che era stato riscontrato nel sistema di riferimento. Il sistema contenente talco ha, invece, evidenziato un andamento della curva TG simile al riferimento con la formazione di un non trascurabile residuo (circa il 36%) sopra ai 560°C. Sia i sistemi contenenti carbonato di calcio sia quelli contenenti talco hanno esibito un residuo sperimentale molto superiore rispetto a quello previsto: una parte del residuo carbonioso è stato, quindi, preservato ad elevate temperature, formando uno scudo termico simil-ceramico. Secondo gli autori, i risultati ottenuti con il carbonato di calcio possono essere spiegati con il suo carattere basico che ha determinato una reazione con l'APP per dare un fosfato di calcio stabile fino a 1400°C, prevenendo la formazione di acido fosforico che ha un ruolo fondamentale nella formazione dello strato di char protettivo. Inoltre, il sistema contenente carbonato di calcio non ha rigonfiato, al contrario di quanto è stato osservato sia per il sistema senza filler sia per quelli contenenti talco. Gli autori ritengono, inoltre, che il residuo inferiore ottenuto per il sistema contenente carbonato di calcio (31%) sia dovuto ad una parziale degradazione di tale filler con formazione di CaO e CO₂. Le differenze osservate tra il comportamento della composizione con talco aggiunto separatamente e quello del *compound* commerciale può essere dovuto, secondo quanto indicato, a fattori legati alla struttura del *compound* che dipende dalla morfologia e dalle dimensioni delle particelle.

Gli autori concludono che l'aggiunta di carbonato di calcio o talco influenza la resistenza alla fiamma di sistemi intumescenti del tipo PP/APP/PA6/EVA₂₄ in modo profondamente differente. Le composizioni contenenti carbonato di calcio non hanno, infatti, esibito buone proprietà (diminuzione LOI e perdita UL94-V0), mentre quelle contenenti talco (in particolare il *compound* commerciale) si sono dimostrate interessanti sia dal punto di vista dei test di comportamento alla fiamma sia dal punto di vista del comportamento meccanico.

Uno dei pochi studi che ha preso in considerazione le interazioni tra talco e idrossido di magnesio è stato condotto da Clerc *et al.* [4] che hanno analizzato compositi EVA/MH/T (50/45/15) per valutare l'eventuale sviluppo di un effetto sinergico e/o di intumescenza al variare delle dimensioni e della lamellarità delle particelle di talco. In generale, è stato osservato che la presenza singola di idrossido di magnesio ha determinato un incremento della stabilità termica rispetto a EVA tal quale, con un ulteriore miglioramento quando sia talco che idrossido

di magnesio erano presenti (ultima perdita di massa shiftata a temperature più elevate e residuo maggiore).

I risultati del test LOI sui sistemi additivati con le diverse tipologie di talco sono stati simili a quelli ottenuti per la composizione contenente unicamente idrossido di magnesio. Nei test al cono calorimetro, il sistema contenente solo idrossido di magnesio ha esibito il comportamento tipico della combustione dell'EVA, caratterizzata da un evidente ribollimento. Prima dell'innesco è stata, però, osservata la formazione di una crosta rigida superficiale di materiale inorganico che è stata distrutta non appena la combustione ha avuto inizio. Al termine della prova gli autori hanno osservato la formazione di un residuo inorganico contenente prevalentemente MgO (dovuto alla decomposizione di idrossido di magnesio) e una ridotta frazione di residuo carbonioso. L'aggiunta di talco ha determinato una progressiva riduzione del pkHRR ed un aumento del tempo di combustione, tanto maggiori quanto più la lamellarità delle particelle era elevata.

La morfologia dei residui di combustione è risultata differente in funzione del tipo di talco additivato al sistema con l'ottenimento, in alcuni casi, di una struttura rigonfiata. Il meccanismo che ha determinato tale rigonfiamento è stato analizzato dagli autori mostrando che esso è avvenuto in maniera maggiore all'aumentare della lamellarità delle particelle di talco e al diminuire delle loro dimensioni. Hanno, inoltre, dimostrato che tale rigonfiamento si è verificato nella fase precedente all'innesco del materiale.

Alla luce delle analisi effettuate, gli autori hanno, quindi, ipotizzato che il talco abbia avuto un ruolo importante sia come agente promotore di charring (evidenziato dalle analisi termiche svolte sul campione) che come agente rigonfiante (viene spesso utilizzato a questo proposito nelle schiume). Un incremento dell'indice di lamellarità e/o della superficie specifica delle particelle di talco ha comportato una migliore resistenza al fuoco, ma nessun effetto sulla stabilità termica del sistema (analizzata tramite TGA) è stato riscontrato. L'influenza di aspetti viscosimetrici sul rigonfiamento del materiale è stata, inoltre, presa in considerazione in questo studio, evidenziando che i sistemi che hanno dimostrato intumescenza (inclusi additivi differenti da talco, ma comunque lamellari quali o-MMT) presentavano un valore di viscosità compreso in un ben preciso range. Gli autori hanno, quindi, concluso che l'intumescenza osservata per le composizioni contenenti talco ad elevata lamellarità può essere ascritta a tre fenomeni concomitanti – nucleazione eterogenea di bolle, incremento della viscosità e promozione della formazione di char – osservati in tutte le composizioni che hanno esibito tale comportamento.

Duquesne *et al.* [20] hanno preso in considerazione l'effetto di concentrazioni crescenti di talco sulle proprietà alla fiamma di polipropilene additivato con un sistema intumescente a base APP (Exolit AP 765). Gli autori hanno investigato dapprima le proprietà alla fiamma tramite LOI, UL94-verticale, *glow wire test* e cono calorimetro, e si sono poi concentrati sulla comprensione del meccanismo d'azione del ritardante in tali formulazioni. Le composizioni analizzate in tale studio presentano un contenuto totale di additivi (APP e talco) variabile dallo 0 al 55% in peso con un contenuto di talco massimo pari al 20%.

L'obiettivo degli autori non è stato quello di investigare un potenziale effetto sinergico del talco con APP, ma di valutare se le proprietà dell'additivo anti-fiamma potessero essere mantenute anche in compositi PP + talco con elevato contenuto di filler inorganico. Questo lavoro è uno dei pochi reperiti in letteratura che prenda in considerazione quantità relative di filler e additivi anti-fiamma prossime a quelle che si sono indagate nel presente lavoro di tesi.

Secondo quanto riportato, la parziale sostituzione dell'additivo intumescente con il talco ha portato ad una diminuzione del LOI. Anche se tale decremento è stato rilevante, le proprietà di resistenza alla fiamma sono, comunque, risultate interessanti (LOI è risultato superiore al 30%

per la maggior parte delle formulazioni). Allo stesso modo, quasi tutti i materiali testati hanno ottenuto rating UL94-V0. Le curve HRR hanno evidenziato che la combustione avviene in tre stadi successivi. Il primo step, caratterizzato da uno stretto picco, è stato attribuito alla decomposizione del coating che ricopriva l'additivo intumescente utilizzato in questo lavoro. Nel secondo stadio sono stati osservati dei picchi larghi dovuti alla formazione dello strato intumescente che protegge il materiale. Nel terzo stadio il valore di HRR è diminuito lentamente con lo sviluppo, limitato a sistemi contenenti elevate quantità di additivo intumescente, di un terzo picco dovuto alla distruzione della barriera protettiva intumescente e alla formazione di un residuo carbonioso. Le curve THR sono risultate, invece, poco influenzate dalla composizione dei sistemi.

Gli autori riportano, inoltre, che il talco ha modificato la stabilità meccanica dello scudo protettivo, il quale è un parametro chiave nel valutare l'efficienza del sistema intumescente. L'incorporazione del talco ha ridotto la velocità di espansione del materiale e potrebbe aver determinato lo sviluppo di un'interazione chimica come quelle riportate in [17], che potrebbero aver stabilizzato la struttura intumescente alle alte temperature. Come era già stato evidenziato nel caso della PA6 [18], il primo step di esterificazione rimane sostanzialmente invariato anche in presenza di talco. Gli autori indicano, infatti, che il talco ha influenzato le proprietà del sistema intumescente unicamente ad alte temperature e ipotizzano che abbia impedito la formazione di strutture poliaromatiche, reagendo con le specie contenenti fosforo per formare ortofosfati di magnesio e/o silico-fosfati.

La riduzione della resistenza alla fiamma è stata attribuita alla formazione di fosfati di magnesio al posto di una struttura polifosfatica condensata. Secondo gli autori, tali fosfati hanno influenzato in modo negativo le proprietà meccaniche dello strato protettivo carbonioso, riducendo la percentuale di fase amorfa, più facile da distorcere senza la formazione di crepe. Sebbene la presenza di talco in compositi PP + T abbia ridotto in modo sensibile le performance del materiale durante la combustione, gli autori evidenziano che materiali soddisfacenti le caratteristiche richieste dall'industria elettrica (UL94-V0 e LOI > 28%) sono stati comunque ottenuti.

Dehodar *et al.* [21] hanno analizzato il meccanismo chimico di azione come ritardante di fiamma di nanoparticelle di carbonato di calcio e APP in film di PP. Come già suggerito in lavori precedenti, gli autori ritengono che la basicità del carbonato di calcio abbia determinato lo sviluppo di una reazione con l'acido fosforico rilasciato dall'APP durante la degradazione termica. La reazione che è stata ipotizzata prevede l'interazione di un atomo di calcio con due gruppi fosfati, come indicato in Figura 1.7.

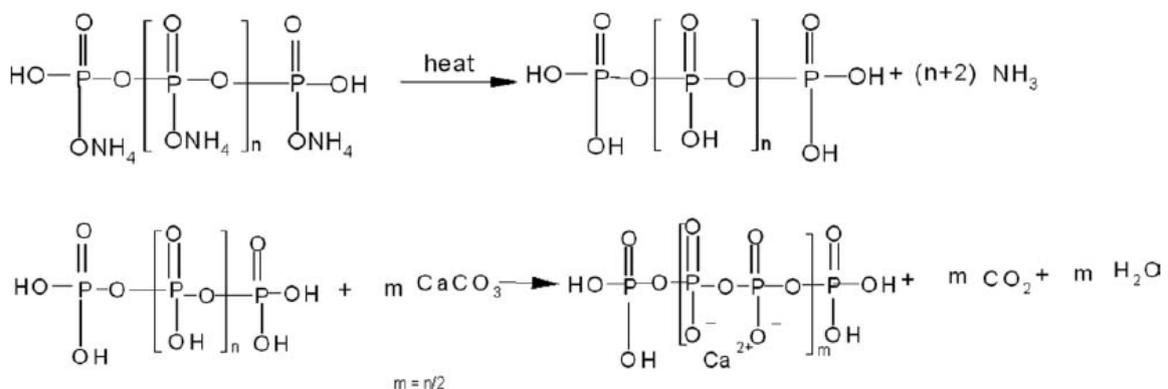


Figura 1.7: Reazione ipotizzata tra APP e carbonato di calcio [21].

Per questo motivo, le composizioni che sono state testate in questo studio contengono APP e carbonato di calcio in rapporto fisso e pari a 2:1, corrispondente al valore necessario perché la reazione ipotizzata avvenga in modo stechiometrico. La scelta dell'utilizzo di particelle di dimensioni ridotte (dimensione media delle particelle inferiore a 2 μm) è stata effettuata per favorire l'interazione con APP anche per ridotti tempi di combustione. I campioni sono stati analizzati tramite test di diffusione orizzontale della fiamma (FMVSS 302), TGA, TGA-FTIR e XRD.

I valori ottenuti dagli autori nel test di diffusione della fiamma in configurazione orizzontale hanno evidenziato risultati migliori quando entrambi gli additivi (carbonato di calcio e APP) erano presenti. La presenza di uno solo dei due componenti in percentuali variabili dallo 0 al 30% in peso non ha comportato, secondo quanto riportato, una significativa variazione del risultato del test rispetto al polipropilene tal quale. In nessuno dei due casi è stata, infatti, riportata la formazione di un char al fronte di combustione che potesse impedire l'avanzamento della fiamma. Sebbene numerosi studi abbiano attribuito a diverse nanoparticelle la capacità di incrementare la resistenza alla combustione dei polimeri, in questo caso tale effetto non è stato osservato, perché, secondo gli autori, le nanoparticelle di carbonato di calcio non presentano un elevato fattore di forma e/o un'elevata area superficiale. Film contenenti fino al 20% di APP e fino al 10% di carbonato di calcio hanno determinato una riduzione della velocità di avanzamento della fiamma senza formazione di un char protettivo che è stato, invece, osservato per le composizioni contenenti APP/CC in quantità pari a 25/12,5 e 30/15. L'incremento delle proprietà alla fiamma delle composizioni contenenti entrambi gli additivi è stata attribuita alla loro interazione chimica che, secondo gli autori, ha determinato l'evoluzione di gas inerti (vapor acqueo, ammoniaca e anidride carbonica), che diluiscono i volatili combustibili generati dalla degradazione termica del polimero. In particolare, l'analisi TG di una miscela con rapporto 2:1 di APP/CC ha permesso di evidenziare in maniera chiara lo sviluppo di una interazione tra le due specie, in quanto la miscela ha evidenziato un'unica lenta perdita di peso che inizia intorno ai 300°C e ha velocità massima a 370°C. L'analisi FTIR dei gas prodotti durante l'evoluzione termica della miscela ha evidenziato la produzione di NH_3 e CO_2 . Quest'ultima, però, non può essersi generata per degradazione di CaCO_3 , in quanto tale reazione avviene a temperature superiori rispetto a quanto osservato. Infine, l'analisi in isoterma a 750°C del residuo non ha messo in luce alcuna perdita di peso ulteriore, quindi il residuo è risultato termicamente stabile. I pattern XRD sono stati, infine, ricondotti a β -metafosfato di calcio, un fosfato di calcio a catena lineare.

Gli autori concludono, quindi, che l'aggiunta di APP/CC in percentuali elevate (25/12,5 o 30/15) sia stata efficace nel migliorare il comportamento alla fiamma del materiale (misurato solo tramite test di diffusione orizzontale della fiamma) perché la degradazione del polipropilene è stata ritardata dalla presenza della barriera termica del metafosfato di calcio e dallo sviluppo di gas non infiammabili che hanno diluito i volatili generati dalla degradazione del polimero.

Isitman *et al.* [9] hanno studiato l'influenza di elevate quantità di carbonato di calcio sulle proprietà di ritardo alla fiamma di compositi intumescenti a matrice PP. Due sistemi intumescenti sono stati presi in considerazione: APP+PER (in rapporto 3:1) e m-APP (nome commerciale Clariant Exolit AP 765, con particelle di polifosfato di ammonio modificate superficialmente con l'agente formatore di char). La composizione tipica dei sistemi studiati contiene il 20% di carbonato di calcio e il 20% di uno dei due sistemi intumescenti. Test effettuati al *mass loss calorimeter* a 35 kW/m^2 hanno evidenziato una rapida crescita sia della curva HRR che della curva MLR, con una successiva graduale discesa, indice dell'assenza di intumescenza e della formazione di una struttura ceramica non espansa. La presenza di carbonato di calcio ha determinato un significativo incremento dei picchi HRR e MLR, in

particolare in combinazione con il sistema intumescente m-APP, e una riduzione del tempo di innesco sia rispetto al PP tal quale, sia rispetto al PP additivato con uno dei due sistemi intumescenti. I residui formati sono risultati stabili alle temperature raggiunte nel test e la decomposizione di CaCO_3 in CaO con evoluzione di CO_2 non è stata osservata in questo studio al contrario di quanto ipotizzato in uno lavoro precedente [19]. L'aggiunta di carbonato di calcio ha determinato, inoltre, una diminuzione del LOI rispetto alle composizioni contenenti solamente PP e uno dei due sistemi intumescenti. Allo stesso modo, nel test UL94-verticale, il rating è passato da V0 in assenza di carbonato di calcio a NC quando il filler è stato aggiunto.

L'interazione tra i sistemi intumescenti e il carbonato di calcio è stata, inoltre, studiata tramite XRD per valutare quali fasi si formavano durante il riscaldamento di una miscela contenente il 50% di additivo intumescente e il 50% di carbonato di calcio. Dopo riscaldamento di tale sistema a 600°C , gli autori hanno evidenziato la presenza di carbonato di calcio e δ -metafosfato di calcio. Quest'ultimo si trasforma nella sua forma β quando riscaldato a 800°C . Un'analisi composizionale dei residui di combustione provenienti dai test LOI è stata effettuata tramite Fluorescenza di Raggi X (*X-ray Fluorescence*, XRF), mettendo in luce la presenza di circa il 45% di fosfati di calcio e il 55% di carbonato di calcio. Secondo gli autori, questo indica che il 70-80% del carbonato di calcio iniziale non ha reagito ed è conservato nel residuo finale. Dovrebbe, dunque, essere sufficiente il 4-6% di carbonato di calcio per consumare tutte le specie che determinano l'intumescenza.

Secondo gli autori, la presenza di carbonato di calcio avrebbe, dunque, alterato in modo significativo il meccanismo di decomposizione dell'intumescente formando un residuo contenente fasi altamente cristalline e impedendo l'ottenimento di un residuo amorfo. Il carattere basico del carbonato di calcio ha impedito, infatti, le reazioni di esterificazione tra APP e gli agenti formatori di char formando un residuo ceramico che si comporta come un solido rigido (elevata viscosità) e facendo sì che i gas vengano rilasciati senza intumescenza.

Lo studio più completo, nonché il più recente, riguardo il comportamento alla fiamma di compositi caricati con filler inorganici è stato condotto da Enescu *et al.* [1], nell'ambito dell'analisi dei materiali utilizzati da un'azienda (Campia Imballaggi SrL) per la realizzazione di scatole contenenti apparecchiature elettriche. Nello specifico, gli autori hanno investigato l'effetto dei due tipi di ritardanti alla fiamma, sistemi intumescenti a base APP (nome commerciale: Clariant Exolit AP 760) e idrossido di magnesio, sulle proprietà alla fiamma di PP caricato alternativamente con carbonato di calcio o talco. Le composizioni testate prevedevano l'aggiunta di percentuali del 20 o 25% di intumescente o del 20 o 30% di idrossido di magnesio ad un *compound* di PP caricato con il 40% di filler inorganico (carbonato di calcio o talco). Tali sistemi sono stati investigati tramite analisi al cono calorimetro, LOI, UL94-orizzontale e TGA.

I test al cono calorimetro (flusso pari a 35 kW/m^2) hanno messo in luce una riduzione del tempo di innesco per quanto riguarda i sistemi contenenti i filler e l'additivo anti-fiamma intumescente, mentre per i sistemi contenenti idrossido di magnesio tale parametro si è mantenuto invariato o è aumentato leggermente. Le composizioni contenenti carbonato di calcio e l'additivo intumescente hanno evidenziato una sostanziale invarianza del valore di picco della curva HRR, che, invece, è stato ridotto significativamente quando è stato aggiunto idrossido di magnesio. Nel caso dei sistemi contenenti talco, è stata osservata una significativa riduzione del picco sia in presenza dell'additivo intumescente sia con idrossido di magnesio. Gli autori riportano inoltre che sia l'aggiunta dell'additivo intumescente sia quella di idrossido di magnesio ha comportato una riduzione del THR rispetto alla matrice di PP caricato con carbonato di calcio, riduzione che, invece, non è stata osservata nel caso dei sistemi con talco. Questo viene attribuito da un lato ad una reazione tra carbonato di calcio e APP per formare

fosfati di calcio, dall'altro all'effetto di *heat sink* dell'idrossido di magnesio. Risulta, quindi, evidente che il tipo di filler ha avuto un ruolo importante nel determinare il THR del materiale.

Il valore del LOI registrato per le composizioni contenenti carbonato di calcio e l'additivo intumescente ha subito un minimo incremento rispetto alla matrice contenente solo carbonato di calcio, mentre le composizioni contenenti talco sono andate incontro a un leggero decremento. L'additivo intumescente testato dagli autori non è stato, quindi, efficace per aumentare il ritardo alla fiamma di nessuno dei due materiali. È stato, invece, osservato un effetto positivo sul LOI sia per la matrice contenente carbonato di calcio sia per quella contenente talco quando è stato aggiunto idrossido di magnesio. Nessuno dei materiali testati nello studio ha, comunque, superato il test UL94-orizzontale, ad eccezione di PP caricato con carbonato di calcio e 30% di MH.

Analisi TG hanno dimostrato che è avvenuta un'interazione tra il carbonato di calcio e l'additivo intumescente al di sopra dei 720°C, con un sostanziale incremento del residuo rispetto a quanto calcolato considerando i due additivi singolarmente. Non è stata osservata, invece, alcuna interazione tra carbonato di calcio e idrossido di magnesio, ma solo un leggero incremento del residuo carbonioso ottenuto a 800°C. Viene messa in evidenza un'interazione anche tra il talco e l'additivo intumescente con uno shift a temperature inferiori della curva del talco rispetto a quella calcolata. Uno shift simile è stato osservato anche quando viene aggiunto idrossido di magnesio.

Sulla base delle analisi effettuate, gli autori fanno, quindi, notare che il meccanismo di azione dei due additivi anti-fiamma testati è stato fortemente influenzato dalla presenza e dal tipo di filler incorporato e che la scelta del corretto ritardante alla fiamma non può prescindere da tali aspetti.

1.4 Conclusioni ricerca bibliografica

A conclusione di questo capitolo, si ritiene utile riprendere i dati e le osservazioni più importanti ricavati dai lavori che sono stati citati, in modo da fornire una più ampia contestualizzazione di questo lavoro di tesi. Per maggiore chiarezza, in Tabella 1.1 (matrice: PP) e in Tabella 1.2 (matrici: EVA e LLDPE) sono state raccolte le composizioni, i dati di combustione al cono calorimetro (flusso di calore, pkHRR e tempo di innesco) e i risultati dei test di ritardo alla fiamma (LOI e UL94-verticale) indicati in alcuni degli studi riportati. Si precisa che i dati ottenuti in lavori diversi non sono direttamente confrontabili in termini quantitativi perché tali prove (in particolare quelle al cono calorimetro) sono influenzate da un elevato numero di fattori dipendenti dagli strumenti e dalle condizioni di prova. A tal proposito si ricorda che prove effettuate al cono calorimetro irraggiando i campioni con diversi flussi di calore (35 o 50 kW/m²) restituiscono valori dei principali parametri di combustione differenti tra loro. Si consideri, inoltre, che i diversi studi hanno utilizzato materiali e processi di produzione dei campioni differenti. Le matrici polimeriche utilizzate nei lavori che sono stati citati provenivano, inoltre, da produttori diversi e potrebbero aver avuto caratteristiche chimico-fisiche differenti. Questo aspetto è molto importante per l'EVA, in cui la percentuale in peso di vinil acetato (indicata a pedice in Tabella 1.2) era differente nei diversi lavori che sono stati riportati. Allo stesso modo, i filler e gli additivi anti-fiamma provenivano da produttori diversi e potrebbero aver avuto gradi di purezza o, soprattutto per quanto riguarda gli additivi intumescenti, caratteristiche chimiche differenti. Si ritiene, comunque, di profondo interesse osservare il trend di variazione del comportamento alla fiamma dei diversi sistemi riportati nelle tabelle.

In generale, l'aggiunta di talco o carbonato di calcio all'interno di una matrice polimerica comporta un miglioramento delle proprietà alla fiamma rispetto al polimero tal quale. La loro presenza riduce, infatti, la frazione combustibile del materiale e determina un più o meno

marcato effetto di isolamento termico del polimero dal fronte di combustione [3]. Tale effetto non è, tuttavia, sufficiente ad ottenere materiali con LOI > 30% e in grado di ottenere il rating V0 nel test UL94 verticale.

Le uniche modificazioni chimiche che sono state supposte per i sistemi contenenti unicamente filler, riguardano i sistemi contenenti carbonato di calcio. Almeras *et al.* [19] hanno, infatti, ipotizzato che parte del carbonato di calcio possa andare incontro a degradazione durante il processo di combustione formando CaO e rilasciando CO₂. Questo è stato parzialmente smentito da Bellayer *et al.* [16], che non riportano la formazione CaO in sistemi contenenti solo carbonato di calcio e ne indicano la presenza solo in una composizione peculiare contenente anche acido stearico che ha dimostrato intumescenza (e quindi, probabilmente, temperature più elevate sulla superficie). Nessun lavoro ha, invece, riportato l'osservazione di una modificazione chimica del talco durante la combustione di matrici polimeriche additivate con tale filler.

Il comportamento alla fiamma di sistemi contenenti additivi intumescenti e carbonato di calcio o talco è stato indagato in diversi studi [1; 9; 18; 19; 20]. Alcuni lavori riportano che l'aggiunta del filler inorganico in piccole quantità, in modo da sfruttarne l'effetto sinergico, può avere degli effetti positivi sul comportamento alla fiamma, con risultati uguali o superiori rispetto ai sistemi contenenti solo lo specifico additivo intumescente utilizzato [19; 20; 21]. Almeras *et al.* [19] hanno riscontrato un effetto negativo del carbonato di calcio sull'azione dell'additivo intumescente, mentre un sostanziale mantenimento delle proprietà alla fiamma è stata riscontrato con l'aggiunta di talco. Nei lavori che hanno studiato materiali con contenuto di filler elevato [1; 9], è stato evidenziato, invece, che sia il carbonato di calcio che il talco hanno un effetto negativo sull'effetto dell'additivo intumescente, riducendo il LOI a valori al di sotto del 25% [1] e compromettendo il rating V0 ottenuto nel test UL94 [9]. In aggiunta a questo, Enescu *et al.* [1] hanno evidenziato l'inefficacia dell'additivo intumescente sulle composizioni contenenti carbonato di calcio, riscontrando minime variazioni rispetto al polipropilene semplicemente additivato con tale filler.

L'effetto negativo del carbonato di calcio sulla resistenza alla fiamma di formulazioni intumescenti è stato ascritto in diversi studi [1; 9; 19; 21] ad una reazione con l'APP presente nell'additivo intumescente che determina la formazione di fosfati di calcio a catena lineare, il cui effetto è oggetto di discussione. Deodhar *et al.* [21] ritengono che tale fase abbia un effetto positivo sul comportamento alla fiamma formando una barriera termica stabile anche ad elevate temperature. Altri lavori [1; 9; 19] suggeriscono, invece, che il carbonato di calcio reagisca con il polifosfato d'ammonio prima che questo possa dare luogo alle reazioni di charring che rendono la barriera intumescente efficace. Una discriminante tra i due comportamenti sembra essere la percentuale relativa tra carbonato di calcio e APP che, se superiore al valore stechiometrico, comporta il completo consumo di APP senza che possa avere luogo estesamente la reazione con l'agente formatore di char.

Almeras *et al.* [19] attribuiscono l'ininfluenza, da loro riscontrata, dell'aggiunta di talco a composizioni intumescenti alla assenza di reazioni con l'APP durante la combustione del polimero. Tuttavia, questo è in disaccordo con quanto evidenziato in uno studio precedente [18] (ripreso anche in [20]) nel quale viene, invece, evidenziato che l'interazione ad elevate temperature tra talco e APP determina la formazione di diverse fasi, cristalline e non. Duquesne *et al.* [20] ritengono che tali fasi abbiano un effetto sulla resistenza meccanica dello strato intumescente che, risultando più fragile, potrebbe determinare la continua esposizione del polimero combustibile, spiegando così il peggioramento nella resistenza alla fiamma da loro riscontrata.

Pochi studi sono, invece, disponibili circa la combinazione di carbonato di calcio o talco e idrossido di magnesio. Enescu *et al.* [1] riportano che l'idrossido di magnesio esplica la sua funzione anche in presenza di filler inorganici, nonostante le composizioni analizzate presentino un contenuto di idrossido di magnesio (20 o 30% in peso) non sufficiente ad ottenere un efficace ritardo alla fiamma. In questo caso, sono stati riscontrati migliori risultati quando carbonato di calcio e idrossido di magnesio sono combinati, rispetto a quando il filler è talco. Un effetto sinergico con sviluppo di intumescenza è stato riscontrato, invece, per sistemi contenenti idrossido di magnesio e talco ad elevata lamellarità [4]. Le fasi presenti nei residui di combustione di sistemi contenenti idrossido di magnesio e carbonato di calcio o talco non sono state indagate, per quanto si è a conoscenza, in nessuno studio, in quanto le analisi termiche che sono state svolte nei diversi lavori non hanno evidenziato alcuna interazione significativa [1].

Tabella 1.1: Raccolta dei dati relativi al comportamento alla fiamma dei sistemi a matrice PP reperiti negli studi citati.

| Riferimento | Matrice | Filler | | Ritardante alla fiamma | | Cono calorimetro | | | LOI (%v) | UL94 V |
|-----------------------------|---------|--------------------|--------|------------------------|--------------|-----------------------------|---------|----------------------------|----------|--------|
| | | Tipo | % peso | Tipo | % peso | Flusso (kW/m ²) | TTI (s) | pkHRR (kW/m ²) | | |
| Enescu <i>et al.</i> [8] | PP | - | - | APP/TRI | 15/5 | 35 | 43 | 115 | 31 | V0 |
| Isitman <i>et al.</i> [9] | PP | - | - | - | - | 35 | 55 | 883 | - | - |
| | | - | - | APP/PER | 20 | 35 | 43 | 169 | 29,3 | NC |
| | | - | - | Exolit AP 765 | 20 | 35 | 40 | 175 | 33,1 | V0 |
| | | CC | 20 | APP/PER | 20 | 35 | 31 | 224 | 19,7 | NC |
| | | CC | 20 | Exolit AP 765 | 20 | 35 | 34 | 220 | 22,1 | NC |
| Enescu <i>et al.</i> [1] | PP | CC | - | - | - | 35 | 60 | 324 | 20,5 | - |
| | | CC | 32 | Exolit AP 760 | 20 | 35 | 38 | 319 | 21 | - |
| | | CC | 30 | Exolit AP 760 | 25 | 35 | 34 | 328 | 21,2 | - |
| | | CC | 32 | MH | 20 | 35 | 63 | 204 | 24,2 | - |
| | | CC | 28 | MH | 30 | 35 | 74 | 167 | 25,3 | - |
| | | T | - | - | - | 35 | 62 | 520 | 21,9 | - |
| | | T | 32 | Exolit AP 760 | 20 | 35 | 44 | 391 | 21,1 | - |
| | | T | 30 | Exolit AP 760 | 25 | 35 | 49 | 383 | 21,7 | - |
| | | T | 32 | MH | 20 | 35 | 78 | 389 | 23,2 | - |
| | | T | 28 | MH | 30 | 35 | 77 | 345 | 23,6 | - |
| Duquesne <i>et al.</i> [20] | PP | T | 10 | Exolit AP 765 | 25 | 50 | - | 130 | 31 | V0 |
| | | T | 10 | Exolit AP 765 | 30 | 50 | - | 107 | 38 | V0 |
| | | T | 20 | Exolit AP 765 | 25 | 50 | - | 155 | 23 | NC |
| | | T | 20 | Exolit AP 765 | 30 | 50 | - | 142 | 24 | V0 |
| | | T | 20 | Exolit AP 765 | 35 | 50 | - | 121 | 32 | V0 |
| Almeras <i>et al.</i> [19] | PP | - | - | APP/PA6/EVA | 26,25/6,75/5 | 50 | - | 250 ¹ | 32 | V0 |
| | | CC | 12 | APP/PA6/EVA | 26,25/6,75/5 | 50 | - | 350 ¹ | 29 | V1 |
| | | T | 12 | APP/PA6/EVA | 26,25/6,75/5 | 50 | - | 260 ¹ | 31 | V0 |
| | | T Com ² | 12 | APP/PA6/EVA | 26,25/6,75/5 | 50 | - | 250 ¹ | 32 | V0 |

¹ Valori estrapolati dai grafici riportati nel riferimento.

² Compound commerciale PP+T

Tabella 1.2: Raccolta dei dati relativi al comportamento alla fiamma dei sistemi a matrice EVA e LLDPE reperiti negli studi citati.

| Riferimento | Matrice | Filler | | Ritardante alla fiamma | | Cono calorimetro | | | LOI (%v) | UL94 V |
|------------------------------|-------------------|-----------------|----------|------------------------|--------|-----------------------------|---------|----------------------------|----------|--------|
| | | Tipo | % peso | Tipo | % peso | Flusso (kW/m ²) | TTI (s) | pkHRR (kW/m ²) | | |
| Wu <i>et al.</i> [7] | EVA ₁₄ | - | - | APP/PER | 30/10 | - | - | - | 31,5 | V0 |
| Fu and Qu [11] | EVA ₁₈ | - | - | MH | 60 | 35 | 148 | 206 | 35 | V0 |
| Bourbigot <i>et al.</i> [12] | EVA ₁₉ | - | - | MH | 50 | 50 | 75 | 490 ¹ | 26 | - |
| | | - | - | MH/APP | 45/5 | 50 | 75 | 375 ¹ | 30 | - |
| | | - | - | MH/APP | 25/25 | 50 | 50 | 310 ¹ | 24 | - |
| Clerc <i>et al.</i> [4] | EVA ₂₈ | - | - | MH | 60 | 50 | 72 | 370 | - | - |
| | | T1 ² | 15 | MH | 45 | 50 | 63 | 327 | - | - |
| | | T2 ² | 15 | MH | 45 | 50 | 72 | 257 | - | - |
| | | T3 ² | 15 | MH | 45 | 50 | 73 | 257 | - | - |
| | | T4 ² | 15 | MH | 45 | 50 | 69 | 225 | - | - |
| Bellayer <i>et al.</i> [3] | LLDPE | CC | 50 | - | - | 50 | - | 160 ¹ | - | - |
| | | MC | 50 | - | - | 50 | - | 160 ¹ | - | - |
| | | T | 50 | - | - | 50 | - | 275 ¹ | - | - |
| Bellayer <i>et al.</i> [16] | LLDPE | CC 3/StAc | 49,5/0,5 | - | - | 50 | - | 92 | - | - |

¹ Valori estrapolati dai grafici riportati nel riferimento.

² Particelle di talco di diversa dimensione media e lamellarità.

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

Le matrici polimeriche che sono state utilizzate in questo studio sono polipropilene (Mopen HP500N) e copolimero etilene vinil acetato (Greenflex® MQ 40, 19% in peso di vinil acetato), entrambi di provenienza commerciale. I filler inorganici che sono stati studiati sono il carbonato di calcio (Omyacarb 1T-AV) e il talco (IMI Fabi S.p.A. NS140). Come ritardanti di fiamma sono stati utilizzati il polifosfato d'ammonio (Exolit® AP 422), in combinazione con pentaeritritolo (Charmor™ PP100) o con PPM Triazine HF, o l'idrossido di magnesio (Nabaltec Apymag® 60S).

2.2 Preparazione

2.2.1 Sistemi di polveri

I sistemi di polveri sono stati preparati mantenendo le stesse proporzioni tra gli additivi che si sono indagate per i campioni con matrice polimerica. I materiali sono stati pesati, inseriti all'interno di contenitori e sottoposti a mescolamento tramite un miscelatore centrifugo per circa 1 ora e 30 minuti.

2.2.2 Sistemi con polimero

I sistemi con polimero sono stati preparati utilizzando un miscelatore interno Brabender W50E che permette la produzione di compound omogenei in maniera non continua. Il macchinario è costituito da una camera riscaldata in cui viene caricato il materiale che è omogeneizzato da rotori con forma ottimizzata a tale compito. Il tipo di rotore utilizzato varia in funzione del materiale che si deve lavorare: per questo lavoro sono stati impiegati degli elementi detti *roller blade*, che vengono tipicamente utilizzati per processare materiali termoplastici. Il volume disponibile all'interno della camera è pari a 30 cm³ in cui si sono potuti caricare, in media, 35 g di materiale per le formulazioni a base PP e 36 g per quelle a base EVA. La camera è stata mantenuta a 190°C per i sistemi a matrice PP e a 130°C per quelli a matrice EVA. La seguente procedura è stata seguita per ogni formulazione:

1. Le composizioni venivano pesate all'interno di un beaker;
2. Si procedeva poi al loro progressivo inserimento all'interno del miscelatore impostando una velocità di rotazione pari a 30 rpm;
3. Dopo aver introdotto tutta la miscelazione, la velocità di rotazione veniva aumentata fino a 60 rpm;
4. Dopo 3 minuti, i rotori venivano fermati e il miscelatore veniva aperto, in modo da poter rimuovere il materiale.

Dopo la miscelazione, il materiale risultava "appiccicato" ai rotori e alla camera e doveva, perciò, essere rimosso tramite delle spatole. Si è riscontrato che alcuni materiali a base di PP dimostravano un leggero imbrunimento, probabilmente sintomo di un leggero degrado della matrice. Il materiale estratto dal miscelatore Brabender consisteva in blocchi di forma irregolare che non risultavano adatti per la fase successiva di preparazione dei campioni. Le diverse formulazioni sono state, quindi, macinate tramite un mulino a lame in modo da ottenere frammenti di materiale di dimensioni pari a frazioni di centimetro.

Queste scaglie sono state utilizzate per lo stampaggio a compressione di provini di dimensioni pari a 50x50x3 mm da testare al cono calorimetro. Il macchinario (Dr. Collin Platen Press P200 T) è una pressa in cui entrambe le piastre sono termostatate tramite resistenze elettriche e in cui quella inferiore è azionata da un pistone a doppia azione in grado di applicare una pressione massima di 310 bar.

Per quanto riguarda la preparazione dei provini, il materiale è stato inserito in uno stampo apposito – che ha permesso di ottenere 4 placchette per volta – facendo attenzione ad avere una quantità di materiale sufficiente a riempire completamente ognuna delle forme. Lo stampo è stato poi racchiuso tra due piatti che vengono messi a contatto con gli elementi della pressa. Tra il materiale e tali piatti si interpongono sopra e sotto dei fogli di alluminio che hanno lo scopo di evitare che il materiale aderisca alle piastre e si riscaldi eccessivamente. Le piastre sono state mantenute a 210°C quando si è processato il PP e a 150°C quando si è processato l'EVA. La seguente procedura operativa è stata seguita per entrambe le matrici:

1. Lo stampo veniva inserito all'interno della pressa;
2. La pressa veniva portata in contatto con lo stampo senza applicare nessuna sovrappressione e veniva mantenuta in tale condizione per 2 minuti e 30 secondi, in modo da favorire la plasticizzazione del materiale e il corretto riempimento dello stampo;
3. Si aprivano e richiudevano le piastre in modo consecutivo per 10-15 volte per degasare il materiale ed evitare la formazione di bolle all'interno dei provini;
4. La pressa veniva portata e mantenuta a una pressione di 150 bar per 2 minuti;
5. Si procedeva poi alla fase di raffreddamento in pressione per evitare l'insorgere di deformazioni o ritiri anomali. Il raffreddamento veniva portato a termine facendo passare prima acqua all'interno dei canali all'interno della pressa e, successivamente, aria compressa per evitare che rimanesse acqua all'interno degli stessi;
6. La pressa veniva, infine, aperta e lo stampo rimosso.

Prima di essere sottoposti alle prove al cono calorimetro, i campioni sono stati condizionati in una camera mantenuta a 23°C e 50% di umidità per almeno 24 ore.

Si evidenzia che sono state riscontrate delle difficoltà nella fase di stampaggio dei provini, dovute all'elevata presenza di additivi. Il materiale non fluiva bene e non riempiva uniformemente lo stampo, risultando in provini con vuoti più o meno evidenti. I parametri di processo che sono stati indicati sono stati ottenuti in seguito ad una breve ottimizzazione del processo di stampa e hanno permesso l'ottenimento di provini maggiormente omogenei. Si consideri, in ogni caso, che la stampa a compressione di materiali con una così elevata quantità di carica risulta complessa e che altre tecnologie di formatura sarebbero preferibili.

2.3 Caratterizzazione

2.3.1 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica è un metodo di analisi in cui la massa di un campione viene monitorata in funzione della temperatura o del tempo mentre è sottoposto ad una rampa di riscaldamento programmata in un'atmosfera controllata. L'apparato sperimentale è tipicamente costituito da una piccola fornace in cui è situata una bilancia di precisione sulla quale si deposita il crogiolo contenente il campione da analizzare. La fornace è collegata al sistema di approvvigionamento del gas, permettendo, quindi, un accurato controllo dell'atmosfera.

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate sui sistemi a base polveri in aria tramite Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e con una rampa di riscaldamento di 10°C/minuto da 25 a 1000°C, in un flusso di 50 ml/min di aria. Lo strumento presenta una fornace orizzontale per minimizzare gli effetti dovuti alle turbolenze e il portacampioni è collegato all'apparato di misura tramite un braccio in quarzo. I campioni di polveri sono stati depositati all'interno di crogioli in allumina in quantità pari a qualche decina di mg e sono stati poi inseriti all'interno della fornace per lo svolgimento della prova. Le curve sono state tutte normalizzate sulla base della massa iniziale dei campioni. Per i sistemi costituiti da più di un componente, si sono indicate anche le curve calcolate a partire da quanto ricavato per i singoli componenti, secondo la relazione (2.1).

$$M_{calcolato}(T) = \sum_{i=1}^n x_i M_i(T) \quad (2.1)$$

con x_i : percentuale in peso del componente i ;

$M_i(T)$: massa residua alla temperatura T ;

n : numero componenti della miscela.

2.3.2 Cono calorimetro a consumo di ossigeno

I test di resistenza alla fiamma sono stati svolti utilizzando il cono calorimetro (schema in Figura 2.1). Si tratta di uno strumento in grado di valutare la resistenza alla combustione forzata con fiamma di materiali polimerici. La parte principale dello strumento è un elemento tronco conico all'interno del quale è presente una resistenza elettrica, la cui temperatura viene impostata in modo tale da generare un determinato flusso di calore nella zona in cui è alloggiato il campione. La temperatura che deve essere impostata dipende dalla distanza dal portacampioni e dalla configurazione di prova (orizzontale o verticale). Nelle prove che sono state svolte in questo lavoro, i campioni sono stati mantenuti a una distanza di 25 mm dall'elemento riscaldante, in configurazione orizzontale e si sono utilizzati flussi pari a 35 ($T_{resistenza} = 736^{\circ}\text{C}$) o a 50 kW/m^2 ($T_{resistenza} = 816^{\circ}\text{C}$). Una cella di carico collegata al portacampioni permette di valutare le variazioni della massa del campione durante la prova.

Al di sopra dell'elemento riscaldante, è situato il sistema di aspirazione dei gas di combustione al quale sono collegati un analizzatore di ossigeno, un analizzatore di monossido di carbonio/anidride carbonica (CO/CO₂) e un interferometro laser. L'analizzatore di ossigeno permette di valutare il calore sviluppato durante la reazione di combustione a partire dalla quantità di ossigeno consumata rispetto al valore presente nell'atmosfera (20,95% in volume). A partire da questo dato è possibile ricavare alcuni dei dati più importanti relativi al comportamento del materiale in condizioni di combustione forzata. L'analizzatore di CO/CO₂ permette di valutare la quantità di CO (tossico) che si sviluppa durante la combustione di un certo materiale e dà importanti indicazioni sul processo di combustione. L'interferometro laser viene utilizzato per valutare l'opacità dei fumi che vengono generati: tale parametro è fondamentale per stimare il rischio di oscuramento delle vie di fuga.

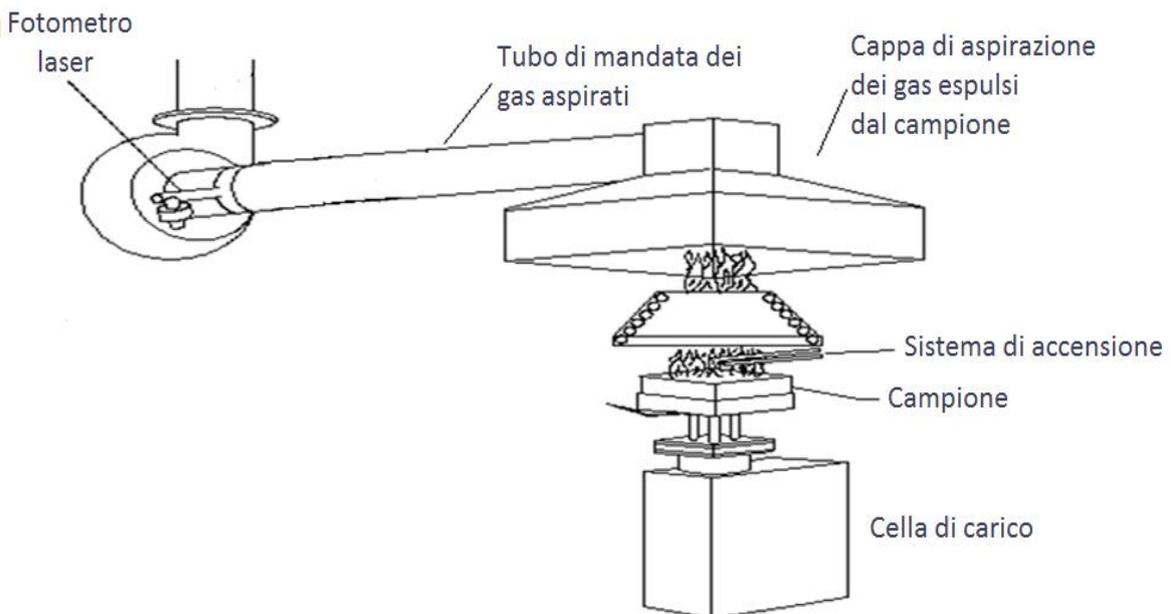


Figura 2.1: Schema cono calorimetro [22].

Il cono calorimetro (Figura 2.2) è stato utilizzato, in primo luogo, per irraggiare i campioni di polveri. Le miscele sono state depositate su dei portacampioni preparati con carta di alluminio e sottoposte a flussi di calore di 35 o 50 kW/m² (in un caso anche 10 e 20 kW/m² sono stati utilizzati) per 10 minuti. I campioni di polveri sono poi stati rimossi e sottoposti a successive analisi. Le temperature raggiunte a livello del portacampioni in assenza di combustione sono state studiate in [23] e possono essere ricavate dal grafico in Figura 2.3 in funzione del tempo e del flusso termico applicato. Secondo quanto riportato, le formulazioni in polvere esposte a 35 kW/m² raggiungono temperature dell'ordine di 350-400°C, mentre quelli esposti a 50 kW/m² si attestano a valori intorno a 450-500°C.



Figura 2.2: Apparato utilizzato.

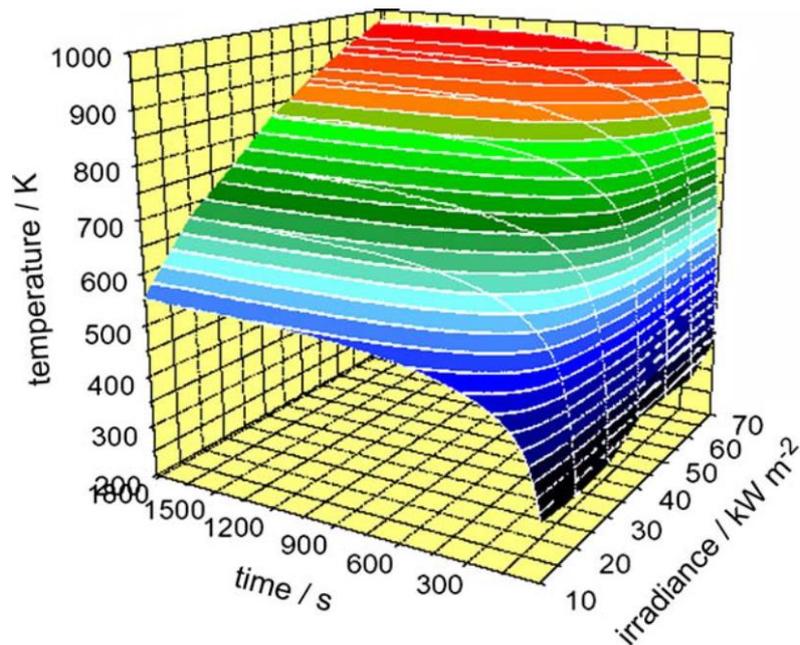


Figura 2.3: Temperature raggiunte in assenza di fiamma sulla superficie dei campioni in funzione del tempo di irraggiamento e del flusso termico [23].

Le prove sui materiali a matrice polimerica sono state, invece, effettuate in accensione pilotata con un flusso pari a 50 kW/m^2 , secondo la norma ISO 5660-1. I campioni prodotti utilizzando la pressa sono stati inseriti in portacampioni costruiti con pellicola di alluminio, che hanno impedito che il materiale potesse colare durante la prova. Il sistema di accensione (uno scintillatore piezoelettrico ad arco) veniva mantenuto attivo fino al momento dell'innesco del materiale. In seguito a tale evento, lo scintillatore veniva rimosso e il materiale era lasciato bruciare fino al suo spegnimento. I campioni erano pesati prima e dopo la prova con una bilancia di precisione, in modo da valutare la percentuale di materiale residuo dopo la combustione e sopperire alla minore accuratezza della cella di carico dello strumento. La prova era poi ripetuta, così come descritta, su tre campioni dello stesso materiale, in modo da garantire una certa riproducibilità dei dati ottenuti. Laddove i dati relativi allo stesso materiale apparivano troppo dispersi, una quarta prova veniva effettuata.

La prova al cono calorimetro ha permesso di ricavare i seguenti parametri:

- Tempo di innesco (TTI) [s]: è il tempo trascorso dall'inizio della prova a cui si verifica l'accensione del campione. Tale evento viene registrato dall'operatore;
- Velocità di rilascio del calore (HRR) [kW/m^2]: è uno dei parametri fondamentali per studiare il comportamento dei materiali in condizioni di combustione forzata con fiamma. Il valore di picco (pkHRR) e il tempo a cui questo valore viene misurato (TTP) costituiscono un'importante indicazione del *fire hazard* del materiale;
- Calore totale rilasciato (THR) [MJ/m^2]: indica il calore totale rilasciato dal materiale in un determinato istante della prova. Matematicamente è definito come l'integrale della curva HRR. Il THR alla fine della prova indica il *fire load* del materiale;
- Velocità di perdita di massa in funzione del tempo (MLR) [g/s]: indica la velocità con cui il materiale sta venendo consumato in un determinato istante della prova;
- Percentuale di massa residua (Res) [%]: indica la massa residua durante tutta la durata della prova. Come già indicato, il valore finale viene misurato con una bilancia che restituisce valori più precisi rispetto alla cella di carico del materiale;
- Fumi totali rilasciati (TSR) [m^3/m^2]: indica la quantità di fumi rilasciati dal materiale durante la combustione;
- Area specifica di estinzione (SEA) [m^2/kg]: rappresenta l'area oscurante generata da una perdita di 1 kg del materiale considerato;
- Calore effettivo di combustione (EHC) [MJ/kg]: corrisponde al calore totale rilasciato dal campione normalizzato sulla base della massa dello stesso;
- CO_2/CO prodotta in funzione del tempo [kg/kg]: la quantità relativa di CO/CO_2 rilasciata durante la combustione del materiale indica quanto la reazione di combustione è avvenuta a completamento. Un'elevata quantità di CO prodotta indica una reazione di combustione che è stata ostacolata, per esempio, da ritardanti di fiamma che agiscono in fase gas;
- Tempo di estinzione della fiamma (Flameout) [s]: è il tempo a cui l'operatore registra l'estinzione della fiamma sul campione.

