

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Nanocompositi polipropilene/grafene: comportamento di ritardo alla fiamma, caratteristiche meccaniche e microstrutturali



**Politecnico
di Torino**

Relatori:

Prof. Claudio Francesco Badini

Prof. Alberto Frache

Dott.ssa Elisa Padovano

Dott. Antonino Veca

Candidato

Paolo Leone

Dicembre 2021

Indice

1. Introduzione	1
2. Il polipropilene	2
2.1 Il comportamento alla fiamma	2
3. Ritardanti di fiamma	4
3.1 Modello di combustione	4
3.2 Sistemi alogenati	8
3.3 Composti fosforati	9
3.4 Idrossidi inorganici	11
3.5 Sistemi intumescenti	12
3.6 Nanomateriali	14
3.6.1 Ritardanti di fiamma nanocompositi a base di argilla	15
3.6.2 Nanotubi di carbonio (CNTs)	17
3.6.3 Grafene (GNP)	17
4. Materiali e metodi	19
4.1 Materiali utilizzati	19
4.2 Metodi e strumenti utilizzati	21
4.2.1 Caratterizzazione morfologica- Microscopio ottico e SEM	21
4.2.2 Proprietà termiche – analisi DSC e TGA	24
4.2.3 Caratterizzazione densimetrica- Picnometro ad elio	28
4.3 Caratterizzazione del materiale stampato	29
4.3.1 Miscelazione del polipropilene con grafene – Miscelatore BRABENDER	29
4.3.2 Produzione dei provini tramite stampaggio a compressione – Pressa	31
4.3.3 Funzionalizzazione elettrica – Trattamento laser	33
4.3.4 Caratterizzazione elettrica – Test di conducibilità elettrica	35
4.3.5 Caratterizzazione meccanica – Prova di trazione	36
4.3.6 Caratterizzazione del comportamento alla fiamma- Cono calorimetrico	38
5. Risultati e discussione	41
5.1 Caratterizzazioni preliminari	42
5.1.1 Analisi DSC	42
5.1.2 Analisi TGA	44
5.1.3 Analisi densimetrica mediante picnometro ad elio	48
5.1.4 Analisi microstrutturale mediante microscopio ottico e SEM	49
5.2 Analisi sulla conducibilità elettrica delle piste laser	58

5.2.1	<i>Tracce di lunghezza 1 cm sull'intero campione</i>	58
5.2.2	<i>Tracce da 1 cm a 5 cm di lunghezza</i>	60
5.2.3	<i>Tracce di lunghezza pari a 2 cm fino a 10 cm</i>	62
5.2.4	<i>10 tracce di lunghezza pari a 5 cm</i>	64
5.3	<i>Analisi delle caratteristiche meccaniche mediante prova di trazione</i>	66
5.4	<i>Analisi al cono calorimetrico</i>	68
6.	Conclusioni	74
	Bibliografia	76
	Ringraziamenti	78

1. Introduzione

Il presente lavoro di tesi, svolto in collaborazione con il Centro Ricerche Fiat (CRF) del gruppo automobilistico Stellantis, ha l'obiettivo di riportare, esaminare e discutere i risultati ottenuti dalle analisi svolte presso il CRF stesso e il Politecnico di Torino, in particolare nei laboratori del DISAT a Torino e nella sede di Alessandria.

L'innovazione di un prodotto dipende dal suo costituente base, ossia dal materiale. La tesi si inserisce all'interno di un percorso del CRF che ha come obiettivo principale quello di avvicinarsi al concetto di "monomateriale", riducendo quindi il numero di componenti (e quindi di materiali) impiegati nella costruzione dell'autoveicolo. Tale traguardo è raggiungibile attraverso l'utilizzo dei cosiddetti "smart materials", ovvero materiali in grado di svolgere più funzioni, garantendo un aumento delle performances sia del veicolo, che consumerà di meno grazie ad un peso complessivo minore, sia della produzione, che ridurrà sia i costi che l'impatto ambientale. In particolare, il lavoro si pone come scopo quello di verificare se il polipropilene (PP) caricato con grafene (GNP) sia in grado di manifestare una buona resistenza alla fiamma e contemporaneamente di condurre corrente elettrica localmente grazie a dei circuiti creati attraverso l'applicazione di un fascio laser.

Tale tesi ha quindi approfondito lo studio delle proprietà del materiale, focalizzandosi principalmente su quelle meccaniche, sul comportamento alla fiamma e sulle proprietà elettriche. Partendo da un polipropilene caricato con fibre e sfere di vetro cave (che garantiscono una diminuzione del peso), l'obiettivo del lavoro consiste nel confrontare i risultati delle varie prove effettuate sia su provini additivati con diversi quantitativi di GNP sia su provini di PP non additivato.