Visto che tale lavoro è stato incentrato sullo studio delle reazioni tra filler inorganici e additivi anti-fiamma, i parametri relativi ai fumi non sono stati presi in considerazione.

2.3.3 Analisi XRD

La diffrazione a raggi X è una tecnica comunemente utilizzata per lo studio delle strutture cristalline dei materiali basata sull'interferenza costruttiva di raggi X monocromatici diffratti da una struttura cristallina che agisce da reticolo tridimensionale di diffrazione. Lo spacing atomico all'interno di una tipica struttura cristallina è, infatti, paragonabile con la lunghezza

d'onda dei raggi X. L'interazione tra il raggio incidente e il reticolo cristallino produce interferenza costruttiva se la legge di Bragg (2.2) è soddisfatta (Figura 2.4).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

in cui λ : è la lunghezza d'onda del raggio incidente;

d : è la distanza tra due piani cristallini adiacenti;

θ ; è l'angolo di diffrazione.

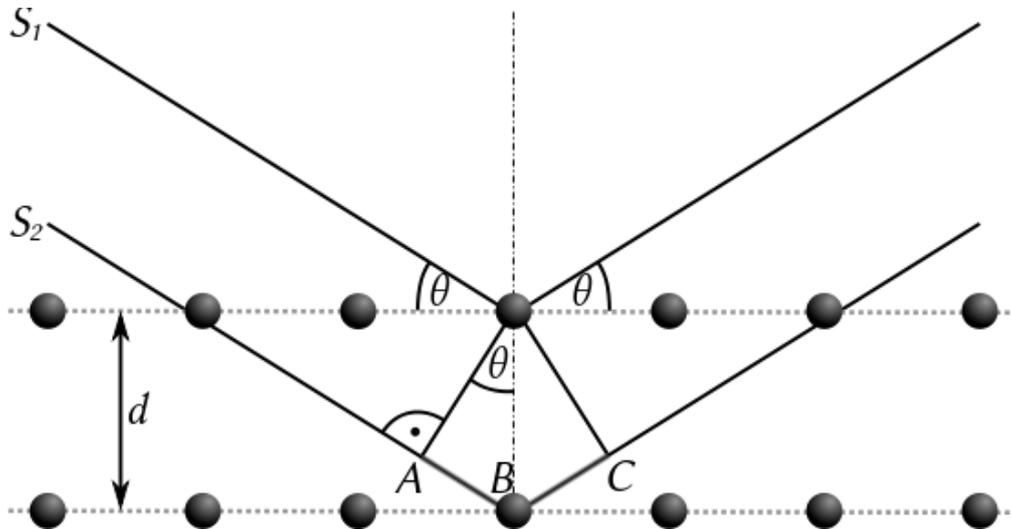


Figura 2.4: Schema di due raggi diffratti secondo la legge di Bragg [24].

I diffrattometri a raggi X consistono di tre elementi base: un tubo di generazione di raggi X, un portacampione e un detector di raggi X. In questo caso, un generatore di raggi X Philips PW3830 è stato utilizzato ($\text{CuK}\alpha$, 1.5405 \AA , 40 kV e 20 mA) in configurazione di Bragg-Brentano, come schematizzato in Figura 2.5.

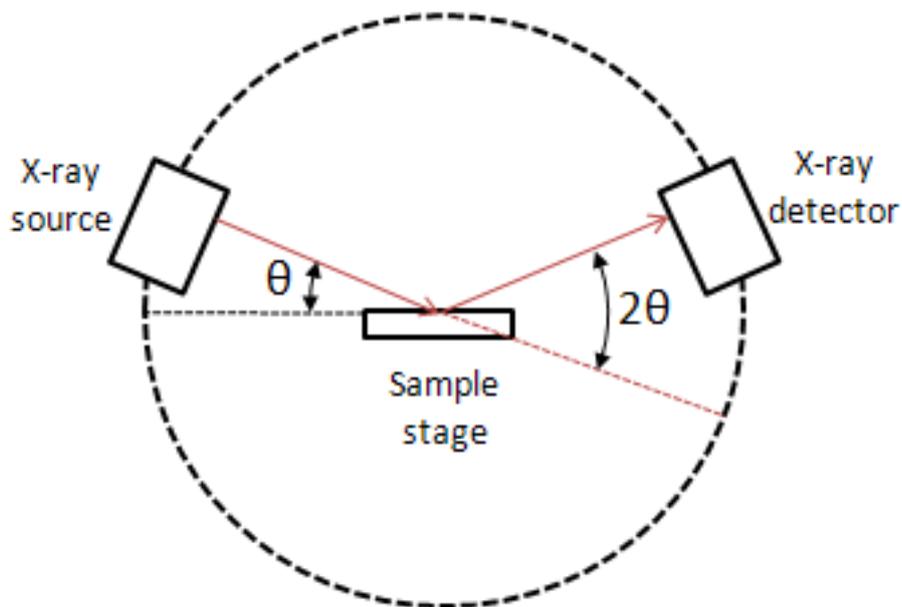


Figura 2.5: Schema della configurazione sorgente raggi X – campione – analizzatore secondo Bragg-Brentano [25].

I raggi X sono generati da un anodo in rame sul quale vengono fatti impattare elettroni generati da un catodo tipicamente in tungsteno. Una elevata differenza di potenziale viene mantenuta tra catodo e anodo e i raggi X vengono filtrati da una finestra in berillio. L'analizzatore è costituito da un trasduttore che produce un segnale elettrico quando esposto alla radiazione. Tale detector è utilizzato come un contatore di fotoni e registra per ogni angolo 2θ un certo numero di segnali per unità di tempo. Gli angoli a cui vengono registrati dei picchi si riferiscono alle direzioni di diffrazione ed è, quindi, possibile ricavare d secondo la legge di Bragg (2.2). L'analisi di un campione su un certo intervallo di angoli 2θ produce un pattern di diffrazione che rappresenta un'"impronta digitale" delle fasi cristalline presenti in un materiale. Un materiale non cristallino non presenta picchi di diffrazione ma evidenzia un alone amorfo.

La presenza di cristalliti di dimensione nanometrica determina l'allargamento dei picchi di diffrazione, secondo l'equazione di Scherrer (2.3).

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (2.3)$$

in cui $B(2\theta)$: è l'allargamento del picco misurato in radianti;

K : è una costante prossima all'unità;

L : è la dimensione dei domini cristallini ordinati.

Anche altri fattori possono contribuire all'allargamento dei picchi, tra cui deformazioni non uniformi del reticolo cristallino o difetti. L'analisi quantitativa di tali aspetti è complessa e richiede una valutazione attenta di numerosi fattori.

Per quanto concerne questo studio, l'analisi XRD è stata ampiamente utilizzata per studiare le interazioni che si sviluppano tra filler inorganici e additivi anti-fiamma sia nei sistemi a base polveri prima e dopo l'esposizione al flusso di calore del cono calorimetro, sia sui residui di combustione dei materiali polimerici.

I campioni erano preparati macinando gli eventuali agglomerati, in modo da ottenere una polvere che veniva poi depositata in un portacampione in vetro, avendo cura di produrre una superficie più liscia possibile. Il portacampione veniva inserito e fissato all'interno della camera e si avviava l'analisi. Gli spettri sono stati registrati tramite PANalytical X'Pert Quantify nel range $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ con uno step di ampiezza $0,05^\circ$ 2θ e un tempo di acquisizione di 5 s per step. I pattern di diffrazione sono stati poi analizzati utilizzando PANalytical X'Pert HighScore.

2.3.4 Osservazioni SEM

Il microscopio elettronico a scansione è una tipologia di microscopio elettronico che produce delle immagini del campione grazie ad un raggio di elettroni focalizzati. Gli elettroni interagiscono con la superficie del campione e restituiscono diversi segnali che possono essere collegati sia alla sua morfologia che alla sua composizione (semiquantitativa).

I principali segnali che vengono registrati in un microscopio elettronico sono quelli provenienti dagli elettroni secondari, dagli elettroni retrodiffusi e i raggi X caratteristici. Gli elettroni secondari si generano in seguito alla ionizzazione degli elementi eccitati dal raggio elettronico e provengono essenzialmente dalla superficie del campione. L'analisi degli elettroni secondari restituisce un'analisi ad elevata risoluzione della morfologia della superficie del campione. Gli elettroni retrodiffusi sono degli elettroni del raggio incidente che vengono riflessi dal campione per scattering elastico (senza perdita di energia). Possono provenire da strati più profondi del materiale e l'intensità del loro segnale è strettamente collegata al numero atomico degli atomi interessati. I raggi X caratteristici sono, invece, emessi quando il raggio elettronico provoca la rimozione di un elettrone dagli orbitali più interni dell'atomo, determinando la caduta di un elettrone a più elevata energia nel livello libero a più bassa energia. Tale segnale può essere

utilizzato per identificare la composizione del campione e misurarla in maniera semiquantitativa. La più diffusa tecnica di analisi dei raggi X caratteristici è detta *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDS o EDX) e permette di individuare atomi con numero atomico superiore a 5, anche se non tutti gli strumenti consentono di individuare in modo preciso atomi con $Z < 10$.

In questo lavoro si è utilizzato un microscopio elettronico a scansione Zeiss (LEO) 1450VP per osservare i residui di combustione delle prove al cono calorimetro. I campioni sono stati preparati ricavando dei frammenti dai residui e depositandoli su un portacampioni con uno scotch conduttivo, sono stati poi dorati, in modo da renderli conduttivi, ed esaminati tramite analisi degli elettroni secondari e tramite EDX.

3 Analisi sui sistemi di polveri

Le interazioni tra i filler inorganici (carbonato di calcio e talco) e i sistemi anti-fiamma (idrossido di magnesio e sistema intumescente APP/PER) considerati in questo lavoro sono state, in primo luogo, indagate in assenza di polimero. Questo ha permesso di studiare le modificazioni chimico-fisiche subite dalle sostanze analizzate in assenza delle complicazioni derivanti dalla presenza della matrice polimerica e dall'instaurarsi del processo di combustione.

I sistemi di polveri sono stati preparati sulla base delle formulazioni con polimero analizzate nei Capitoli 4 e 5. In linea generale, tali composizioni sono state formulate immaginando di dover ritardare alla fiamma dei *compound* contenenti il 40% in peso di filler inorganico, mescolandoli con il 25% in peso di uno dei sistemi anti-fiamma indagati. Le miscele di polveri sono state preparate mantenendo la stessa proporzione tra gli additivi (filler e anti-fiamma) ed eliminando la matrice polimerica (Tabella 3.1). Le polveri sono state miscelate per circa 1 ora e 30 minuti usando un miscelatore centrifugo, in modo da ottenere un intimo mescolamento dei diversi componenti della miscela.

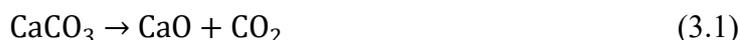
I sistemi di polveri sono stati esposti per un tempo pari a 10 minuti a flussi di calore pari a 35 o a 50 kW/m² generati dal cono calorimetro. Questo ha permesso di simulare, in generale, le condizioni di riscaldamento a cui il sistema con polimero è sottoposto quando viene testato tramite tale strumento. Si fa, comunque, notare che questa tipologia di riscaldamento delle polveri non simula le condizioni che si verificano dopo l'innesco del polimero, in quanto le temperature a cui il materiale e, in particolare, la sua superficie sono sottoposti risultano significativamente incrementate. Inoltre, durante la combustione della matrice polimerica, le interazioni chimiche tra gli additivi potrebbero essere influenzate dalla presenza di radicali molto reattivi che si sviluppano in tali condizioni. Questi aspetti sono stati indagati in modo approfondito nei capitoli successivi.

I sistemi di polveri sono stati analizzati tramite XRD sia prima che dopo l'esposizione. Inoltre, il comportamento delle miscele è stato studiato tramite TGA in modo da evidenziare l'eventuale sviluppo di interazioni tra le specie durante il riscaldamento e i residui ottenuti sono stati confrontati con quelli teorici calcolati.

3.1 Carbonato di calcio

Gli spettri XRD registrati sulle polveri di carbonato di calcio prima dell'esposizione al cono calorimetro (Figura 3.1) hanno messo in luce la presenza di calcite (CaCO₃) e di una ridotta quantità di dolomite (CaMg((CO)₃)₂) come impurezza.

L'esposizione al cono calorimetro a 50 kW/m² non ha provocato trasformazioni macroscopiche del sistema di polveri, che sono rimaste di colore bianco e non hanno dato luogo a fenomeni aggregativi. Gli spettri XRD sulle polveri esposte sono rimasti sostanzialmente invariati e mostrano unicamente una migliore definizione dei picchi principali della calcite e della dolomite. In particolare, non si sono riscontrati i picchi relativi all'ossido di calcio, indice che la temperatura raggiunta dalle polveri di carbonato di calcio non è stata sufficiente a far avvenire la reazione di decarbonatazione (3.1).



Si ricordi che, secondo quanto indicato in [23] e confermato da alcuni studi precedenti svolti sul cono calorimetro utilizzato, la temperatura superficiale misurata per flussi di calore pari a 50 kW/m² dovrebbe essere pari a circa 450-500°C. A tale temperatura la curva TG delle polveri di carbonato di calcio (Figura 3.2) non mostra alcuna perdita di peso, in quanto la decomposizione termica inizia a temperature superiori i 625°C. Siccome la decomposizione

Tabella 3.1: Composizioni dei sistemi di polveri analizzati e dei sistemi con polimero di partenza da cui si sono mutuate le proporzioni.

| Nome | Sistema iniziale | Formulazione di partenza con polimero (% peso) | | | | | | Formulazione senza polimero (% peso) | | | | | | | |
|-------|----------------------------------|--|------|------|------|--------|------|--------------------------------------|-----|-------|-------|-------|--------|------|------|
| | | Polimero | CC | T | MH | Totale | IS | APP | PER | CC | T | MH | Totale | APP | PER |
| CC | 100% Polimero con 40% CC | 60,0 | 40,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| T | 100% Polimero con 40% T | 60,0 | 0,0 | 40,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| MH | 100% Polimero con 40% MH | 60,0 | 0,0 | 0,0 | 40,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| CC+IS | 75% Polimero con 40% CC + 25% IS | 45,0 | 30,0 | 0,0 | 0,0 | 25,0 | 18,8 | 6,3 | 6,3 | 54,5 | 0,0 | 0,0 | 45,5 | 34,1 | 11,4 |
| T+IS | 75% Polimero con 40% T + 25% IS | 45,0 | 0,0 | 30,0 | 0,0 | 25,0 | 18,8 | 6,3 | 6,3 | 0,0 | 54,5 | 0,0 | 45,5 | 34,1 | 11,4 |
| CC+MH | 75% Polimero con 40% CC + 25% MH | 45,0 | 30,0 | 0,0 | 25,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 54,5 | 0,0 | 45,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| T+MH | 75% Polimero con 40% T + 25% MH | 45,0 | 0,0 | 30,0 | 25,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 54,5 | 45,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

della dolomite avviene nello stesso range di temperature [26], non si è in grado di distinguere la decomposizione delle due fasi tramite TGA. Il residuo finale, pari al 55,3%, è comparabile con quello (56%) che si dovrebbe ottenere per la decomposizione completa secondo la reazione (3.1).

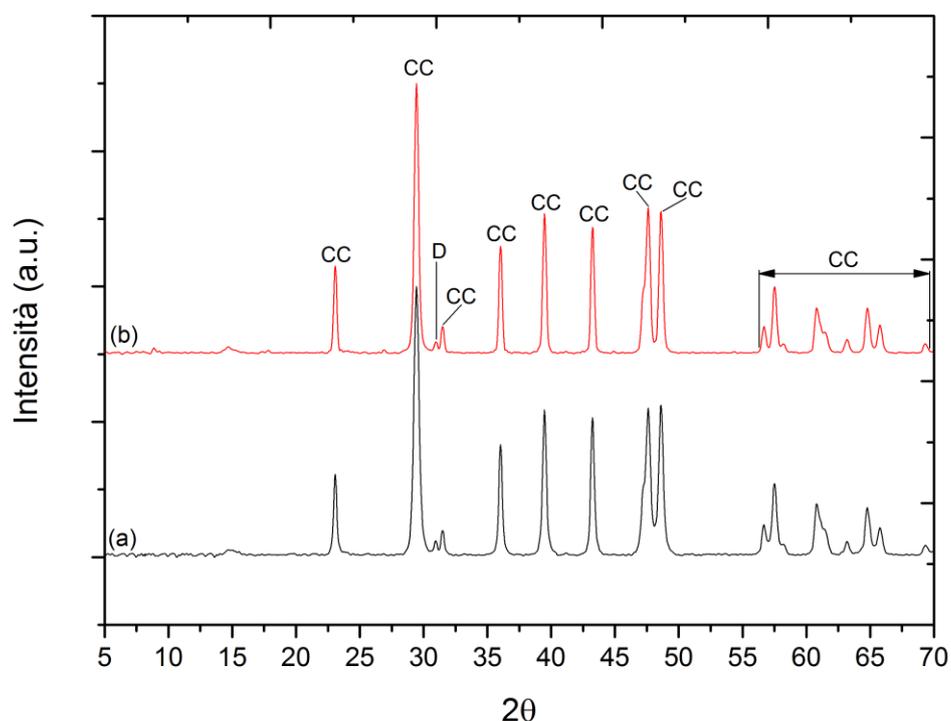


Figura 3.1: Spettri XRD delle polveri di carbonato di calcio (a) prima e (b) dopo l'esposizione al cono calorimetro a 50 kW/m². CC: carbonato di calcio; D: dolomite.

3.2 Talco

Lo spettro XRD della polvere di talco di partenza è riportato in Figura 3.3. L'analisi di tali dati ha permesso di identificare il pattern del talco, caratterizzato da un certo rumore di fondo (in particolare per $18^\circ < 2\theta < 23^\circ$) dovuto alla presenza di difetti di impilamento nella struttura cristallina [27], e i picchi caratteristici della magnesite (MgCO_3) presente come impurità.

Le polveri irraggiate con un flusso di 50 kW/m² non hanno evidenziato alcuna variazione morfologica né di colore e non hanno formato aggregati. Lo spettro XRD riportato in Figura 3.3b non mostra significative alterazioni dei picchi principali del talco, che risultano limitate alla diminuzione dell'intensità e allo sdoppiamento del picco a $2\theta = 9,4^\circ$. Il picco principale della magnesite ha registrato una diminuzione di intensità, in quanto la temperatura raggiunta dalle polveri si trova nell'intervallo in cui si verifica la decomposizione termica di tale fase [28].

L'analisi TG delle polveri di talco è riportata in Figura 3.4. La curva permette di evidenziare due perdite di peso, entrambe di entità ridotta. La prima, pari all'1%, si colloca tra i 500 e i 550°C ed è riconducibile alla decomposizione termica della magnesite [28]. La seconda perdita, di circa il 4%, si colloca tra gli 850 e i 950°C ed è collegata all'eliminazione di acqua dalla struttura del talco [29].

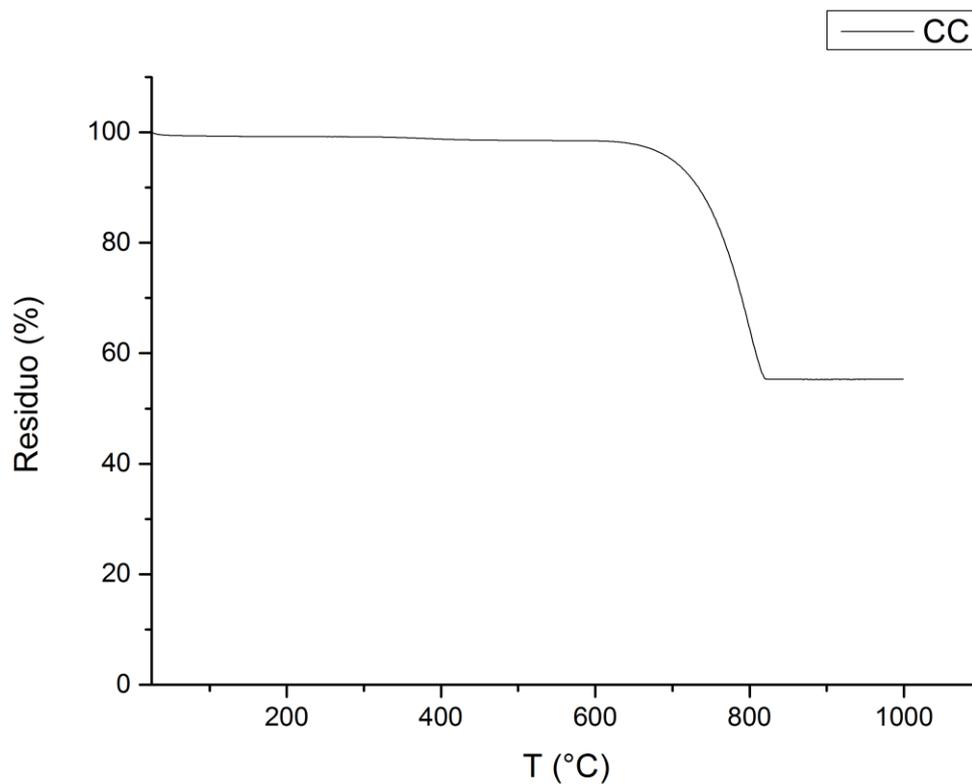


Figura 3.2: Analisi TG delle polveri di carbonato di calcio.

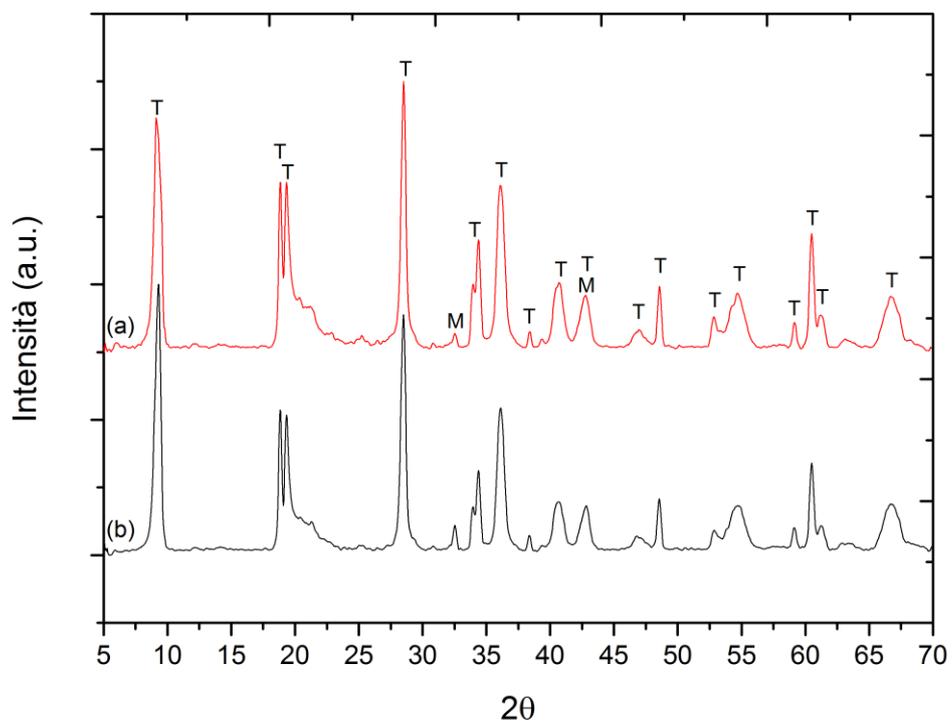


Figura 3.3: Spettri XRD delle polveri di talco (a) prima e (b) dopo l'esposizione al cono calorimetro a 50 kW/m². T: talco; M: magnesite.

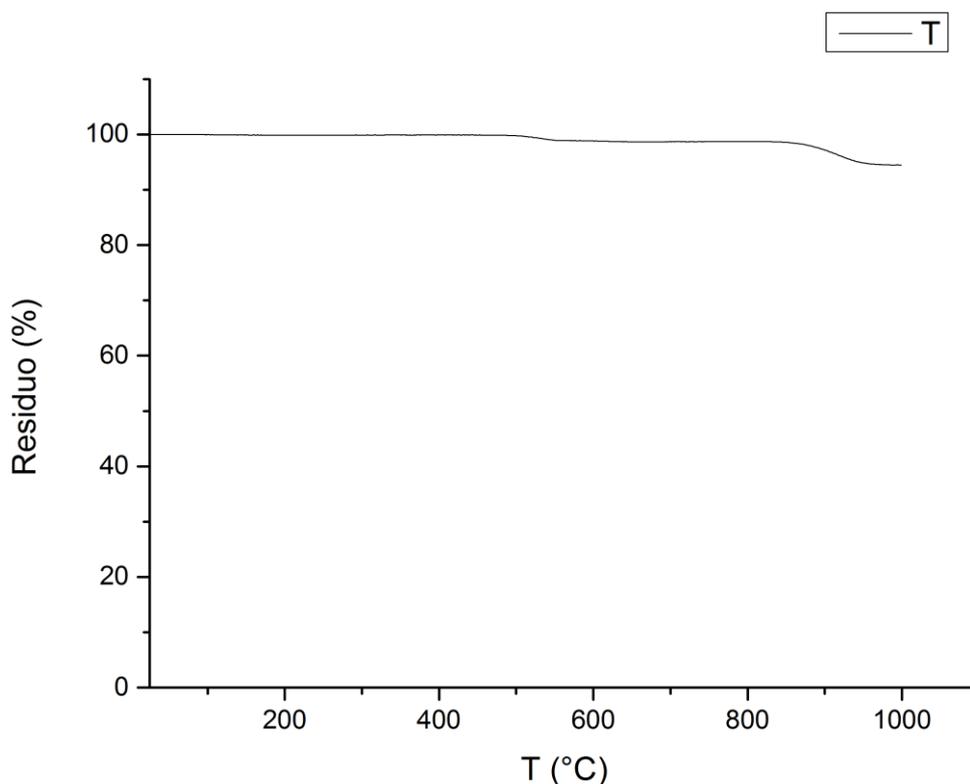


Figura 3.4: Analisi TG delle polveri di talco.

3.3 Polifosfato d'ammonio/Pentaeritritolo

Le curve TG di polifosfato d'ammonio e di pentaeritritolo sono state ricavate sia singolarmente sia per la loro miscela tipica del sistema intumescente in proporzione 3:1 (Figura 3.5), in modo da evidenziare il loro meccanismo d'azione e per avere un riferimento per valutare le loro interazioni con carbonato di calcio o talco.

Il PER ha subito un'unica perdita di peso con inizio a 190°C che ha comportato la completa volatilizzazione del composto [30], terminata a 600°C. La curva mostra due flessi che possono essere attribuiti ad una riduzione della velocità di volatilizzazione, con formazione di strutture più stabili termicamente.

L'APP ha evidenziato tre step di degradazione. Il primo, con inizio a 250°C, è dovuto al rilascio di NH₃ con formazione di acido polifosforico. La seconda e più significativa perdita di peso è, invece, dovuta alla volatilizzazione di tale composto e alla formazione di un residuo che va incontro ad un terzo e ultimo step di degradazione e risulta, infine, stabile fino a 1000°C [30].

La miscela APP/PER = 3:1 presenta una degradazione in due step. La curva calcolata ha un andamento molto differente rispetto a quella sperimentale, sintomo di una estesa interazione tra le due specie. La prima perdita di peso ha il suo inizio a 180°C ed è collegata all'evoluzione di NH₃ da parte dell'APP, con formazione di legami esterei per reazione di lisi della catena di APP ad opera del PER. Il secondo step è dovuto al *crosslinking* delle catene con conseguente rilascio di H₂O [30]. I dettagli relativi alle interazioni sono stati trattati ampiamente in letteratura [30; 31; 32].

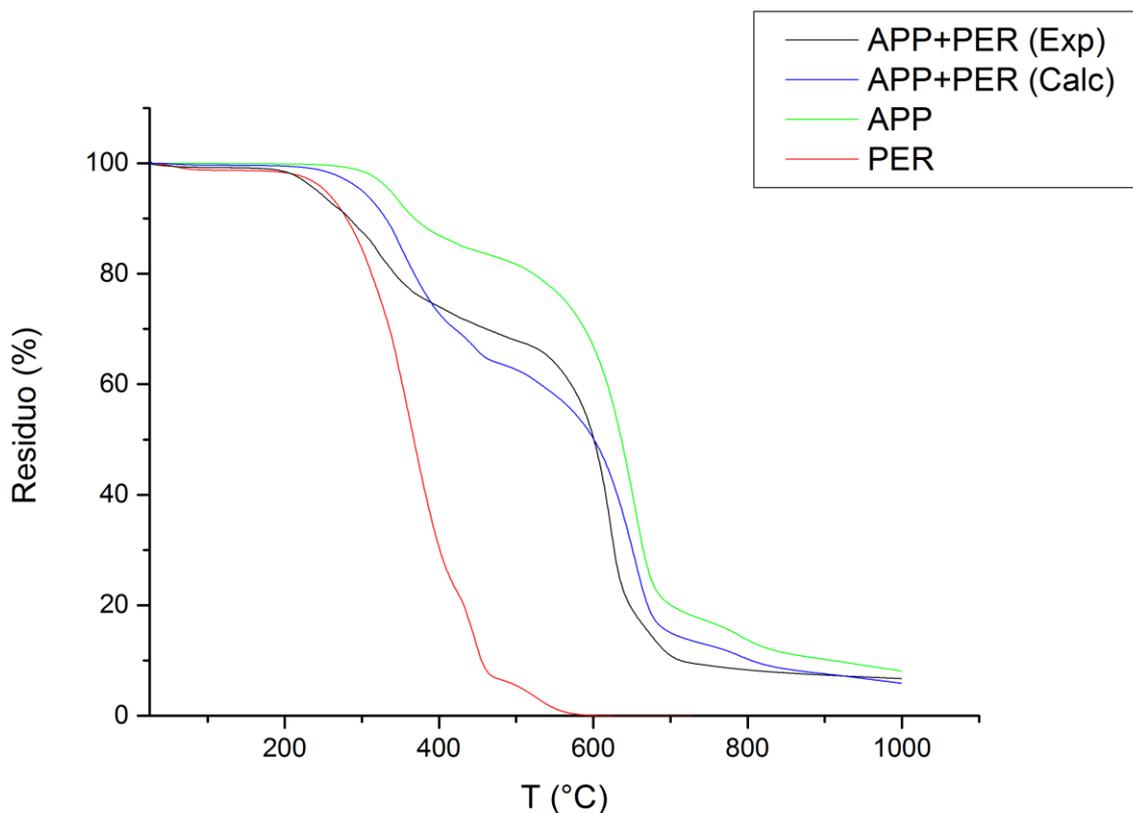


Figura 3.5: Analisi TG di APP e PER e della loro miscela 3:1.

3.4 Idrossido di magnesio (MH)

Lo spettro XRD delle polveri di idrossido di magnesio prima dell'irraggiamento è riportato in Figura 3.6. Il pattern risulta piuttosto rumoroso ed è inaspettatamente complicato dalla presenza di picchi di intensità non trascurabile che non sono riconducibili all'idrossido di magnesio. I picchi caratteristici della brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) appaiono significativamente allargati, indice che la dimensione dei domini cristallini è piuttosto ridotta. Le fasi contaminanti più evidenti sono la calcite (CaCO_3) e la dolomite ($\text{CaMg}((\text{CO})_3)_2$), i cui picchi principali presentano intensità superiori alla metà dell'intensità del picco principale della brucite. Un'altra fase contaminante abbastanza evidente è la lizardite, un silicato idrato di magnesio ($\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{OH})_4\text{O}_5$), il cui picco principale è visibile a $2\theta = 12^\circ$. I due picchi nella zona $5^\circ < 2\theta < 10^\circ$ sono stati, invece, attribuiti alla fase organica utilizzata come compatibilizzante (0,5% in peso di acido stearico), applicata come rivestimento sulle particelle. Alla luce di queste considerazioni, si ritiene che il materiale fornito dal produttore evidenzi una significativa contaminazione, probabilmente non compatibile con il grado di purezza del 92% indicato sul catalogo. L'analisi EDX delle polveri di idrossido di magnesio, i cui risultati sono riassunti in Figura 3.7, ha messo in luce la presenza di particelle appartenenti ad altre fasi, come ipotizzato.

In Figura 3.6 sono riportati gli spettri XRD dopo esposizione a (b) 35 o a (c) 50 kW/m^2 . La differenza più evidente tra gli spettri è la scomparsa dei picchi dell'idrossido di magnesio e la comparsa di quelli dell'ossido (MgO , forma cristallina: periclasi). La reazione di disidratazione (1.1) appare già completa in seguito all'esposizione al flusso di calore minore e non si notano significative differenze tra gli spettri di diffrazione registrati dopo esposizione a flussi differenti. I picchi caratteristici del periclasi appaiono molto allargati, sintomo della formazione di domini cristallini di dimensioni molto ridotte [33]. L'ampiezza a metà altezza

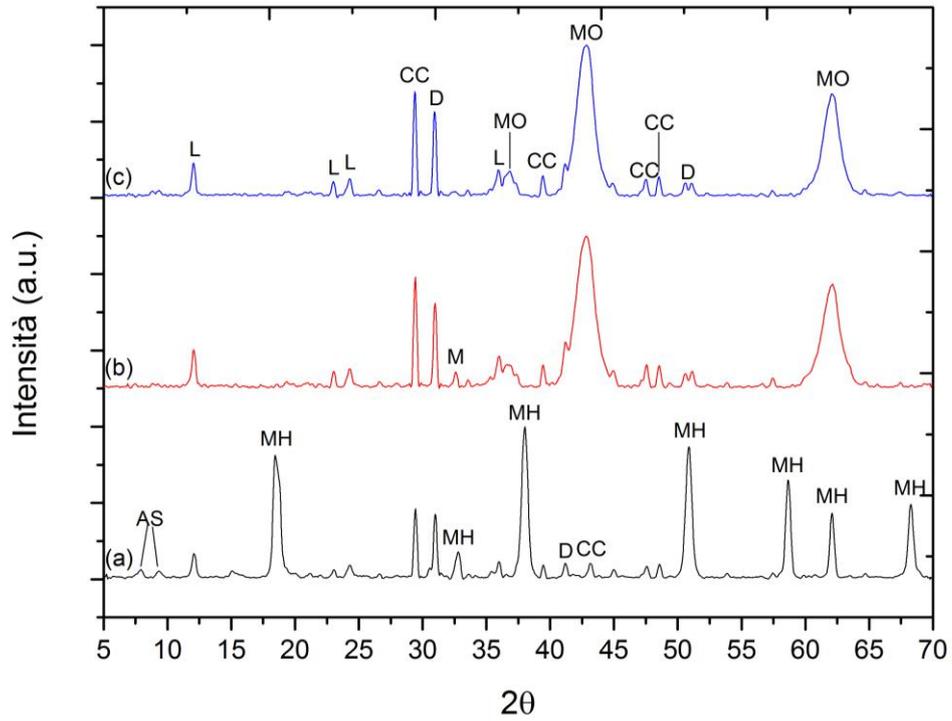


Figura 3.6: Spettri XRD delle polveri di idrossido di magnesio (a) prima e dopo l'esposizione al cono calorimetro a (b) 35 kW/m² e a (c) 50 kW/m². MH: idrossido di magnesio; MO: ossido di magnesio; CC: carbonato di calcio; D: dolomite; L: lizardite; M: magnesite.



| Elemento | % peso | % atomica |
|----------|--------|-----------|
| C K | 12.15 | 17.51 |
| O K | 56.64 | 61.27 |
| Mg K | 27.78 | 19.78 |
| Si K | 0.89 | 0.55 |
| S K | 0.19 | 0.10 |
| Ca K | 1.71 | 0.74 |
| Au M | 0.64 | 0.06 |
| Totale | 100,00 | 100,00 |

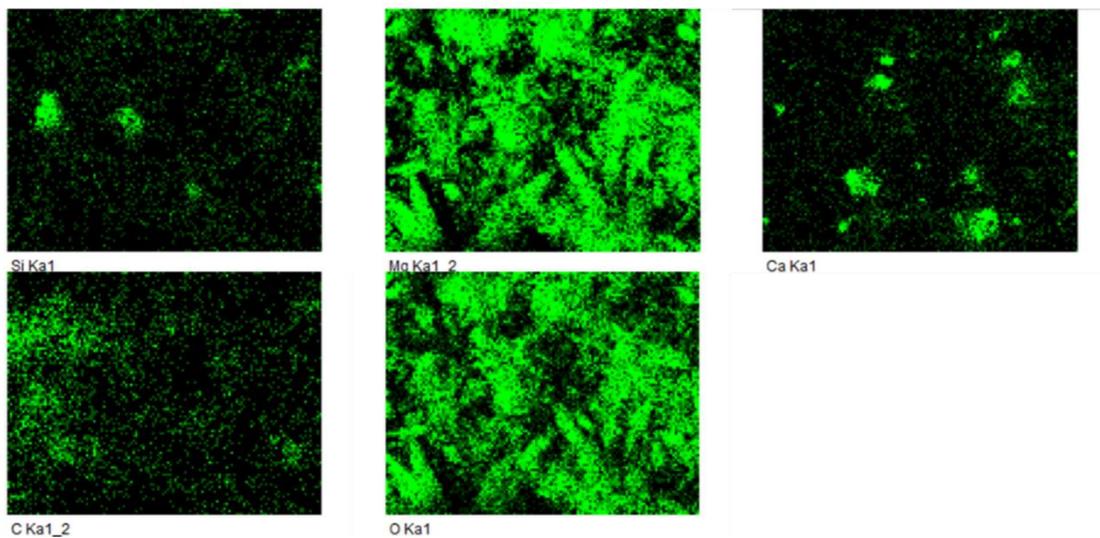


Figura 3.7: Analisi EDX polveri di idrossido di magnesio.

(FWHM) dei picchi principali del periclasio è simile per le polveri esposte a 35 o a 50 kW/m²: non si è, quindi, verificato un significativo aumento della dimensione dei cristalliti con l'incremento del flusso termico. Si osserva, inoltre, la scomparsa dei picchi della fase organica compatibilizzante, che è andata incontro a degradazione ad entrambi i flussi utilizzati.

In Figura 3.8 è riportata l'analisi TG delle polveri di idrossido di magnesio. La prima perdita di peso, pari al 24%, si verifica nell'intervallo di temperature 320-450°C ed è collegabile alla decomposizione termica dell'idrossido di magnesio. La perdita di peso teorica, calcolata facendo riferimento alla reazione (1.1), dovrebbe, tuttavia, essere del 31%, come anche indicato dal *loss on ignition* riportato sul catalogo del produttore. Questi dati rafforzano l'ipotesi che le polveri utilizzate contengano altre fasi inorganiche contaminanti in percentuali non trascurabili. Si può, inoltre, notare che la curva TG presenta due ulteriori perdite di peso: una lenta pari al 4% tra 450 e 650°C, ed una più veloce, sempre del 4%, tra 650 e 740°C. Quest'ultima, in particolare, può essere collegata alla decomposizione del carbonato di calcio e della dolomite presenti come impurezze. La perdita di peso relativa alla decomposizione dell'acido stearico non è stata, invece, individuata, anche a causa della ridotta quantità presente.

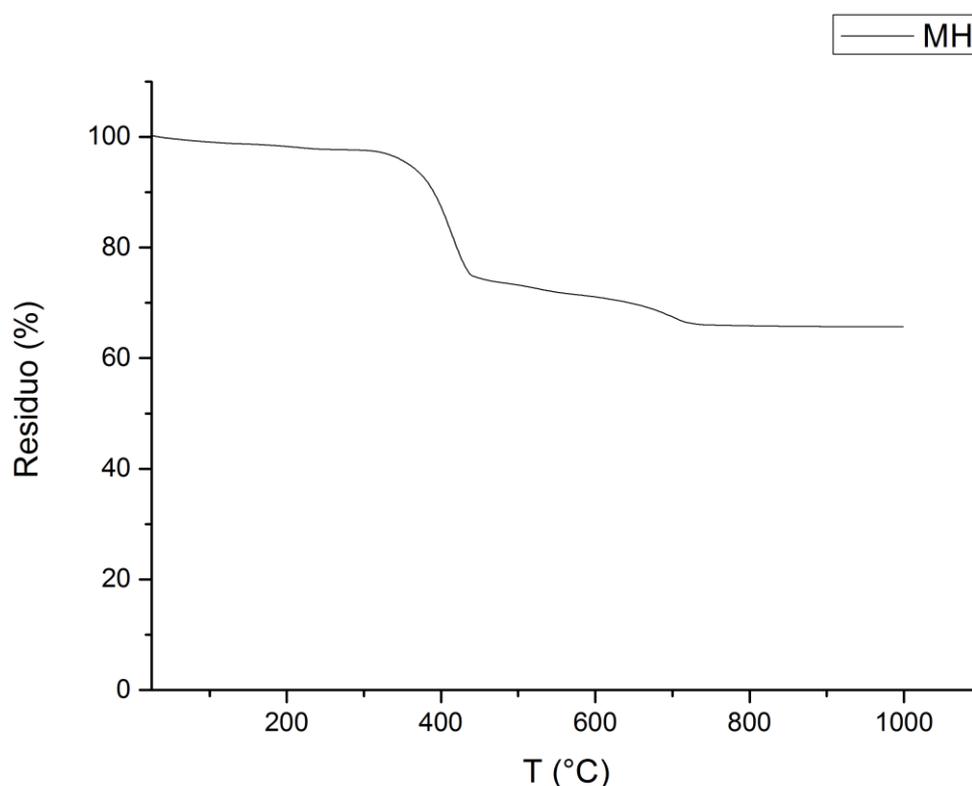


Figura 3.8: Analisi TG delle polveri di idrossido di magnesio.

3.5 Carbonato di calcio/Polifosfato d'ammonio/Pentaeritritolo (CC+IS)

Lo spettro XRD della miscela prima dell'irraggiamento è riportato in Figura 3.9. I picchi caratteristici della calcite e del fosfato d'ammonio sono facilmente identificabili, mentre quelli del pentaeritritolo risultano meno evidenti. I picchi della dolomite, evidenziata come impurezza nelle polveri di carbonato di calcio, non sono distinguibili nello spettro della miscela.

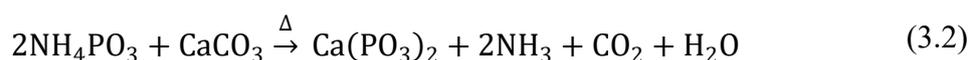
Dato che le analisi XRD dei primi campioni esposti a flussi pari a 35 o a 50 kW/m² hanno evidenziato significative modificazioni chimiche, si è deciso di esporre la miscela di polveri a diversi flussi in modo da avere un'indicazione più precisa dell'evoluzione del sistema. In Figura

3.9 sono riportate le analisi effettuate su campioni di polveri esposti a flussi pari a (b) 10, (c) 20, (d) 35 e (e) 50 kW/m².

Dopo esposizione ad un flusso di 10 kW/m², le polveri sono apparse leggermente imbrunite, ma non si è riscontrata alcuna agglomerazione osservabile macroscopicamente. Le polveri irraggiate con un flusso di 20 kW/m², sono diventate, invece, di colore nero, sintomo che la reazione di charring tra APP e PER è avvenuta in maniera più estesa, e hanno formato degli agglomerati macroscopici non molto resistenti. Le miscele esposte a 35 o 50 kW/m² presentano un aspetto e una morfologia simile a quelle esposte ad un flusso di 20 kW/m² (Figura 3.10a e b). In ogni caso, quando gli aggregati di polveri sono stati macinati, si è potuta riscontrare la presenza di polveri di colore bianco al loro interno, presumibilmente riconducibili a carbonato di calcio non reagito (Figura 3.10c).

Gli spettri delle miscele trattate a 10 o a 20 kW/m² non esibiscono nuovi picchi di diffrazione, ma unicamente la scomparsa di quelli relativi alle fasi meno stabili termicamente (PER prima e APP poi), a causa della volatilizzazione di tali specie o della formazione di prodotti amorfi non visibili tramite XRD (probabile causa dell'annerimento delle polveri). Lo spettro XRD dei campioni esposti a 10 kW/m² mostra, infatti, una significativa riduzione dei picchi dell'APP e la scomparsa di quelli attribuibili al PER, mentre nella miscela esposta a 20 kW/m² non si riscontrano più nemmeno i picchi dell'APP. I picchi del carbonato di calcio si mantengono, invece, invariati in entrambe le miscele.

Una significativa variazione degli spettri XRD è stata, invece, osservata per i campioni esposti a 35 o a 50 kW/m² con la comparsa di picchi che non erano presenti nella miscela di riferimento. Tali picchi sono gli stessi sia per i campioni irraggiati a 35 kW/m² sia per quelli irraggiati a 50 kW/m², ma sono più evidenti in quest'ultima. I nuovi picchi sono attribuibili ad un fosfato di calcio a catena lineare con formula bruta Ca(PO₃)₂, identificato già in alcuni lavori che avevano investigato le interazioni tra carbonato di calcio e sistemi intumescenti a base APP [9; 21]. Tale fase potrebbe essere stata generata da una reazione quale quella ipotizzata in [21] e riportata in Figura 1.7. Una forma semplificata di tale reazione è indicata in (3.2) ed evidenzia un rapporto stechiometrico di 2:1 tra APP e carbonato di calcio.



Per identificare più chiaramente le fasi generate in seguito alle interazioni tra carbonato di calcio e APP si sono studiate due nuove miscele (Tabella 3.2): una corrispondente alla quantità stechiometrica per far avvenire la reazione tra i due additivi (2:1 molare) e l'altra ad un eccesso di APP (2,5:1).

Tabella 3.2: Composizione formulazioni con APP stechiometrico e in eccesso rispetto al carbonato di calcio.

| Formulazione | CC (% peso) | APP (% peso) | PER (% peso) |
|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| CC+IS stechiometrico | 28,0 | 54,0 | 18,0 |
| CC+IS eccesso | 23,6 | 57,3 | 19,1 |

Entrambe le miscele sono state irraggiate a 50 kW/m² dando luogo a macroscopici fenomeni di agglomerazione con la formazione di una struttura rigida e di più difficile macinazione rispetto a CC+IS (Figura 3.11). Il sistema con APP in eccesso ha, inoltre, evidenziato una struttura maggiormente compatta e un leggero rigonfiamento.

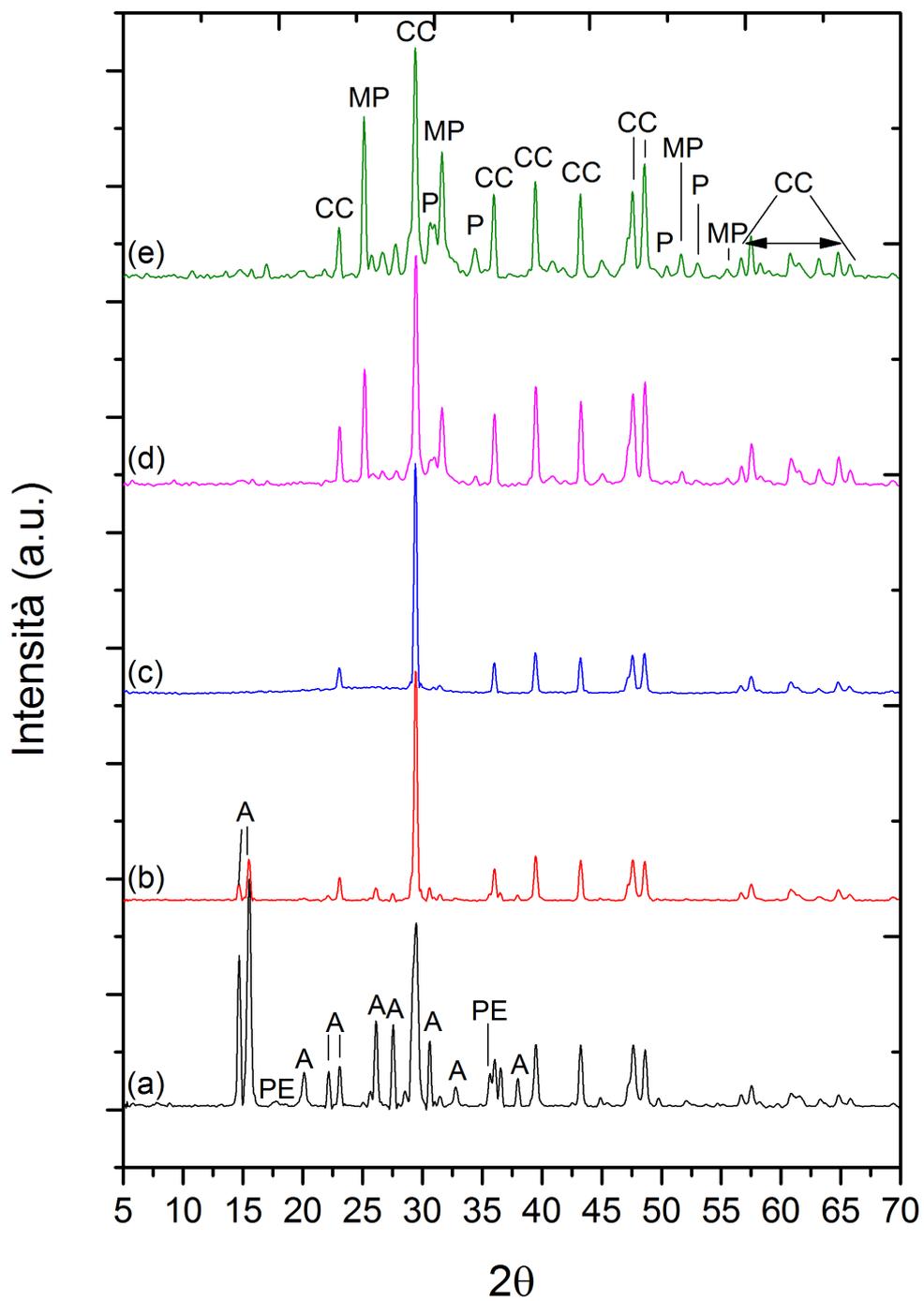


Figura 3.9: Spettri XRD della miscela CC+IS (a) prima dell'irraggiamento e dopo irraggiamento a (b) 10, (c) 20, (d) 35 e (e) 50 kW/m². CC: carbonato di calcio; MP: metafosfato di calcio; P: altri fosfati di calcio; A: polifosfato di ammonio; PE: pentaeritritolo



Figura 3.10: (a) Miscela CC+IS dopo irraggiamento a 50 kW/m^2 ; (b) struttura degli agglomerati; (c) agglomerato dopo macinazione.