La principale criticità di questo studio, prevedibile ancora prima dell'inizio del lavoro, risiede nella quantità di grafene da aggiungere. Tale quantità, all'interno di un componente sottoposto a trattamento laser, come nel caso in questione, deve necessariamente rimanere al di sotto della soglia di percolazione. Per poter garantire tale aspetto è necessario che la percentuale di additivo rimanga bassa (per evitare di ottenere un conduttore intrinseco). Tuttavia, la capacità del ritardo alla fiamma è tanto migliore quanto maggiore è la presenza di additivi. Quindi, al fine di valutare più attentamente le proprietà meccaniche e il ritardo alla combustione, si è deciso di caratterizzare anche delle formulazioni con un maggior quantitativo di GNP.

L'attività sperimentale è stata svolta presso tre sedi: in quella del DISAT a Torino sono state svolte le indagini preliminari e le prove meccaniche, in quella di Alessandria sono state effettuate le fabbricazioni dei campioni e le prove di ritardo alla fiamma ed infine nella sede del CRF a Mirafiori è stata approfondita la parte relativa alla conducibilità elettrica.

La prima parte della tesi verte sull'introduzione del polipropilene e del suo utilizzo nel settore dell'automotive. Successivamente vengono ampiamente trattati i principali metodi utilizzati per il ritardo alla fiamma, concentrandosi in particolare sulla categoria dei nanomateriali a cui il grafene appartiene. Segue quindi l'analisi dei materiali, delle tecnologie e dei metodi adottati. Dopodiché vengono presentati e discussi i risultati sperimentali, dando risalto sia ai punti salienti che alle criticità rilevate. Infine, sono esposte le conclusioni sul lavoro svolto.

2. Il polipropilene

Il polipropilene (PP) è un polimero termoplastico ottenuto mediante una polimerizzazione del propilene. Esso può mostrare diversa tatticità cioè una diversa configurazione stereochimica dei sostituenti della catena principale. Il PP più utilizzato in ambito commerciale è quello isotattico: si tratta un polimero semicristallino con una bassa densità ($0,9 \text{ g/cm}^3$), con un elevato carico di rottura (25-40 MPa), un elevato modulo (1,3-2,3 GPa) e con una buona resistenza all'abrasione [1]. Il polipropilene atattico invece ha scarso valore commerciale in quanto è un polimero tipicamente amorfo con scarse proprietà meccaniche.

È possibile ottenere il PP isotattico grazie ad una sintesi con un catalizzatore a base di TiCl_3 (Figura 2.1) che garantisce un'elevata resa di produzione, con un conseguente basso prezzo di mercato.

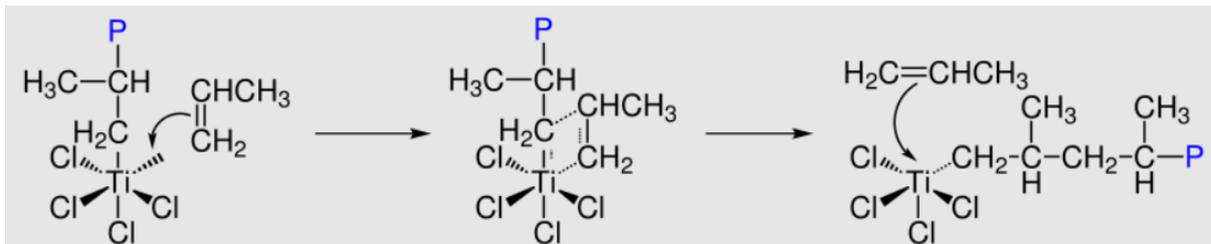


Figura 2.1: schema del meccanismo di Ziegler-Natta, (P rappresenta il polimero in crescita) [2].

Grazie alla combinazione di questi fattori, ad oggi il polipropilene è uno dei materiali più utilizzati in una vasta gamma di applicazioni. Il PP è attualmente utilizzato come materiale da costruzione, nel packaging, nel settore tessile (grazie alla possibilità di creare delle fibre con ottime proprietà), come sostituto meno tossico del polivinilcloruro (PVC) nel settore elettrico e, grazie alla sua bassa densità, nel settore dei trasporti, dove la riduzione del peso è una discriminante sempre più ricercata. In particolare, nel settore automotive il 6% dei materiali plastici è stimato essere in polipropilene. Di questi, i componenti più estesi sono il cruscotto e il paraurti [3].

2.1 Il comportamento alla fiamma

Il polipropilene essendo una poliolefina, mostra un comportamento molto simile ad un combustibile: si innesca facilmente e risulta molto complicato da spegnere.

Si riporta ora il suo comportamento durante la combustione, che può essere diviso nelle seguenti fasi:

1. Fase di riscaldamento: in questa prima fase il calore fornito dall'esterno favorisce i cambiamenti di stato. Questo stadio dipende fortemente dalla conducibilità e capacità termica specifica del polimero.
2. Fase di degradazione: l'energia fornita al sistema è tale da superare l'energia termica del legame e causare così la scissione della catena. Tipicamente si vanno a rompere per primi i legami carbonio-carbonio in quanto più deboli rispetto ai legami carbonio-idrogeno. Bastano pochi legami rotti per causare una forte diminuzione del peso molecolare e quindi delle proprietà del polimero.
3. Fase di decomposizione: in questa fase prosegue la scissione delle catene in frammenti via via più piccoli. Si generano gas combustibili (es. H_2 , CH_4 , CO , ecc.), gas non combustibili (es. CO_2 , ossidi di azoto, ecc.), prodotti liquidi e solidi. La fase solida può svolgere due ruoli: da un lato, può andare a costituire char (anelli aromatici condensati

che hanno un'elevata resistenza termica) che limita la fiamma in quanto ignifugo, ma dall'altro può andare a produrre fumi, che a loro volta possono portare a problemi per la sicurezza, in quanto potrebbero essere tossici (ciascun componente se presente in grandi concentrazioni può essere letale, compresa la CO₂) e potrebbero ridurre la visibilità, diminuendo le possibilità di trovare uscite di sicurezza per eventuali vittime.

4. Fase di innesco: questo stadio inizia quando i composti volatili raggiungono la concentrazione necessaria all'innesco della fiamma.
5. Fase di combustione: partendo dal punto di innesco, la combustione si propaga lungo l'intero polimero. Si verificano una serie di reazioni a catena che, se non prontamente fermate, potrebbero alimentare l'incendio che si spegnerebbe solo all'esaurimento del combustibile. Si parla di reazioni a catena in quanto la combustione dei prodotti volatili produce continuamente calore che a sua volta causa la degradazione termica e la produzione di nuovi gas combustibili.

Alla fine del processo, se non additivato, il polimero presenta un esiguo residuo solido. In aggiunta, se la degradazione termica avviene in presenza di ossigeno, quest'ultimo funge da catalizzatore per la reazione detta deidrogenazione ossidativa: gli idrogeni vengono rimossi dalla catena con conseguente formazione di dieni e successivamente di char (Figura 2.2). La frequenza di questa reazione all'interno della degradazione è di circa il 10% [4].