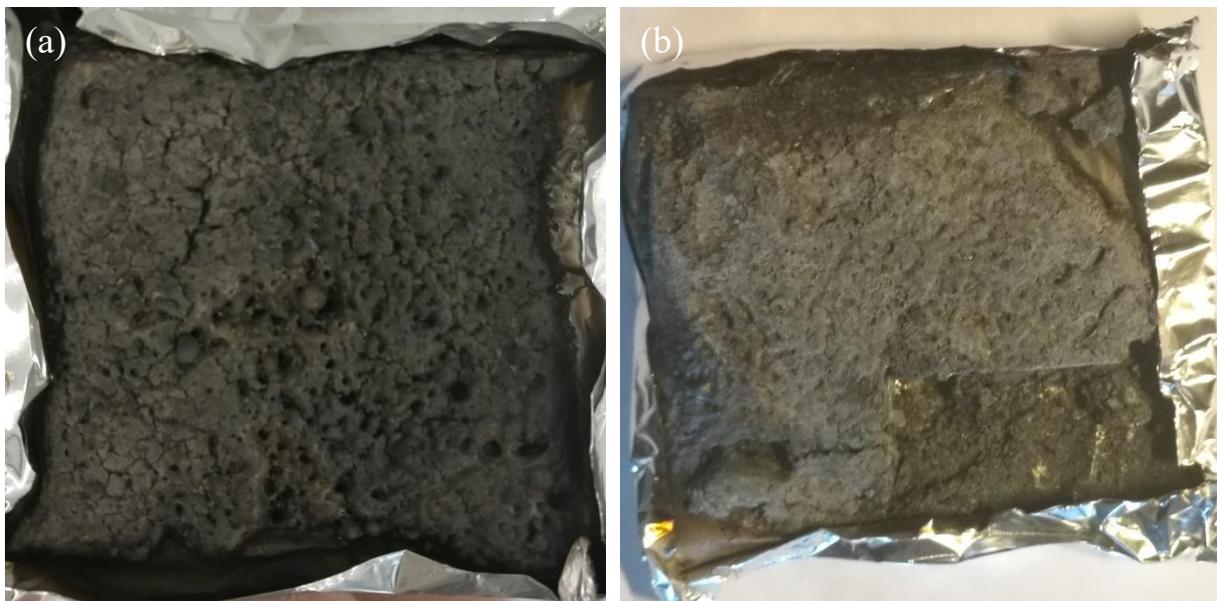


Figura 3.11: (a) CC+IS stechiometrico e (b) CC+IS eccesso dopo irraggiamento a 50 kW/m^2 .

Gli spettri XRD di tali miscele dopo l'esposizione a 50 kW/m^2 sono riportati in Figura 3.12. Tali spettri appaiono nettamente semplificati e permettono di identificare più agevolmente le nuove fasi formatesi. Sia la miscela teoricamente stechiometrica che quella in eccesso mostrano ancora, anche se di intensità molto ridotta, i picchi principali del carbonato di calcio. La reazione non è, quindi, avvenuta a completamente, probabilmente perché le polveri, che hanno reagito allo stato solido, non erano state mescolate in modo sufficientemente efficace.

I pattern di diffrazione ricavati sia per il sistema con concentrazione stechiometrica sia per quello con APP in eccesso possono essere ricondotti al δ -metafosfato di calcio [34], un fosfato di calcio a catena lineare formatosi tramite la sostituzione di due ioni ammonio dell'APP con uno ione calcio. La struttura di tale fase è costituita da atomi di fosforo coordinati tetraedricamente da quattro atomi di ossigeno, di cui due sono pontanti con altre unità tetraedriche e due sono disponibili per coordinazione con gli atomi di calcio. Secondo quanto riportato in [35] e ripreso in [9], tale fase si trasforma nella fase β ad elevate temperature ($700\text{-}800^\circ\text{C}$) e presenta temperatura di fusione prossima ai 1000°C [35].

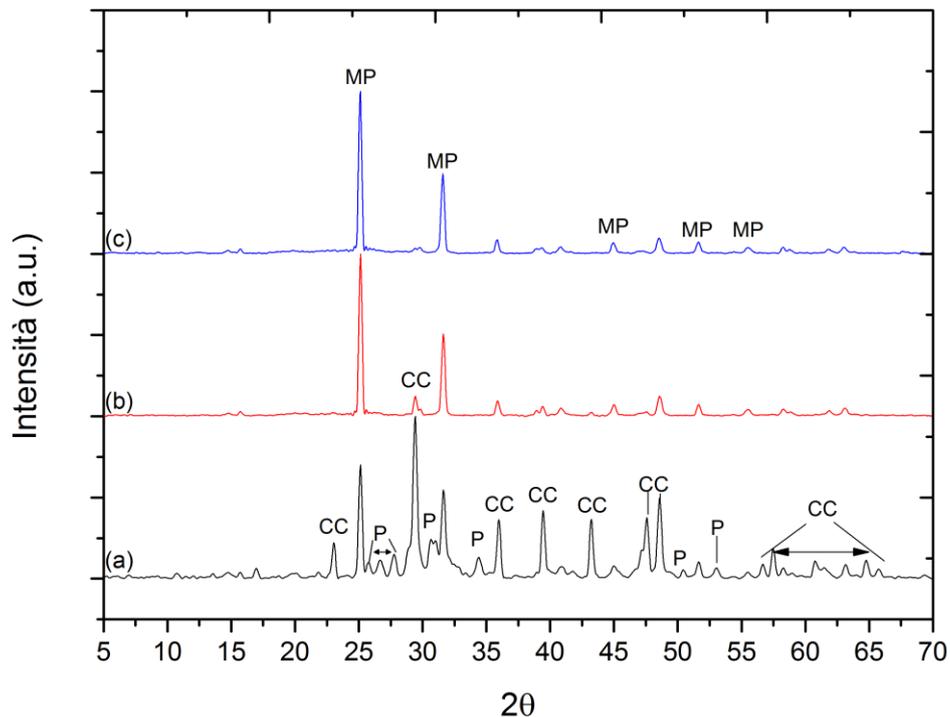


Figura 3.12: Spettri XRD delle miscele di polveri (a) iniziale, (b) stechiometrico e (c) eccesso dopo esposizione a 50 kW/m^2 .

Queste due miscele sono state studiate anche tramite osservazioni al SEM. In Figura 3.13 si può notare che CC+IS stechiometrico è costituito da una fase con morfologia irregolare che appare coesa ma porosa e, in alcune immagini, è possibile individuare delle strutture lamellari isolate. L'analisi EDX del residuo (Figura 3.14) ha evidenziato che sia la fase preponderante porosa che le fasi lamellari contengono elevati quantitativi di calcio e fosforo. Si ritiene, quindi, che tale composto possa essere il metafosfato di calcio che si era individuato dalle analisi dei pattern XRD, formatosi tramite una reazione tipo la (3.2). La formazione di una struttura porosa potrebbe essere dovuta alla liberazione di prodotti volatili contemporaneamente a tale reazione.

Come si può osservare in Figura 3.15, la miscela CC+IS eccesso presenta una morfologia differente. In seguito all'esposizione della miscela ad un flusso di calore di 50 kW/m^2 , non si è generata, infatti, una struttura porosa, bensì una fase collante e coesa senza porosità aperte sulla superficie. Inoltre, si è riscontrata la presenza di fasi lamellari, simili a quelle evidenziate in Figura 3.13, ma in quantità superiori: tali lamelle sembrano essere nucleate dalla fase sottostante e si sono disposte in raggruppamenti con una morfologia simile ai petali di un fiore. L'analisi EDX (Figura 3.16) ha, anche in questo caso, confermato che le sia la fase collante che le lamelle contengono elevati quantitativi di calcio e fosforo e potrebbero, quindi, corrispondere al metafosfato di calcio individuato tramite analisi dei pattern XRD. A differenza della miscela stechiometrica, nel residuo della miscela CC+IS eccesso si possono notare delle linee di frattura probabilmente generate dal superamento della resistenza meccanica del metafosfato di calcio durante il lieve rigonfiamento della miscela.

In Figura 3.17 è riportata l'analisi TG della miscela CC+IS confrontata con le curve calcolate a partire dai riferimenti dei singoli componenti della miscela. La prima perdita di peso si

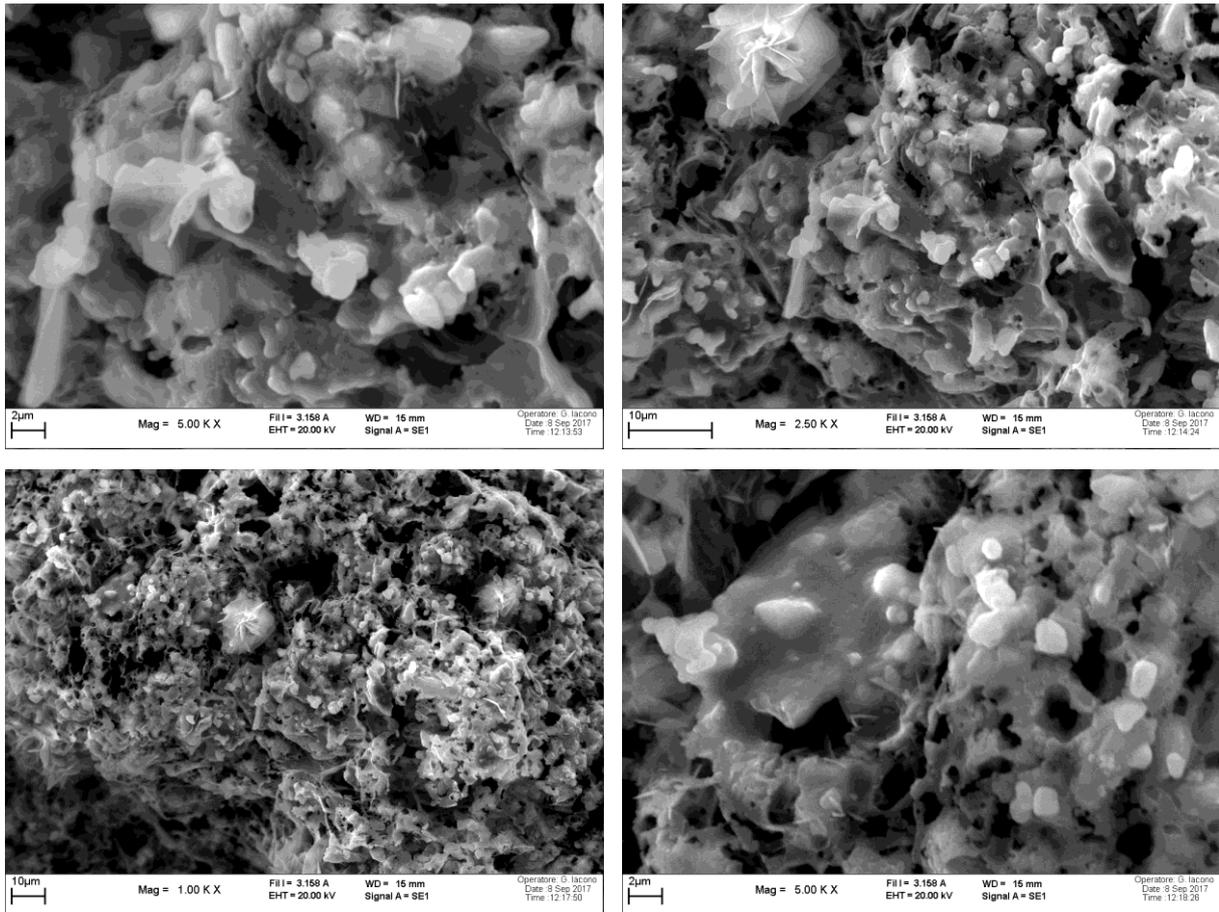


Figura 3.13: Osservazione al SEM di CC+IS stechiometrico.

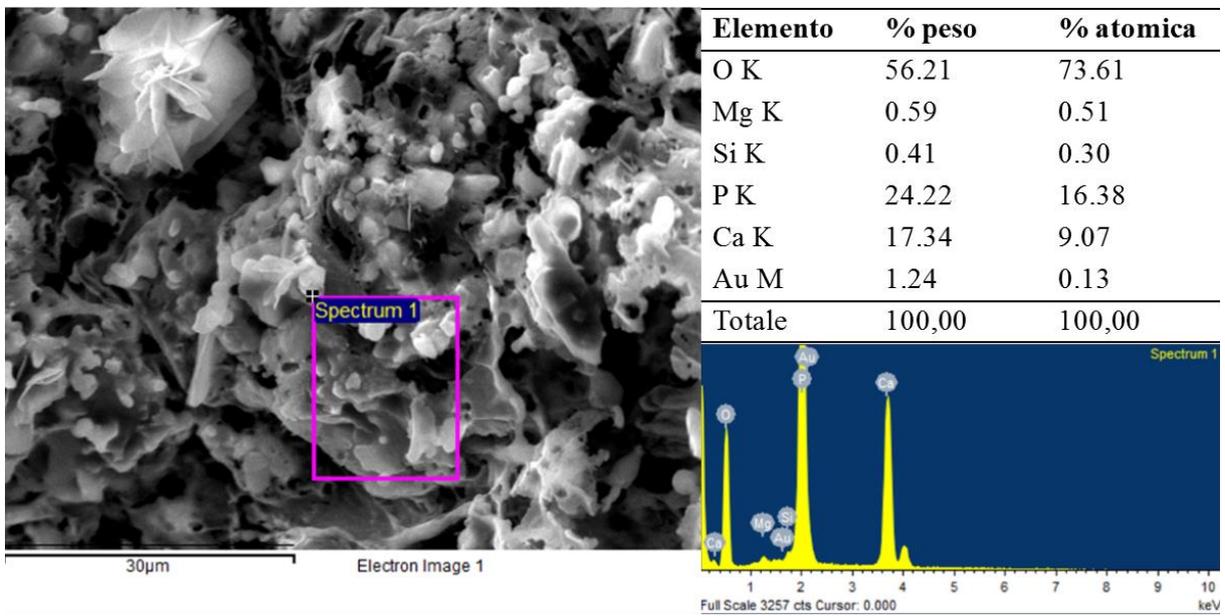


Figura 3.14: Analisi EDX CC+IS stechiometrico.

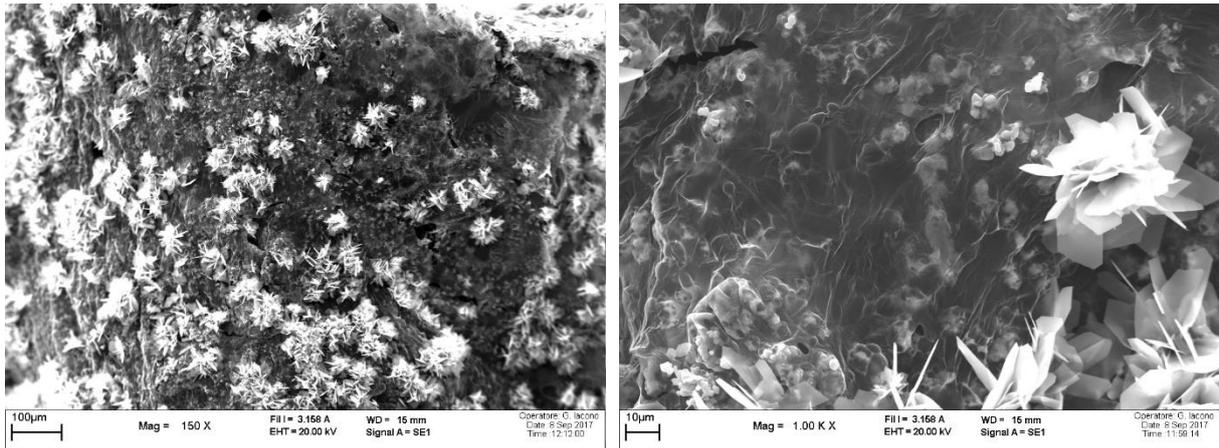
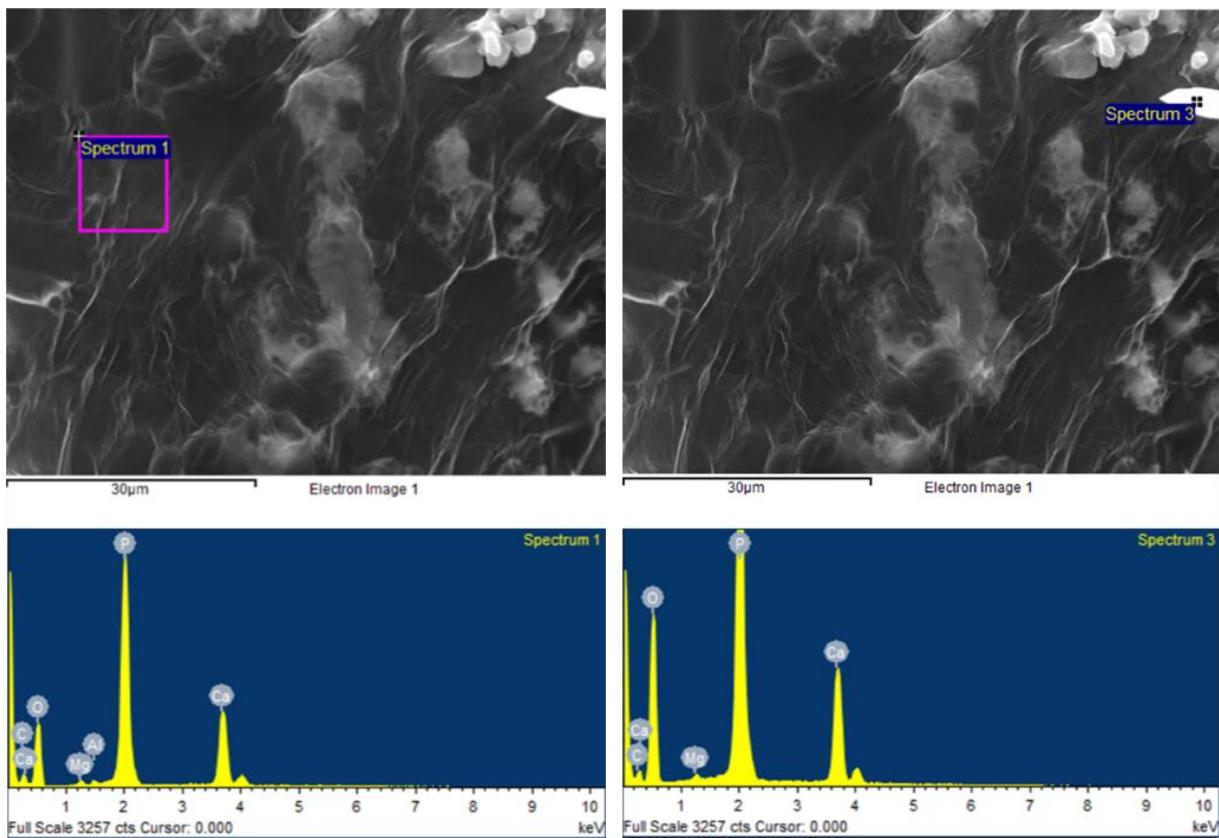


Figura 3.15: Osservazioni al SEM CC+IS eccesso.



| Elemento | % peso | % atomica |
|---------------|---------------|---------------|
| C K | 13.39 | 21.19 |
| O K | 47.42 | 56.36 |
| Mg K | 0.50 | 0.39 |
| Al K | 0.39 | 0.27 |
| P K | 25.83 | 15.86 |
| Ca K | 12.48 | 5.92 |
| Totale | 100,00 | 100,00 |

| Elemento | % peso | % atomica |
|---------------|---------------|---------------|
| C K | 6.96 | 11.00 |
| O K | 58.20 | 69.10 |
| Mg K | 0.40 | 0.31 |
| P K | 23.38 | 14.34 |
| Ca K | 11.07 | 5.24 |
| Totale | 100,00 | 100,00 |

Figura 3.16: Analisi EDX CC+IS eccesso.

presenta a partire da 190°C, in accordo con quanto calcolato a partire dai riferimenti di carbonato di calcio e della miscela di APP+PER. Questo step è collegabile all'eliminazione da parte dell'APP di NH₃ con formazione di acido fosforico. A partire da 270°C, le curve differiscono sostanzialmente: la curva sperimentale mostra, infatti, una perdita di peso del 16% che non appare in nessuna delle due curve calcolate e che potrebbe essere dovuta all'instaurarsi della reazione (3.2). Tuttavia, se tale reazione avvenisse a completamento, la perdita di peso registrata sperimentalmente dovrebbe essere pari a circa il 30%: probabilmente, non tutto l'acido fosforico liberato dall'APP ha, quindi, reagito con il carbonato di calcio e potrebbe essere andato, in parte, incontro a volatilizzazione.

La curva sperimentale e le curve calcolate si mantengono all'incirca parallele fino a 530°C: a tale temperatura, quelle calcolate presentano una perdita di peso di circa il 20% che, nella miscela APP/PER, era stata attribuita alle reazioni di *crosslinking* con rilascio di H₂O. Tale step non è stato riscontrato nella curva sperimentale, perché l'acido polifosforico potrebbe aver reagito con il carbonato di calcio a temperature inferiori, secondo (3.2). Sia la curva sperimentale che quelle calcolate esibiscono, infine, una perdita di peso con inizio intorno ai 680°C, ascrivibile alla decomposizione termica del carbonato di calcio residuo. L'intensità di tale perdita di peso è, tuttavia, differente e pari al 10% per la curva sperimentale e al 28% per quelle calcolate. Risulta differente anche il residuo finale, pari al 57% per la curva sperimentale e al 33% per quelle calcolate. Il residuo sperimentale risulta superiore anche rispetto a quello che si può determinare ipotizzando che la reazione (3.2) sia avvenuta sino a completamento e che il carbonato di calcio residuo si sia decomposto secondo la reazione (3.1). Questo significa che potrebbero essere avvenute anche reazioni diverse da quella ipotizzata con la formazione di fosfati di calcio con stechiometria differente. Si fa, infine, notare che al termine della TGA la miscela di polveri appariva di colore bianco. Il più lento riscaldamento subito dal campione durante tale analisi potrebbe aver favorito la reazione tra carbonato di calcio e APP fino al consumo di quest'ultimo, senza che potesse dare luogo alle reazioni di charring con il PER.

3.6 Talco/Polifosfato d'ammonio/Pentaeritritolo (T+IS)

In Figura 3.18 è riportato lo spettro XRD della miscela di polveri T+IS. Il pattern del talco e quello dell'APP sono facilmente identificabili, mentre, come già evidenziato per la miscela CC+IS, i picchi principali del PER risultano meno evidenti.

Le polveri hanno dimostrato annerimento sia dopo l'esposizione a 35 che dopo quella a 50 kW/m², sintomo che la reazione di charring tra APP e PER è avvenuta almeno parzialmente, e hanno formato agglomerati di piccole dimensioni, facilmente friabili che mantengono la consistenza iniziale del talco (Figura 3.19).

L'evoluzione di miscele di talco e APP è già stata studiata in modo approfondito in letteratura [17] anche tramite analisi XRD. Tuttavia, T+IS preparata nel presente lavoro presenta l'aggiunta dell'agente carbonifico PER e una proporzione APP/T differente da quelle indagate in tale studio. Gli spettri XRD della miscela T+IS irraggiata a 35 o 50 kW/m² sono riportati in Figura 3.18. Tali spettri non mostrano significative differenze, se non per la scomparsa, nel sistema irraggiato con il flusso termico più elevato, del picco caratteristico della magnesite riscontrata come impurezza nella polvere di talco. In entrambi, si nota la scomparsa dei picchi caratteristici di APP e PER, la presenza di una elevata quantità di talco residuo e la comparsa di un evidente alone amorfo centrato a circa $2\theta = 24^\circ$. Le fasi cristalline che erano state identificate in [17] non sono state individuate o perché non si sono formate o perché presenti in concentrazioni troppo ridotte.

L'analisi TG della miscela ha evidenziato una buona corrispondenza tra la curva sperimentale

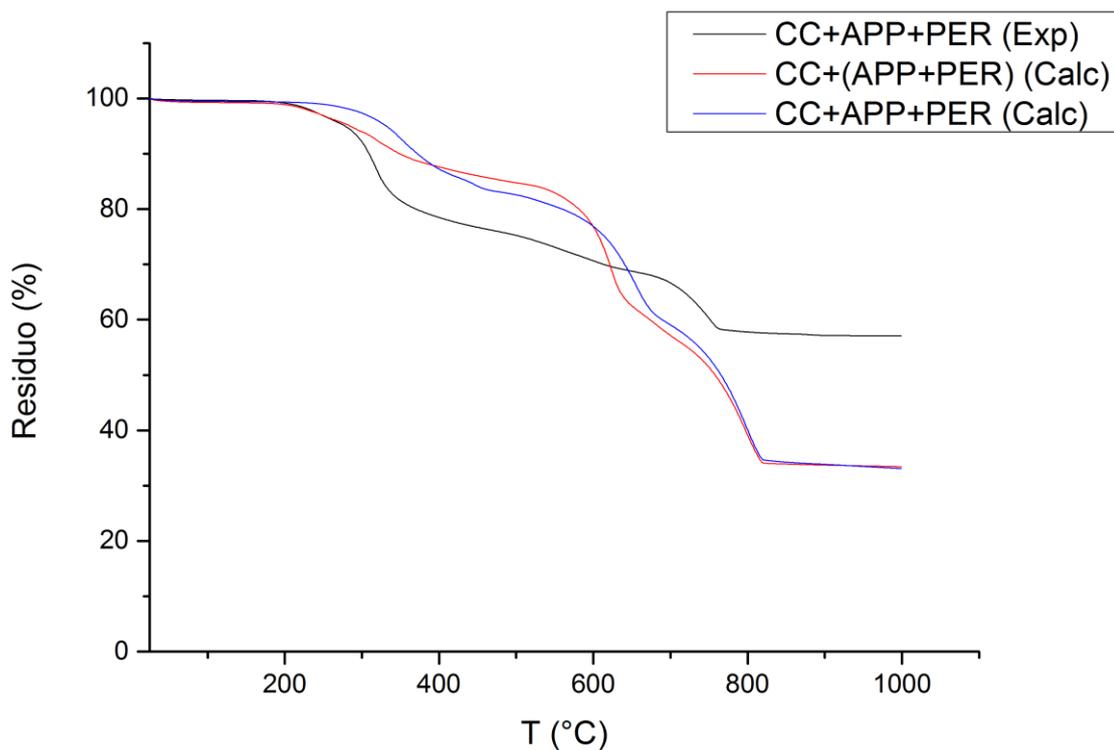


Figura 3.17: Analisi TG della miscela di polveri CC+IS confrontata con le curve calcolate a partire dai singoli componenti della miscela (blu) e comprendendo l'interazione tra APP e PER (rosso).

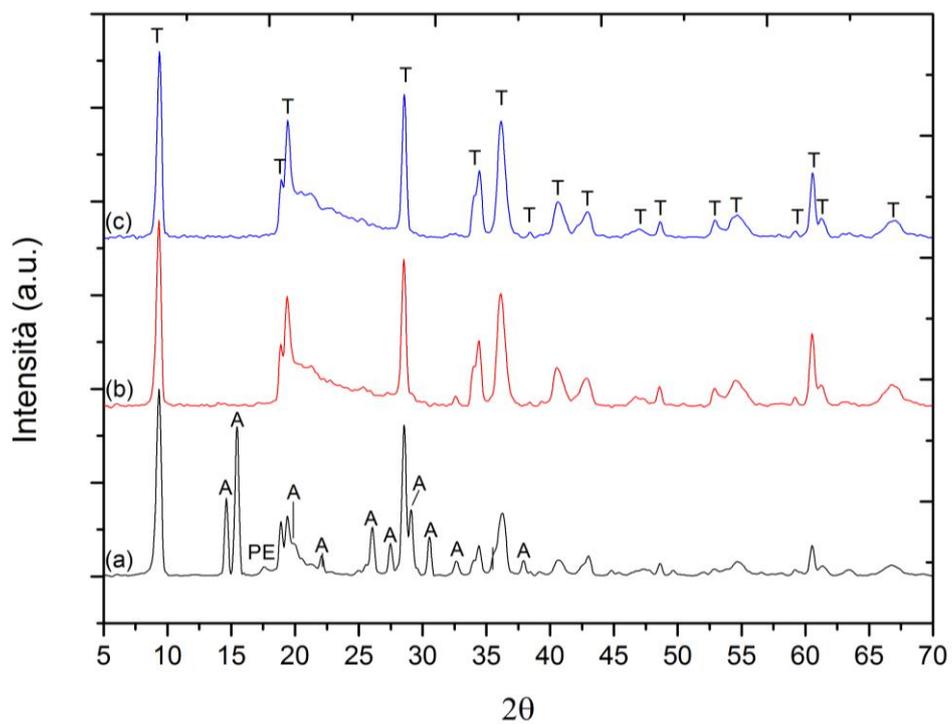


Figura 3.18: Spettri XRD della miscela di polveri T+IS (a) prima dell'irraggiamento e dopo irraggiamento a (b) 35 kW/m² e a (c) 50 kW/m². T: talco; A: polifosfato d'ammonio; PE: pentaeritritolo.

e la curva calcolata come combinazione delle curve del talco e di APP+PER fino a 520°C. Questo significa che il talco, al contrario del carbonato di calcio, non ha influenzato l'interazione tra APP e PER nelle prime fasi, ma ha determinato una stabilizzazione del sistema ad elevate temperature, impedendo lo stadio di distruzione del residuo carbonioso, responsabile dell'evidente perdita di peso tra 520 e 730°C nella curva calcolata con la combinazione APP+PER (curva rossa). La fase amorfa che si è potuta evidenziare nelle analisi XRD risulta, quindi, termicamente stabile anche ad elevate temperature. Si fa, inoltre, notare che anche in questo caso il residuo sperimentale è molto superiore rispetto a quello calcolato. La miscela di polveri estratta dopo la TGA si presenta ancora di colore bianco, indice dell'assenza di residuo carbonioso.

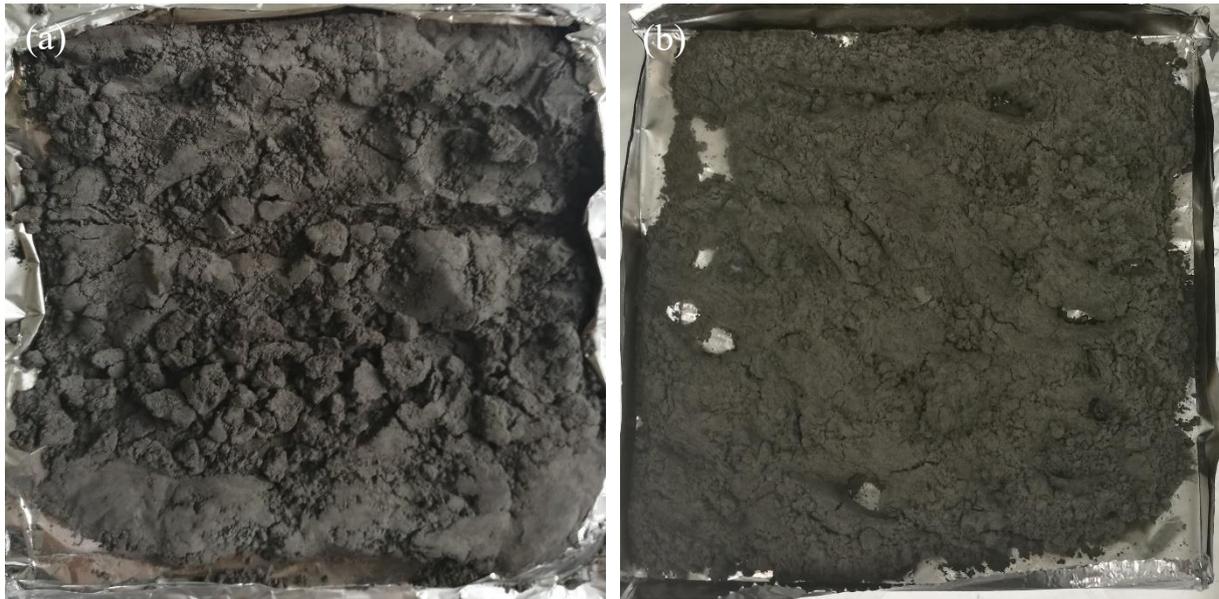


Figura 3.19: Miscela CC+IS dopo irraggiamento a (a) 35 o a (b) 50 kW/m².

3.7 Carbonato di calcio/Idrossido di magnesio (CC+MH)

Lo spettro XRD relativo a CC+MH non irraggiata è riportato in Figura 3.21. Tale spettro è la combinazione dei pattern registrati singolarmente per il carbonato di calcio e per l'idrossido di magnesio (si ricorda che l'idrossido di magnesio presenta delle impurezze non trascurabili di calcite e dolomite).

Dopo irraggiamento a 50 kW/m² le polveri sono apparse leggermente imbrunite, ma non si è verificato alcun fenomeno di aggregazione. Come ci si poteva attendere, l'analisi XRD (Figura 3.21) su tali polveri ha evidenziato la scomparsa dei picchi caratteristici dell'idrossido di magnesio con la comparsa di due picchi allargati evidenti (ma sovrapposti ai picchi del carbonato di calcio), corrispondenti all'ossido di magnesio. Il carbonato di calcio, come già evidenziato quando è stato analizzato da solo, non ha mostrato alcuna modificazione dei suoi picchi caratteristici dopo l'irraggiamento. La dolomite e la lizardite, presenti come impurezze permangono nella miscela anche dopo irraggiamento. I picchi della fase organica compatibilizzante che ricopriva le particelle di idrossido di magnesio sono, invece, scomparsi a causa della decomposizione termica di quest'ultima.

La curva TG rilevata sperimentalmente è comparata con quella calcolata sulla base delle singole miscele di polveri in Figura 3.22. Le due curve mostrano un andamento simile, con due evidenti perdite di peso, corrispondenti, rispettivamente, alla disidratazione dell'idrossido di magnesio e alla decarbonatazione del carbonato di calcio. Tuttavia, la miscela appare destabilizzata

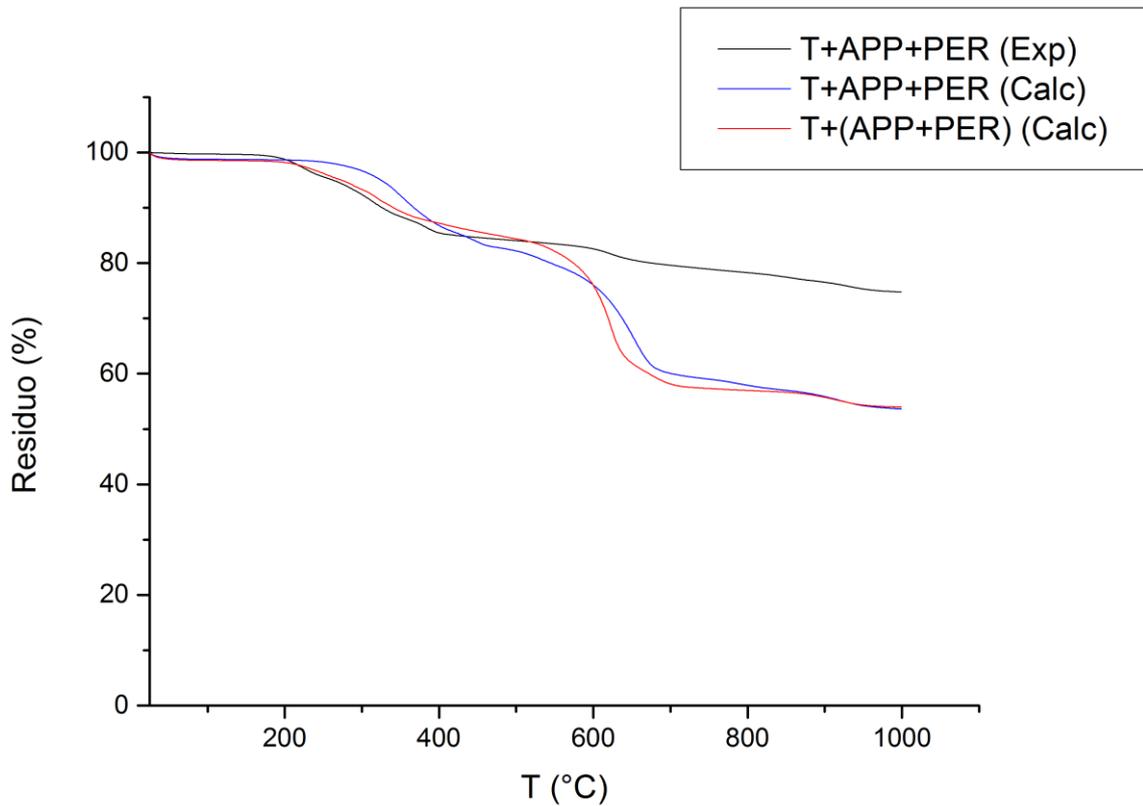


Figura 3.20: Analisi TG della miscela di polveri CC+IS confrontata con le curve calcolate a partire dai singoli componenti della miscela (blu) e comprendendo l'interazione tra APP e PER (rosso).

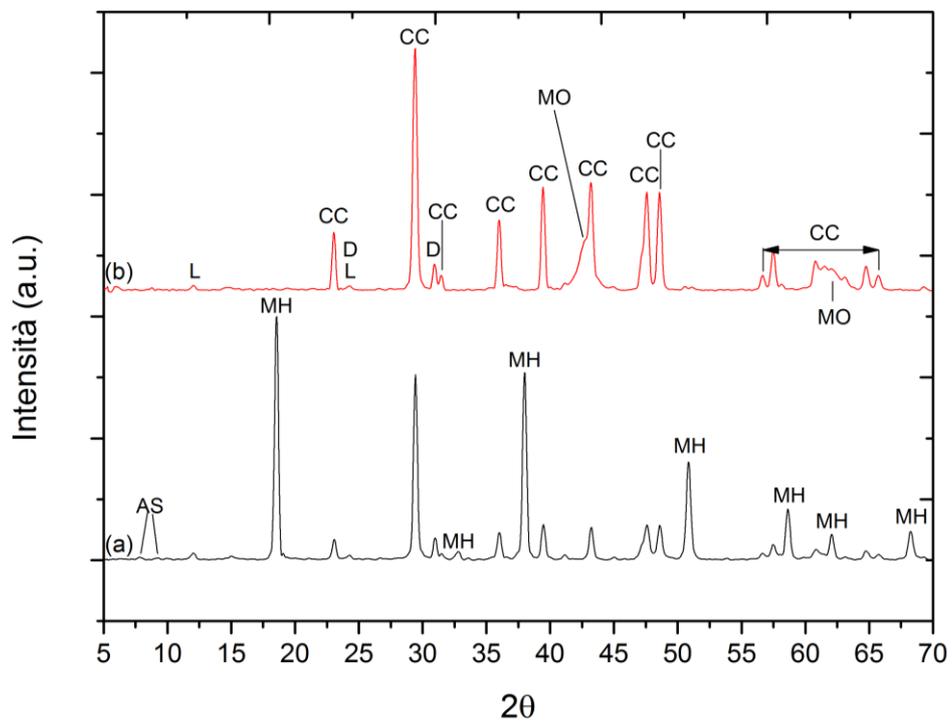


Figura 3.21: Spettri XRD della miscela di polveri CC+MH (a) prima dell'irraggiamento e (b) dopo irraggiamento a 50 kW/m². CC: carbonato di calcio; MH: idrossido di magnesio; MO: ossido di magnesio; L: lizardite; D: dolomite.

nell'intervallo compreso tra 300 e 800°C rispetto a quanto calcolato ipotizzando che non si verifici alcuna interazione le due sostanze. Il residuo finale risulta, invece, simile e pari al 62% per la curva sperimentale e al 59% per quella calcolata.

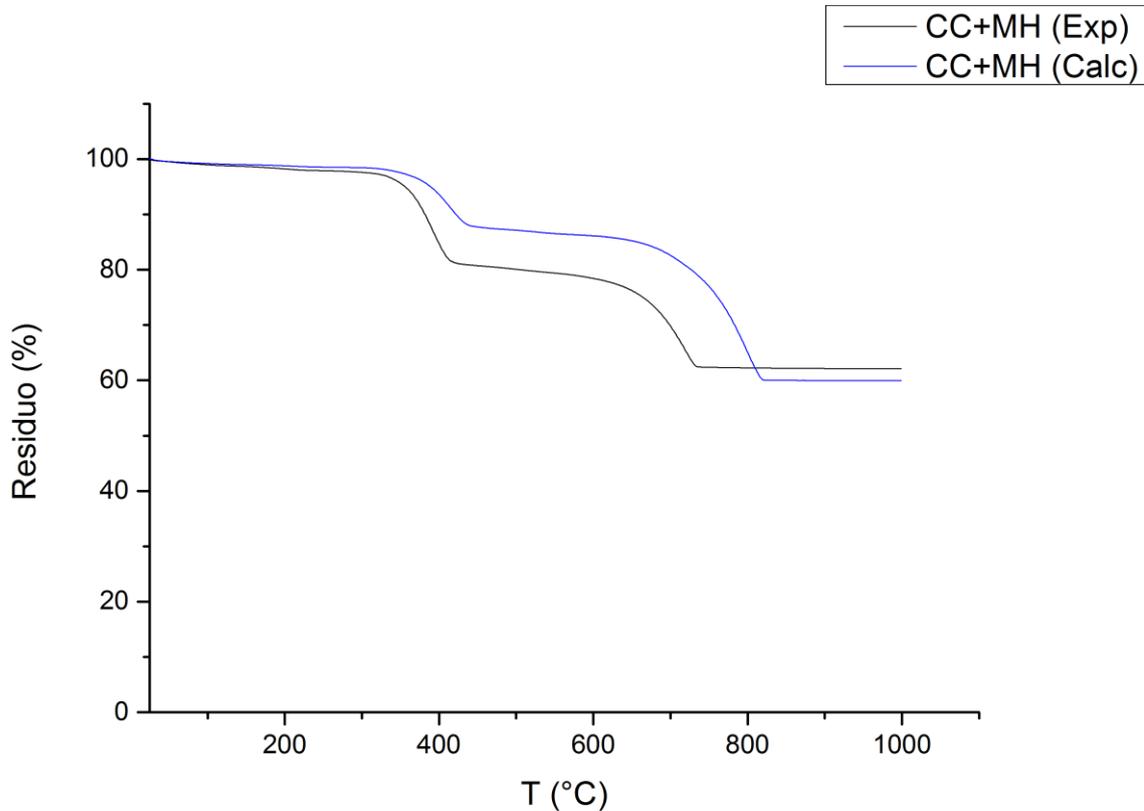


Figura 3.22: Analisi TG della miscela CC+MH.

3.8 Talco/Idrossido di magnesio (T+MH)

Lo spettro XRD della miscela T+MH non irraggiata è riportato in Figura 3.23. Lo spettro complessivo appare come la somma degli spettri di talco e di idrossido di magnesio.

Come nel sistema CC+MH, l'irraggiamento con un flusso termico pari a 50 kW/m² ha determinato la scomparsa dei picchi dell'idrossido di magnesio (brucite) e della fase compatibilizzante e la comparsa di quelli allargati dell'ossido (periclasio). I picchi caratteristici della calcite e della lizardite, presenti come impurezze nell'idrossido di magnesio, si sono mantenuti invariati. Il pattern del talco non ha subito variazioni, mentre i picchi della magnesite sono diminuiti in intensità probabilmente a causa di una parziale decarbonatazione. Sulla base dell'analisi degli spettri di diffrazione, nessuna interazione sembra essersi sviluppata tra il talco e l'idrossido di magnesio.

Le curve TG (sperimentale e calcolata) riportate in Figura 3.24 evidenziano solo qualche limitata interazione tra le due polveri miscelate. La curva calcolata dimostra una maggiore stabilità in corrispondenza della prima perdita di peso (tra 350 e 415°C), che, secondo quanto osservato sperimentalmente, risulta anticipata a temperature minori (300°C). La curva sperimentale dimostra, invece, una maggiore stabilità per temperature superiori ai 450°C che si concretizza in un residuo finale (85%) maggiore rispetto a quello calcolato (80%).

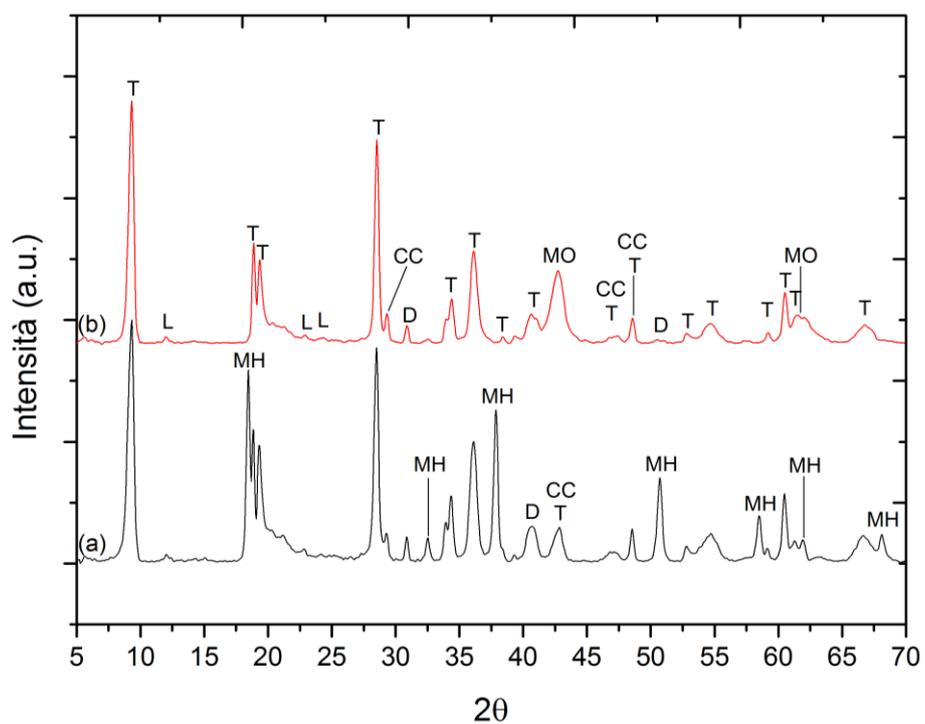


Figura 3.23: Spettri XRD della miscela di polveri T+MH (a) prima dell'irraggiamento e (b) dopo irraggiamento a 50 kW/m². T: talco; MH: idrossido di magnesio; MO: ossido di magnesio; CC: carbonato di calcio; D: dolomite; L: lizardite.

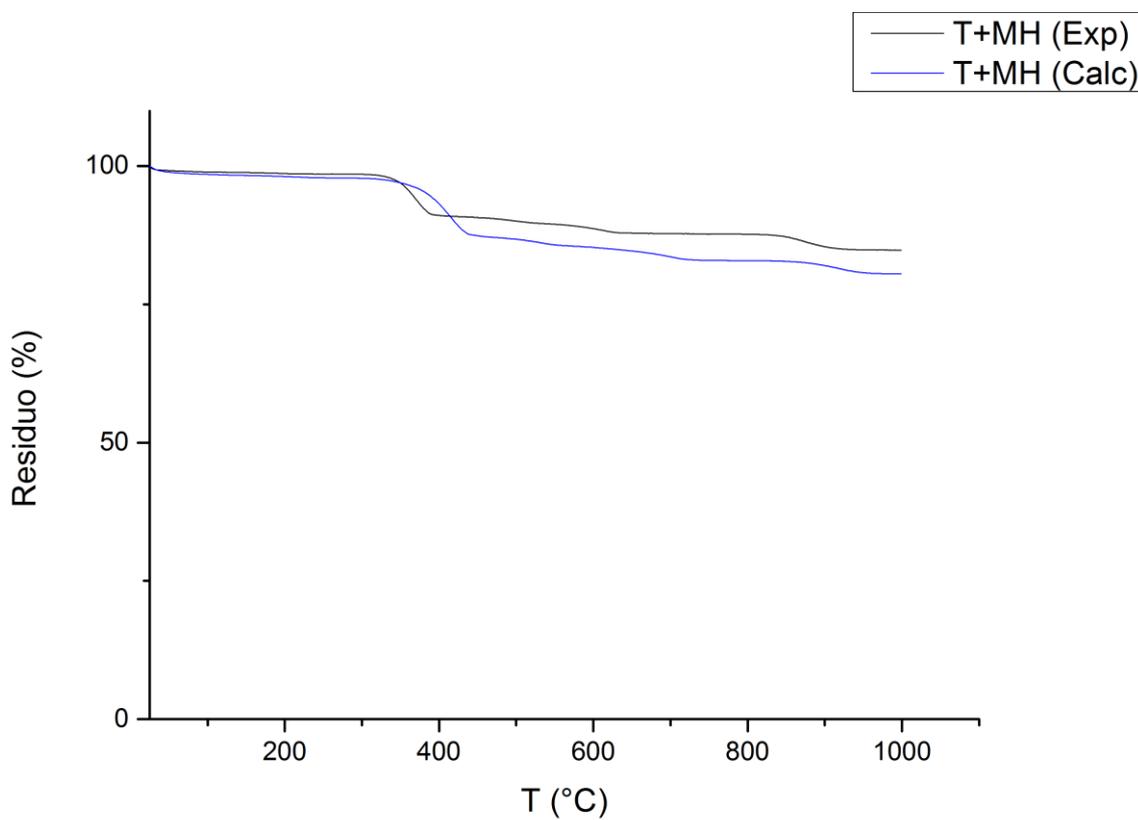


Figura 3.24: Analisi TG della miscela CC+MH.

3.9 Riepilogo analisi polveri

In Tabella 3.3 si sono riassunti i dati principali ricavati dall'analisi delle principali formulazioni senza polimero in modo da poter avere uno strumento di rapido confronto con quanto verrà indicato nel capitolo successivo relativamente ai sistemi con polimero.

Tabella 3.3: Tabella riassuntiva analisi sistemi senza polimero.

| Miscela | Fasi prima irraggiamento | Fasi dopo irraggiamento ¹ | TGA Exp vs Calc | Residuo calcolato | Residuo sperimentale |
|---------|---|---|----------------------|-------------------|----------------------|
| CC | CaCO ₃ CaMg((CO) ₃) ₂ | CaCO ₃ CaMg((CO) ₃) ₂ | - | 56% | 55% |
| T | Talco MgCO ₃ | Talco MgCO ₃ (minore intensità) | - | - | 95% |
| APP/PER | APP PER | Alone amorfo | Diverso | 7% | 6% |
| MH | Mg(OH) ₂ CaCO ₃ Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ Acido stearico | MgO CaCO ₃ Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ | Diverso ² | 69% | 68% |
| CC+IS | CaCO ₃ APP PER | CaCO ₃ Ca(PO ₃) ₂ | Diverso | 33% | 57% |
| T+IS | Talco MgCO ₃ APP PER | Talco Alone amorfo | Diverso | 54% | 75% |
| CC+MH | CaCO ₃ CaMg((CO) ₃) ₂ Mg(OH) ₂ Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ Acido stearico | CaCO ₃ CaMg((CO) ₃) ₂ MgO Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ | Simile | 59% | 62% |
| T+MH | Talco MgCO ₃ Mg(OH) ₂ CaCO ₃ Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ Acido stearico | Talco MgO CaCO ₃ Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ | Simile | 80% | 85% |

¹Dati riferiti ad un flusso pari a 50 kW/m².

²Con riferimento ad idrossido di magnesio ad elevata purezza.

4 Analisi dei residui di combustione

Le interazioni che si verificano in assenza di polimero identificate nel Capitolo 3, sono state di fondamentale importanza per valutare il comportamento dei sistemi con matrice polimerica corrispondenti (Tabella 3.1), oggetto di questo capitolo. Le matrici polimeriche che sono state utilizzate sono, come già indicato nei capitoli precedenti, PP ed EVA. In aggiunta ai ritardanti alla fiamma investigati nel capitolo precedente, si è indagato anche il comportamento di un sistema intumescente alternativo, sempre a base APP, in cui l'agente carbonifico è costituito da PPM Triazine HF. I sistemi che sono stati studiati in questo capitolo sono riportati in Tabella 4.1. In questo capitolo si riporteranno unicamente le analisi svolte sui residui delle prove del cono calorimetro, mentre i dati di combustione verranno analizzati nel capitolo successivo.

Il residuo percentuale ottenuto dopo test al cono calorimetro è indicato per ogni sistema in Tabella 4.1 e deriva dalla media dei residui ottenuti in tre prove. Tutti i residui di combustione sono stati sottoposti ad analisi XRD per determinare le fasi che si sono sviluppate dopo combustione (e confrontarle con quanto osservato in assenza di polimero), mentre solo alcuni sono stati osservati tramite SEM ed EDX per valutarne la morfologia e la composizione (qualitativa). Tali analisi non sono state evidentemente effettuate per PP ed EVA tal quali in quanto non hanno formato alcun residuo stabile.

Tabella 4.1: Composizioni dei sistemi con polimero testati.

| Nome | PP | EVA | CC | T | MH | IS | | | | Residuo % |
|--------------|-----|-----|------|----|----|--------|------|------|----------|------------|
| | | | | | | Totale | APP | PER | Triazina | |
| PP | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - |
| CCPP | 60 | 0 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 37,0 ± 0,2 |
| CCPP+IS1 | 45 | 0 | 30 | 0 | 0 | 25 | 18,7 | 6,3 | 0 | 31,0 ± 0,1 |
| CCPP+IS1 ecc | 45 | 0 | 11,3 | 0 | 0 | 43,7 | 32,8 | 10,9 | 0 | 31,2 ± 0,2 |
| CCPP+IS2 | 45 | 0 | 30 | 0 | 0 | 25 | 18,7 | | 6,3 | 33,9 ± 1,0 |
| CCPP+MH | 45 | 0 | 30 | 0 | 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 44,4 ± 0,3 |
| TPP | 60 | 0 | 0 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 39,6 ± 0,2 |
| TPP+IS1 | 45 | 0 | 0 | 30 | 0 | 25 | 18,7 | 6,3 | 0 | 42,0 ± 0,1 |
| TPP+IS2 | 45 | 0 | 0 | 30 | 0 | 25 | 18,7 | | 6,3 | 42,9 ± 0,2 |
| TPP+MH | 45 | 0 | 0 | 30 | 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 46,4 ± 0,1 |
| EVA | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - |
| CCEVA | 0 | 60 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 38,2 ± 0,1 |
| CCEVA+IS1 | 0 | 45 | 30 | 0 | 0 | 25 | 18,7 | 6,3 | 0 | 32,8 ± 0,2 |
| CCEVA+IS2 | 0 | 45 | 30 | 0 | 0 | 25 | 18,7 | | 6,3 | 34,3 ± 0,3 |
| CCEVA+MH | 0 | 45 | 30 | 0 | 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 47,3 ± 0,2 |
| TEVA | 0 | 60 | 0 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 41,2 ± 0,0 |
| TEVA+IS1 | 0 | 45 | 0 | 30 | 0 | 25 | 18,7 | 6,3 | 0 | 41,7 ± 0,1 |
| TEVA+IS2 | 0 | 45 | 0 | 30 | 0 | 25 | 18,7 | | 6,3 | 42,5 ± 0,1 |
| TEVA+MH | 0 | 45 | 0 | 30 | 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 46,0 ± 0,3 |

Laddove possibile, i residui ottenuti sperimentalmente al cono sono stati confrontati con quanto calcolabile a partire dalla TGA degli additivi e della matrice polimerica. In particolare si è deciso di considerare il valore del residuo percentuale valutato a 750°C, in quanto, secondo analisi precedenti sullo strumento utilizzato, tale è il valore della temperatura massima che si

misura sulla superficie superiore di campioni simili a quelli testati durante la prova. La temperatura sulla superficie inferiore, invece, raggiunge tipicamente temperature dell'ordine dei 400°C.

Per maggiore chiarezza, si è deciso di riportare i risultati sperimentali ottenuti in funzione degli additivi presenti all'interno della matrice polimerica, in modo da poter confrontare direttamente i dati ottenuti per il PP con quelli ottenuti per l'EVA.

4.1 PP ed EVA

Prima di analizzare i residui delle prove di combustione, è necessario effettuare alcune considerazioni sul diverso meccanismo di decomposizione di PP ed EVA. Per questo motivo, si sono svolte analisi TG in aria (Figura 4.1a) e in azoto (Figura 4.1b) su campioni di materiale lavorati allo stesso modo dei provini per il cono calorimetro.

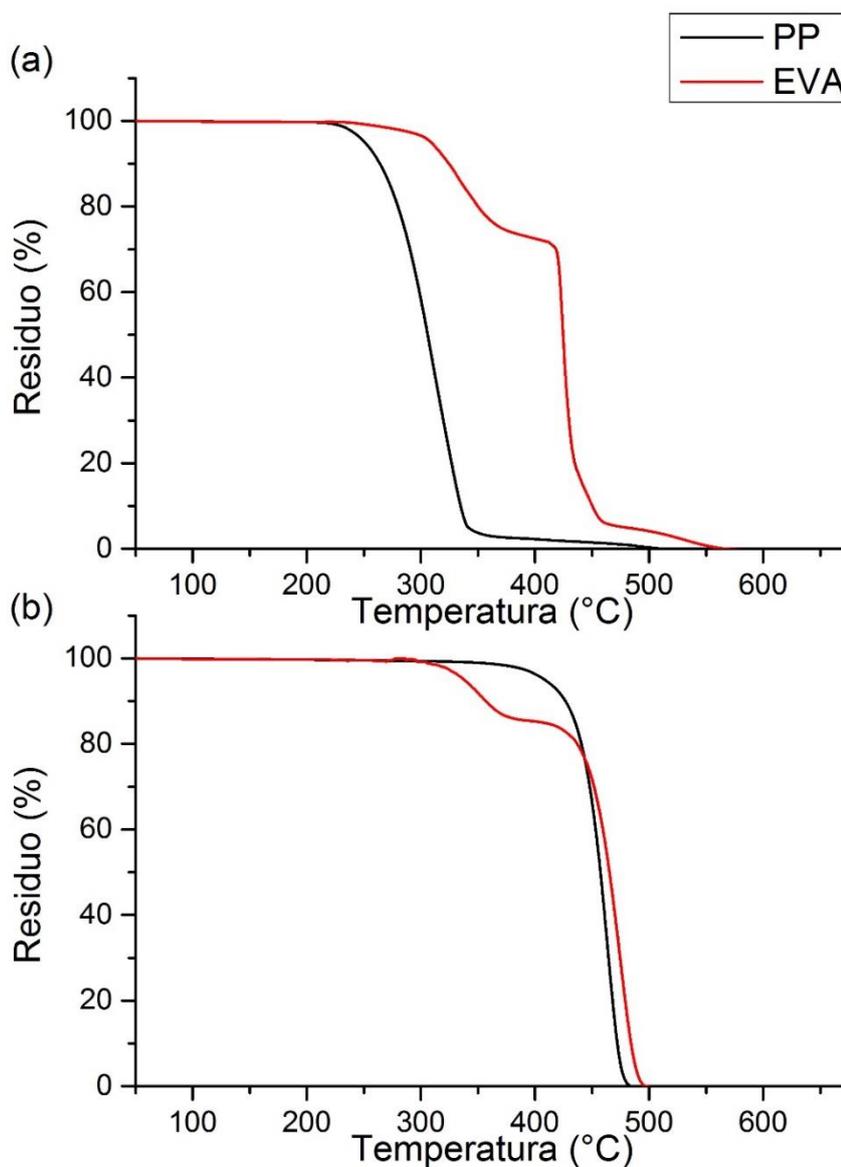


Figura 4.1: Analisi TG di PP ed EVA in aria (a) e in azoto (b).

Il PP degrada rapidamente in aria già a partire da 250°C in seguito a fenomeni termoossidativi, lasciando un residuo praticamente nullo già a 350°C. La degradazione avviene essenzialmente in un unico step, con la formazione di un ridotto residuo che degrada lentamente fino ad esaurirsi intorno ai 500°C. In azoto, il PP degrada a temperature più elevate (a partire da circa 400°C). L'EVA mostra una maggiore stabilità termica in aria: la degradazione di tale matrice avviene, infatti, più lentamente e in più step. Una prima ridotta perdita di peso è riscontrabile a partire da 250°C ed è seguita da una più evidente a 300°C. Gli ultimi due step di degradazione hanno un andamento simile all'ultima parte della curva del PP, ma sono traslati a temperature superiori. In azoto, invece, l'EVA inizia a degradarsi a temperature inferiori (a partire dai 300°C), con una iniziale perdita di peso di circa il 15%. In seguito a questo step, la curva segue, anche in questo caso, un andamento simile alla curva del PP.

Le differenze così marcate nella prima parte delle curve TGA di PP ed EVA sono riconducibili al differente meccanismo di degradazione termica e termoossidativa di questi due materiali. L'EVA, infatti, rilascia acido acetico, formando una struttura caratterizzata da doppi legami coniugati che risulta maggiormente stabile alle alte temperature. Questo è particolarmente evidente nella TGA effettuata in aria, perché il PP ha una ridotta stabilità termoossidativa e degrada rapidamente in presenza di ossigeno. In azoto le due curve risultano maggiormente simili, in quanto, dopo l'eliminazione di acido acetico da parte dell'EVA, entrambi i materiali presentano una struttura polialifatica che degrada in maniera comparabile.

4.2 CCPP e CCEVA

Il residuo misurato in seguito alla prova al cono calorimetro è risultato pari al 37% per CCPP e al 38,2% per CCEVA. Secondo i dati ottenuti da TGA per i singoli campioni, il residuo dovrebbe essere pari al 34,4%, in quanto la temperatura di 750°C dovrebbe essere sufficiente a far avvenire, almeno parzialmente, la reazione di decarbonatazione del carbonato di calcio. La differenza tra il residuo calcolato e il residuo reale potrebbe essere dovuto al fatto che non tutto il campione ha raggiunto una temperatura sufficiente ad avviare tale decomposizione.

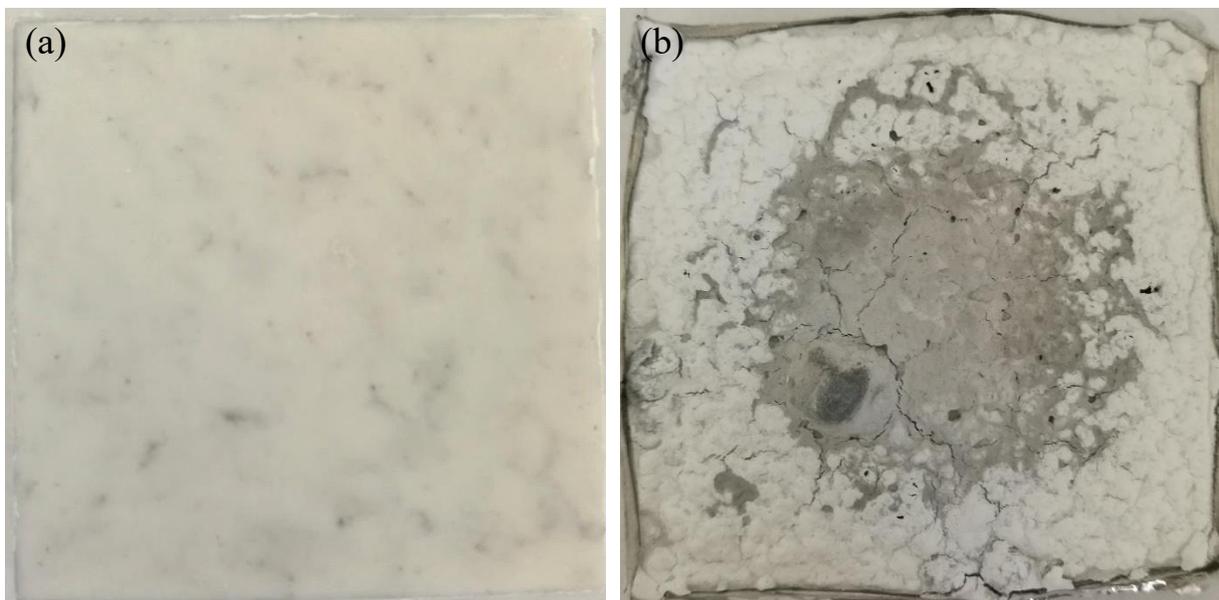


Figura 4.2: CCPP (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

Questa ipotesi potrebbe essere verificata, in particolare, nel caso di CCPP in cui il residuo (Figura 4.2) mantiene una struttura pulverulenta in grado di isolare, almeno parzialmente, gli strati inferiori del materiale. Inoltre, in uno studio su sistemi a matrice LLDPE contenenti carbonato di calcio [16], sono state identificate tracce di CaO, derivante dalla reazione di

decarbonatazione (3.1), nello strato bianco superficiale, riscontrato anche nel residuo di CCPP (Figura 4.2b).

Per chiarire tali ipotesi, il residuo è stato macinato e sono stati registrati gli spettri XRD delle polveri (Figura 4.3). Nonostante il significativo aumento di temperatura dovuto al processo di combustione, il pattern di diffrazione è rimasto, però, essenzialmente identico a quelli che erano stati registrati sia per il carbonato di calcio tal quale sia per quello irraggiato con un flusso di 50 kW/m^2 . Non si sono, quindi, identificati i picchi di CaO che o non si è formato o si è formato in percentuali troppo ridotte per essere individuato. Questo è probabilmente dovuto al fatto che durante la combustione si genera un ambiente ricco di CO_2 che sposta l'equilibrio di decarbonatazione a temperature più elevate, come dimostrato in [16]. Si possono distinguere i picchi principali della portlandite (Ca(OH)_2), la cui presenza era già stata riscontrata nello stesso studio [16], senza tuttavia chiarirne il meccanismo di formazione.

Nel caso di CCEVA, il residuo presenta una morfologia completamente differente rispetto a CCPP (Figura 4.4b). Durante la combustione, l'EVA è andato incontro ad un'evidente formazione di bolle in superficie che la presenza di carbonato di calcio non ha limitato. Tale vigoroso ribollimento ha prevenuto la formazione di un residuo inorganico isolante che potesse proteggere, almeno parzialmente, il materiale combustibile sottostante. Invece di formare un residuo pulverulento come quello del CCPP, il carbonato di calcio ha dato luogo a localizzati fenomeni di aggregazione con formazione di una crosta frammentata e fragile, dura alla macinazione.

L'analisi degli spettri XRD del residuo CCEVA non ha messo in luce significative variazioni rispetto a quanto evidenziato per CCPP, con l'unica, e pressoché trascurabile, differenza che i picchi della portlandite risultano meno definiti. Questo significa che l'evidente variazione della morfologia macroscopica dei residui di combustione rispetto a CCPP non è dovuta alla formazione di nuove fasi, né all'instaurarsi di diversi equilibri chimici. La particolare morfologia del residuo di combustione dell'EVA, osservata già da altri autori [3; 4], sembra quindi essere dovuta a fenomeni fisici legati al ribollimento che si è instaurato durante la combustione e al possibile raggiungimento di temperature più elevate rispetto a CCPP.

Le osservazioni al SEM hanno evidenziato una significativa differenza tra la morfologia del carbonato di calcio nel residuo di CCPP e quella nel residuo di CCEVA. Le foto del residuo di CCPP (Figura 4.5), mostrano particelle non agglomerate con una distribuzione dimensionale abbastanza ampia (da inferiori a $1 \mu\text{m}$ a superiori ai $20 \mu\text{m}$). Le particelle non risultano agglomerate e presentano forma piuttosto irregolare.

Per accertarsi ulteriormente della composizione del residuo, si è svolta un'analisi EDX, i cui risultati sono riportati in Figura 4.6. Tale analisi ha riportato esclusivamente la presenza di Ca, C e O (Au deriva dalla doratura che è stata fatta sui campioni per consentire l'analisi al SEM) distribuiti uniformemente in tutto il residuo.

L'osservazione al SEM del residuo di CCEVA (Figura 4.7) mostra, invece, una morfologia differente rispetto a quella di CCPP. Le particelle appaiono sempre di forma irregolare e con una relativamente ampia distribuzione dimensionale, ma, a differenza di quanto riscontrato nel residuo di CCPP, hanno dato luogo a fenomeni agglomerativi evidenti.

Da ultimo, può essere interessante valutare le modificazioni che si verificano nel materiale prima dell'innesco e, in particolare, l'eventuale formazione di char sulla superficie. Sebbene, infatti, sia PP che EVA tal quali non formino char prima dell'innesco, è stato riportato che la presenza di alcuni additivi possa stimolare la produzione di uno strato carbonioso sulla superficie. Per identificare tale aspetto si riportano i fermoimmagini dei video che sono stati

registrati durante le prove al cono calorimetro, presi nel momento esattamente antecedente l'innesco.

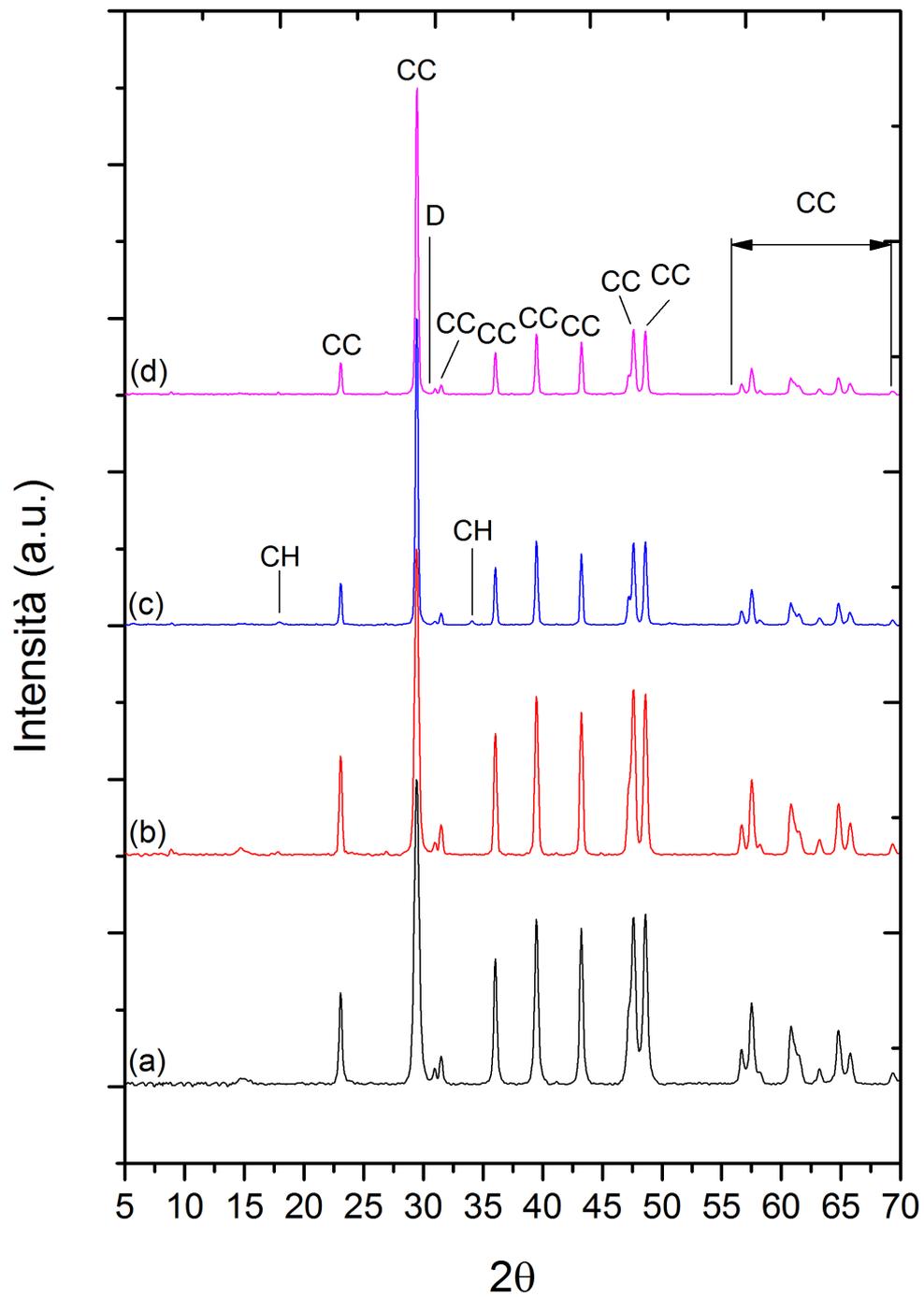


Figura 4.3: Spettri XRD di (a) CC, (b) CC dopo esposizione a 50 kW/m², (c) CCPP e (d) CCEVA.

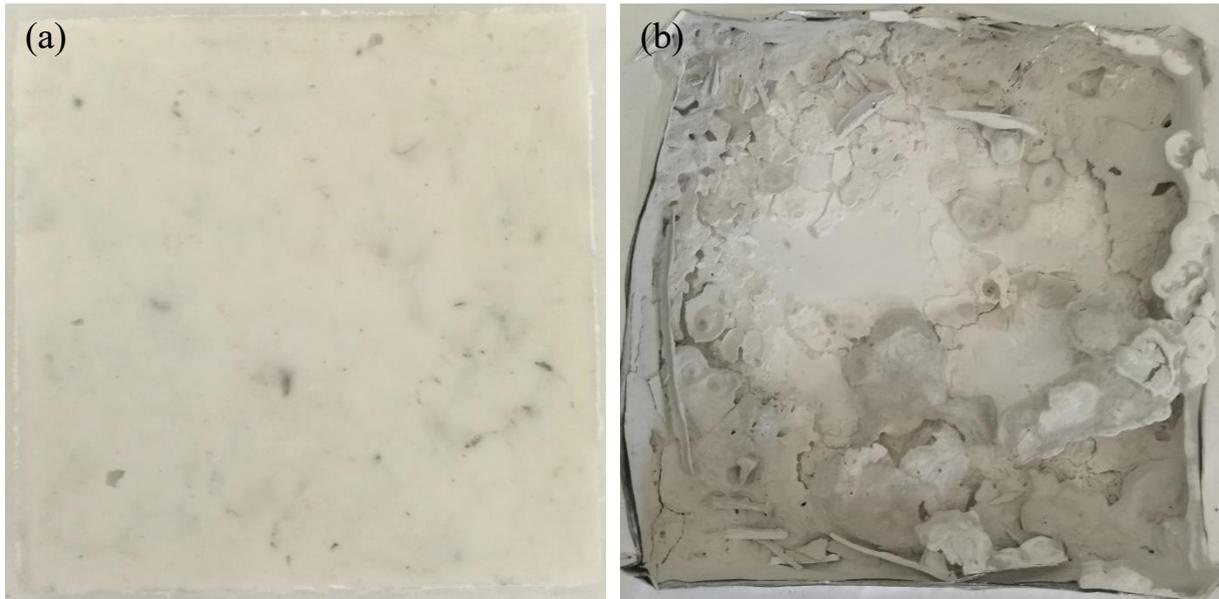


Figura 4.4: CCEVA (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

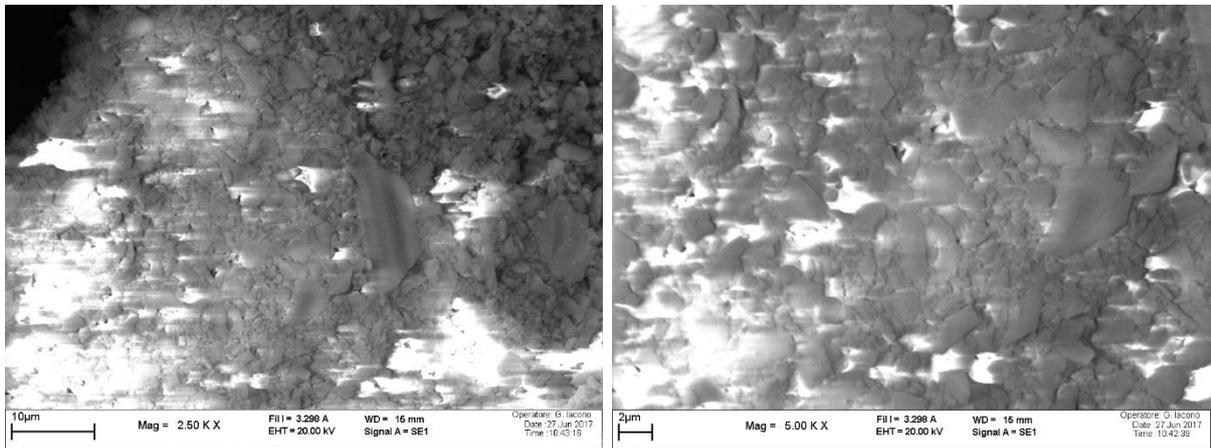


Figura 4.5: Osservazioni al SEM del residuo di CCPP.

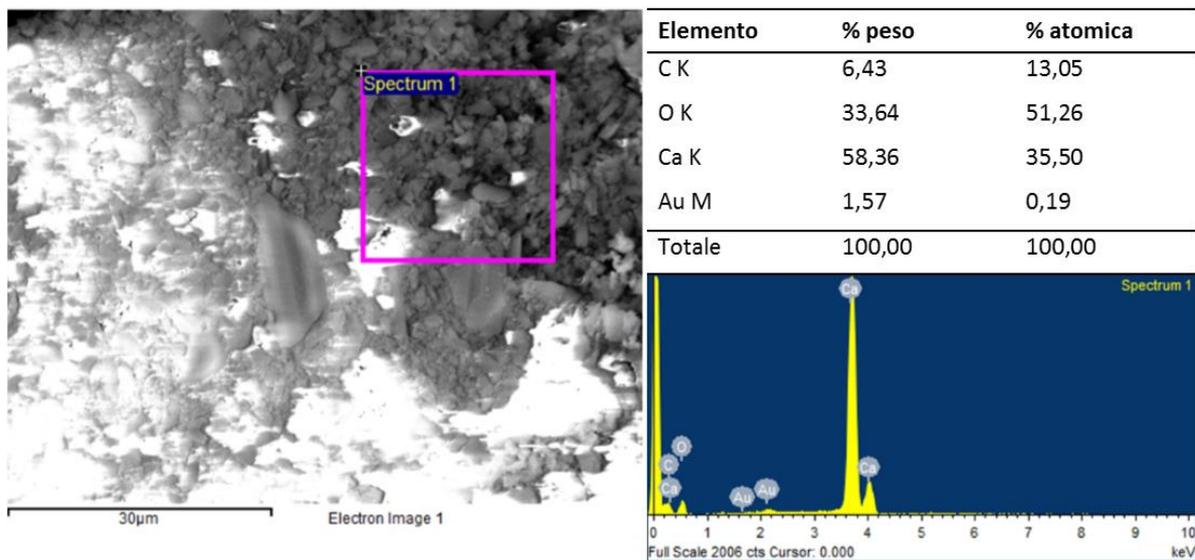


Figura 4.6: Analisi EDX del residuo di combustione di CCPP.

CCPP non ha mostrato nessun effetto di promozione della formazione di char sulla superficie, come appare evidente in Figura 4.8a, ma ha rigonfiato leggermente già nelle fasi precedenti l'innesco. In CCEVA si è riscontrato, invece, un evidente annerimento superficiale, accompagnato da un vigoroso ribollimento che si manifesta già prima dell'innesco.

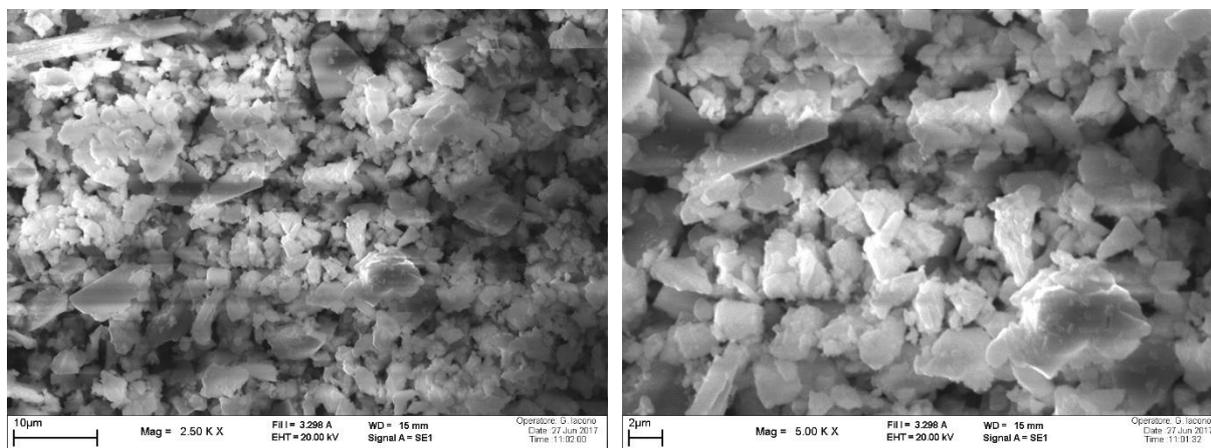


Figura 4.7: Osservazioni al SEM del residuo di CCEVA.

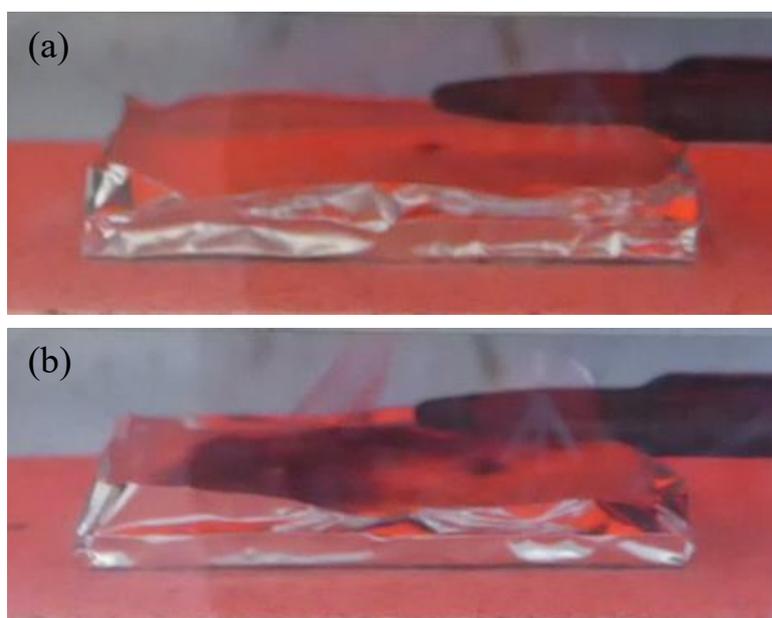


Figura 4.8: Momento prima dell'innesco per (a) CCPP e (b) CCEVA.

4.3 CCPP e CCEVA + sistemi intumescenti (IS1 e IS2)

In questa sezione si prenderanno in considerazione *compound* di PP o EVA con carbonato di calcio additivati con sistemi intumescenti a base APP. Le analisi sono state svolte principalmente su composizioni contenenti l'intumescente APP/PER (IS1), studiato anche nel capitolo precedente, mentre i sistemi APP/TRI (IS2) sono stati indagati soprattutto per osservare il loro effetto sui principali parametri misurati al cono calorimetro, oggetto di analisi del Capitolo 5. Per questo motivo, l'analisi che segue è incentrata su formulazioni con IS1, con brevi considerazioni riguardo a quelle con IS2.

Il residuo sperimentale ottenuto in seguito alle prove al cono per CCPP+IS1 è risultato pari al 31%, mentre quello di CCEVA+IS1 è stato del 32,8%. A partire dai dati disponibili dalle analisi TG svolte sui singoli componenti, il residuo stimato risulta pari al 33,1%. La ridotta differenza tra i residui sperimentali e quello calcolato potrebbe indicare che la presenza della matrice

polimerica e il raggiungimento di temperature più elevate non abbia influenzato sostanzialmente l'interazione tra gli additivi.

Dopo la prova al cono calorimetro, CCPP+IS1 ha formato un residuo con una patina grigia superficiale ed un bulk annerito dalla formazione di char (Figura 4.9). Sebbene in apparenza compatto, esso non è risultato molto resistente e si è, infatti, crepato già durante la combustione (Figura 4.9b), esibendo solo un minimo rigonfiamento.

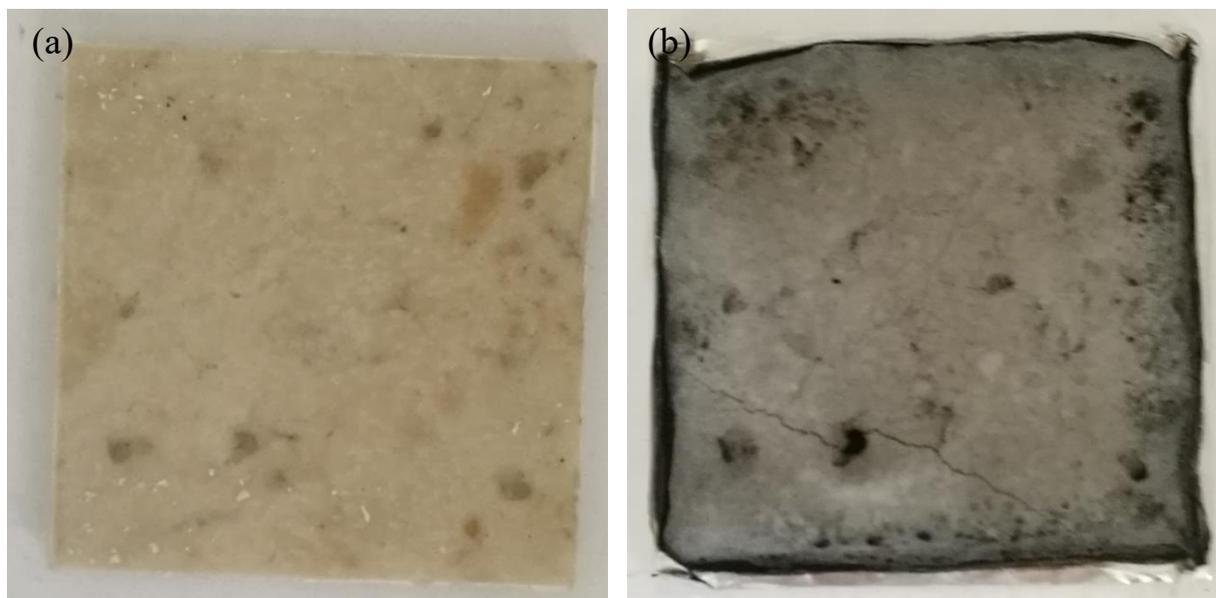


Figura 4.9: CCPP+IS1 (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

L'analisi degli spettri XRD (Figura 4.10) non ha messo in luce significative differenze rispetto al sistema CC+IS, senza polimero, analizzato nel capitolo precedente. Risulta, infatti, evidente, anche nei residui di combustione, la formazione di δ -metafosfato di calcio e la presenza di una elevata quantità di carbonato di calcio residuo. Sebbene Almeras *et al.* [19] avessero ipotizzato la trasformazione di parte del carbonato di calcio in ossido di calcio secondo la reazione (3.1), gli spettri XRD registrati in questo lavoro suggeriscono che ciò non avviene in questi sistemi.

La combustione di CCPP+IS2 ha generato un residuo con consistenza e aspetto simile rispetto a CCPP+IS1, ma con un rigonfiamento molto evidente promosso dalla presenza della PPM Triazine HF [8]. Le fasi identificate tramite XRD non variano rispetto a CCPP+IS1 (Figura 4.10c), indice che l'agente formatore di char non ha avuto un effetto significativo sull'interazione dell'APP con il carbonato di calcio.

Il residuo di combustione di CCEVA+IS1 (Figura 4.12), ha esibito una morfologia simile rispetto a CCPP+IS1, con un rigonfiamento leggermente superiore ad esso. Si fa notare che l'inserimento dell'additivo intumescente ha limitato fortemente il ribollimento tipico dell'EVA, formando una barriera "ceramica" compatta e isolante sulla superficie del materiale. L'analisi degli spettri XRD non ha evidenziato, nemmeno in questo caso, alcuna differenza rispetto alle analisi che sono state svolte sulla miscela di polveri senza polimero.

Anche nel caso dei sistemi a matrice EVA, l'utilizzo del sistema intumescente IS2 ha determinato un rigonfiamento maggiore rispetto a quanto ottenuto con IS1. La coesione e la fragilità del residuo si sono, invece, mantenuti invariati, così come le fasi cristalline individuate tramite XRD (Figura 4.10e).

Dato che tutti i sistemi indagati in questa sezione hanno dimostrato comportamento simile, le osservazioni al SEM sono state svolte unicamente sul campione di riferimento CCPP+IS1. In

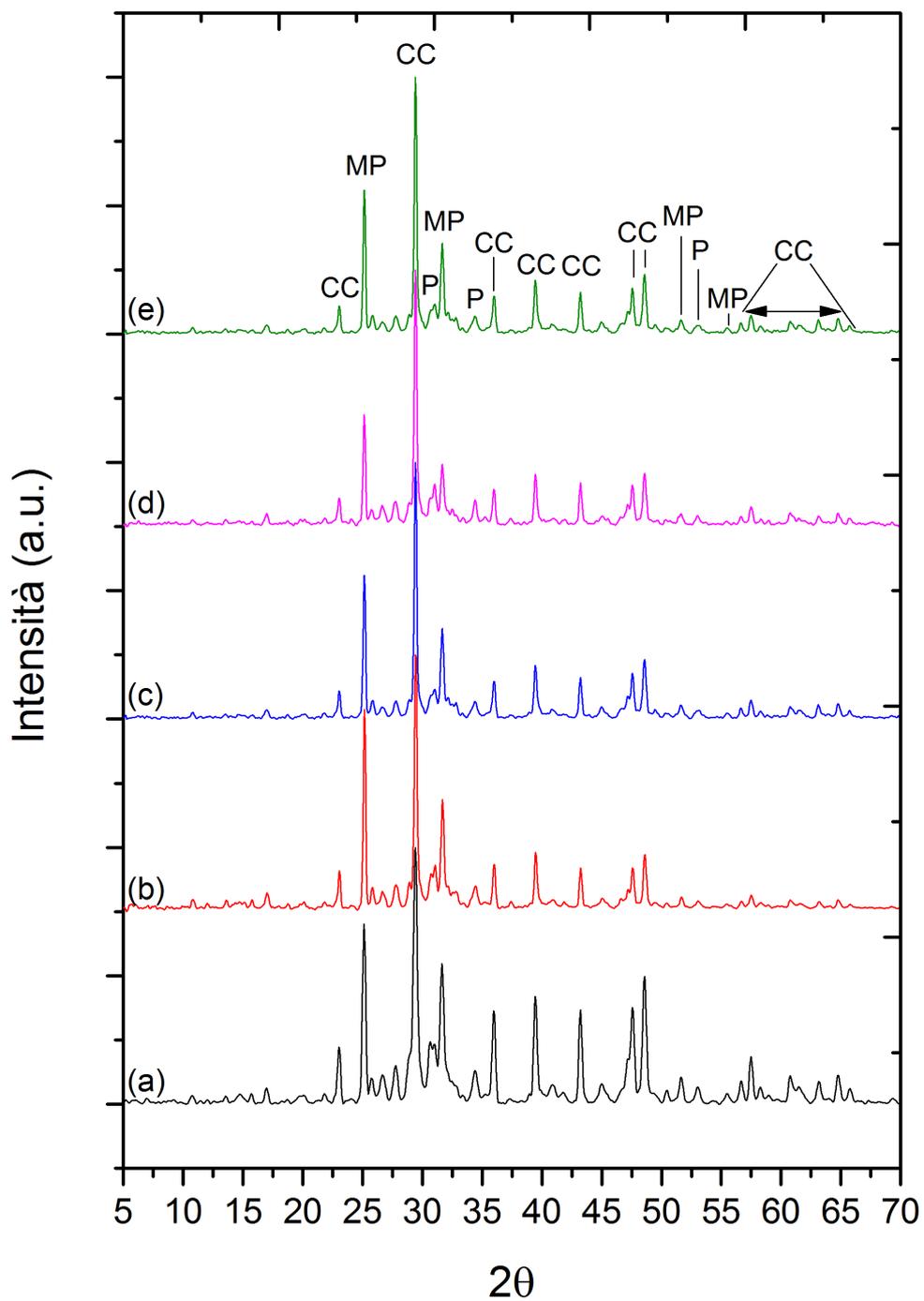


Figura 4.10: Spettri XRD di (a) CC+IS dopo esposizione a 50 kW/m^2 , (b) CCPP+IS1, (c) CCPP+IS2, (d) CCEVA+IS1 e (e) CCEVA+IS2. MP: metafosfato di calcio; CC: carbonato di calcio; P: altri fosfati di calcio.

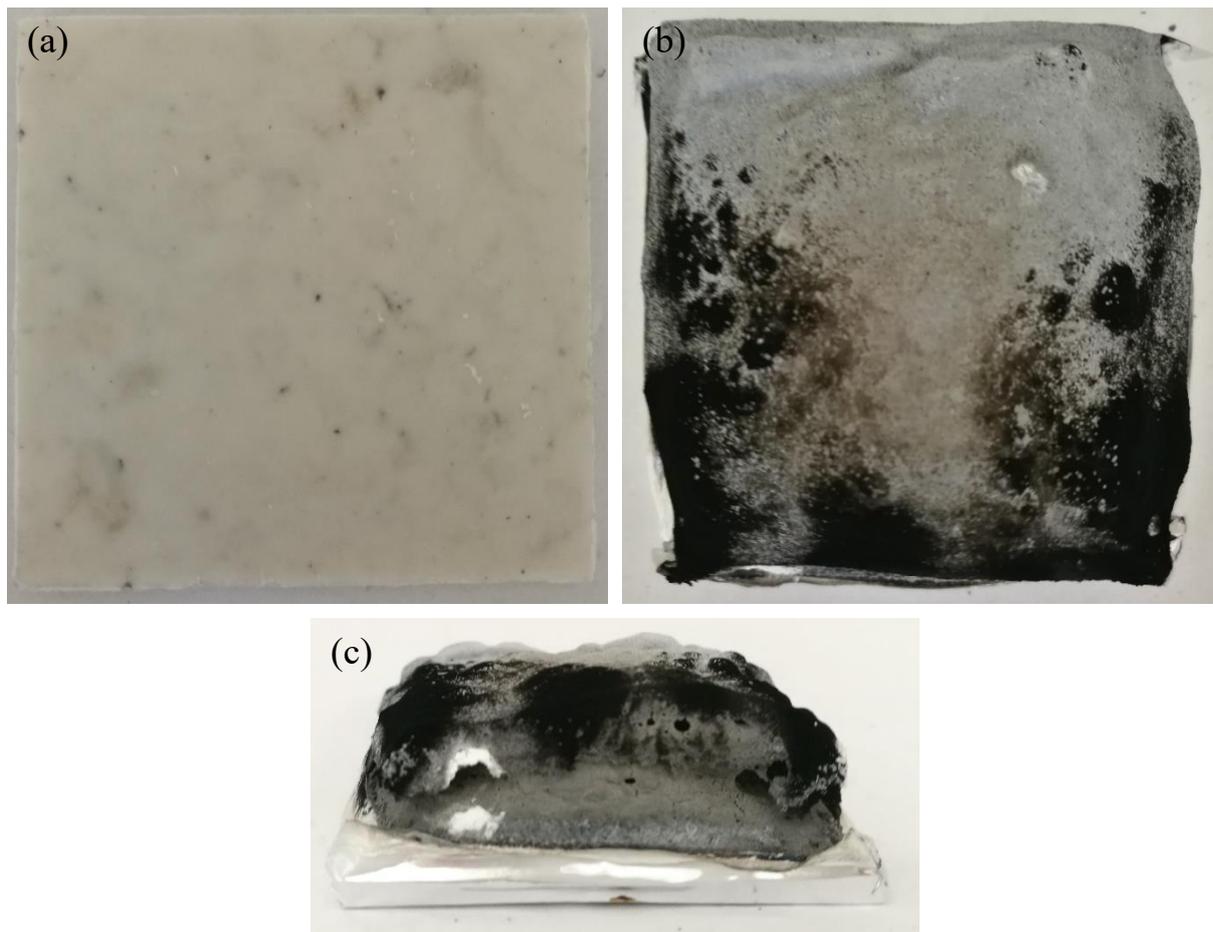


Figura 4.11: CCPP+IS2 (a) prima e (b) (c) dopo la prova al cono calorimetro.

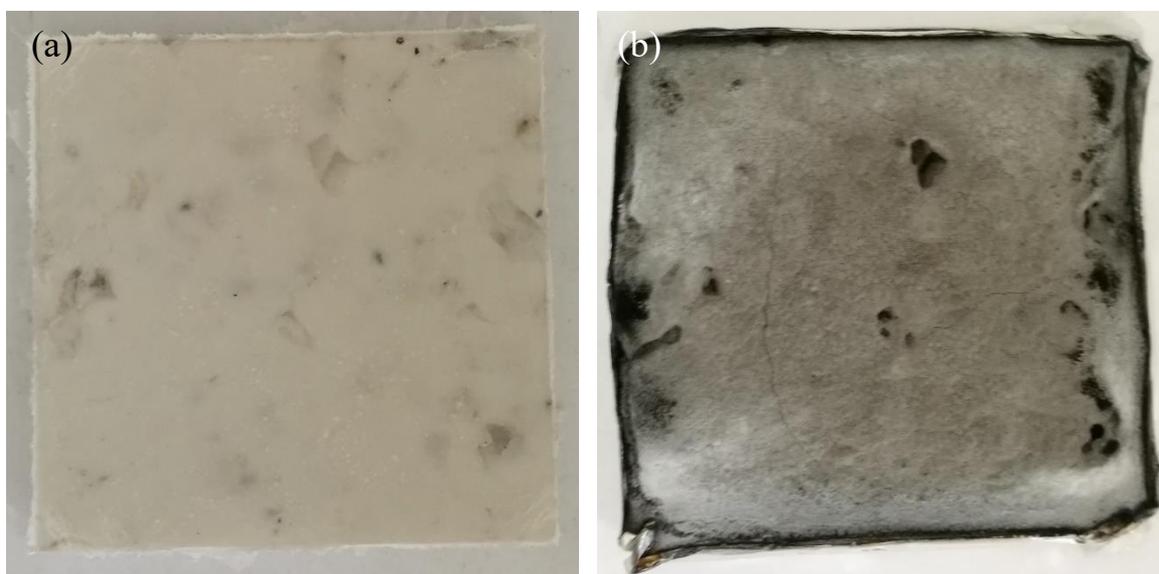


Figura 4.12: CCEVA+IS1 (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

Figura 4.14 e Figura 4.15 sono riportate le osservazioni al SEM effettuate rispettivamente sul bulk e sulla superficie del residuo di combustione e in Figura 4.16 sono indicati i risultati delle analisi EDX.

Le osservazioni hanno messo in luce la presenza di una struttura particellare tenuta assieme da una fase “collante”. L’analisi EDX ha permesso di stabilire che le particelle sono costituite da

carbonato di calcio mentre la fase “collante” può essere ricondotta al fosfato di calcio a catena lineare identificato tramite analisi XRD.

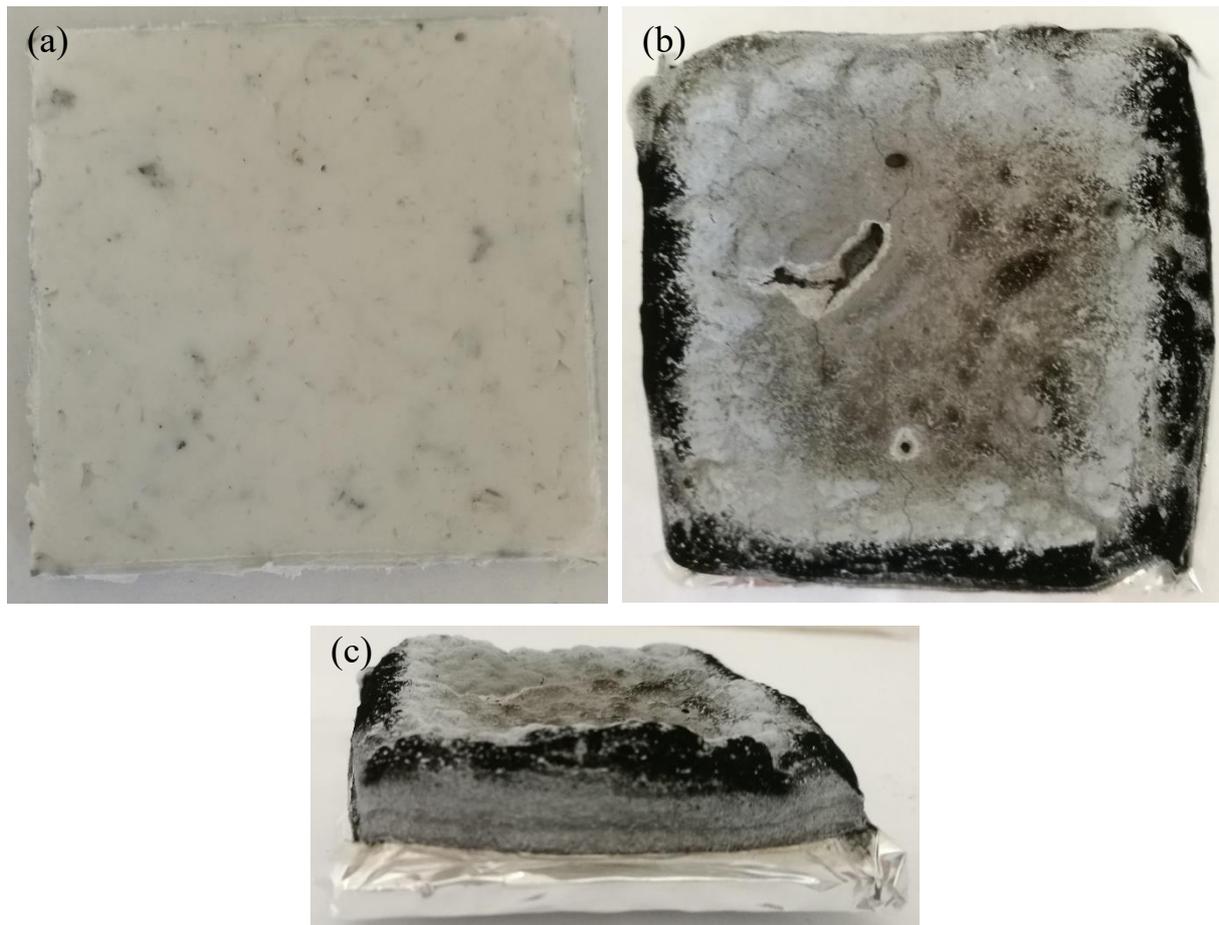


Figura 4.13: CCEVA+IS2 (a) prima e (b) (c) dopo la prova al cono calorimetro.

La morfologia di tali fosfati di calcio permette di avanzare alcune ipotesi sull’evoluzione della reazione di conversione durante il processo di combustione. Nelle osservazioni effettuate sul bulk del residuo, si può osservare che il fosfato di calcio ha un ruolo fondamentale nel determinare l’aggregazione delle particelle di calcio e, di conseguenza, la seppur ridotta resistenza meccanica del residuo. In effetti, non tutte le particelle appaiono efficacemente inglobate in tale fase e questo potrebbe essere la causa della friabilità del residuo di combustione finale.

Si noti, inoltre, che nelle osservazioni effettuate sul bulk del materiale è stato possibile evidenziare la presenza di bolle di gas intrappolate all’interno della fase, mentre nelle osservazioni effettuate sulla superficie (e, in parte, in alcune foto fatte sul bulk) si sono individuati i punti in cui le bolle di gas sono fuoriuscite lasciando dei vuoti. Questo significa che (1) la formazione del metafosfato di calcio è stata antecedente/contemporanea al rilascio di ammoniaca da parte dell’APP e che (2) la viscosità di tale fase alla temperatura di combustione è risultata sufficientemente ridotta da poter essere deformata dal gas liberato. Siccome l’APP è sia un reagente nella reazione di scambio con il carbonato di calcio sia l’agente rigonfiante, la formazione dei fosfati è probabilmente avvenuta tra il carbonato di calcio e i gruppi fosfatici che avevano già liberato ammoniaca, mentre gli altri gruppi ne stavano ancora rilasciando. Per quanto riguarda la seconda considerazione, il metafosfato di calcio presenta una temperatura di fusione intorno ai 1000°C ed è, quindi, plausibile che alla temperatura di combustione (750°C sulla superficie del materiale) avesse una viscosità piuttosto ridotta.

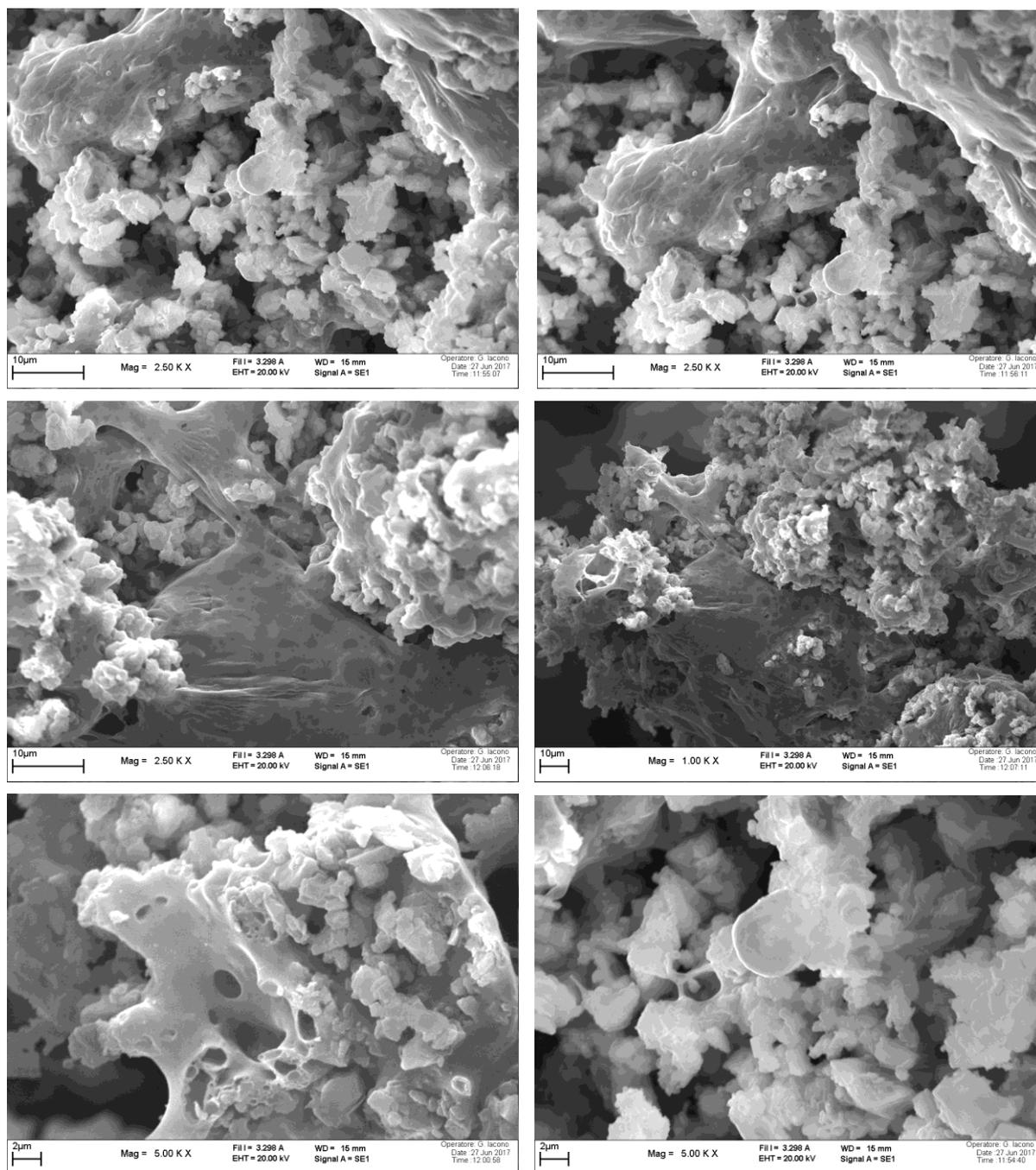


Figura 4.14: Osservazioni al SEM del bulk di CCPP+IS1.

Si prende, infine, in considerazione l'effetto della combinazione di carbonato di calcio e IS1 o IS2 sulla formazione di char prima dell'innesco. I sistemi intumescenti da soli dovrebbero tipicamente favorire la formazione di una barriera termica tra il materiale e la fiamma, ma la presenza del filler inorganico potrebbe alterare questo comportamento. In Figura 4.17 sono riportati i fermoimmagini ricavati dal video registrato durante la prova nel momento subito antecedente l'innesco.

Si può notare che nessuno dei due sistemi intumescenti ha determinato una significativa produzione di uno strato di char protettivo sul PP prima dell'innesco. Nel caso dell'EVA, invece, IS1 ha determinato una estesa formazione di char sulla superficie che non è stata invece riscontrata con IS2. In ogni caso, la presenza di carbonato di calcio e di uno dei due sistemi intumescenti ha prevenuto, nelle prime fasi della prova, l'evidente ribollimento caratteristico

della combustione dell'EVA. La formazione di una fase "collante" a maggiore viscosità rispetto al polimero nelle fasi iniziali dell'esposizione al flusso di calore può aver contribuito ad evitare tale comportamento che degrada in modo molto significativo la resistenza alla fiamma del materiale.

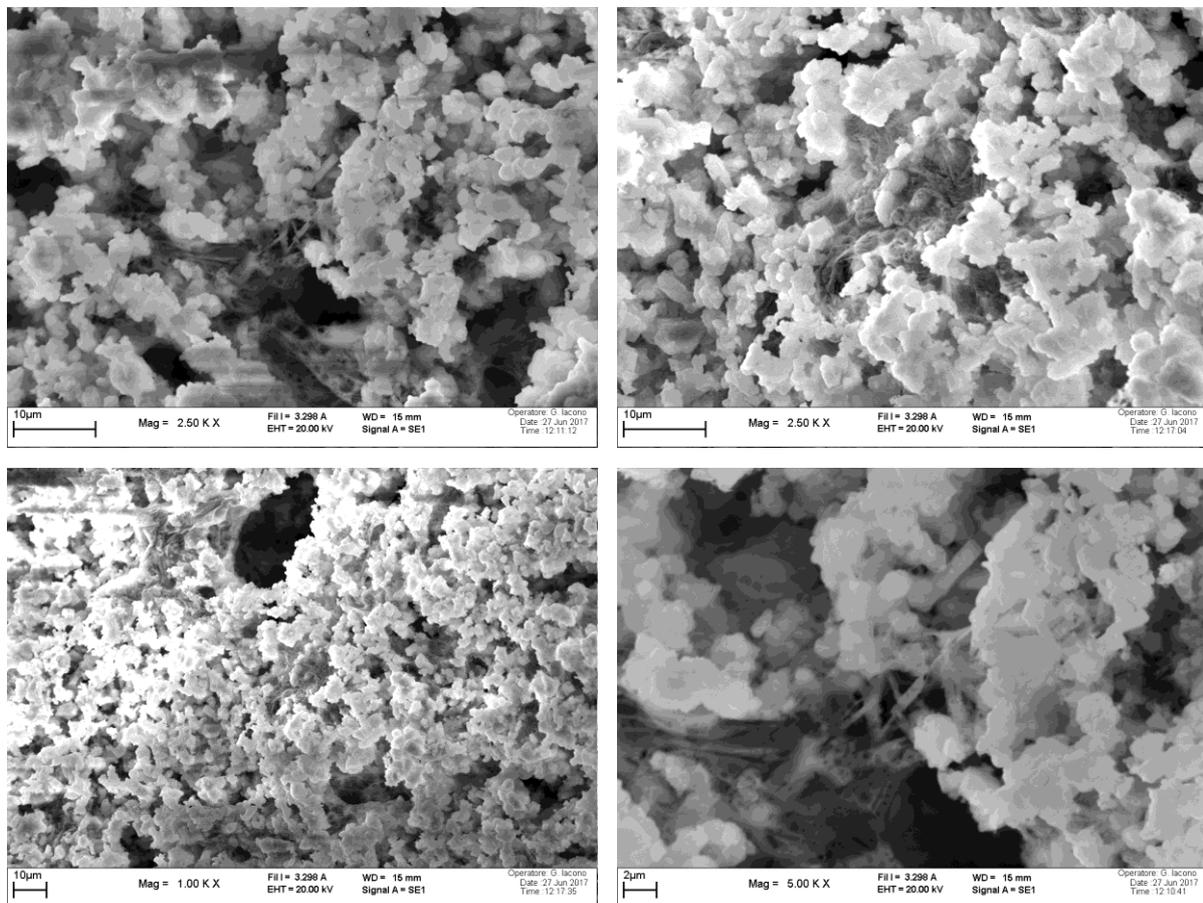


Figura 4.15: Osservazioni al SEM della superficie di CCPP+IS1.

4.4 CCPP+IS1 in eccesso di intumescente

Un sistema a matrice PP contenente carbonato di calcio e IS1 in eccesso (rapporto APP/CC = 3:1) è stato indagato per valutare più in dettaglio l'effetto della reazione (3.2). In particolare, questo ha permesso di osservare le fasi formatesi durante il processo di combustione in assenza di carbonato di calcio residuo e di indagare più in dettaglio la morfologia del metafosfato di calcio formatosi.

Tale sistema ha restituito un residuo (Figura 4.18) di colore nero, significativamente rigonfiato e con elevata resistenza meccanica. Il residuo sperimentale ottenuto è risultato pari al 31,2%, un valore in linea con quanto dovrebbe avvenire se PP e la miscela di additivi non interagissero.

Lo spettro XRD (Figura 4.19) del residuo di combustione è caratterizzato da un evidente alone amorfo, dovuto alla presenza significativa di una fase carboniosa amorfa, e dai picchi caratteristici del metafosfato di calcio riscontrato in tutti i sistemi contenenti APP e carbonato di calcio. Appaiono, inoltre, maggiormente evidenti i picchi relativi ad altri fosfati di calcio che si erano già osservati nelle precedenti formulazioni, ma che non risultavano ugualmente evidenti. L'identificazione di tali fasi risulta, tuttavia, difficile, in quanto lo spettro risulta complicato dall'ampio alone amorfo.

Il residuo di combustione è stato successivamente osservato al SEM per valutare se la morfologia dei fosfati di calcio si fosse mantenuta simile a quella osservata in CCPP+IS1.

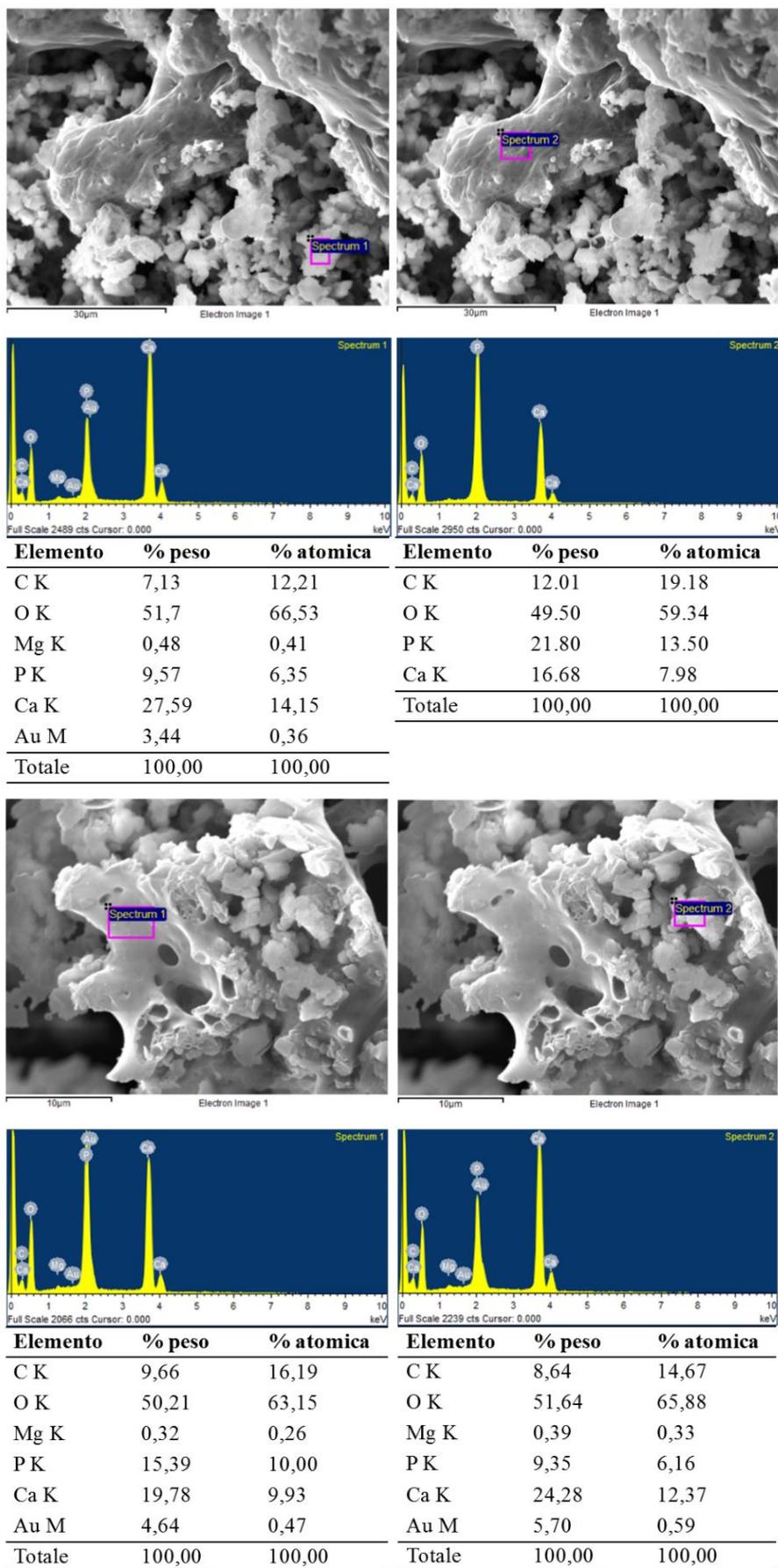


Figura 4.16: Analisi EDX del residuo di CCPP+IS1.

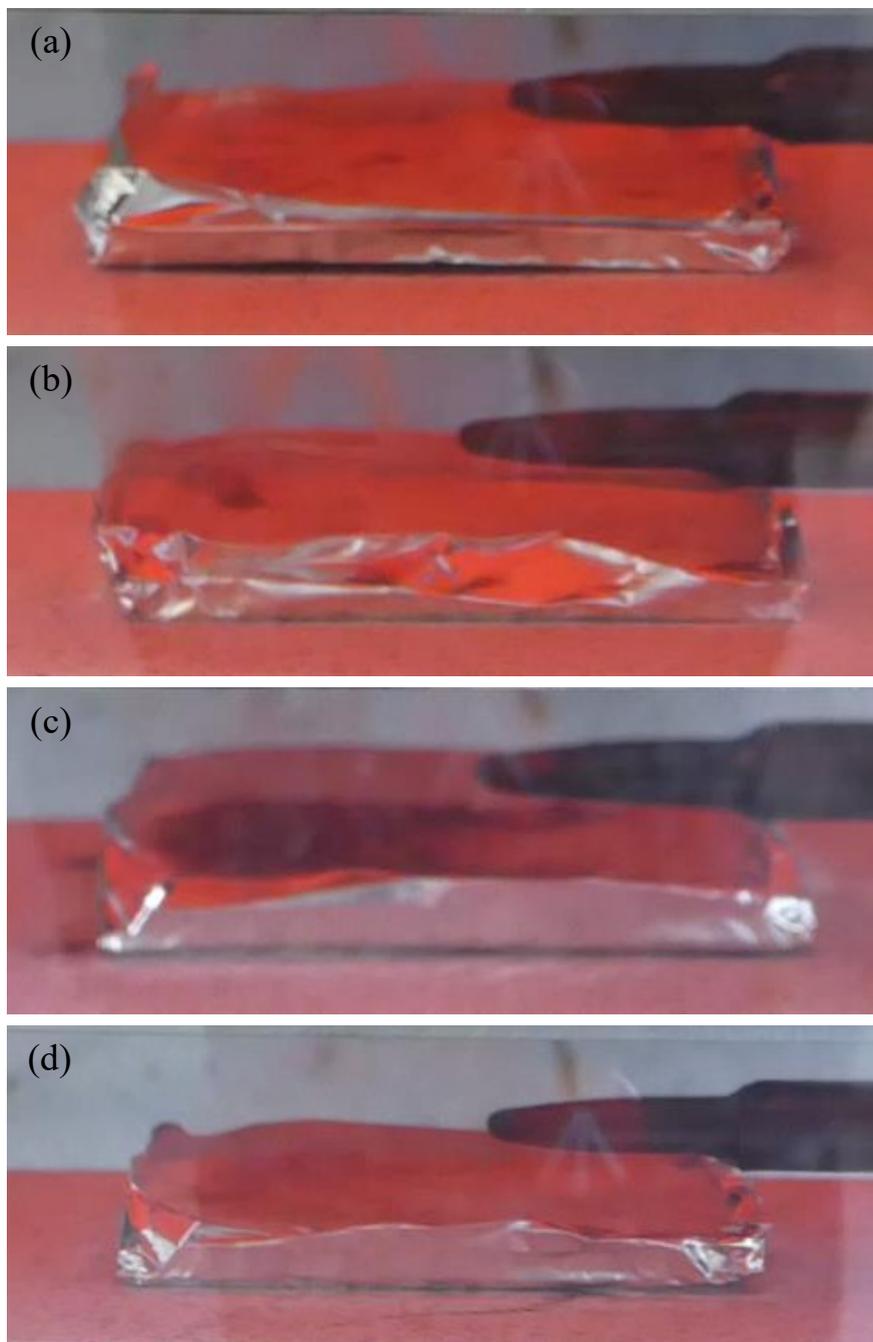


Figura 4.17: Momento prima dell'innesco per (a) CCPP+IS1, (b) CCPP+IS2, (c) CCEVA+IS1 e (d) CCEVA+IS2.

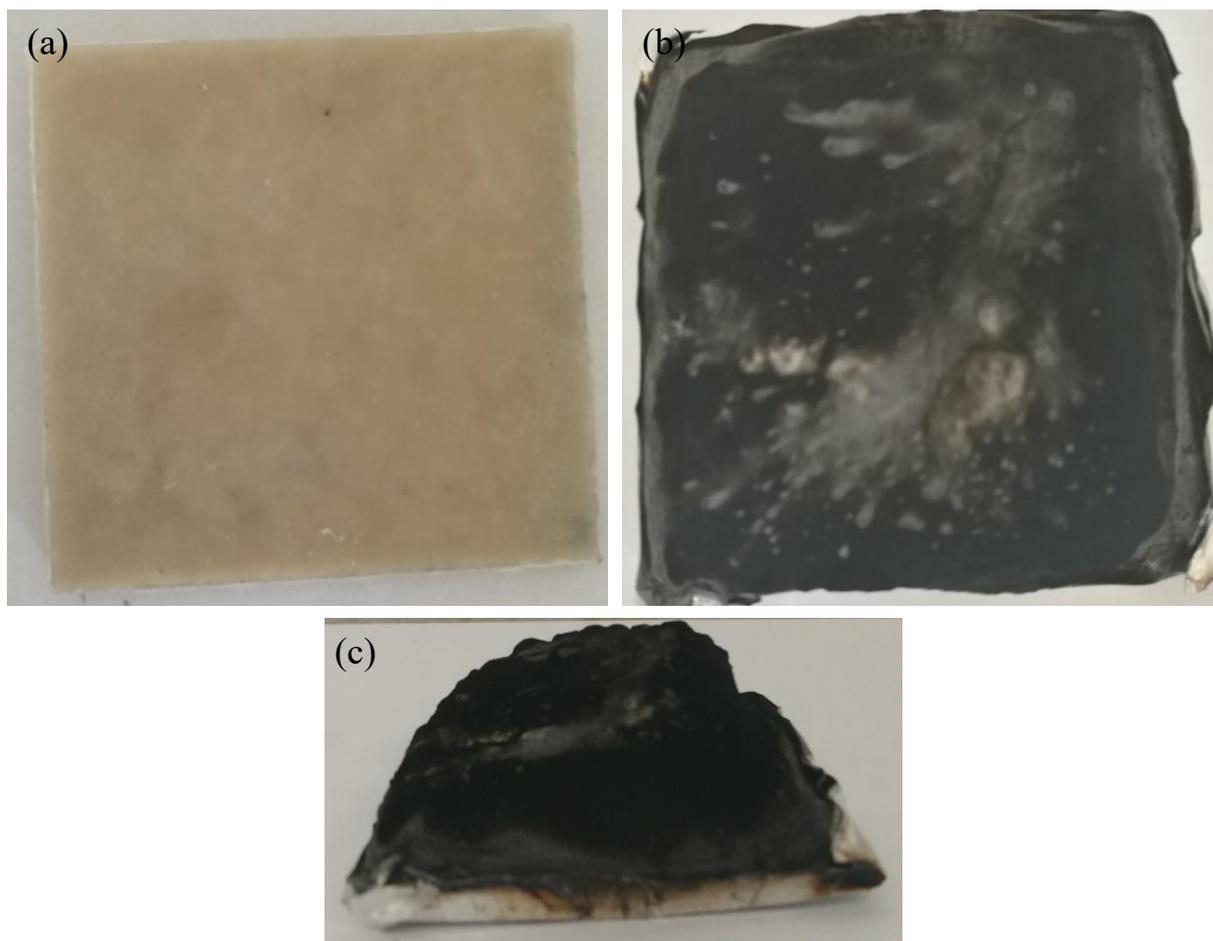


Figura 4.18: CCPP+IS1 eccesso (a) prima e (b) (c) dopo la prova al cono calorimetro.

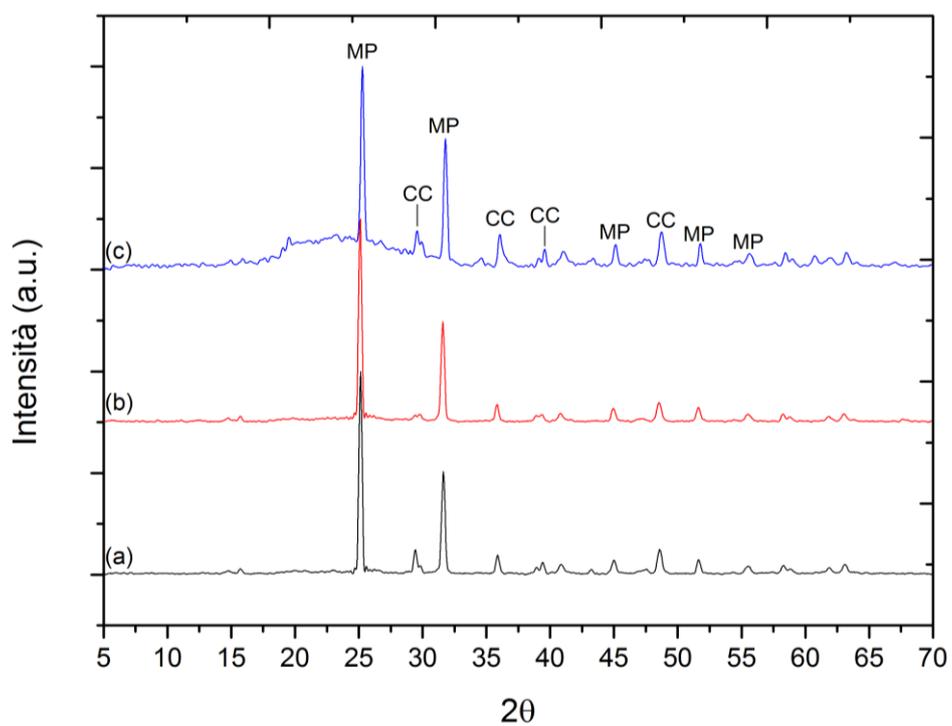


Figura 4.19: Spettro XRD di CC+IS (a) stechiometrico e (b) eccesso dopo esposizione a 50 kW/m^2 ; (c) spettro XRD di CCPP+IS1 eccesso. MP: metafosfato di calcio; CC: carbonato di calcio.

In Figura 4.20 si distingue una fase collante simile a quella evidenziata precedentemente, ma il campione ha un aspetto molto differente rispetto a CCPP+IS1, assimilabile a quello che si era riscontrato nei campioni di polveri con APP/CC stechiometrico o in eccesso. Si nota, infatti, la presenza di cristalli con struttura lamellare che sembrano essere nucleati dalla fase sottostante. Il residuo appare completamente ricoperto da queste strutture che, ad una analisi EDX (Figura 4.21), hanno evidenziato la stessa composizione della fase sottostante. Tali lamelle sono state riscontrate ugualmente sia nel bulk che sulla superficie del materiale.

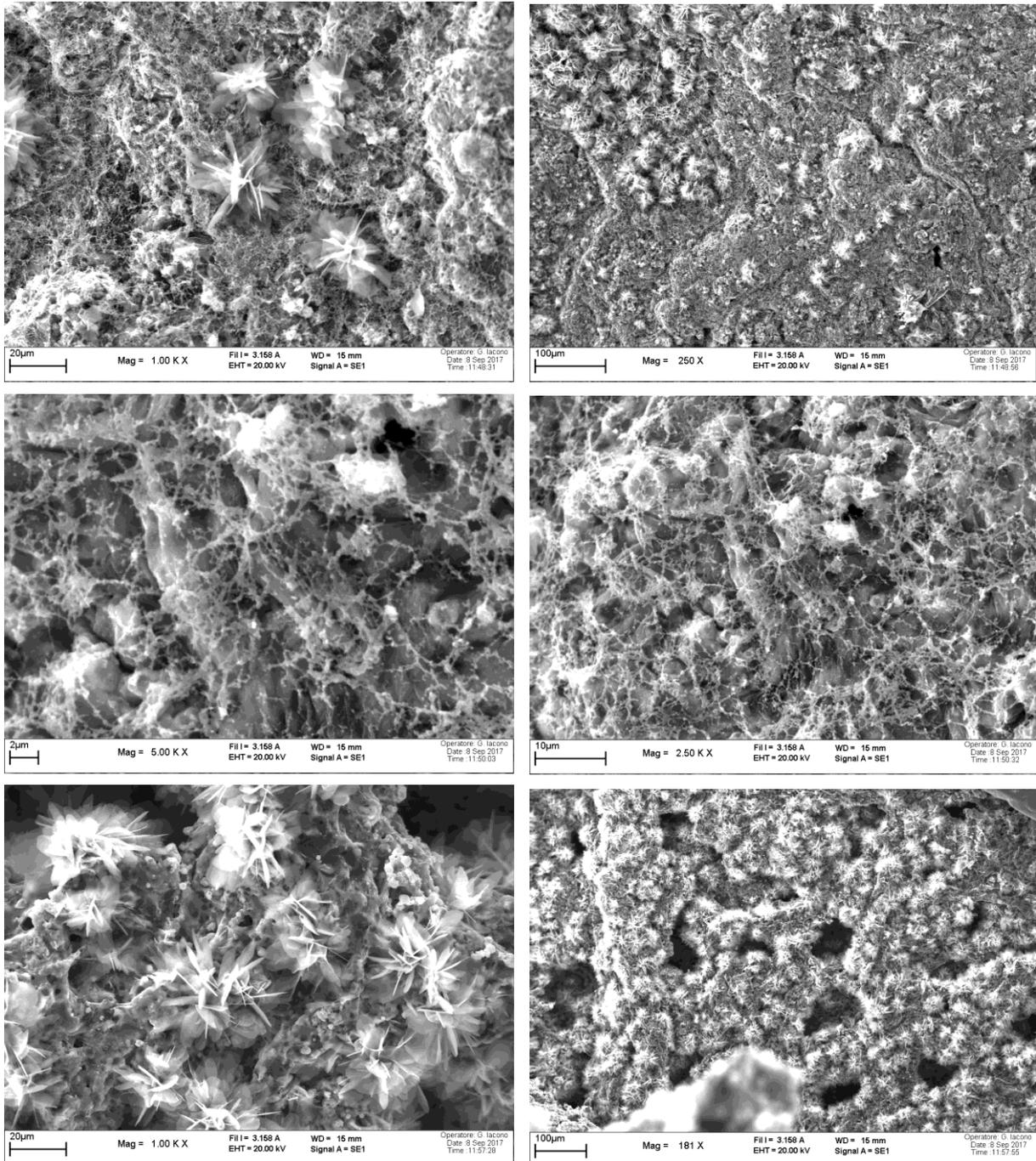


Figura 4.20: Osservazioni al SEM di CCPP+IS1 eccesso.

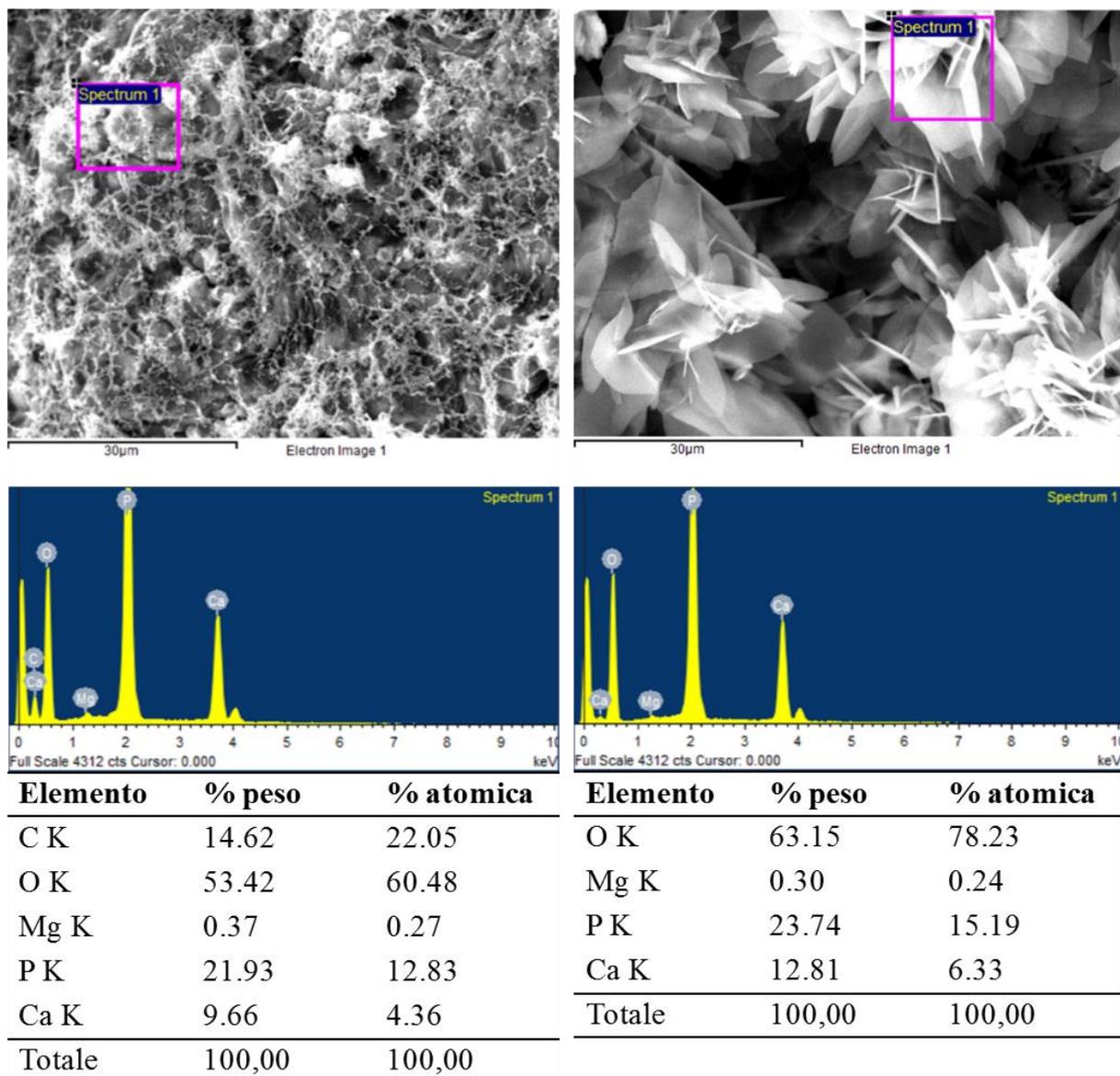


Figura 4.21: Analisi EDX CCPP+IS1 eccesso.

L'elevata percentuale di intumescente presente in questo sistema ha determinato un significativo effetto di charring superficiale e di rigonfiamento già nella fase antecedente all'innesco (Figura 4.22).



Figura 4.22: Momento prima dell'innesco per CCPP+IS1 eccesso.

4.5 CCPP e CCEVA + MH

Il residuo di combustione del sistema CCPP+MH è risultato pari al 44,4%, mentre per il sistema CCEVA+MH si è registrato un valore medio del 47,3%. Tuttavia, il residuo calcolato senza

considerare nessuna interazione tra gli additivi e il polimero risulta significativamente più basso (circa il 34,3%), in quanto la curva TGA di CC+MH evidenzia una certa decomposizione del carbonato di calcio alla temperatura di 750°C.

Il residuo di combustione di CCPP+MH (Figura 4.23) appare significativamente rigonfiato e presenta una struttura pulverulenta e non compatta. Il rigonfiamento ha determinato uno stress sul residuo determinando la formazione di una crepa che ha probabilmente ridotto il potere protettivo degli additivi inorganici, esponendo il materiale combustibile sottostante.

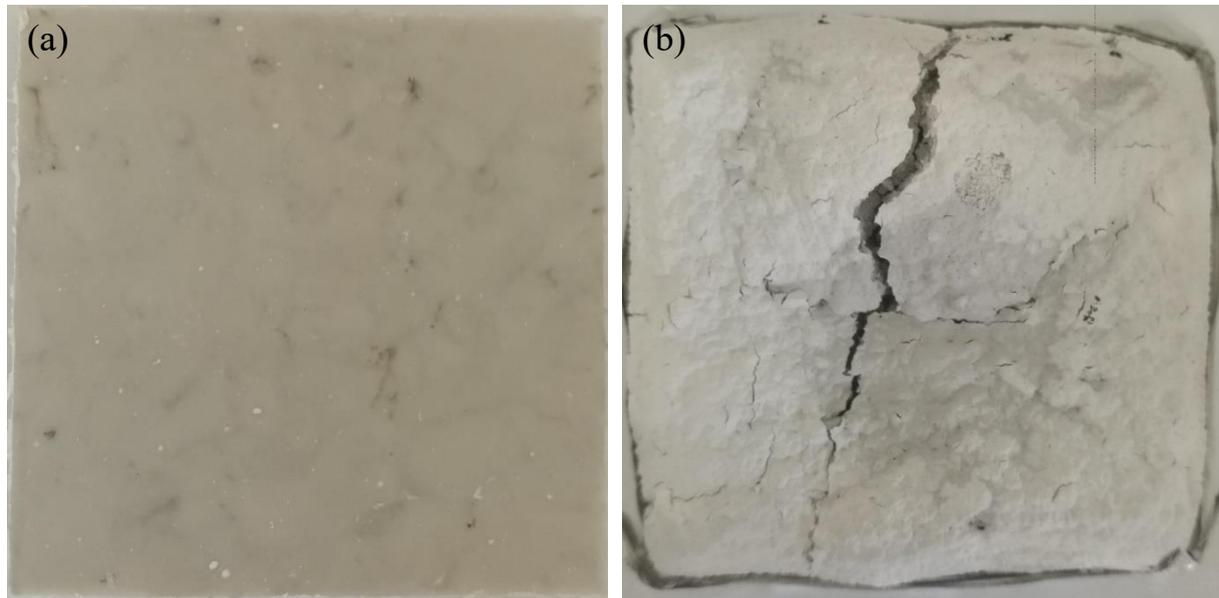


Figura 4.23: CCPP+MH (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

Lo spettro XRD di CCPP+MH (Figura 4.24b) evidenzia alcune significative differenze rispetto alle analisi svolte sulle polveri miscelate. In primo luogo, i picchi dell'ossido di magnesio (fase cristallina: periclasio) risultano maggiormente definiti e con una minore ampiezza (FWHM). Questo può essere dovuto al fatto che durante il processo di combustione la superficie del materiale (e, quindi, parte delle polveri di idrossido di magnesio) sia stata esposta a temperature più elevate rispetto a quanto riscontrato per le analisi sui sistemi di polveri. Le temperature maggiori potrebbero aver determinato una più efficace conversione dell'idrossido di magnesio in ossido e la contemporanea formazione di cristalliti di dimensioni maggiori. Si consideri, però, che la struttura pulverulenta del residuo ha comunque determinato una certa protezione degli strati sottostanti del residuo che avranno riscontrato temperature massime inferiori. L'aspetto più significativo degli spettri XRD è la comparsa di picchi di elevata ampiezza che non si erano riscontrati in CC+MH a 35 o a 50 kW/m². Tali picchi potrebbero essere ricondotti all'idrossido di calcio (fase cristallina: portlandite), già riscontrato in quantità molto ridotte in CCPP, il cui meccanismo di formazione non è stato ancora chiarito.

Il residuo di CCEVA+MH (Figura 4.25) presenta, invece, una morfologia piuttosto differente rispetto a CCPP+MH, ricalcando quanto si era già riscontrato per CCPP e CCEVA. In effetti, la combinazione di carbonato di calcio e idrossido di magnesio non ha evitato l'evidente ribollimento dell'EVA né nelle fasi antecedenti l'innesco né in quelle successive. Tale ribollimento ha, quindi, determinato una movimentazione delle particelle degli additivi rendendo impossibile la formazione di una struttura almeno minimamente protettiva come quella riscontrata in CCPP+MH. Gli additivi sono stati quindi probabilmente esposti a temperature superiori rispetto a CCPP+MH, visto che la fiamma ha coinvolto tutto il materiale allo stesso modo. L'aspetto fisico del residuo è quello di una "crosta" inorganica dura e fragile ed è simile a quello di un ceramico pre-sinterizzato. I residui di combustione di CCPP+MH e

CCEVA+MH differiscono profondamente anche cromaticamente, indice di una possibile differenza nell'interazione degli additivi con il polimero.

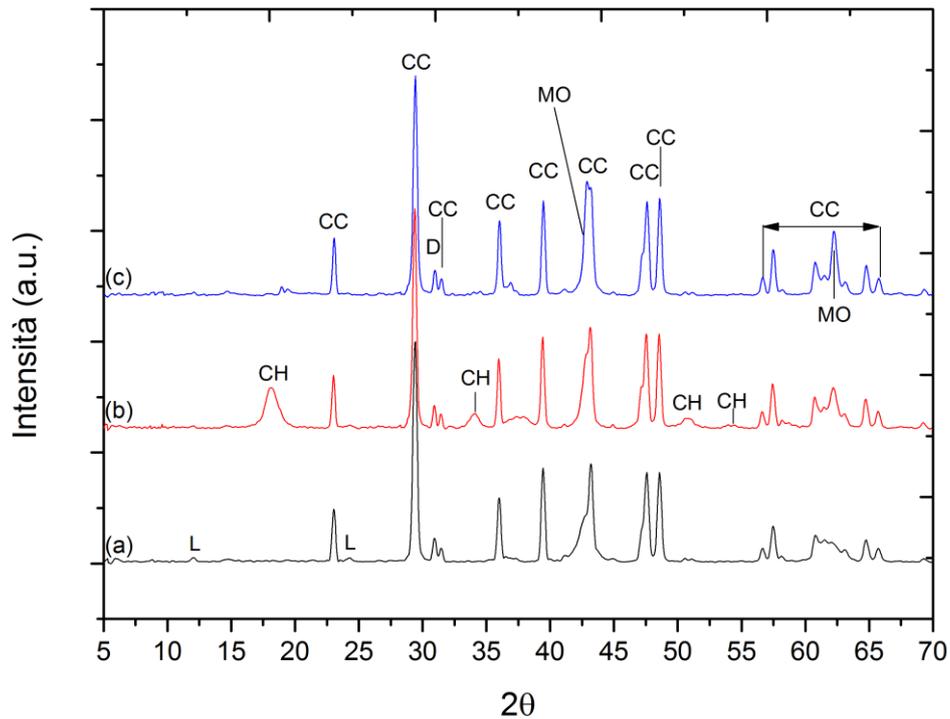


Figura 4.24: Spettri XRD di (a) CC+MH dopo esposizione a 50 kW/m^2 , (b) CCPP+MH e (c) CCEVA+MH. CC: carbonato di calcio; MO: ossido di magnesio; CH: idrossido di calcio; D: dolomite.

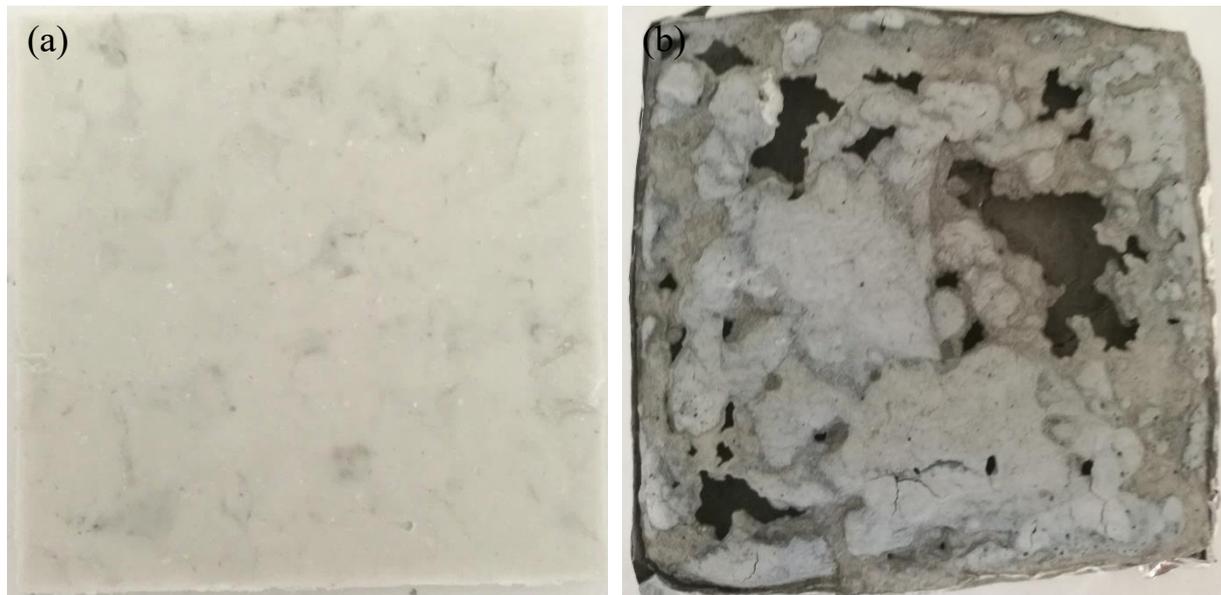


Figura 4.25: CCEVA+MH (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

Lo spettro XRD di CCEVA+MH (Figura 4.24c) risulta più simile a CC+MH esposto a 50 kW/m^2 in quanto non si riscontra la comparsa dei larghi picchi evidenziati in CCPP+MH. I picchi dell'ossido di magnesio risultano significativamente più risolti sia di CC+MH dopo

esposizione, sia rispetto al residuo di CCPP+MH. Come già ipotizzato precedentemente, questo potrebbe essere dovuto alle più alte temperature raggiunte da tutto il campione (non solo dalla superficie come per CCPP+MH) durante la combustione.

Siccome CCPP+MH e CCEVA+MH hanno formato dei residui con una morfologia significativamente differente, entrambi i campioni sono stati analizzati al SEM. Il residuo di CCPP+MH mostra, anche nelle immagini ricavate al SEM (Figura 4.26), una morfologia particellare che evidenzia come non sia avvenuto alcun fenomeno significativo di aggregazione tra le particelle degli additivi. L'analisi EDX (Figura 4.27) ha permesso, inoltre, di identificare quali particelle possono essere ricondotte al carbonato di calcio e quali possano essere ricondotte all'ossido di magnesio: le prime hanno dimensioni maggiori ed una morfologia irregolare, mentre le seconde appaiono di dimensioni inferiori e parzialmente aggregate tra loro.

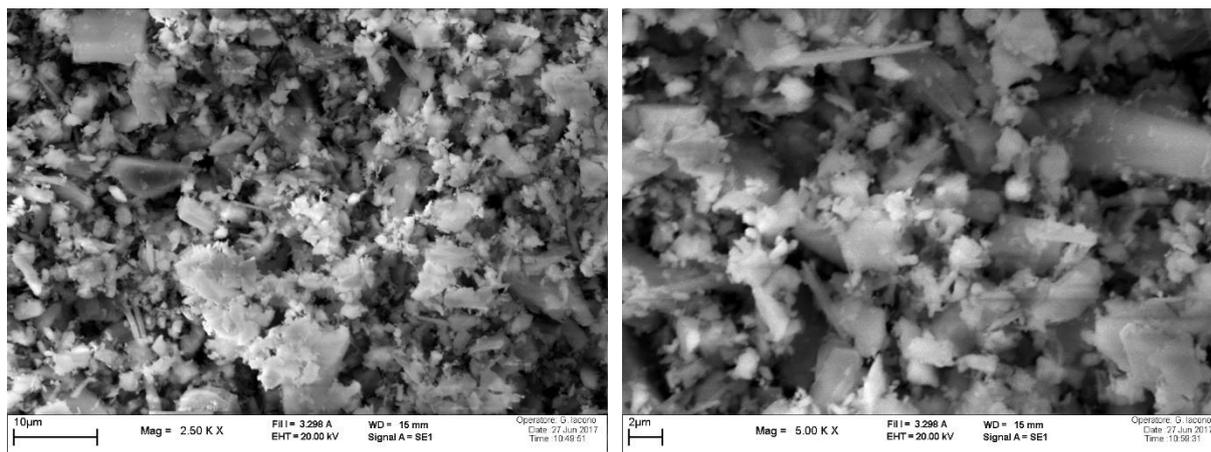


Figura 4.26: Osservazioni al SEM di CCPP+MH.

Le osservazioni al SEM su CCEVA+MH (Figura 4.28) hanno, invece, permesso di identificare una struttura compatta e aggregata di particelle con dimensioni molto fini (2-5 µm).

L'analisi EDX (Figura 4.29) non ha consentito di distinguere le particelle di carbonato di calcio da quelle di ossido di magnesio, in quanto durante il processo di combustione si è probabilmente verificato un intimo mescolamento dei due additivi determinato dall'evidente ribollimento a cui il materiale è andato incontro.

CCPP+MH e CCEVA+MH hanno mostrato una significativa differenza di comportamento anche nelle fasi antecedenti l'innesco (Figura 4.30). CCPP+MH ha, infatti, innescato prima che si fosse formato uno strato di char, che non si è osservato nemmeno sul residuo finale della prova. CCEVA+MH ha, invece, stimolato più efficacemente la reazione di charring e, come si può vedere in Figura 4.30b, sembra che l'EVA sulla superficie sia stato "consumato" prima dell'accensione, con la formazione di una struttura inorganica annerita. Il vigoroso ribollimento a cui il materiale è andato incontro sia nelle fasi antecedenti che durante la combustione stessa ha determinato, tuttavia, la distruzione di tale struttura e un rapido consumo del materiale combustibile.

4.6 TPP e TEVA

I residui sperimentali delle prove al cono calorimetro sono risultati rispettivamente pari a 39,6 e 41,2% per TPP e TEVA. Dato che nessuna decomposizione significativa del talco è stata riscontrata a 750°C il residuo ipotizzato (40%) è in linea con quelli che sono stati riscontrati sperimentalmente, indice che probabilmente nessuna significativa interazione è avvenuta tra il talco e le matrici polimeriche.

Nonostante una struttura apparentemente compatta, il residuo di TPP (Figura 4.31) ha subito

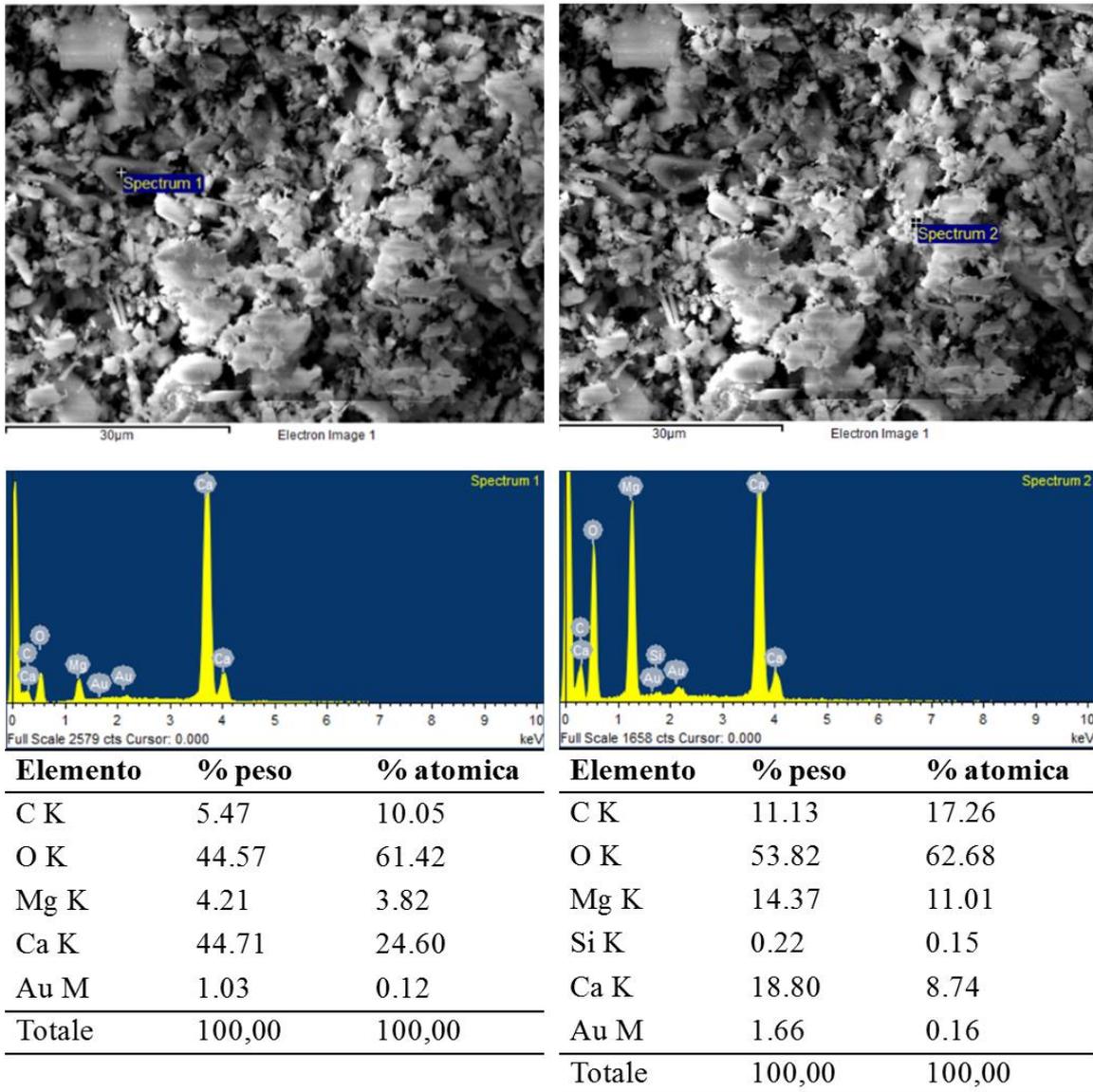


Figura 4.27: Analisi EDX del residuo di CCPP+MH.

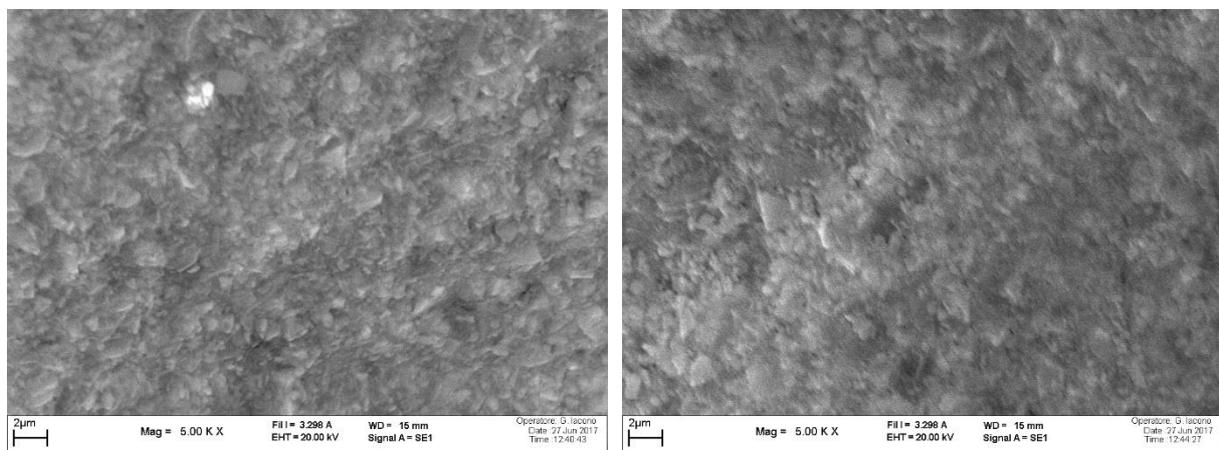


Figura 4.28: Osservazioni al SEM di CCEVA+MH.

disgregamenti già durante la movimentazione. L'annerimento sui bordi del residuo è indice del fatto che potrebbe essersi formato un ridotto strato di char sulla superficie durante la combustione. Il materiale ha formato una barriera che ha protetto, in parte, il materiale sottostante dal fronte di fiamma e ha manifestato un ridotto rigonfiamento del residuo, probabilmente limitato dalla scarsa resistenza meccanica della barriera termica formatasi.

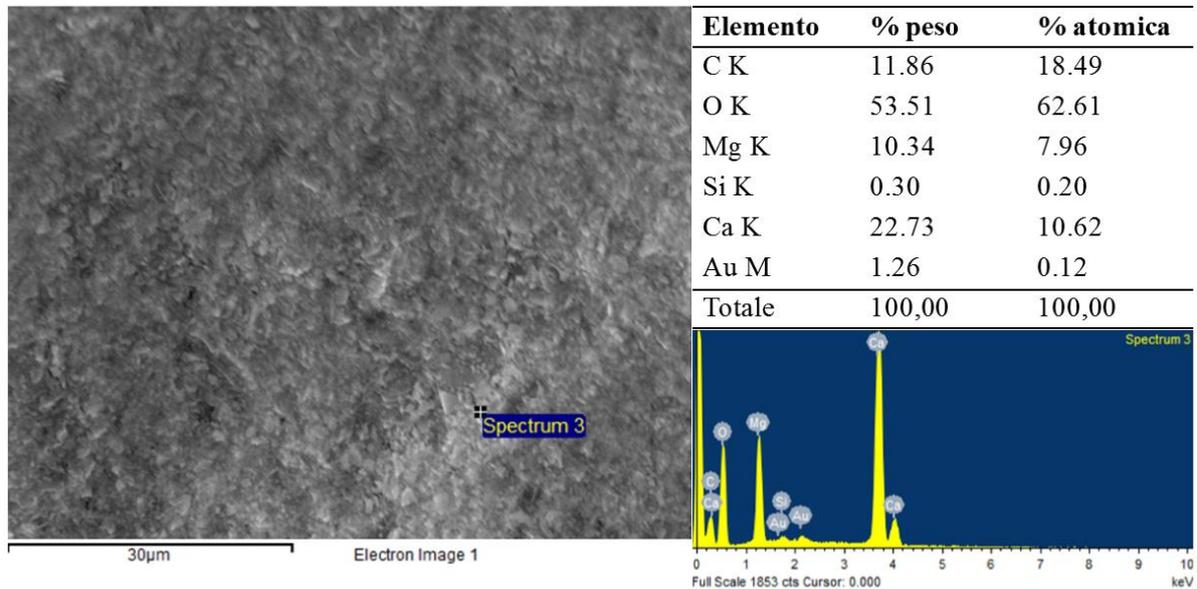


Figura 4.29: Analisi EDX del residuo di CCEVA+MH.

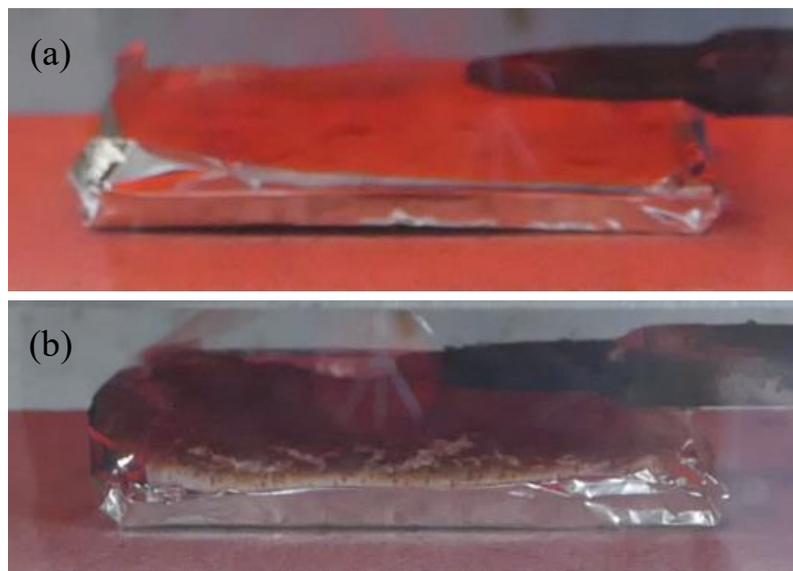


Figura 4.30: Momento prima dell'innesco per (a) CCPP+MH e (b) CCEVA+MH.

Lo spettro XRD di tale residuo (Figura 4.32) non mostra significative variazioni rispetto al talco tal quale o al talco esposto a 50 kW/m^2 . In effetti, le uniche variazioni degne di nota sono la scomparsa dei picchi caratteristici della magnesite ed una variazione nell'intensità relativa dei due picchi principali individuabili nel range $18^\circ < 2\theta < 20^\circ$. Quest'ultima variazione è probabilmente collegabile ad una modificazione della morfologia delle particelle di talco [36], che non è stata necessariamente causata dalla combustione del materiale, ma che potrebbe anche essersi generata in fase di preparazione dei campioni.

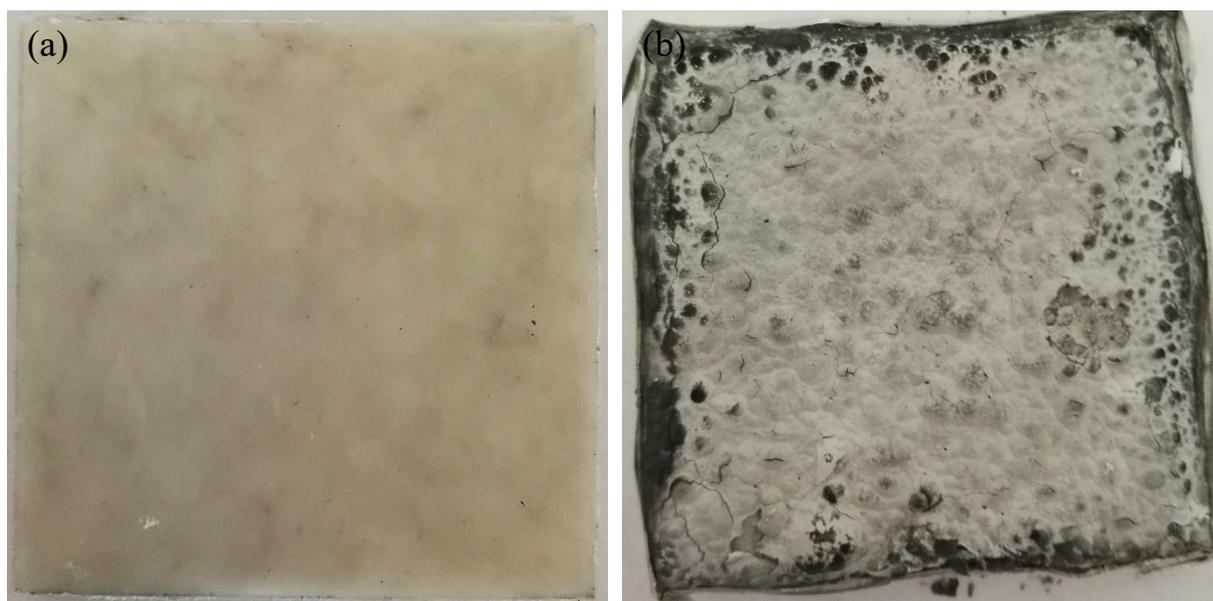


Figura 4.31: TPP (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

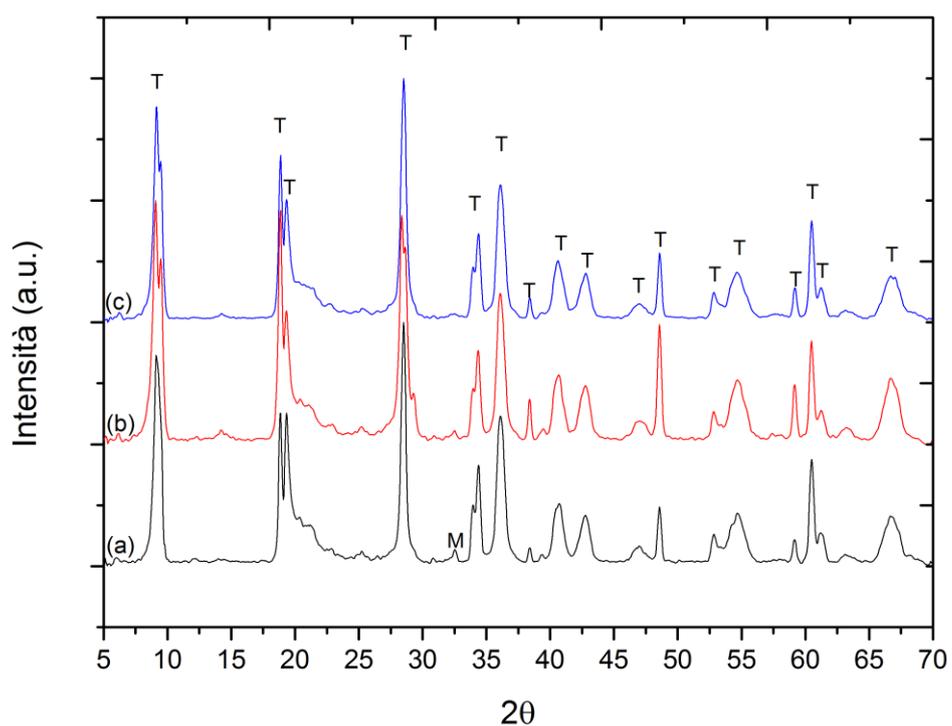


Figura 4.32: Spettri XRD di (a) T dopo esposizione a 50 kW/m^2 , (b) TPP e (c) TEVA. T: talco; M: magnesite. T: talco; M: magnesite.

Al termine della prova al cono calorimetro, TEVA ha generato un residuo morfologicamente simile a quello ottenuto dalla combustione di TPP. Non si nota, tuttavia, un significativo annerimento sulla superficie del residuo che è apparso più fragile, crepandosi già durante la combustione. In questo caso, pur osservando il ribollimento tipico della combustione dell'EVA,

le particelle di talco si sono disposte in modo tale da smorzare tale effetto, formando una barriera fisica più efficace (almeno durante la combustione) rispetto a quanto accadeva con CCEVA. Si è riscontrato, inoltre, un rigonfiamento più significativo rispetto a quanto osservato per TPP, che è stato stimolato anche dal ribollimento del materiale organico sottostante. Tale rigonfiamento è stato probabilmente la causa della formazione di crepe, in quanto il residuo non è stato in grado di sopportare lo stress meccanico da esso generato. Gli spettri XRD di TEVA (Figura 4.32c) non mostrano differenze significative rispetto ai vari sistemi già testati contenenti esclusivamente talco (sia con che senza polimero).

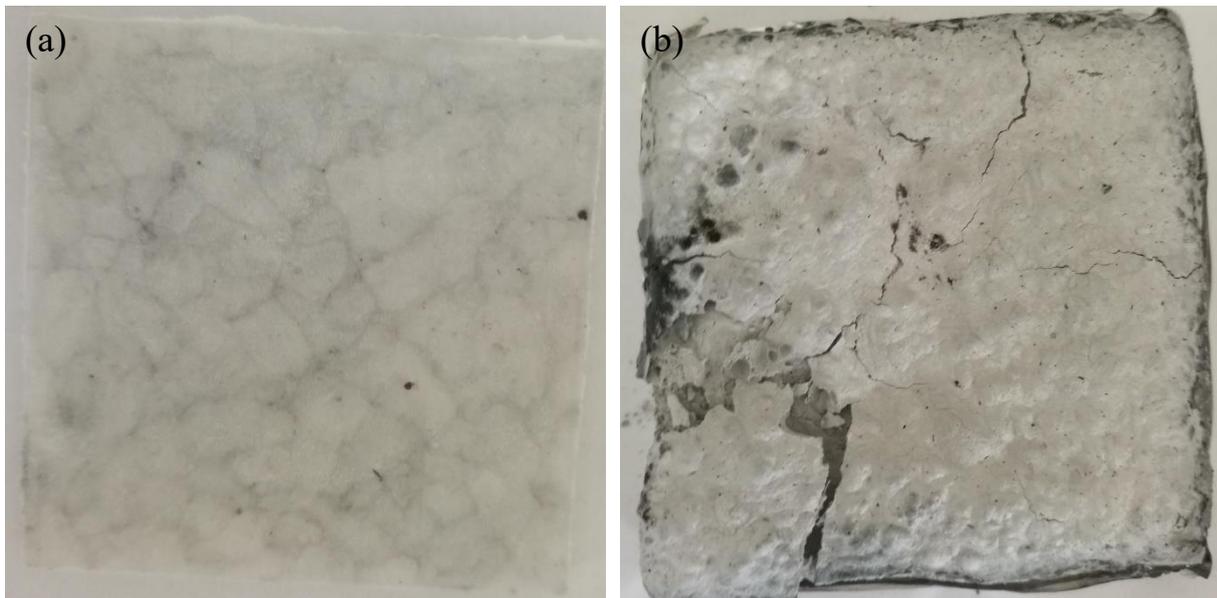


Figura 4.33: TEVA (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

Il residuo di TPP è stato, inoltre, osservato al SEM (Figura 4.34) evidenziando la presenza di particelle lamellari di talco, agglomerate in “blocchetti”. L’analisi EDX (Figura 4.35) ha riscontrato una distribuzione omogenea degli elementi costitutivi del talco.

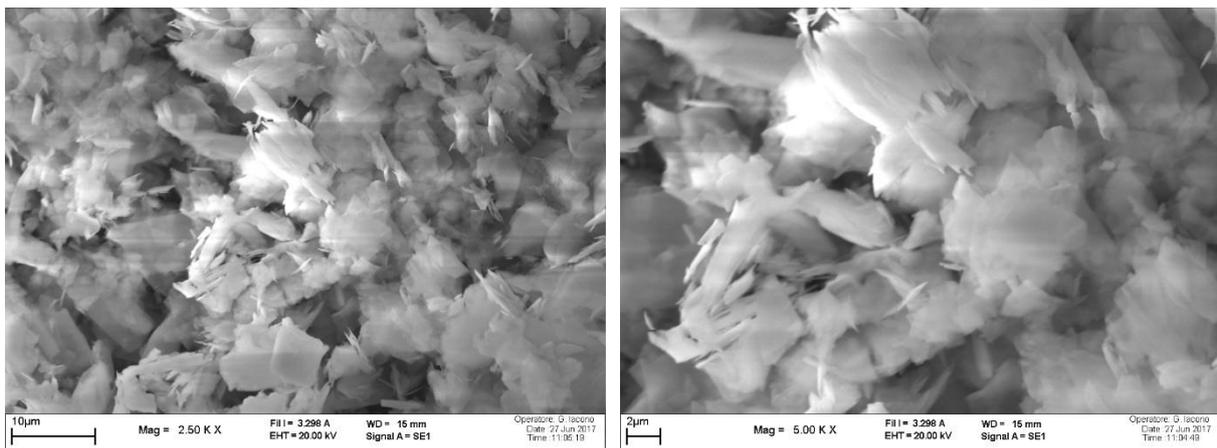


Figura 4.34: Osservazioni al SEM di TPP.

Per ultimo, si è considerato l’effetto degli additivi sulla formazione di char nella fase antecedente l’innesco. Al contrario di quanto era lecito attendersi dall’osservazione dei residui di combustione, TPP non ha dato luogo a reazioni di formazione di char nella fase antecedente l’innesco. Tali reazioni sono probabilmente avvenute nelle fasi successive della combustione, lasciando la patina annerita che è stata osservata sulla superficie del residuo finale. TEVA ha evidenziato, invece, un ridotto annerimento già prima dell’innesco.

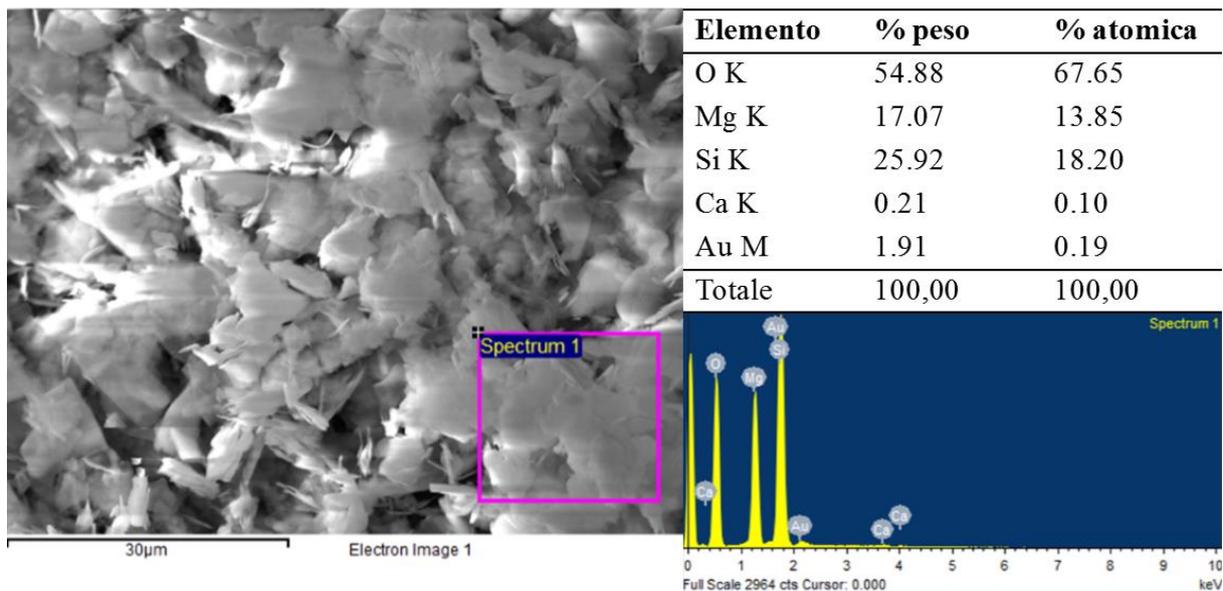


Figura 4.35: Analisi EDX del residuo di CCEVA+MH.

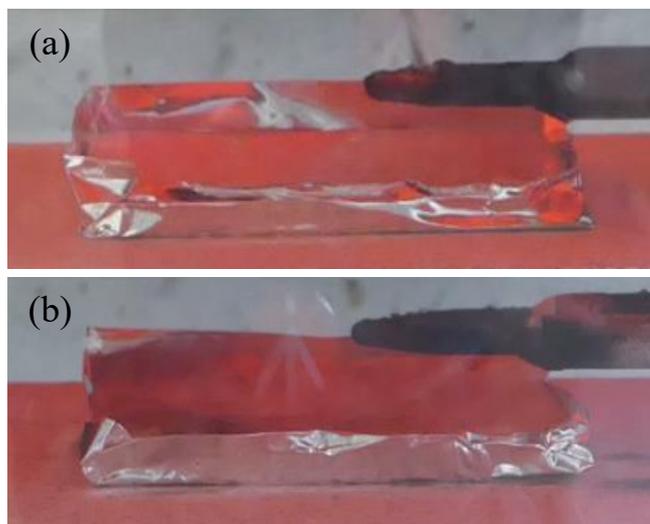


Figura 4.36: Momento prima dell'innesco per (a) TPP e (b) TEVA.

4.7 TPP e TEVA + sistemi intumescenti (IS1 e IS2)

Come già effettuato per le formulazioni contenenti carbonato di calcio e intumescente, anche in questo caso sono stati testati i due diversi sistemi intumescenti.

I sistemi testati hanno formato residui variabili nel ristretto range che va da 41,7% a 42,9%, paragonabili a quello calcolato secondo le ipotesi effettuate nell'introduzione a questo capitolo (43,4%). Questo potrebbe significare che non si è verificata alcuna interazione significativa tra polimero e il sistema di additivi preso in considerazione.

Il sistema TPP+IS1 (Figura 4.37) ha formato una struttura rigonfiata di colore nero, indice che la reazione di charring della fonte carboniosa ha avuto luogo almeno parzialmente. Il rigonfiamento osservato è maggiore rispetto a quello, ridotto, che si era, invece, riscontrato per il sistema CCPP+IS1. Sebbene il residuo apparisse compatto, è risultato, in realtà, molto friabile e facile da macinare in fase di preparazione delle polveri per XRD. Il rigonfiamento è, inoltre, stato osservato principalmente sui bordi, mentre al centro si è formata una "conca", determinata probabilmente dalla scarsa resistenza e compattezza del residuo che non ha potuto sostenere un rigonfiamento più esteso.

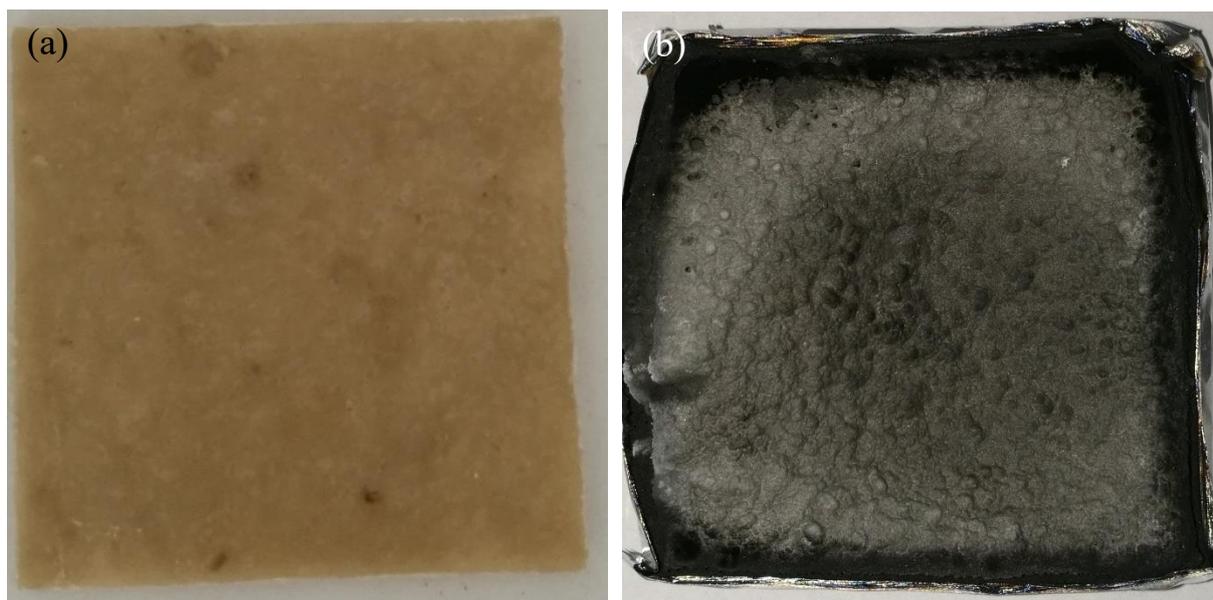


Figura 4.37: TPP+IS1 (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

Si è riscontrata una morfologia simile per il residuo di TPP+IS2, ma con un rigonfiamento più ridotto sia rispetto a quanto osservato per TPP+IS1 sia rispetto al suo omologo con il carbonato di calcio (CCPP+IS2). La superficie del campione appare più liscia e parzialmente riflettente.

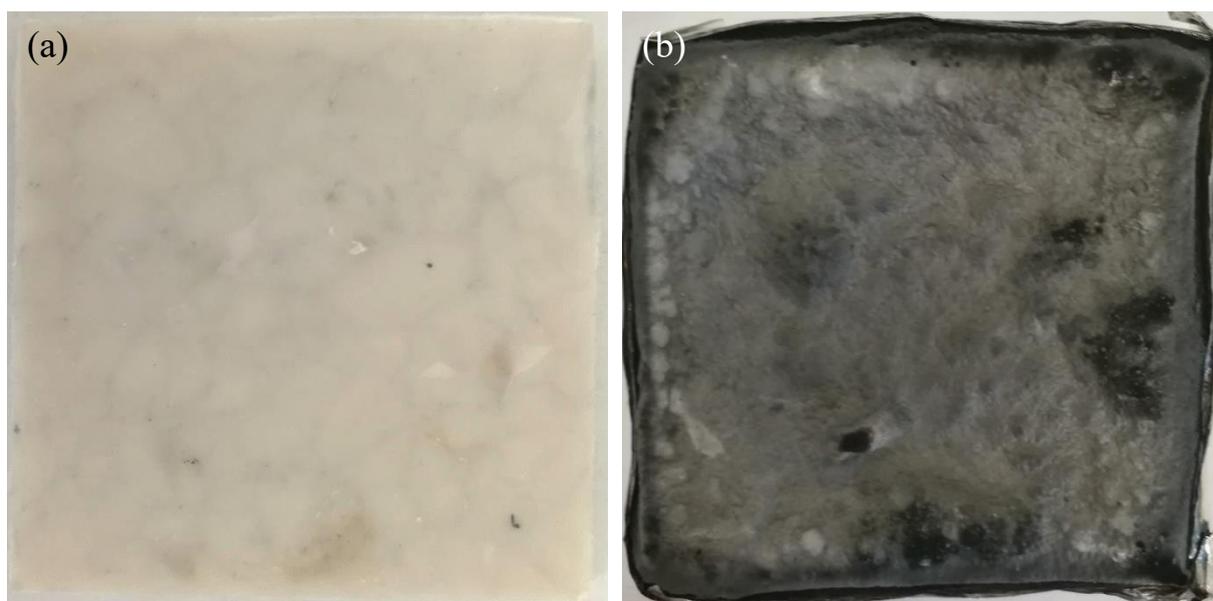


Figura 4.38: TPP+IS2 (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

I residui ottenuti per i sistemi contenenti EVA hanno evidenziato una morfologia simile, con il medesimo evidente annerimento, l'elevata friabilità e l'evidente rigonfiamento ai bordi. La presenza del sistema intumescente, come già riportato nella Sezione 4.3, ha impedito efficacemente il ribollimento dell'EVA, dando luogo ad una barriera termica minimamente compatta ma che ha protetto efficacemente il materiale combustibile. Allo stesso modo rispetto ai sistemi con matrice PP, il sistema contenente IS2 presenta una superficie più liscia e lucida.

In Figura 4.40 sono riportati gli spettri XRD delle formulazioni indicate in questa sezione. Tali pattern di diffrazione appaiono tutti simili ed evidenziano, come già indicato nel Capitolo 3, la formazione di una fase amorfa fosfo-magnesiaca riportata già da alcuni autori [12; 17].

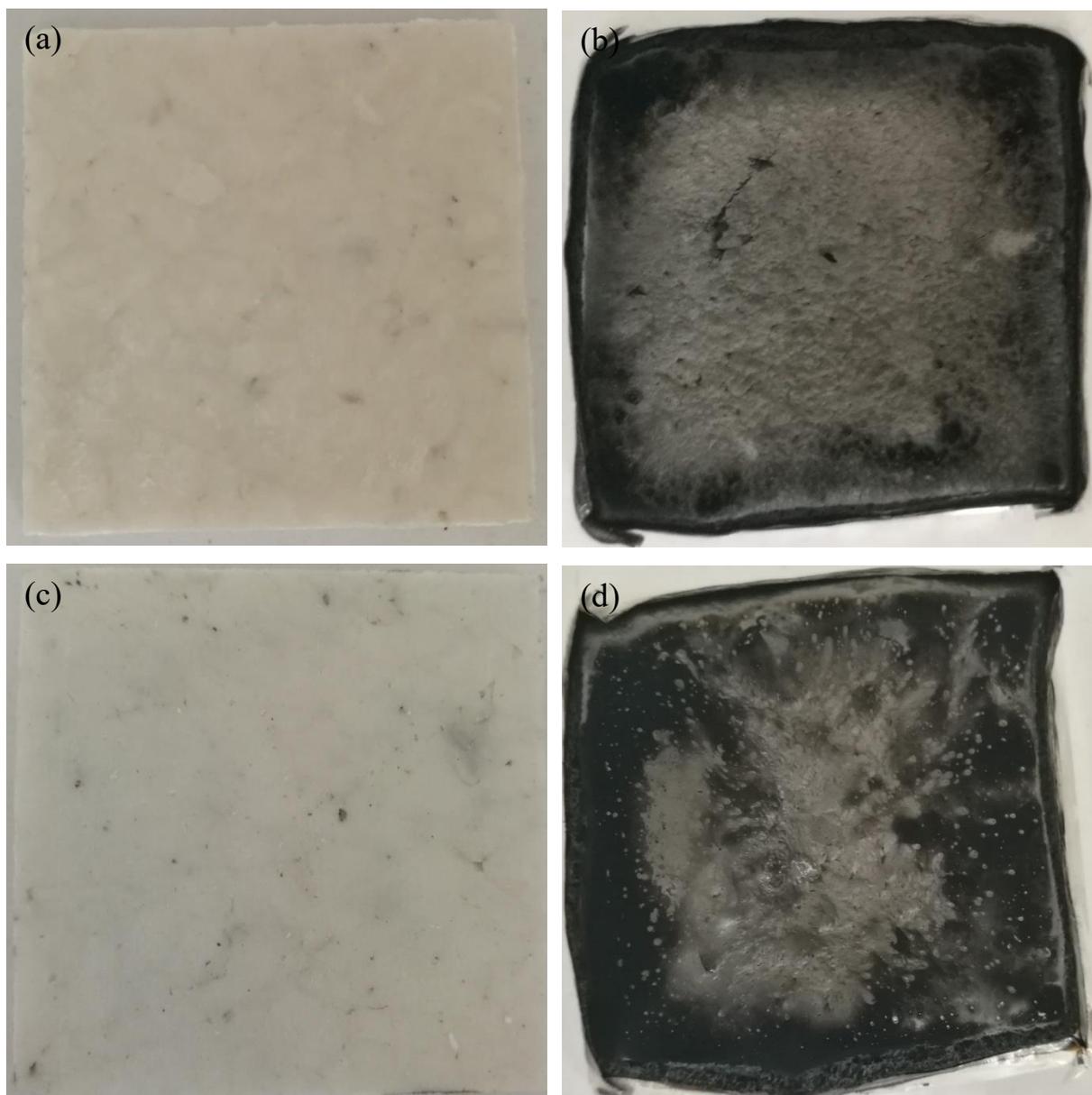


Figura 4.39: TPP+IS1 (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro e TPP+IS2 (c) prima e (d) dopo la prova al cono calorimetro.

Per definire la morfologia delle fasi presenti nel residuo di combustione, il bulk (Figura 4.41) e la superficie (Figura 4.43) di TPP+IS1 sono stati osservati al SEM. Le fotografie che sono state ottenute evidenziano una morfologia essenzialmente lamellare, come quella osservata in TPP. Le particelle di talco non appaiono, tuttavia, agglomerate in blocchetti ma si presentano maggiormente separate. Nelle immagini ottenute dal bulk del residuo si distinguono anche degli agglomerati con morfologia diversa, che, tramite analisi EDX (Figura 4.42), sono stati ricondotti a un composto contenente fosforo e magnesio. Tale fase presenta una morfologia molto differente rispetto ai metafosfati di calcio evidenziati in CCPP+IS1: non ha infatti una funzione “collante” e non ha inglobato le bolle di gas liberatesi dalla degradazione termica dell’APP. Deve, dunque, essersi formata nelle fasi finali del processo degradativo dell’APP, come già si era ipotizzato analizzando le curve TGA del sistema T+IS.

La presenza di tale fase non è stata, invece, riscontrata sulla superficie del materiale dove sembrano prevalere le particelle di talco. L’effetto della mancanza di una fase collante è evidente soprattutto dalla presenza di crepe microscopiche (ampiezza di qualche μm).

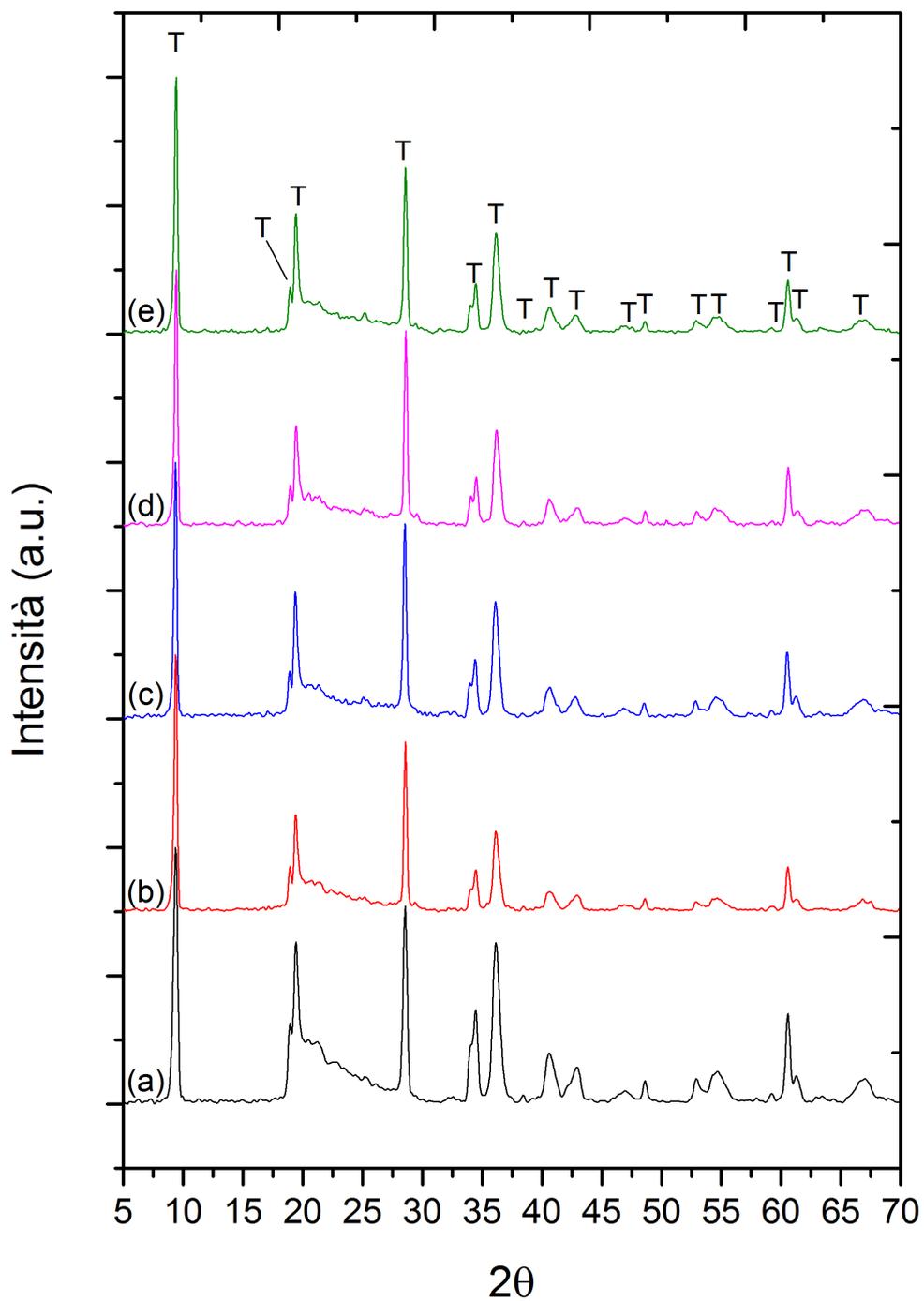


Figura 4.40: Spettri XRD di (a) T+IS dopo esposizione a 50 kW/m^2 , (b) TPP+IS1, (c) TPP+IS2, (d) TEVA+IS1 e (e) TEVA+IS2. T: talco.

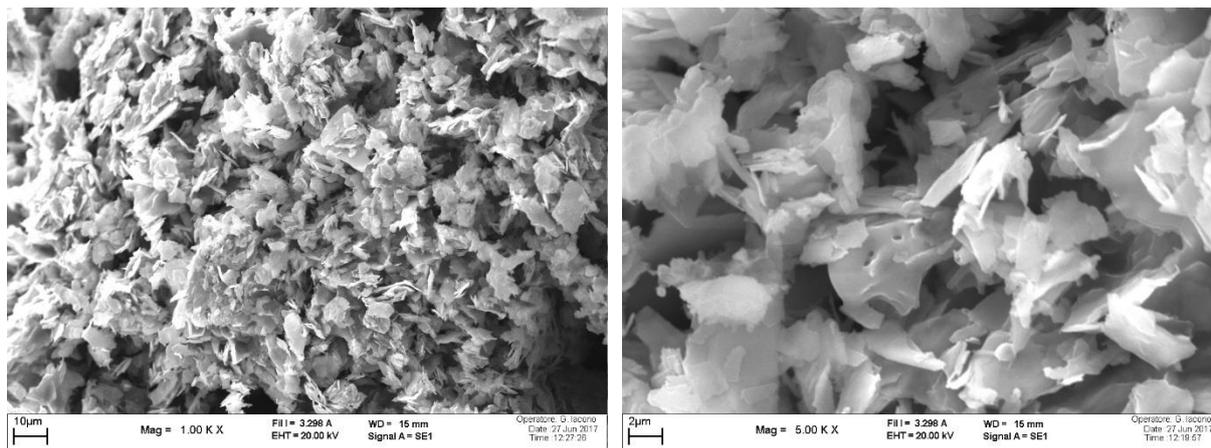


Figura 4.41: Osservazioni al SEM del bulk di TPP+IS1.

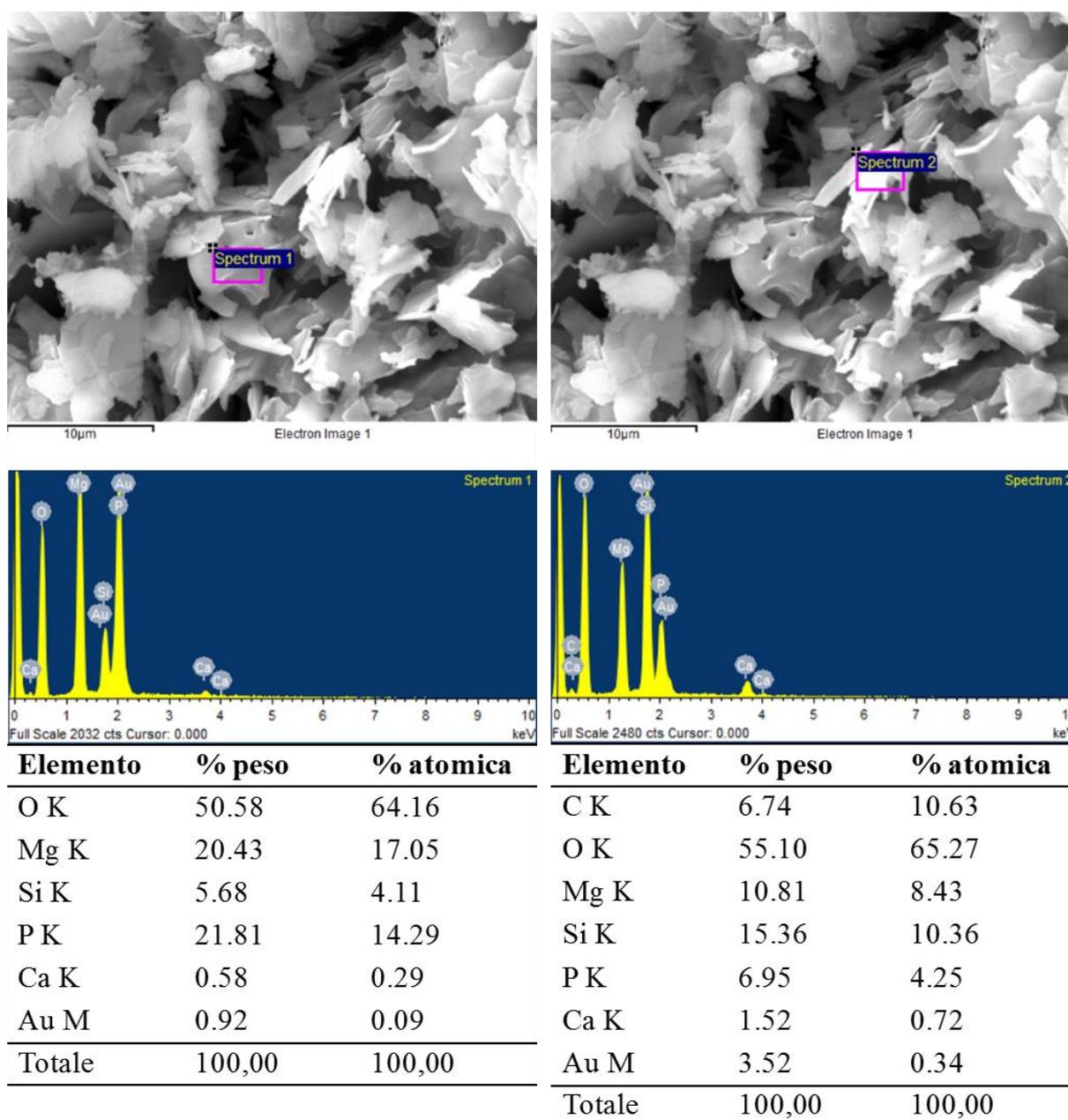


Figura 4.42: Analisi EDX del residuo di TPP+IS1.

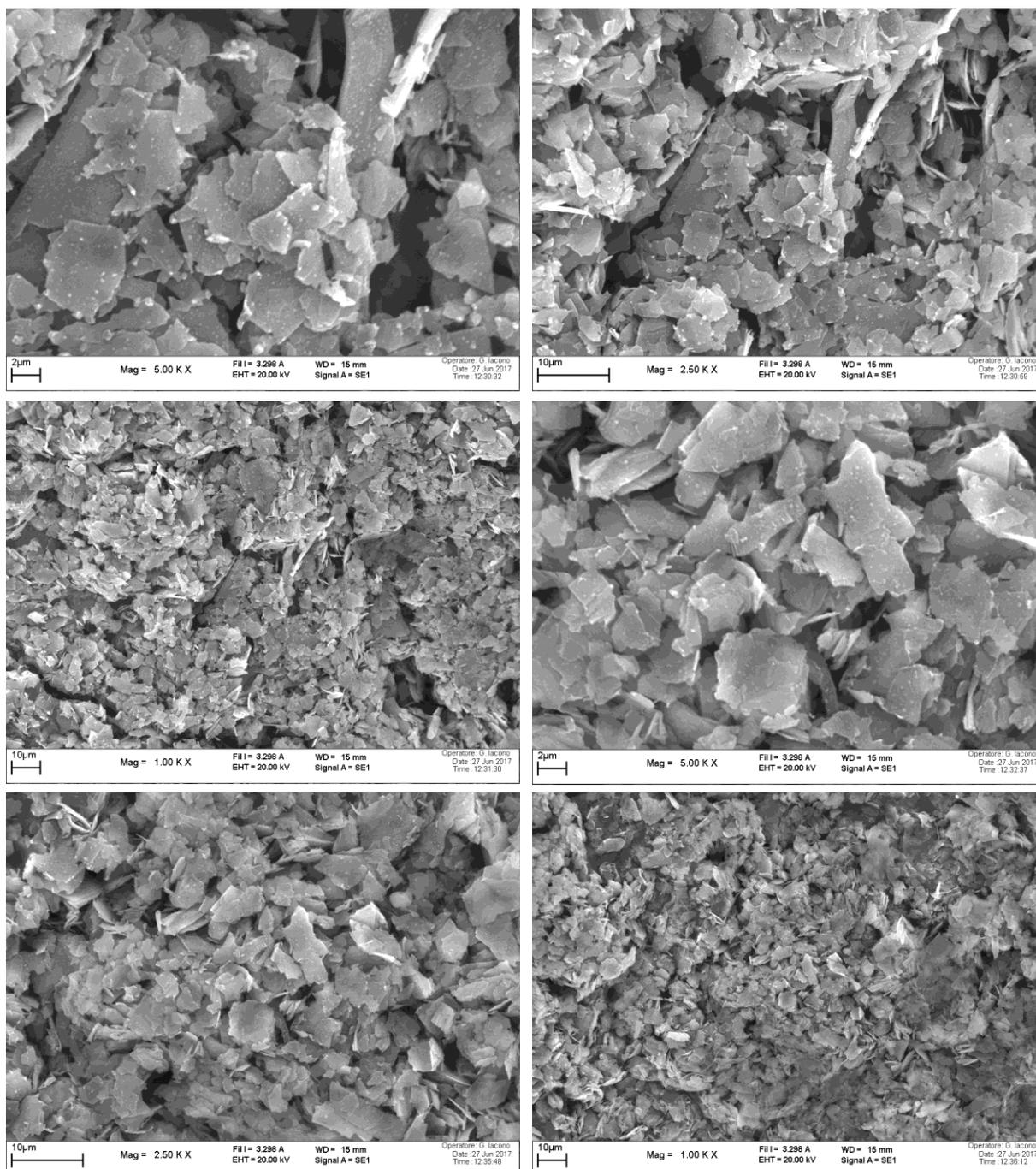


Figura 4.43: Osservazioni al SEM della superficie di TPP+IS1.

In Figura 4.44 è riportato il fermoimmagine del momento precedente l'innesco per le formulazioni indagate in questa sezione. Anche in questo caso, i materiali a matrice PP hanno innescato prima di formare la barriera protettiva e senza significative modificazioni morfologiche. I materiali a matrice EVA hanno evidenziato, invece, la formazione di uno strato protettivo carbonioso esteso, coadiuvato dalla presenza dell'additivo inorganico che si è disposto formando una barriera superficiale prima dell'innesco.

4.8 TPP e TEVA + MH

I residui di combustione di tali sistemi sono risultati pari a circa il 46%, un valore approssimabile a quanto si ottiene per il residuo calcolato (48%). Questo significa che,

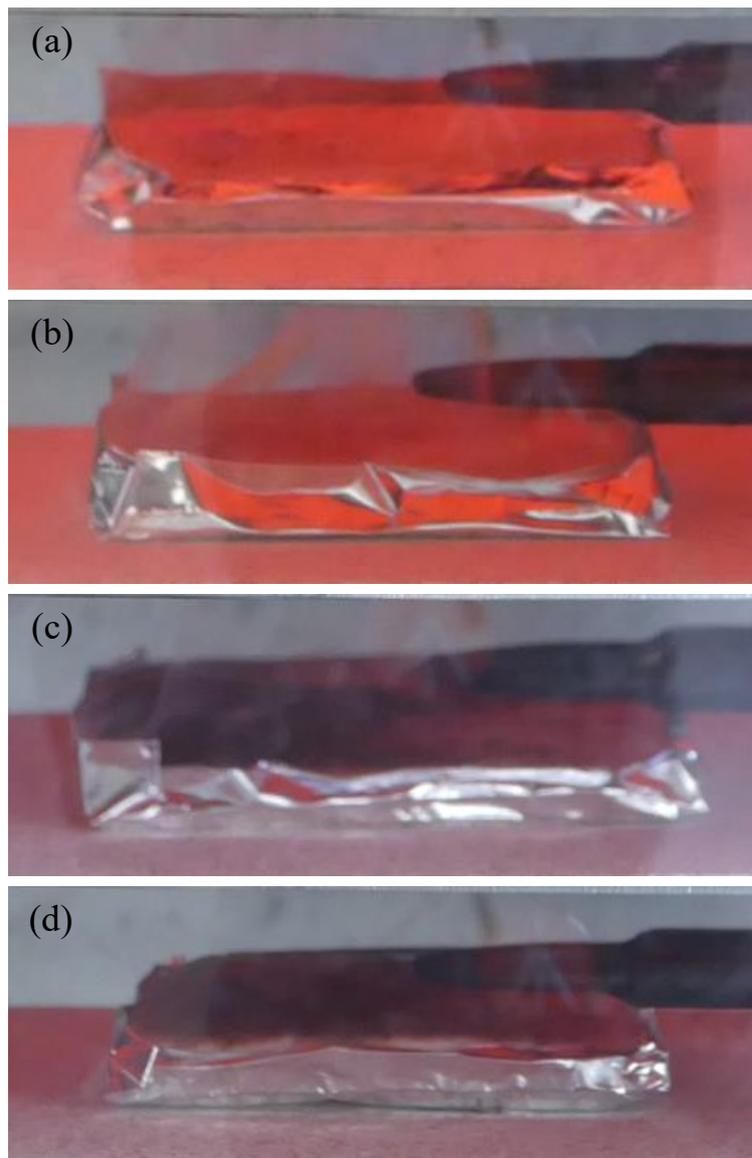


Figura 4.44: Momento prima dell'innesco per (a) TPP+IS1, (b) TPP+IS2, (c) TEVA+IS1 e (d) TEVA+IS2.

probabilmente, il sistema ha avuto un comportamento che ha rispecchiato abbastanza fedelmente quello della somma del polimero più il sistema di polveri.

TPP+MH ha formato un residuo compatto (Figura 4.45), con struttura pulverulenta e facilmente disagiabile. Questo è confermato dal fatto che si sono generate crepe macroscopiche nel materiale già durante la combustione, ad indicare che le particelle non hanno dato luogo a fenomeni di aggregazione sufficientemente significativi da fornire al residuo una sufficiente resistenza meccanica. Si fa notare che in questo sistema, come in quello contenente esclusivamente talco, si è riscontrato un certo annerimento, concentrato sui bordi del residuo, indice della formazione, seppur estremamente ridotta, di char. Il materiale ha, inoltre, evidenziato un minimo rigonfiamento durante la combustione.

Per quanto riguarda il residuo di TEVA+MH (Figura 4.46), si è ripresentata, invece, la morfologia "a crosta" riscontrata nei residui di diversi materiali a matrice EVA. Sebbene la "crosta" sembra aver mantenuto una maggiore integrità rispetto ai casi precedenti, non si è riscontrato alcun effetto protettivo di tale residuo inorganico che non ha impedito né smorzato l'evidente ribollimento dell'EVA durante la combustione.

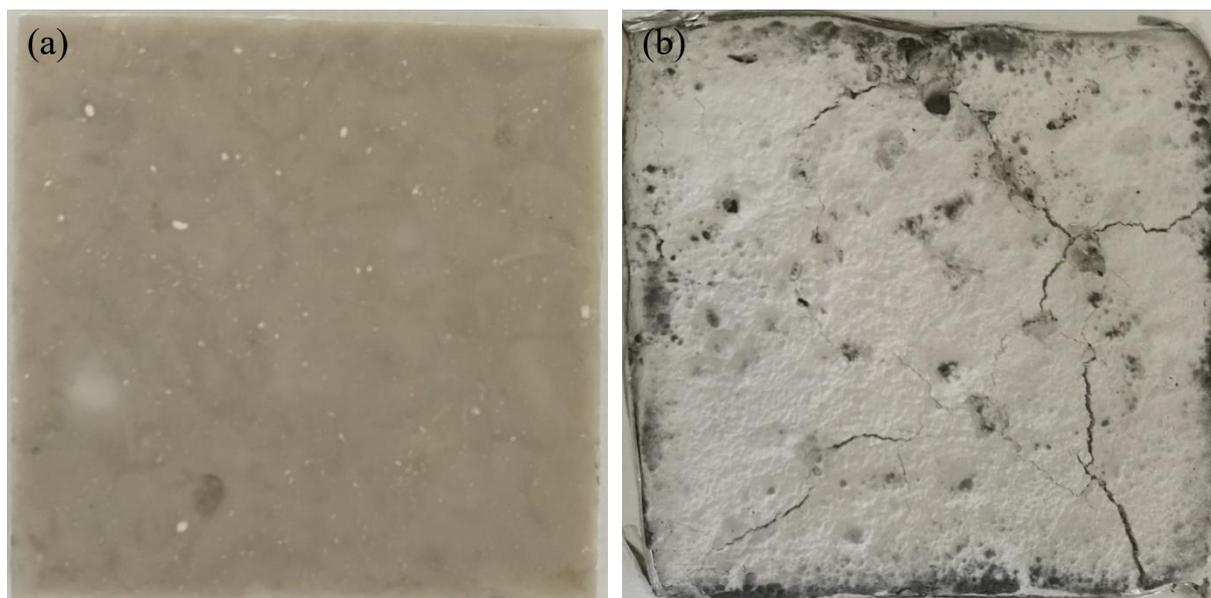


Figura 4.45: TPP+MH (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

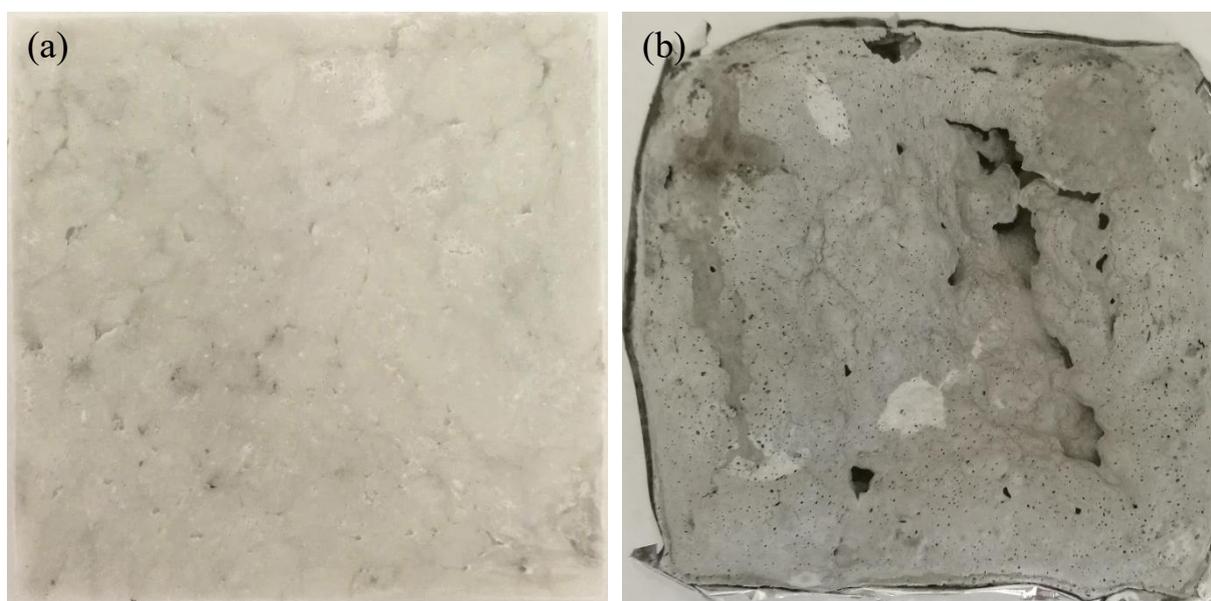


Figura 4.46: TEVA+MH (a) prima e (b) dopo la prova al cono calorimetro.

Gli spettri XRD di TPP+MH e TEVA+MH (Figura 4.47) mettono in luce lo sviluppo di interazioni differenti a seconda della matrice polimerica. In particolare, in TPP+MH si evidenzia la comparsa di un picco di elevata ampiezza centrato nei pressi di uno dei picchi principali del talco (circa $2\theta = 18^\circ$) che, invece, non compare nel pattern di diffrazione registrato per TEVA+MH. Questo comportamento differenziato per le due matrici era stato evidenziato anche nei sistemi con carbonato di calcio e la nuova fase formatasi era stata identificata come idrossido di calcio. Per il momento non è stato possibile attribuire tale picco a nessuna fase specifica. Il resto dello spettro si mantiene, invece, sostanzialmente invariato rispetto alla miscela di polveri esposta ad un flusso di 50 kW/m^2 . L'unica altra differenza significativa tra gli spettri è la maggiore definizione dei picchi dell'ossido di magnesio (fase cristallina: periclasi) la quale può essere dovuta, come già indicato in Sezione 4.5, alle maggiori temperature subite dalle polveri durante la combustione del polimero, in particolare quando la matrice è l'EVA.

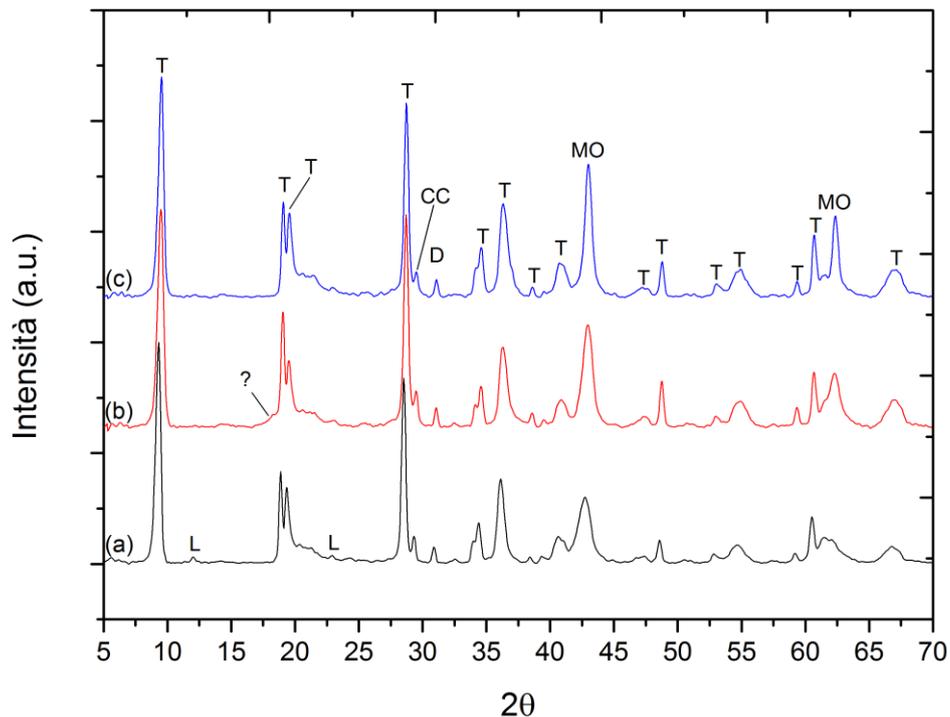


Figura 4.47: Spettri XRD di (a) T+MH dopo esposizione a 50 kW/m^2 , (b) TPP+MH e (c) TEVA+MH. T: talco; MO: ossido di magnesio; CC: carbonato di calcio; D: dolomite; L: lizardite.

Il residuo TPP+MH è stato osservato al SEM per valutarne la morfologia microscopica e osservare lo sviluppo di eventuali fenomeni agglomerativi. La Figura 4.48 mostra una morfologia delle particelle simile a quella riscontrata in TPP, con le lamelle di talco agglomerate in “blocchetti”. Non è stato possibile identificare le particelle di ossido di magnesio perché sono risultate intimamente miscelate con quelle di talco e non sono distinguibili neanche con un’analisi EDX.

Data la considerevole differenza nell’aspetto fisico dei residui di combustione di TPP+MH e TEVA+MH, anche quest’ultimo è stato analizzato al SEM. In Figura 4.49 si nota che la superficie del residuo presenta numerosi fori con diametro di qualche μm , probabilmente prodotti dalla liberazione di specie gassose dovute alla decomposizione dell’EVA e al meccanismo d’azione dell’idrossido di magnesio. Tali cavità sono profonde e sembra che attraversino tutto il frammento analizzato. Il residuo è compatto e gli additivi hanno dato luogo ad estesi fenomeni di agglomerazione. Sebbene sia, infatti, ancora possibile distinguere chiaramente alcune lamelle di talco, in alcune zone gli additivi si sono saldati e si possono individuare solo con difficoltà i loro bordi originali. La presenza di canali che attraversano tutto il campione potrebbe voler significare che le particelle hanno dato luogo a fenomeni di aggregazione durante la liberazione di volatili da parte del materiale o nelle fasi immediatamente successive. La liberazione di gas da parte del materiale potrebbe aver creato tali cavità mentre gli additivi erano ancora in forma particellare e le elevate temperature raggiunte potrebbero aver saldato (blandamente) le particelle tra loro, come avviene in un presinterizzato.

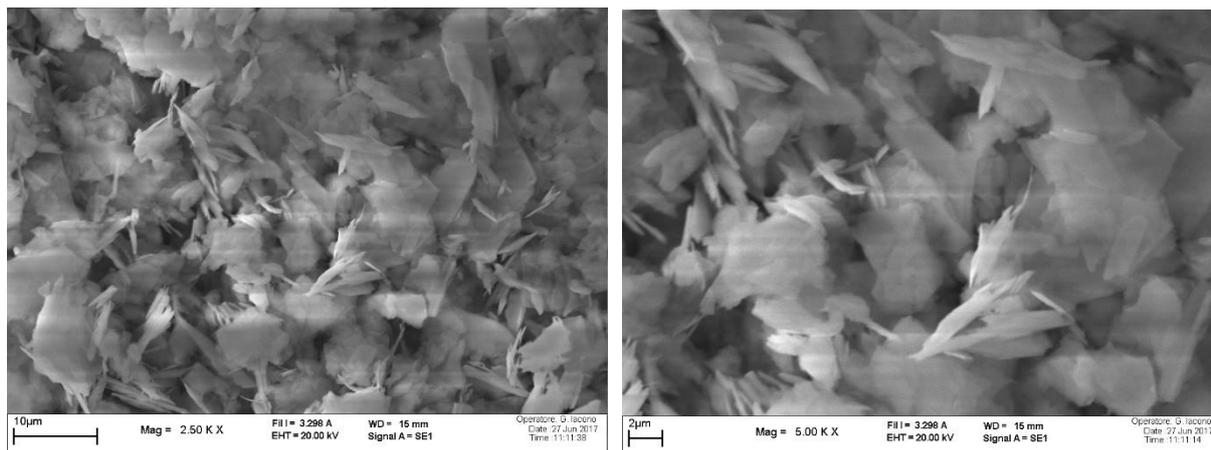


Figura 4.48: Osservazioni al SEM di TPP+MH.

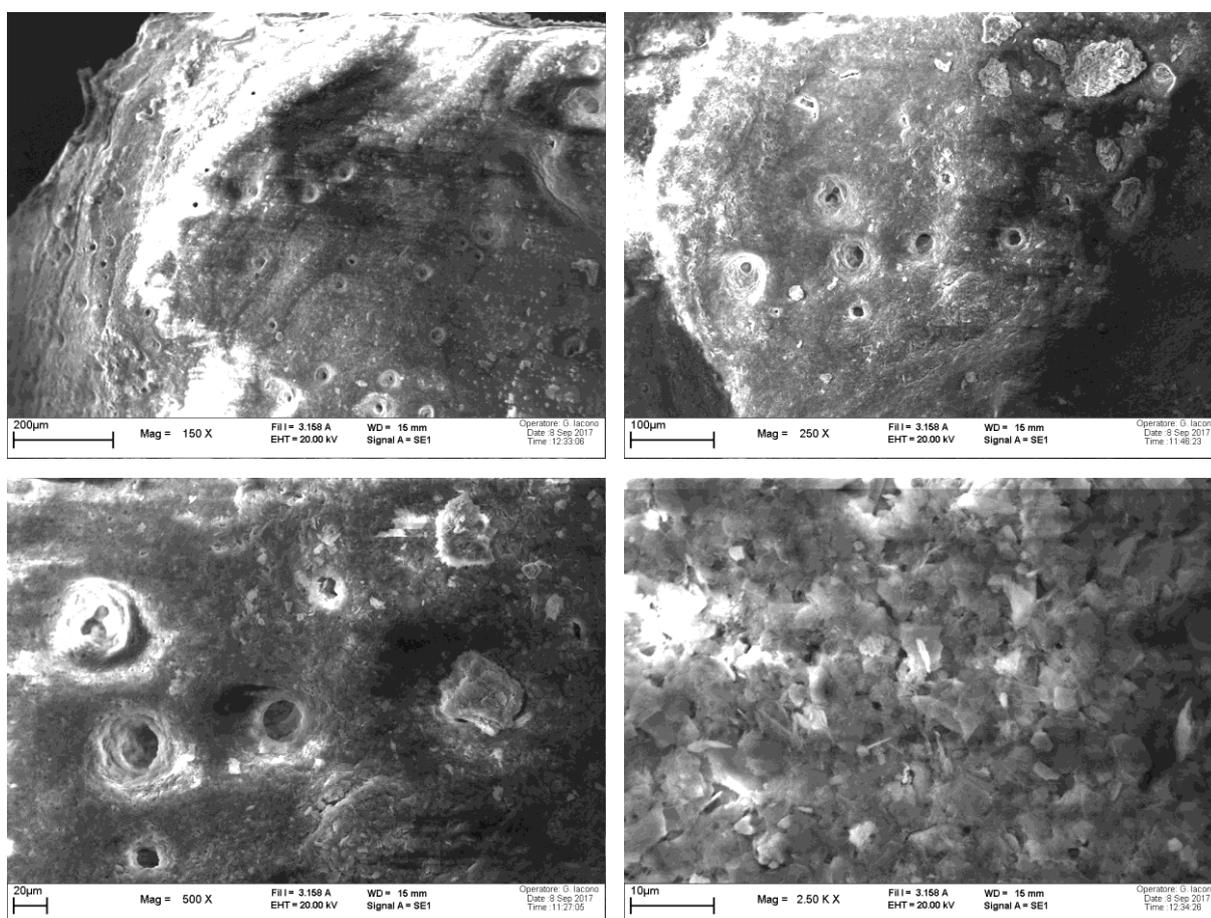


Figura 4.49: Osservazioni al SEM di TEVA+MH.

Anche in questo caso non si è osservata nessuna reazione di charring per il sistema matrice PP (Figura 4.50a) prima dell'innesco. Il sistema a matrice EVA ha evidenziato, invece, un significativo rigonfiamento con esposizione della frazione inorganica e charring superficiale già prima dell'innesco.

4.9 Riepilogo analisi sui sistemi con polimero

In Tabella 4.2 e Tabella 4.3 sono riepilogati i dati più importanti ricavati dall'analisi dei residui di combustione delle matrici polimeriche caricate rispettivamente con carbonato di calcio e talco. Tali tabelle costituiscono un utile strumento di consultazione durante la lettura dei capitoli

successivi e, assieme alla Tabella 3.3, possono fornire utili indicazioni sull'effetto della presenza del polimero sulle interazioni tra i filler inorganici e i ritardanti di fiamma utilizzati.

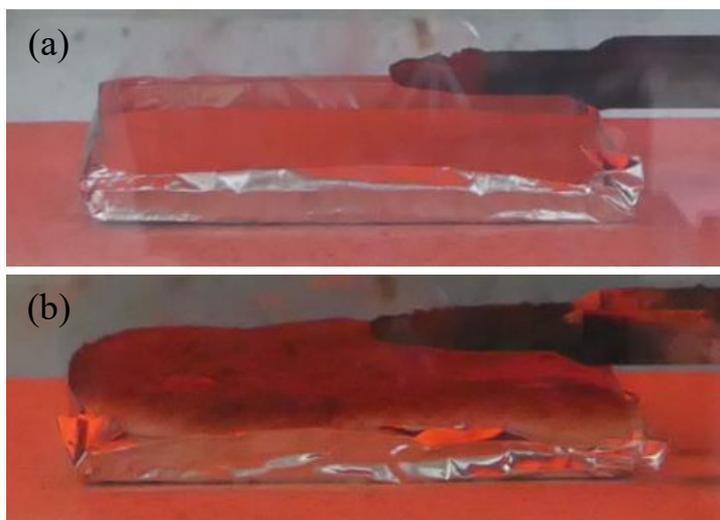


Figura 4.50: Momento prima dell'innesco per (a) TPP+MH e (b) TEVA+MH.

Tabella 4.2: Tabella riassuntiva sistemi caricati con carbonato di calcio.

| Materiale | Fasi polveri irraggiate | Char pre-innesco | Rigonfiamento | Residuo calcolato | Residuo sperimentale | Coesione | Fasi riscontrate |
|------------------|--|-------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------------|---|--|
| CCPP | CaCO ₃ | No | Lieve | 34% | 37% | No | CaCO ₃ |
| | CaMg((CO) ₃) ₂ | | | | | | Ca(OH) ₂ CaMg((CO) ₃) ₂ |
| CCEVA | CaCO ₃ | Si | No | 34% | 38% | Si | CaCO ₃ |
| | CaMg((CO) ₃) ₂ | | | | | | CaMg((CO) ₃) ₂ |
| CCPP+IS1 | CaCO ₃ | No | Lieve | 33% | 31% | Si, grazie a Ca(PO ₃) ₂ | CaCO ₃ |
| | Ca(PO ₃) ₂ | | | | | | Ca(PO ₃) ₂ |
| CCEVA+IS1 | CaCO ₃ | Si | Lieve | 33% | 33% | Si, grazie a Ca(PO ₃) ₂ | CaCO ₃ |
| | Ca(PO ₃) ₂ | | | | | | Ca(PO ₃) ₂ |
| CCPP+IS2 | - | No | Si | - | 34% | Si, grazie a Ca(PO ₃) ₂ | CaCO ₃ Ca(PO ₃) ₂ |
| | | | | | | | |
| CCEVA+IS2 | - | No | Si | - | 34% | Si, grazie a Ca(PO ₃) ₂ | CaCO ₃ Ca(PO ₃) ₂ |
| | | | | | | | |
| CCPP+MH | CaCO ₃ | | | | | | CaCO ₃ |
| | CaMg((CO) ₃) ₂ | No | Si | 34% | 44% | No | Ca(OH) ₂ CaMg((CO) ₃) ₂ |
| | MgO | | | | | | MgO |
| | Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ | | | | | | |
| CCEVA+MH | CaCO ₃ | | | | | | CaCO ₃ |
| | CaMg((CO) ₃) ₂ | Si | No | 34% | 47% | Si | CaMg((CO) ₃) ₂ |
| | MgO | | | | | | MgO |
| | Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ | | | | | | |

Tabella 4.3: Tabella riassuntiva sistemi caricati con talco.

| Materiale | Fasi polveri irraggiate | Char pre-innesco | Rigonfiamento | Residuo atteso | Residuo medio | Coesione | Fasi riscontrate |
|------------------|---|-------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|--|
| TPP | Talco MgCO ₃ | No | Lieve | 40% | 40% | No | Talco |
| TEVA | Talco MgCO ₃ | Poco | Lieve | 40% | 41% | Lieve | Talco |
| TPP+IS1 | Talco Alone amorfo | No | Si | 43% | 42% | Si | Talco Alone amorfo |
| TEVA+IS1 | Talco Alone amorfo | Si | Si | 43% | 42% | Si | Talco Alone amorfo |
| TPP+IS2 | - | No | Si | - | 43% | Si | Talco Alone amorfo |
| TEVA+IS2 | - | Si | Si | - | 43% | Si | Talco Alone amorfo |
| TPP+MH | Talco MgO CaCO ₃ Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ | No | Lieve | 48% | 46% | No | Talco MgO CaCO ₃ ? |
| TEVA+MH | Talco MgO CaCO ₃ Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅ | Si | No | 48% | 46% | Si | Talco MgO CaCO ₃ |

5 Risultati test al cono calorimetro

In questa sezione si commenteranno i risultati delle prove al cono calorimetro effettuate sulle composizioni indicate in Tabella 4.1, mettendo in relazione i dati ricavati dalla prova con quanto si è evidenziato nell'analisi svolte nei Capitoli 3 e 4.

In Tabella 5.1 e in Tabella 5.2 sono riportati i risultati ottenuti per alcuni parametri registrati dallo strumento (TTI, pkHRR, TTP, THR, MLR e EHC) e sono stati calcolati due indici di performance del comportamento del materiale durante un incendio, il Fire Performance Index (FPI) e il Fire Growth Rate (FIGRA). FPI è definito secondo la relazione (5.1).

$$FPI = \frac{pkHRR}{TTI} \quad (5.1)$$

Tale parametro è un buon indicatore del *fire hazard* del materiale che risulterà tanto più ridotto quanto più FPI sarà basso. FIGRA è, invece, correlato alla velocità di crescita dell'incendio e può essere calcolato secondo (5.2).

$$FIGRA = \frac{pkHRR}{TTP} \quad (5.2)$$

Come per FPI, valori più bassi sono ritenuti migliori, in quanto la crescita dell'incendio avverrà più lentamente.

In questo capitolo verranno, inoltre, riportate e commentate le curve HRR e THR. Le curve HRR danno una stima del comportamento del materiale durante le prove di combustione forzata e, in particolare, descrivono la velocità di rilascio di calore da parte del materiale. Le curve THR indicano, invece, il calore totale rilasciato dal materiale.

Dopo aver presentato brevemente i dati relativi alle matrici polimeriche (PP ed EVA) tal quali che sono state utilizzate, si approfondirà adeguatamente il comportamento dei sistemi più complessi analizzati. Si è deciso di commentare i dati ricavati dalle prove al cono calorimetro suddividendo i materiali in funzione della coppia matrice polimerica-filler inorganico (ad esempio tutti i sistemi a base PP con carbonato di calcio, tutti quelli con talco e così via). Questa scelta è stata effettuata perché normalmente il materiale viene venduto (in particolare il PP) già come *compound* che, se necessario, dovrà essere successivamente additivato con ritardanti alla fiamma. Comprendere come i diversi ritardanti agiscono su un determinato compound è, dunque, di fondamentale importanza. Alla fine del capitolo, si procederà, comunque, ad un breve confronto delle formulazioni testate.

5.1 PP ed EVA

Come è già stato indicato nel Capitolo 1, il PP e l'EVA non presentano una elevata resistenza alla fiamma (Figura 5.1). Entrambi innescano dopo una breve esposizione a 50 kW/m² e bruciano molto rapidamente, fino ad esaurirsi completamente. Le curve HRR di entrambi i materiali mostrano una rapida crescita fino al valore di picco, in seguito al quale si verifica un crollo dovuto al consumo completo del materiale. L'innescò dell'EVA risulta leggermente ritardato rispetto a quello del PP, grazie al rilascio di acido acetico durante la degradazione termica del materiale che inquina gli altri gas maggiormente combustibili rilasciati durante la sua degradazione. L'EVA presenta inoltre un valore di picco maggiore e brucia intensamente con un evidente ribollimento. Le curve THR risultano praticamente sovrapponibili e dimostrano che per entrambi i materiali il rilascio di calore è limitato ad un breve intervallo di tempo.

Tabella 5.1: Risultati del test al cono calorimetro (flusso 50 kW/m²) per i materiali a matrice PP.

| Materiale | TTI (s) | pkHRR (kW/m²) | TTP (s) | THR (MJ/m²) | MLR_{av} (g/s m²) | EHC_{av} (MJ/kg) | FPI (kW/s m²) | FIGRA (kW/s m²) |
|---------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| PP | 29,7 | 1863 | 133,3 | 94,8 | 20,3 | 39,3 | 62,8 | 14,0 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 0,6 | 64 | 3,1 | 0,9 | 0,5 | 0,5 | 1,6 | 0,8 |
| CCPP | 37,7 | 402 | 146,0 | 81,5 | 5,3 | 35,0 | 10,7 | 2,8 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 2,3 | 24,2 | 10,6 | 1,2 | 0,1 | 0,9 | 0,7 | 0,0 |
| CCPP+IS1 | 17,3 | 327,9 | 129,3 | 65,7 | 5,3 | 30,4 | 19,5 | 2,7 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 2,9 | 19,3 | 36,7 | 2,7 | 0,5 | 0,3 | 4,8 | 0,8 |
| CCPP+IS2 | 20,0 | 370 | 148,7 | 78,0 | 5,2 | 32,1 | 18,5 | 2,5 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 0,5 | 9,2 | 12,9 | 2,9 | 0,1 | 1,4 | 0,5 | 0,3 |
| CCPP+IS1 eccesso | 20,7 | 503 | 158,0 | 73,6 | 8,0 | 29,4 | 24,8 | 3,2 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 3,1 | 31,6 | 24,2 | 0,8 | 0,2 | 0,3 | 4,9 | 0,3 |
| CCPP+MH | 29,0 | 293 | 133,0 | 67,3 | 4,0 | 32,9 | 10,1 | 2,3 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 0,5 | 16,1 | 27,0 | 1,3 | 0,1 | 5,4 | 0,6 | 0,6 |
| TPP | 44,3 | 509 | 123,3 | 80,4 | 5,5 | 34,3 | 11,5 | 4,1 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 2,3 | 8,3 | 5,0 | 2,5 | 0,2 | 3,2 | 0,7 | 0,2 |
| TPP+IS1 | 25,3 | 337 | 138,0 | 67 | 4,4 | 33,5 | 13,3 | 2,5 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 1,5 | 16,6 | 16,0 | 2,7 | 0,2 | 1,6 | 0,5 | 0,4 |
| TPP+IS2 | 34,7 | 326 | 120,0 | 71 | 4,1 | 33,4 | 9,8 | 2,7 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 7,6 | 5,7 | 3,5 | 3,1 | 0,1 | 0,6 | 2,6 | 0,1 |
| TPP+MH | 41,0 | 383 | 114,0 | 66 | 4,8 | 30,4 | 9,3 | 3,4 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 1,7 | 19,0 | 12,5 | 11,8 | 0,2 | 5,5 | 0,1 | 0,2 |

Tabella 5.2: Risultati del test al cono calorimetro (flusso 50 kW/m²) per i materiali a matrice EVA.

| Materiale | TTI (s) | pkHRR (kW/m²) | TTP (s) | THR (MJ/m²) | MLR_{av} (g/sm²) | EHC_{av} (MJ/kg) | FPI (kW/sm²) | FIGRA (kW/sm²) |
|------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| EVA | 35,0 | 2128,3 | 134,0 | 98,0 | 20,5 | 37,0 | 60,8 | 15,9 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 1,0 | 106,7 | 5,3 | 5,3 | 6,4 | 2,7 | 2,7 | 0,9 |
| CCEVA | 38,3 | 917,3 | 134,0 | 78,4 | 10,2 | 35,3 | 24,0 | 6,9 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 2,3 | 34,5 | 19,1 | 1,1 | 0,0 | 0,8 | 1,9 | 0,9 |
| CCEVA+IS1 | 22,3 | 286,6 | 152,0 | 71,2 | 5,6 | 28,9 | 12,8 | 2,1 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 0,6 | 8,4 | 58,9 | 1,7 | 0,2 | 1,2 | 0,6 | 1,0 |
| CCEVA+IS2 | 18,0 | 303,5 | 98,0 | 74,4 | 5,2 | 29,4 | 16,9 | 3,1 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 1,0 | 21,5 | 10,4 | 1,8 | 0,1 | 0,6 | 0,5 | 0,5 |
| CCEVA+MH | 42,0 | 547,1 | 94,0 | 68,0 | 7,7 | 31,5 | 13,2 | 5,8 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 5,3 | 35,8 | 3,5 | 1,3 | 0,2 | 0,3 | 2,1 | 0,5 |
| TEVA | 46,3 | 476,7 | 106,0 | 76,0 | 5,4 | 33,9 | 10,3 | 4,5 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 2,1 | 13,0 | 7,2 | 1,5 | 0,1 | 1,2 | 0,3 | 0,4 |
| TEVA+IS1 | 31,3 | 371,8 | 138,7 | 64,2 | 5,5 | 31,2 | 11,9 | 2,7 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 2,1 | 27,3 | 11,0 | 1,8 | 0,4 | 0,7 | 0,7 | 0,4 |
| TEVA+IS2 | 38,7 | 380,6 | 171,3 | 67,0 | 6,1 | 30,3 | 9,9 | 2,2 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 1,5 | 33,4 | 21,6 | 1,6 | 0,8 | 0,7 | 1,3 | 0,1 |
| TEVA+MH | 44,3 | 409,6 | 94,7 | 68,6 | 6,6 | 30,2 | 9,3 | 4,4 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 3,2 | 24,3 | 10,1 | 3,2 | 0,2 | 1,7 | 0,7 | 0,7 |

5.2 Sistemi a base CCPP

Le curve HRR e THR misurate per i sistemi preparati a partire da polipropilene additivato con carbonato di calcio sono riportate in Figura 5.2. L'aggiunta di carbonato di calcio alla matrice di PP ha determinato un significativo miglioramento dei principali parametri misurati al cono calorimetro. Si è riscontrato, infatti, un incremento del tempo di innesco con una contestuale diminuzione del valore di picco della curva HRR. Tale diminuzione non è, tuttavia, spiegabile unicamente con il fatto che parte della frazione combustibile è stata sostituita con il carbonato di calcio, ma può essere ascritta alla formazione di uno strato inorganico protettivo sulla superficie del materiale. Questa ipotesi è supportata dal fatto che la curva HRR presenta un incremento più lento nella prima parte, fino al raggiungimento del picco, e una lenta discesa. Il consumo della frazione combustibile è avvenuto, dunque, molto più lentamente rispetto al PP tal quale, come anche indicato dalla diminuzione del valore medio di MLR. Questo aspetto si riflette ovviamente anche sull'andamento della curva THR, la quale presenta una pendenza inferiore rispetto alla matrice tal quale, con un più lento raggiungimento del valore finale, che risulta significativamente ridotto. I miglioramenti di questi parametri hanno determinato anche un effetto positivo su FPI e FIGRA.

L'introduzione di IS1 come ritardante alla fiamma non ha determinato un significativo miglioramento del comportamento del materiale in situazioni di combustione forzata. Come era lecito attendersi, l'innesco risulta anticipato rispetto a CCPP a causa della liberazione di gas infiammabili durante la degradazione dell'additivo intumescente. Il valore di pkHRR è stato ridotto solo marginalmente dall'introduzione di IS1 mentre il THR è diminuito maggiormente a causa dell'ulteriore riduzione della frazione di materiale combustibile. L'andamento della curva HRR è differente rispetto a CCPP: dopo l'innesco, infatti, si evidenzia una crescita rapida fino al valore di picco seguita da un intervallo di tempo in cui si mantiene pressoché costante e, infine, da una lenta diminuzione. Questo andamento è quello tipico di sistemi intumescenti, in cui la zona in cui HRR si mantiene costante (a volte si evidenzia un secondo picco, si veda Capitolo 1) è dovuta alla formazione di una barriera protettiva isolante sulla superficie del materiale. Questo aspetto si riflette anche sull'andamento della curva THR, che evidenzia una pendenza inferiore rispetto a CCPP. Nonostante la formazione di una barriera protettiva più compatta sulla superficie del materiale (si veda Capitolo 4), la velocità media con cui il materiale è stato consumato è rimasta pressoché identica a CCPP. Il valore di FPI di tale sistema è incrementato rispetto a CCPP, indice di un peggioramento della performance del materiale: la diminuzione di pkHRR non è, infatti, sufficiente a bilanciare il dimezzamento del tempo di innesco. L'indice FIGRA si è mantenuto, invece, ad un valore comparabile rispetto a quello calcolato per CCPP.

L'introduzione del sistema intumescente alternativo, IS2, ha determinato, per alcuni parametri, risultati peggiori rispetto al riferimento CCPP. Il tempo di innesco è stato, infatti, dimezzato mentre pkHRR non ha subito significative variazioni, determinando un incremento di FPI. Il valore di FIGRA si è, invece, leggermente ridotto, grazie ad un maggiore TTP. L'andamento della curva HRR è significativamente differente rispetto a quanto riscontrato per il sistema additivato con IS1 e ricalca maggiormente quella di CCPP. Non si riscontra, infatti, una zona in cui HRR si mantiene costante, indice che la barriera rigonfiata formatasi durante la combustione potrebbe aver avuto un effetto protettivo meno efficace rispetto a quanto osservato per CCPP+IS1.

CCPP+IS1 eccesso è stata testata per valutare l'effetto che l'estesa formazione di δ -metafosfato di calcio durante la combustione ha sul comportamento del materiale in condizioni di combustione forzata. Le prove al cono calorimetro hanno evidenziato un significativo peggioramento di quasi tutti i parametri misurati, nonostante l'evidente rigonfiamento del materiale e la formazione di uno strato protettivo resistente: il tempo di innesco risulta, infatti,

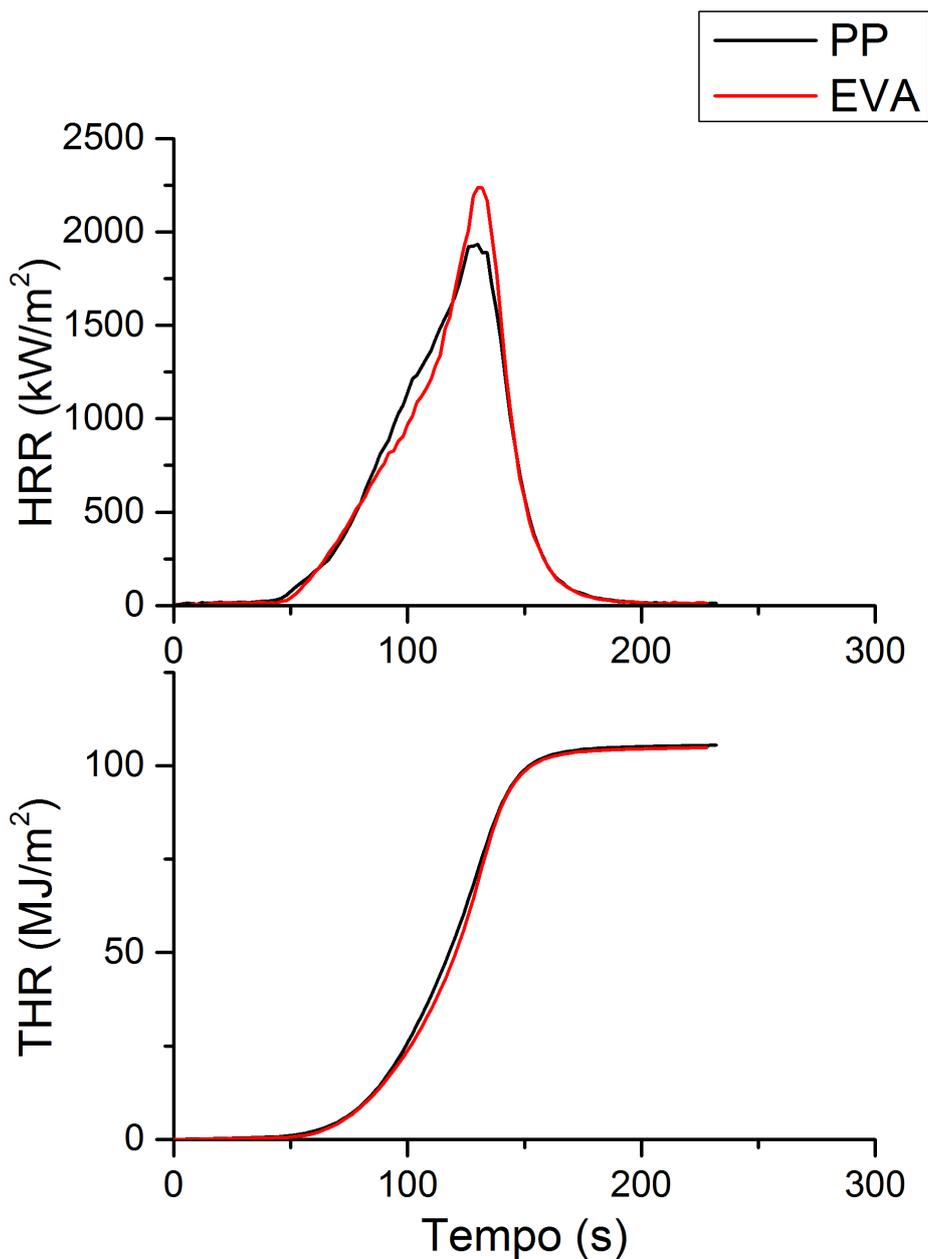


Figura 5.1: Curve HRR e THR di PP ed EVA.

inferiore, il $pkHRR$ aumenta, FPI , $FIGRA$ e MLR_{av} aumentano. L'evidente flesso riscontrato nella curva HRR può essere dovuto alla rottura dell'iniziale barriera protettiva che ha determinato una rapida esposizione del materiale combustibile sottostante. L'andamento della curva HRR mostra, inoltre, un intervallo di tempo in cui il valore di HRR si mantiene costante ad un valore di picco elevato, indice che la barriera protettiva è risultata efficace solamente quando la fiamma era ormai ampiamente sviluppata, come si può osservare anche dalla rapida crescita della curva THR. Il fosfato di calcio che si è formato in seguito alla reazione tra APP e carbonato di calcio potrebbe, quindi, non aver avuto un potere isolante sufficiente a rallentare efficacemente la degradazione termica della matrice polimerica.

I risultati migliori per le formulazioni ottenute a partire dal *compound* CCPP sono stati ottenuti utilizzando come ritardante di fiamma l'idrossido di magnesio. Secondo quanto si è potuto osservare, l'idrossido di magnesio non ha interagito (o lo ha fatto minimamente) con il

carbonato di calcio, e non ne ha, quindi, intaccato l'effetto protettivo riscontrato in CCPP. L'addizionale rigonfiamento, che era stato riscontrato solo minimamente in CCPP, ha sicuramente contribuito al miglioramento delle performance del materiale durante la combustione forzata. A parte la lieve diminuzione del tempo di innesco, si registra un effetto positivo su pkHRR, THR e su MLR, con l'ottenimento dei valori di FPI e FIGRA migliori tra le formulazioni a base CCPP. La curva HRR di CCPP+MH presenta una lenta decrescita dopo il valore di picco, determinando un lento rilascio di calore evidenziabile anche nella curva THR.

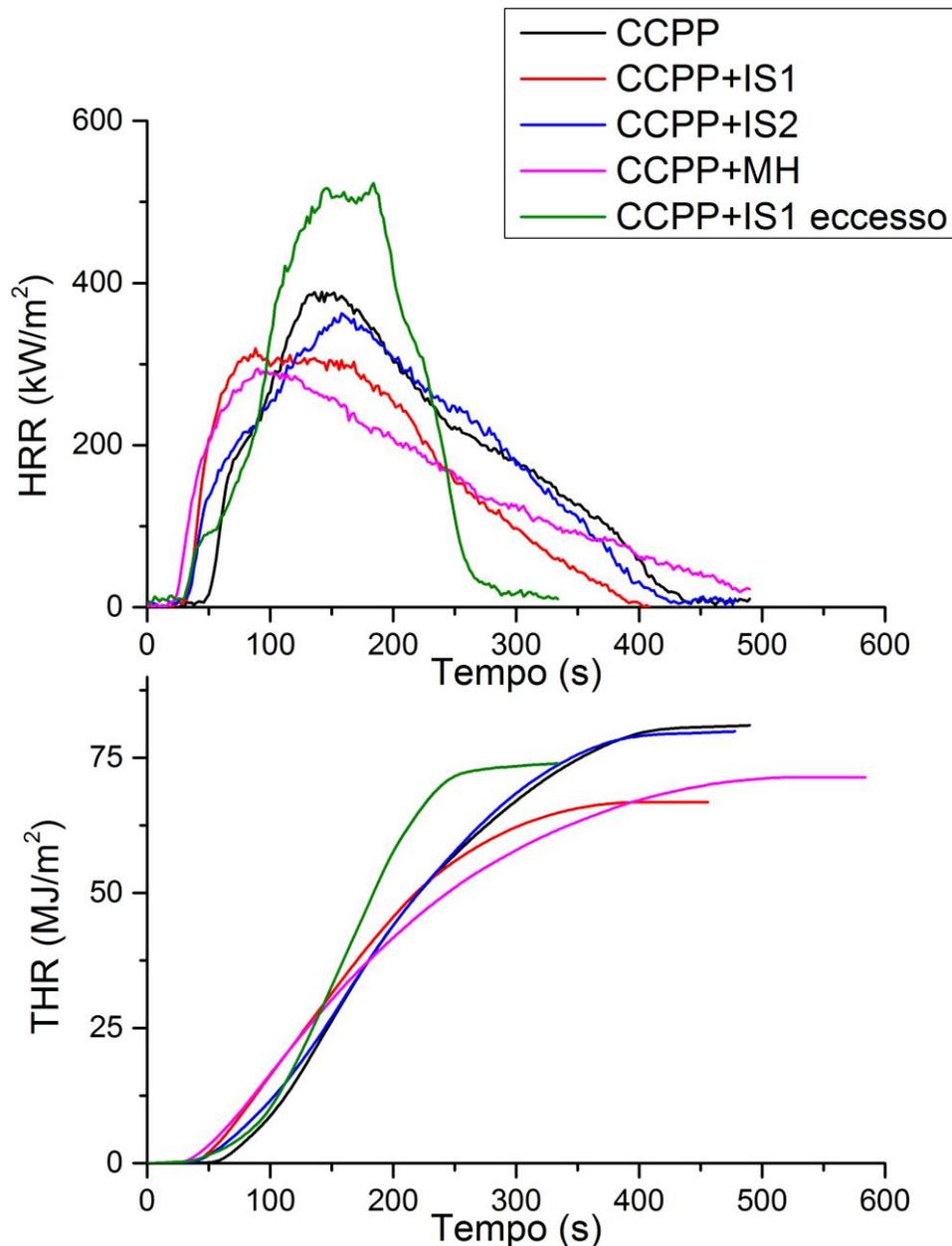


Figura 5.2: Curve HRR e THR dei sistemi a base CCPP.

5.3 Sistemi a base TPP

L'utilizzo di un *compound* contenente talco invece di carbonato di calcio ha determinato una significativa variazione del comportamento dei materiali durante il test al cono calorimetro

(Figura 5.3). Il sistema TPP di riferimento ha avuto, infatti, un innesco significativamente più ritardato rispetto a CCPP ma un valore di pkHRR maggiore. Questo è in linea con quanto è stato ricavato in altri studi [1; 3] e dimostra come anche filler inerti diversi possano influenzare il comportamento del materiale durante la combustione forzata. I valori di THR e MLR registrati per TPP indicano un significativo miglioramento rispetto alla matrice polimerica tal quale, in questo caso paragonabili con i valori ottenuti per CCPP. Gli indici FPI e FIGRA migliorano anch'essi e FPI presenta un valore interessante già senza l'inserimento di ritardanti di fiamma. La curva HRR di TPP presenta una rapida salita fino al picco con una lenta discesa, evidenziata anche dall'ampia zona di transizione dalla zona lineare all'asintoto nella curva THR.

L'aggiunta a TPP di IS1 ha determinato, come previsto, una riduzione del tempo di innesco del materiale ed una significativa riduzione del valore di pkHRR rispetto a TPP. Anche i valori di THR e MLR sono diminuiti in seguito all'aggiunta di tale additivo, che ha determinato un significativo rallentamento del consumo del materiale durante la combustione. FPI risente in modo negativo dell'innesco anticipato e risulta superiore rispetto al riferimento. Si è, invece, calcolato il valore migliore di FIGRA riscontrato per i materiali preparati a partire da TPP, grazie al fatto che il picco di HRR è stato raggiunto a tempi maggiori. Nonostante la presenza dell'additivo intumescente, la curva HRR non mostra una zona ad andamento costante dovuta alla formazione di una barriera protettiva e risulta simile a quella riscontrata per il riferimento TPP. Dopo l'innesco, il valore di HRR cresce, infatti, fino al valore di picco ed esibisce una lenta decrescita fino allo zero. Come per TPP, la lenta decrescita di HRR si rispecchia, nella curva THR, in un lento raggiungimento del valore finale.

L'utilizzo del sistema intumescente alternativo, IS2, ha comportato una riduzione inferiore del tempo di innesco che è risultato superiore rispetto alla matrice di PP tal quale. Il valore di pkHRR registrato per questa formulazione è stato il migliore tra i materiali preparati a partire da TPP e, unitamente all'innesco ritardato, ha determinato un ottimo valore di FPI. L'andamento della curva HRR risulta molto simile al sistema TPP+IS1 con una rapida crescita fino al valore di picco ed una successiva discesa che avviene, in questo caso, più lentamente. La curva THR ha nella zona approssimabile linearmente un andamento simile rispetto al sistema con IS1, ma una più lenta flessione verso il valore finale di tale parametro, che risulta leggermente maggiore, ma in linea con i risultati ottenuti nei diversi test effettuati.

La formulazione contenente talco e idrossido di magnesio (TPP+MH) ha evidenziato un comportamento interessante nelle prime fasi della combustione. L'innesco è stato, infatti, solo leggermente anticipato rispetto al riferimento TPP e il valore di pkHRR, sebbene maggiore rispetto a quanto ottenuto con l'aggiunta di uno dei due sistemi intumescenti, si è mantenuto ad un valore di plateau per un ridotto intervallo di tempo. L'indice FPI calcolato per questa formulazione risulta il migliore dei materiali a base TPP, tuttavia, il rapido raggiungimento del valore di picco comporta l'ottenimento di un valore di FIGRA maggiore rispetto alle formulazioni con i ritardanti di fiamma intumescenti. Dopo l'intervallo a HRR costante, la decrescita ricalca quella del sistema TPP+IS1, il quale presenta anche una curva THR molto simile a TPP+MH.

5.4 Sistemi a base CCEVA

Sebbene i materiali testati fossero fortemente caricati (45% in peso di polimero nelle composizioni con filler inorganico e ritardante alla fiamma), il cambio di matrice polimerica ha avuto un effetto molto significativo sulla loro resistenza alla fiamma (Figura 5.4), in quanto la diversa chimica dei due polimeri e la loro differente degradazione hanno un'importanza significativa nella combustione dei materiali finali. L'aggiunta di carbonato di calcio ad una matrice di EVA non ha, infatti, determinato gli stessi effetti benefici che si sono riscontrati in

PP. Come già riportato nel Capitolo 4, durante la combustione non si forma una barriera protettiva e il materiale è stato consumato rapidamente (si veda il valore medio di MLR). Per questo motivo, il valore di picco HRR, sebbene diminuito rispetto ad EVA tal quale, è risultato pari a più del doppio di quello misurato per CCPP. L'innesco del materiale è stato comunque leggermente ritardato rispetto a EVA tal quale e il THR è risultato comparabile ai valori caratteristici delle altre composizioni con lo stesso quantitativo di polimero. Gli indici FPI e FIGRA sono risultati peggiori rispetto agli altri materiali caricati oggetto di questo studio.

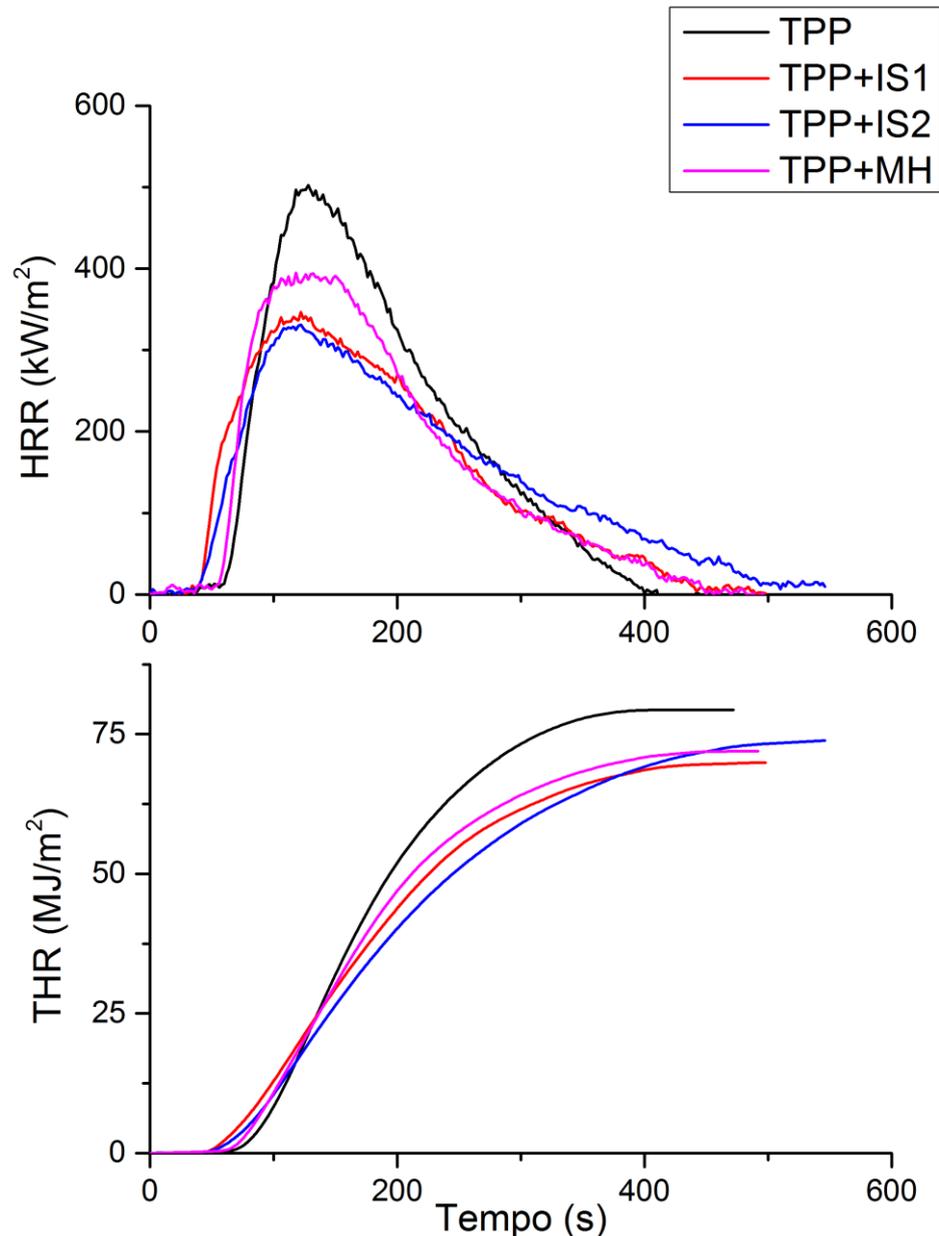


Figura 5.3: Curve HRR e THR dei sistemi a base TPP.

Nonostante il significativo anticipo dell'innesco (pressoché dimezzato), l'aggiunta del sistema intumescente IS1 ha comportato un significativo miglioramento del comportamento del materiale durante le prove di combustione forzata. Il valore di pkHRR risulta ridotto e ha

comportato una riduzione degli indici FPI e FIGRA. Quest'ultimo, in particolare, è il minimo che è stato calcolato per le composizioni a base CCEVA. L'andamento della curva HRR mostra un rapido incremento dopo l'innescò fino al valore di picco oltre il quale si osserva una zona di plateau. Questo andamento corrisponde probabilmente alla formazione della barriera contenente particelle di carbonato di calcio tenute assieme da δ -metafosfato di calcio, similmente a quanto osservato per CCPP+IS1. Il lento declino della curva HRR implica che la curva THR abbia un andamento lineare fino quasi al raggiungimento del valore finale.

Un comportamento molto simile è stato riscontrato per il sistema CCEVA+IS2, anche se tale materiale si è comportato complessivamente peggio. L'innescò è risultato, infatti, ulteriormente anticipato e pkHRR è leggermente incrementato, determinando valori di FPI e FIGRA maggiori. L'andamento della curva HRR risulta simile a quello di CCEVA+IS1 con un rapido raggiungimento del valore di picco ed un assestamento ad un valore costante prima del declino fino allo zero. Allo stesso modo, anche le due curve THR risultano simili.

L'idrossido di magnesio non ha avuto un'elevata efficacia come ritardante su sistemi del tipo CCEVA+MH. In assenza di APP, infatti, il materiale non ha formato una barriera inorganica compatta che isolasse la frazione combustibile dal fronte di fiamma e si consuma quindi abbastanza rapidamente come riscontrato per CCEVA. L'aggiunta di idrossido di magnesio ha, comunque, comportato un miglioramento dei principali parametri misurati al cono calorimetro, ma non a livelli paragonabili a quelli riscontrati con gli altri ritardanti di fiamma. Al di là di un ritardo nell'innescò, il materiale è bruciato rapidamente e un elevato valore di pkHRR è stato misurato. La curva HRR presenta una peculiare forma con due picchi molto evidenti separati da una zona di minimo locale che si riflette nell'ottenimento di un flesso nella curva THR. Questo andamento potrebbe essere dovuto all'esaurimento dell'effetto di ritardo alla fiamma determinato dalla reazione di disidratazione dell'idrossido prima che il fenomeno di combustione sia stato completamente limitato, unito alla già citata mancanza di una efficace barriera protettiva.

5.5 Sistemi a base TEVA

Le curve HRR e THR delle formulazioni a base TEVA sono indicate in Figura 5.5. L'inserimento di talco come filler inorganico ha determinato, al contrario di quanto osservato per il PP, un maggiore miglioramento del comportamento del materiale durante il test al cono calorimetro rispetto a quando è presente carbonato di calcio. Il talco ha, infatti, creato una barriera protettiva sulla superficie che ha isolato parzialmente il materiale combustibile dal fronte di fiamma e non viene distrutta durante la combustione come avveniva per il carbonato di calcio. Questo ha determinato un incremento del tempo di innescò del materiale ed una forte diminuzione di pkHRR sia rispetto a EVA tal quale che a CCEVA che ha comportato l'ottenimento di un valore di FPI inferiore. L'andamento della curva HRR ricalca, a differenza di quanto accadeva per CCEVA, quello riscontrato nelle formulazioni a base PP in cui la fase inorganica ha agito da scudo termico contro l'avanzamento della fiamma. TEVA evidenzia, infatti, una rapida crescita del valore di HRR fino al raggiungimento del picco ed una lenta decrescita fino allo zero. Il materiale si consuma, inoltre, più lentamente, come evidenziato dal valore medio di MLR. Il valore di THR risulta, invece, in linea con quanto osservato per campioni contenenti la stessa percentuale di polimero ed è stata riscontrata una lenta crescita verso il valore finale nell'ultima parte della prova.

L'utilizzo di IS1 come ritardante alla fiamma ha permesso di ottenere il valore di pkHRR inferiore per le formulazioni a base TEVA, a scapito di una significativa riduzione del tempo di innescò. Questo ha determinato un valore di FPI maggiore rispetto al riferimento TEVA, mentre il valore di FIGRA è risultato più favorevole, grazie all'incremento del tempo di ottenimento del valore di picco. La curva HRR mostra una rapida crescita fino a un flesso che

determina un rallentamento nella crescita della curva fino al picco. Dopo aver raggiunto il valore di pkHRR, la curva diminuisce prima rapidamente e poi più lentamente fino allo zero. La presenza di un flesso nella fase di crescita della curva HRR è un aspetto interessante e, secondo quanto è stato possibile osservare, potrebbe essere dovuto al, seppur lieve, rigonfiamento del materiale.

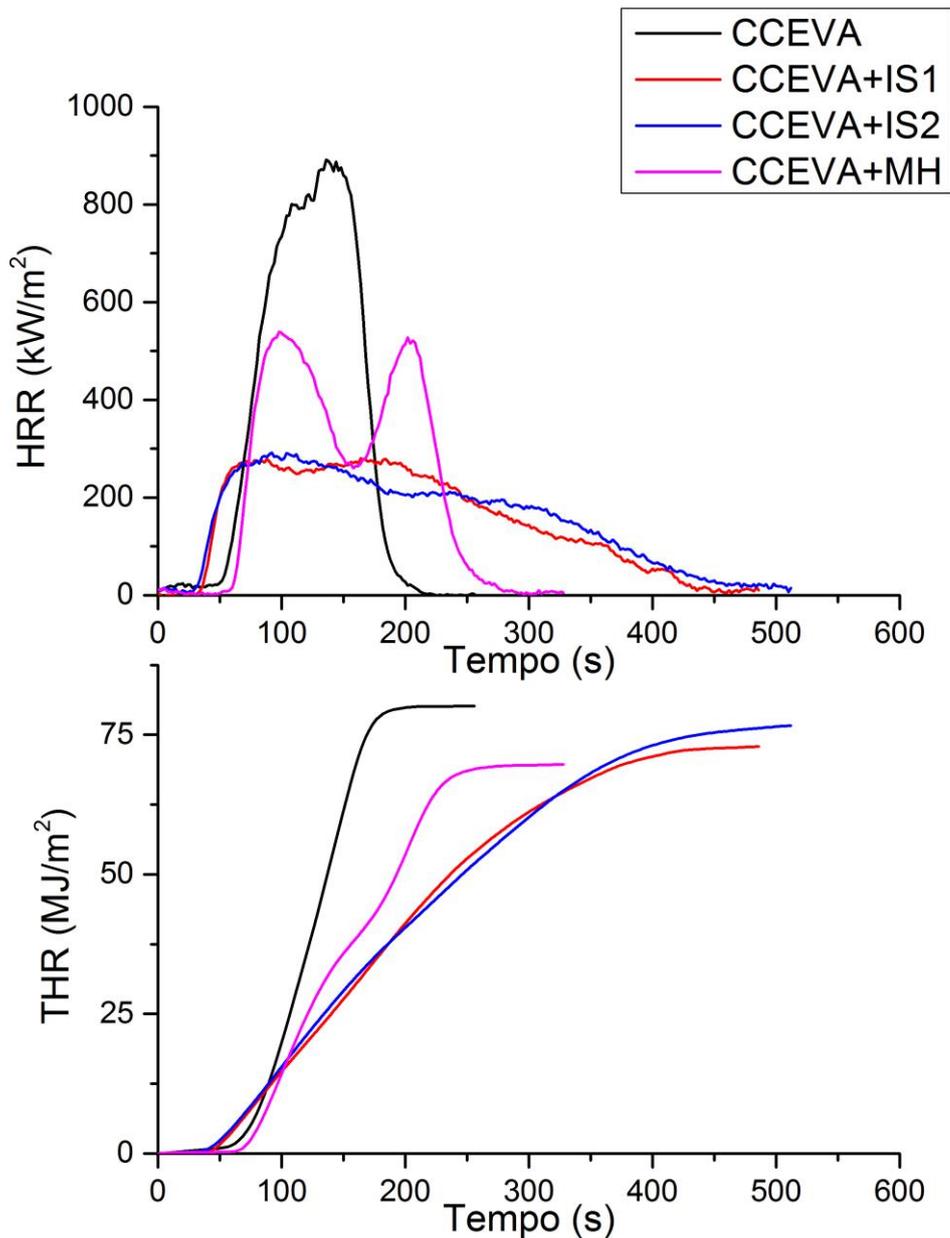


Figura 5.4: Curve HRR e THR dei sistemi a base CCEVA.

La formulazione contenente il secondo sistema intumescente, IS2, ha evidenziato valori di pkHRR simili rispetto a quelli ottenuti con IS1, ma con una riduzione del tempo di innesco minore che ha determinato un migliore FPI. L'indice FIGRA è risultato il migliore rispetto a tutte le formulazioni TEVA analizzate grazie al significativo ritardo nel tempo di raggiungimento del valore di pkHRR. La curva HRR ha un andamento simile rispetto al sistema

con IS1 ma il flesso nella fase di crescita della curva risulta più evidente ed è stato collegato, confrontando con il video registrato durante la prova, al rigonfiamento del residuo. Nelle prime fasi della combustione si forma, infatti, una barriera termica protettiva che determina la progressiva riduzione della pendenza della curva fino ad un breve intervallo in cui i valori di HRR risultano costanti. Successivamente, tale barriera rigonfia e si crepa esponendo il materiale combustibile sottostante che viene rapidamente consumato determinando il successivo incremento della curva.

TEVA+MH ha mantenuto, invece, un tempo di innesco simile a quello riscontrato per il sistema di riferimento con un leggero decremento del valore di $pkHRR$, che risulta, tuttavia, anticipato rispetto alle altre formulazioni. Il valore di FPI riscontrato per questa formulazione risulta il migliore di quelle a base TEVA, essenzialmente a causa dell'innesco ritardato, mentre il valore di FIGRA risulta meno favorevole. Il materiale non è in grado di formare una barriera termica sulla superficie che prevenga il ribollimento della matrice di EVA e, quindi, il materiale è stato consumato più rapidamente, come evidenziato anche da un valore medio di MLR superiore anche al riferimento TEVA. La curva HRR ha un andamento peculiare con uno stretto picco, raggiunto rapidamente dopo l'innesco e una successiva rapida diminuzione fino ad un intervallo in cui HRR si mantiene costante rima della rapida decrescita fino allo zero. La curva THR cresce con una pendenza simile a quella riscontrata per IS1 e IS2, ma raggiunge più rapidamente il valore finale, a causa della maggiore rapidità con cui il materiale viene consumato.

5.6 Riepilogo dati di combustione

In conclusione a questo capitolo si ritiene di interesse mettere in luce gli aspetti più interessanti derivati dall'analisi del comportamento durante le prove di combustione forzata delle formulazioni testate. Sebbene da un punto di vista pratico sia importante conoscere quale sia la migliore strategia per ritardare alla fiamma il *compound* che si ha a disposizione, una comparazione dell'effetto di ogni ritardante alla fiamma sui *compound* testati può essere ugualmente utile per scegliere il materiale con le proprietà più adatte all'applicazione di interesse.

Nel PP l'aggiunta di carbonato di calcio ha avuto un effetto complessivamente migliore sulle proprietà misurate al cono calorimetro rispetto al talco (Figura 5.6). Come si è visto nel capitolo precedente, questo non è dovuto ad una particolare interazione chimica del carbonato di calcio, che è rimasto sostanzialmente invariato anche dopo la combustione, ma a fenomeni essenzialmente fisici. La barriera formatasi durante la combustione di CCPP è probabilmente più adatta a proteggere il materiale rispetto a quella riscontrata durante la combustione di TPP e ha determinato una migliore performance complessiva del materiale. Queste considerazioni risultano, invece, ribaltate quando la matrice è EVA (Figura 5.6). Il carbonato di calcio non ha, infatti, prodotto una barriera adeguata e ha protetto solo marginalmente il materiale sottostante. Per questo motivo, CCEVA ha esibito un comportamento durante le prove al cono calorimetro significativamente peggiore rispetto a quanto osservato per CCPP. Il talco, invece, ha limitato più efficacemente l'avanzamento del fronte di fiamma, probabilmente grazie al differente fattore di forma delle sue particelle, Il comportamento di TEVA è risultato comparabile rispetto a quello del suo omologo a matrice PP.

Sebbene l'aggiunta degli additivi intumescenti IS1 (Figura 5.7) o IS2 (Figura 5.8) abbia determinato valori di $pkHRR$ simili per CCPP e TPP, il loro effetto è risultato percentualmente più significativo sulle formulazioni contenenti talco. Inoltre, tali sistemi intumescenti hanno determinato una più significativa depressione del tempo di innesco per le composizioni a base CCPP, il che rende tali materiali meno attrattivi rispetto al *compound* di partenza.

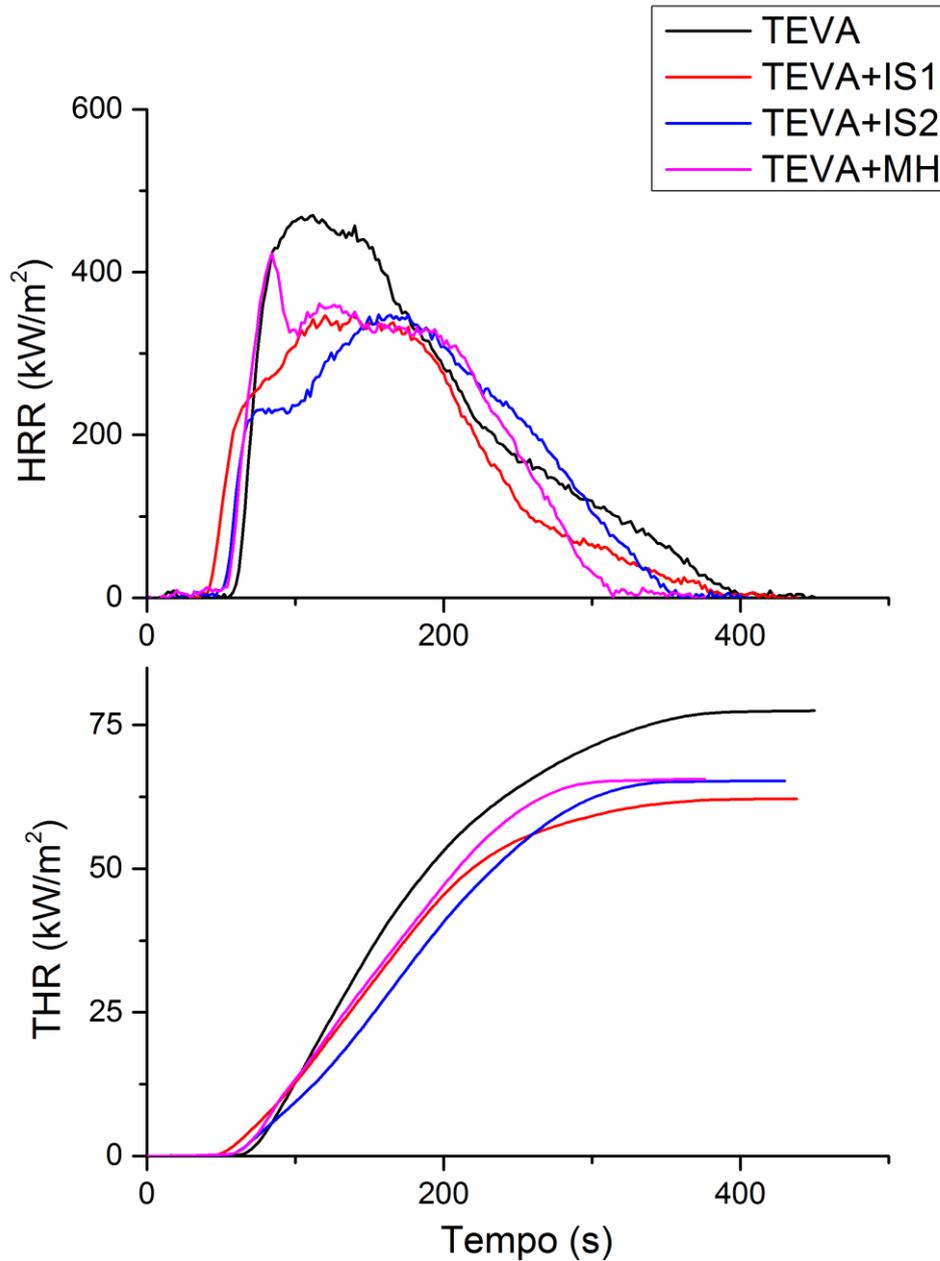


Figura 5.5: Curve HRR e THR dei sistemi a base TEVA.

Anche in questo caso, la situazione risulta differente nelle formulazioni a matrice EVA. Si è, infatti, dimostrato che l'aggiunta di uno dei due sistemi intumescenti determina la formazione di una struttura isolante anche nel CCEVA, con l'ottenimento di valori di pkHRR migliori (sia come riduzione percentuale che in assoluto) rispetto alle composizioni a base TEVA e a quelle a base CCPP. Come riscontrato nei sistemi a matrice PP, la riduzione del tempo di innesco risulta più significativa per le formulazioni a base CCEVA e determina valori di FPI meno favorevoli rispetto al corrispondente *compound* con talco. In ogni caso, le curve HRR delle formulazioni contenenti IS1 o IS2 riscontrano un andamento simile con valori di picco comparabile. In generale, IS2 ha sempre determinato (tranne con CCEVA) un incremento di TTI rispetto a IS1.

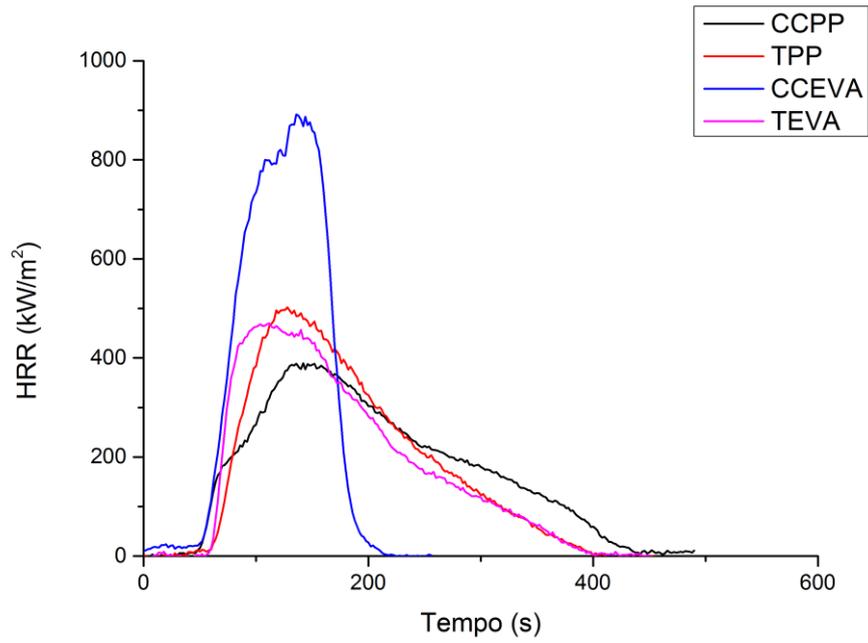


Figura 5.6: Curve HRR matrici polimeriche con solo filler inorganico.

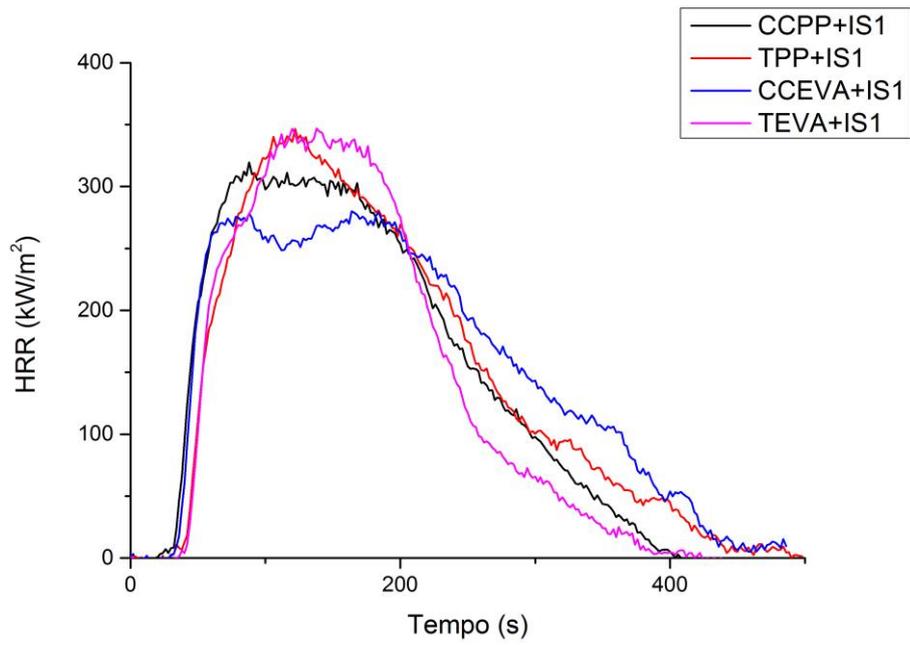


Figura 5.7: Curve HRR formulazioni additivate con IS1.

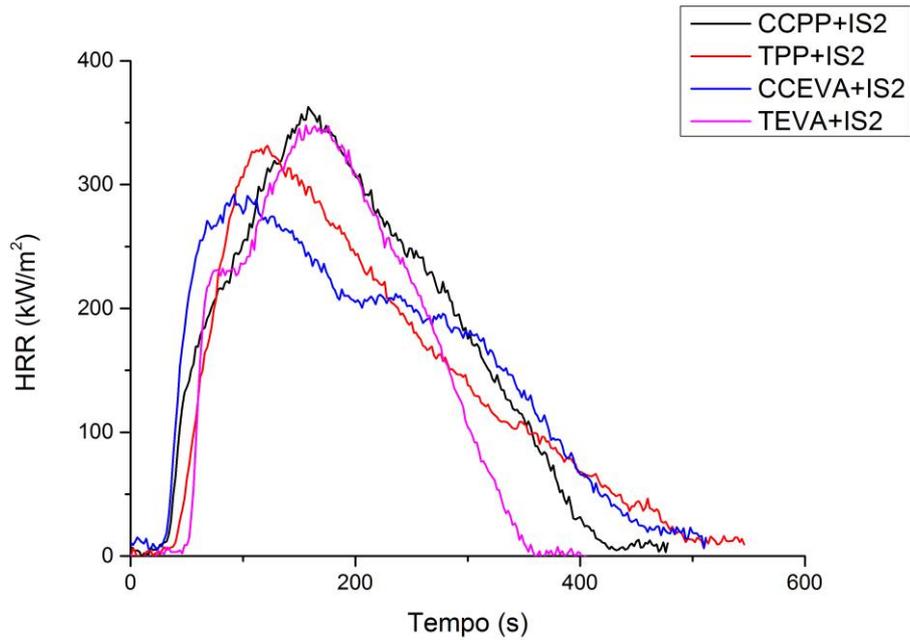


Figura 5.8: Curve HRR formulazioni additivate con IS2.

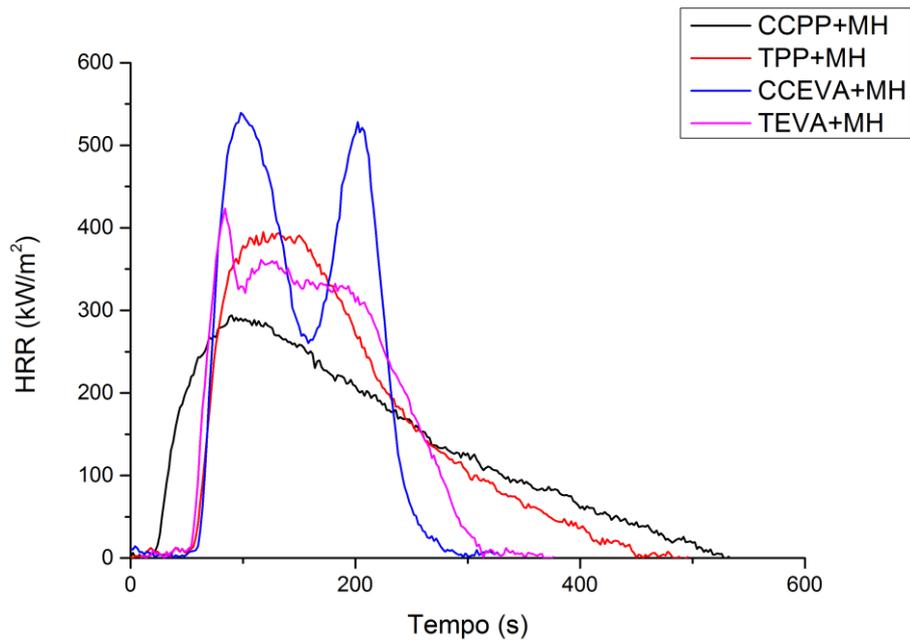


Figura 5.9: Curve HRR formulazioni additivate con MH.

Infine, l'aggiunta di idrossido di magnesio ha migliorato in modo più significativo il comportamento durante la prova delle formulazioni a matrice PP rispetto a quelle a matrice EVA (Figura 5.9). La più limitata riduzione (in alcuni casi l'aumento) del tempo di innesco ha permesso di ottenere valori di FPI maggiori rispetto alle corrispondenti formulazioni con additivi intumescenti per entrambe le matrici. I valori di $pkHRR$ sono, invece, risultati abbastanza elevati per i sistemi a matrice EVA con idrossido di magnesio come ritardante alla fiamma (superiori a 400 kW/m^2) e le curve hanno presentato un doppio picco che indica un effetto non sufficiente del ritardante sulla formulazione. Nei sistemi a matrice PP tale

andamento non è stato, invece, riscontrato e l'idrossido di magnesio è risultato significativamente più efficace.

6 Conclusioni

In questo lavoro sono state indagate le interazioni tra due comuni filler inorganici (carbonato di calcio e il talco) con tradizionali ritardanti alla fiamma per matrici poliolefiniche, quali intumescenti con polifosfato d'ammonio (APP + fonte carboniosa) e idrossido di magnesio. L'utilizzo di diverse tecniche di analisi, prima sulle miscele senza polimero, poi sui sistemi con matrice polimerica, ha permesso di identificare i meccanismi di interazione tra queste specie e il loro impatto sulla resistenza alla fiamma del materiale. I principali risultati delle analisi svolte sono stati riepilogati in Tabella 3.3, Tabella 4.2, Tabella 4.3, Tabella 5.1 e Tabella 5.2 che possono costituire un utile compendio a quest'ultimo capitolo, in cui si riassumeranno brevemente i principali risultati del suddetto lavoro di tesi.

I filler inorganici testati non hanno evidenziato alcuna sostanziale modificazione chimica né quando esposti a flussi termici fino a 50 kW/m^2 , né quando additivati a ciascuna delle due matrici polimeriche. Sebbene per il talco questo comportamento fosse prevedibile anche sulla base dell'analisi termogravimetrica (TGA), per il carbonato di calcio si devono effettuare alcune precisazioni. Infatti, nonostante le temperature raggiunte quando si è esposto il carbonato di calcio da solo al flusso termico non fossero sufficienti per far avvenire la reazione di decarbonatazione, le temperature sviluppatesi durante la combustione dovrebbero, invece, determinare almeno una parziale conversione del carbonato in ossido secondo la reazione (3.1). Questo, tuttavia, non è stato verificato né quando la matrice polimerica era polipropilene (PP) né con il copolimero etilene vinil-acetato (EVA) e, di conseguenza, il residuo misurato dopo la combustione risulta differente da quello atteso sulla base dell'analisi TGA svolta sulle polveri. Questo fatto si può principalmente giustificare con la differente concentrazione di ossigeno che, durante una combustione, si abbassa notevolmente. Inoltre, è stata riscontrata una significativa differenza nella morfologia dei residui di combustione a seconda della matrice polimerica, in particolare con il carbonato di calcio. Il residuo di combustione di PP additivato con carbonato di calcio è risultato pulverulento e leggermente rigonfiato e ha formato una barriera abbastanza efficace nel proteggere il materiale dall'avanzamento del fronte di fiamma. Nel caso dell'EVA si sono, invece, formate delle scaglie dure ma molto fragili che hanno determinato una ridotta protezione del materiale combustibile, come evidenziato dalle scarse performances riscontrate al cono calorimetro. Per quanto riguarda il talco, la differenza morfologica dei due residui non risulta particolarmente marcata e il comportamento registrato al cono calorimetro risulta paragonabile.

La combinazione di carbonato di calcio o talco con uno dei due sistemi intumescenti indagati ha comportato, in generale, la formazione di un residuo annerito e rigonfiato in diversa misura a seconda della specifica combinazione di additivi. In tutti i casi, la presenza dell'additivo intumescente ha comportato la formazione di una barriera protettiva compatta ma con scarsa resistenza meccanica. Nei sistemi con il carbonato di calcio, tale barriera risulta formata da particelle di carbonato di calcio tenute assieme da δ -metafosfato di calcio, prodotto della reazione tra parte del carbonato di calcio e APP, che agisce da fase "collante". Tale fase cristallina non risulta, tuttavia, molto resistente e, in alcuni casi, il residuo è andato incontro a frattura già durante la combustione. Nei sistemi additivati con talco, invece, si è registrata la formazione di una fase amorfa contenente fosforo e magnesio che presenta morfologia lamellare e non ha determinato una significativa coesione del residuo che, sebbene compatto, presenta alla macinazione una consistenza simile a quella del talco iniziale. In questi sistemi, il tipo di matrice polimerica ha avuto un effetto significativamente inferiore rispetto a quanto evidenziato nei sistemi additivati unicamente con carbonato di calcio o talco. Questo è probabilmente dovuto al fatto che le barriere protettive formatesi in seguito all'interazione tra

filler inorganici e APP risultano simili sia morfologicamente sia chimicamente e garantiscono una paragonabile resistenza alla fiamma. Il miglioramento delle proprietà alla fiamma non è, inoltre, funzione delle proprietà iniziali del polimero con filler, ma dipende solamente dalla combinazione dei due additivi, come è evidente comparando i risultati ottenuti da queste miscele con quelli di PP ed EVA additivati semplicemente con carbonato di calcio.

Nelle miscele senza polimero, l'idrossido di magnesio non ha interagito né con carbonato di calcio né con talco e si è registrata unicamente la conversione dell'idrossido nel corrispondente ossido. Nei sistemi a matrice polimerica, invece, si sono potute osservare significative differenze, sia a livello morfologico che chimico, in funzione della matrice polimerica utilizzata. In questo caso, la morfologia del residuo finale risulta differente indipendentemente dal fatto che il filler inorganico sia carbonato di calcio o talco: con PP è stato, infatti, ottenuto un residuo pulverulento, mentre con EVA si è ottenuta una crosta inorganica sottile, dura e fragile. Queste differenti strutture del residuo hanno determinato una differente protezione del materiale combustibile che si concretizza in un migliore comportamento dei materiali a matrice PP. A queste considerazioni si deve, inoltre, aggiungere che l'analisi XRD ha evidenziato la formazione di nuovi composti (forse idrossido di calcio) nei sistemi a matrice PP. A differenza dei materiali con intumescente, il comportamento alla fiamma del materiale con ritardante di fiamma può essere correlato a quello del polimero additivato esclusivamente con il filler inorganico.

In conclusione a questo lavoro, si può evidenziare che la presenza di filler inorganici in elevate percentuali all'interno del materiale polimerico ha un effetto molto significativo sull'effetto dei ritardanti di fiamma testati in questo lavoro. Tale effetto può essere dovuto ad interazioni chimiche, quali quelle che si sono sviluppate con sistemi intumescenti a base APP, o di tipo fisico, come quelle riscontrate con l'idrossido di magnesio. In generale, un esteso lavoro di ricerca è necessario per indagare l'effetto della combinazione di ritardanti di fiamma e filler inorganici differenti da quelli studiati su un più ampio spettro di matrici polimeriche. Questo studio può costituire una linea guida (Figura 6.1) per l'indagine di diverse combinazioni di matrici ed additivi in modo da stabilire quali scelte sia opportuno effettuare nella progettazione di un materiale polimerico caricato che soddisfi determinate caratteristiche di resistenza alla fiamma.

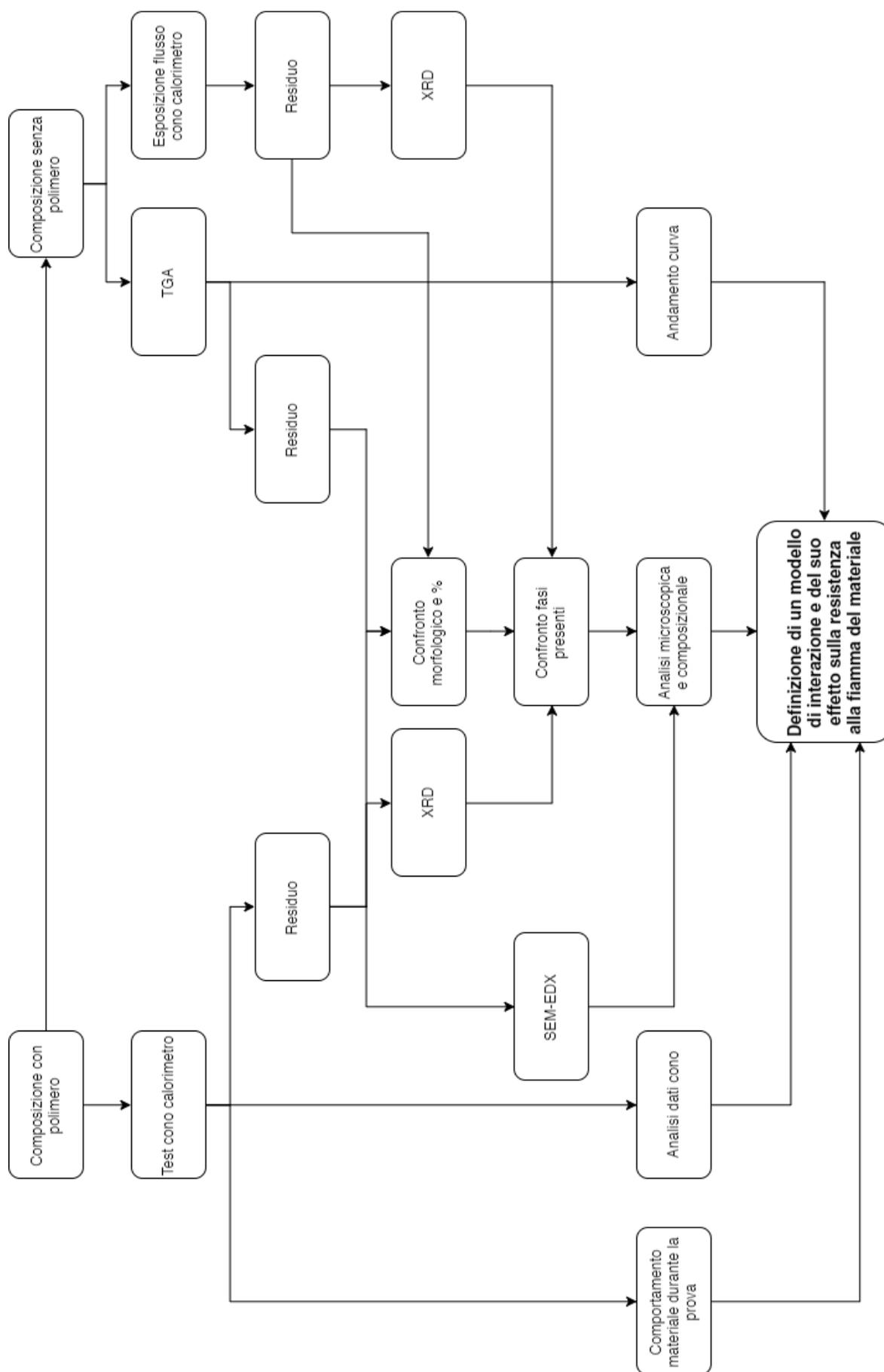


Figura 6.1: Linea guida nell'analisi di diverse combinazioni filler-ritardante di fiamma.

Bibliografia

- [1] Enescu, D., Frache, A. and Gualtieri, G. (2013) 'Combustion behavior of polypropylene-based composites used in industrial plastic collar', *Composite Interfaces*, 20(4), pp. 241–253. doi: 10.1080/15685543.2013.793099.
- [2] Dutta, S. K., Bhowmick, A. K., Mukunda, P. G. and Chaki, T. K. (1995) 'Thermal degradation studies of electron beam cured ethylene-vinyl acetate copolymer', *Polymer Degradation and Stability*, 50(1), pp. 75–82. doi: 10.1016/0141-3910(95)00125-6.
- [3] Bellayer, S., Tavad, E., Duquesne, S., Piechaczyk, A. and Bourbigot, S. (2011) 'Natural mineral fire retardant fillers for polyethylene', *Fire and Materials*, (35), pp. 183–192. doi: 10.1002/fam.
- [4] Clerc, L., Ferry, L., Leroy, E. and Lopez-Cuesta, J. M. (2005) 'Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites', *Polymer Degradation and Stability*, 88(3), pp. 504–511. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.010.
- [5] Morgan, A. B. and Gilman, J. W. (2013) 'An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions', *Fire and Materials*, 37(March 2012), pp. 259–279. doi: 10.1002/fam.
- [6] Bourbigot, S., Le Bras, M. and Delobel, R. (1995) 'Fire Degradation of an Intumescent Flame Retardant Polypropylene Using the Cone Calorimeter', *Journal of Fire Sciences*, 13(1), pp. 3–22. doi: 10.1177/073490419501300101.
- [7] Wu, K. and Wang, Z. (2008) 'Intumescent Flame Retardation of EVA Using Microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Pentaerythritols Intumescent Flame Retardation of EVA Using Microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Pentaerythritols', *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47(July), pp. 247–254. doi: 10.1080/03602550701866733.
- [8] Enescu, D., Frache, A., Lavaselli, M., Monticelli, O. and Marino, F. (2013) 'Novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant system. Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene', *Polymer Degradation and Stability*, 98(1), pp. 297–305. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.09.012.
- [9] Isitman, N. A., Dogan, M., Bayramli, E. and Kaynak, C. (2011) 'Fire retardant properties of intumescent polypropylene composites filled with calcium carbonate', *Polymer Engineering and Science*, 51(5), pp. 875–883. doi: 10.1002/pen.21901.
- [10] Scharrel, B. and Hull, T. R. (2007) 'Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data', *Fire and Materials*, (31), pp. 327–354. doi: 10.1002/fam.
- [11] Fu, M. and Qu, B. (2004) 'Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate / magnesium hydroxide blends', *Polymer Degradation and Stability*, 85, pp. 633–639. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.002.
- [12] Bourbigot, S., Duquesne, S., Sébih, Z., Ségura, S. and Delobel, R. (2005) 'Synergistic Aspects of the Combination of Magnesium Hydroxide and Ammonium Polyphosphate in Flame Retardancy of Ethylene- Vinyl Acetate Copolymer', *acs symposium series; american chemical society: Washington DC*, pp. 200–212.
- [13] Leong, Y. W., Abu Bakar, M. B., Ishak, Z. A. M., Ariffin, A. and Pukanszky, B. (2004) 'Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin,

- and calcium carbonate filled polypropylene composites', *Journal of Applied Polymer Science*, 91(5), pp. 3315–3326. doi: 10.1002/app.13542.
- [14] Xanthos., M. (2005) *Functional Fillers for Plastics*. Second, WILEY-VCH, Weinheim. Second. Edited by M. Xanthos. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi: 10.1002/9783527629848.
- [15] Clark, R. J. and Steen, W. P. (2003) 'Talc in Polypropylene', *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*. CRC Press, p. 251.
- [16] Bellayer, S., Tavad, E., Duquesne, S., Piechaczyk, A. and Bourbigot, S. (2009) 'Mechanism of intumescence of a polyethylene/calcium carbonate/stearic acid system', *Polymer Degradation and Stability*, 94(5), pp. 797–803. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.032.
- [17] Levchik, G. F., Selevich, A. F., Levchik, S. V. and Lesnikovich, A. I. (1994) 'Thermal behaviour of ammonium polyphosphate-inorganic compound mixtures. Part 1. Talc', *Thermochimica Acta*, 239(C), pp. 41–49. doi: 10.1016/0040-6031(94)87054-3.
- [18] Levchik, S. V., Camino, G., Costa, L. and Levchik, G. F. (1995) 'Mechanism of action of phosphorus-based flame retardants in nylon 6. II. Ammonium polyphosphate', *Fire and Materials*, 19(1), pp. 1–10. doi: 10.1002/fam.810190102.
- [19] Almeras, X., Le Bras, M., Hornsby, P., Bourbigot, S., Marosi, G., Kezei, S. and Poutch, F. (2003) 'Effect of fillers on the fire retardant properties of intumescent polypropylene compounds', *Polymer Degradation and Stability*, 82, pp. 325–331. doi: 10.1016/S0141-3910(03)00187-3.
- [20] Duquesne, S., Samyn, F., Bourbigot, S., Amigouet, P., Jouffret, F. and Shen, K. (2008) 'Influence of talc on the fire retardant properties of highly filled intumescent polypropylene composites', *Polymers for Advanced Technologies*. Wiley Online Library, 19(6), pp. 620–627.
- [21] Deodhar, S., Shanmuganathan, K., Fan, Q., Wilkie, C. A., Costache, M. C., Dembsey, N. A. and Patra, P. K. (2011) 'Calcium carbonate and ammonium polyphosphate-based flame retardant composition for polypropylene', *Journal of Applied Polymer Science*, 120(3), pp. 1866–1873. doi: 10.1002/app.32510.
- [22] Babrauskas, V. (2005) 'Ten years of heat release research with the cone calorimeter', *Fire Science and Technology Inc*. Available at: <http://www.doctorfire.com/cone.html>.
- [23] ScharTEL, B., Bartholmai, M. and Knoll, U. (2005) 'Some comments on the use of cone calorimeter data', *Polymer Degradation and Stability*, 88(3), pp. 540–547. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.016.
- [24] *Illustration of the Bragg diffraction*. (2012) By Freundchen (Own work) [CC0], via Wikimedia Commons. Available at: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/91/Bragg_XRD.svg (Accessed: 27 September 2017).
- [25] Skoog, D. A., Holler, F. J. and Crouch, S. R. (2007) *Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition*, Thompson Brooks/Cole. doi: 10.1016/S0003-2670(00)84936-3.
- [26] Gunasekaran, S. and Anbalagan, G. (2007) 'Thermal decomposition of natural dolomite', *Bulletin of Material Science*, 30(4), pp. 339–344.
- [27] Kogure, T., Kameda, J., Matsui, T. and Miyawaki, R. (2006) 'Stacking structure in disordered talc: Interpretation of its X-ray diffraction pattern by using pattern simulation

- and high-resolution transmission electron microscopy', *American Mineralogist*, 91(8–9), pp. 1363–1370. doi: 10.2138/am.2006.2196.
- [28] H. E. Kissinger (1957) 'Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis', *Analytical Chemistry*, 11(5), pp. 1702–1706.
- [29] Wesolowski, M. (1984) 'Thermal decomposition of talc: A review', *Thermochimica Acta*, 78(1–3), pp. 395–421. doi: 10.1016/0040-6031(84)87165-8.
- [30] Camino, G., Costa, L., Trossarelli, L., Costanzi, F. and Pagliari, A. (1984) 'Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I-Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures', *Polymer Degradation and Stability*, 12(6), pp. 243–252. doi: 10.1016/0141-3910(85)90090-4.
- [31] Camino, G., Costa, L. and 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*, 7(1), pp. 25–31. doi: 10.1016/0141-3910(84)90027-2.
- [32] Camino, G., Costa, L., Trossarelli, L., Costanzi, F. and Pagliari, A. (1985) 'Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI-Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures', *Polymer Degradation and Stability*, 12(3), pp. 213–228. doi: 10.1016/0141-3910(85)90090-4.
- [33] Yoshida, T., Tanaka, T., Yoshida, H., Funabiki, T., Yoshida, S. and Murata, T. (1995) 'Study of Dehydration of Magnesium Hydroxide', *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27), pp. 10890–10896. doi: 10.1021/j100027a033.
- [34] Rothammel, W., Burzlaff, H. and Specht, R. (1989) 'Structure of calcium metaphosphate $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ', *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. International Union of Crystallography, 45(4), pp. 551–553. doi: 10.1107/S0108270188012922.
- [35] McIntosh, A. O. and Jablonski, W. L. (1954) 'X-Ray Diffraction Powder Patterns of the Calcium Phosphates', *Analytical Chemistry*, 113(17), pp. 1424–1427. doi: 10.1021/ac60117a019.
- [36] Holland, H. and Murtagh, M. (2000) 'An Xrd Morphology Index for Talcs: the Effect of Particle Size and Morphology on the Specific Surface Area', *Advances in X-ray Analysis*, 42(C), pp. 421–428. Available at: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.296.2469&rep=rep1&type=pdf>.