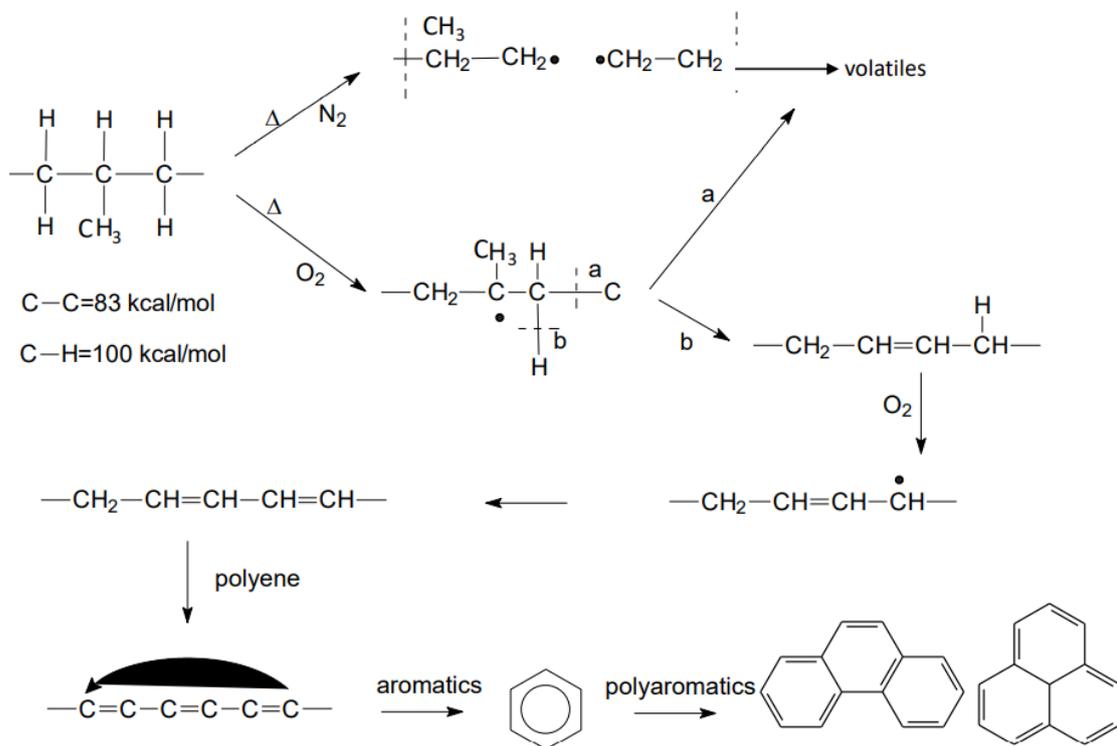


Figura 2.2: schema di degradazione termica del polipropilene in atmosfera inerte ed in presenza di ossigeno [4].

Essendo il PP tra i polimeri più utilizzati, risulta fondamentale trovare degli efficaci ritardanti di fiamma che ne permettano l'utilizzo in sicurezza in modo da non limitare le sue ottime proprietà.

Nel capitolo successivo verranno approfonditi i diversi sistemi applicati al fine di ritardare o bloccare completamente la combustione del polipropilene. Tra questi, come si vedrà, rientrano diversi tipi di nanomateriali. Nel caso preso in esame è stato additivato del grafene (in

particolare del grafene nanoplatelets (GNPs)). Questi additivi, oltre a migliorare le proprietà meccaniche ed elettriche, possono portare a un miglioramento anche del comportamento alla fiamma. Al fine di ottenere il miglior risultato possibile, è necessario che il grafene sia ottimamente disperso all'interno della matrice. Tale assunzione non va sottovalutata, in quanto il grafene tende facilmente ad aggregare a causa della forte interazione del legame π . La criticità appena descritta può essere risolta introducendo dei compatibilizzanti (si cita a titolo d'esempio l'acido maleico) che vanno a funzionalizzare il polimero in modo da ottenere una distribuzione ottimale. L'utilizzo di questi ultimi non è però esente da problemi in quanto, essendo per la maggior parte degli oligomeri a basso peso molecolare, hanno una minore resistenza termica e quindi vanno a diminuire il tempo di innesco della fiamma. Dal punto di vista teorico il grafene, una volta aggiunto, dovrebbe andare a creare uno scudo ignifugo protettivo che agendo da barriera impermeabile, rallenta il rilascio di gas combustibili. Tuttavia, questo fenomeno presenta ancora aspetti poco chiari, come ad esempio l'interazione delle particelle inorganiche con il polimero durante la combustione. Ad oggi, solamente in tre test sono stati ottenuti buoni risultati grazie alle nanocariche: Limiting Oxygen Index (LOI), UL-94 e cono calorimetrico. I primi due sono test di infiammabilità, in cui viene valutato l'innesco dell'incendio del provino esposto alla fiamma (infatti la combustione non è spontanea: serve energia fornita dall'esterno), analizzando la capacità ad innescarsi ed autosostenersi. Con il cono si valuta invece l'incendio vero e proprio nei suoi aspetti quantitativi e nella velocità di rilascio del calore e dei fumi prodotti [5].

Tutti gli strumenti elencati restituiscono dati riguardanti il materiale che devono essere confrontati con le norme, al fine di capire se è adatto o meno ad essere impiegato in determinati ambienti. Per ogni contesto o caso pratico vengono redatte numerose norme: la regolamentazione è più stringente dove storicamente si è visto un maggiore pericolo causato da un incendio.

È quindi importante sottolineare che non si può parlare di materiale ignifugo a priori, ma bisogna sempre fare riferimento alla condizione: un materiale considerato sicuro in determinate classi e categorie potrebbe non esserlo più in altri contesti.

3. Ritardanti di fiamma

3.1 Modello di combustione

Per effetto del calore, i polimeri decompongono e formano composti volatili combustibili. La combustione inizia quando la concentrazione dei prodotti volatili raggiunge il limite d'infiammabilità e si supera la temperatura d'accensione. La combustione procede fino al completo consumo del materiale se il calore trasmesso dalla fiamma al polimero è sufficiente a mantenere la giusta velocità di degradazione utile alla produzione dei volatili necessari ad alimentare la fiamma stessa.

La combustione per avvenire necessita di:

- una fonte di calore;
- un comburente (tipicamente ossigeno);
- un combustibile (tipicamente il polimero).

Seguendo lo schema del *triangolo del fuoco* (Figura 3.1) si ha fiamma e quindi combustione solo se i tre componenti sono contemporaneamente presenti. Il combustibile in questo caso è costituito dai gas volatili forniti dalla degradazione termica della fase condensata del polimero.



Figura 3.1: triangolo del fuoco [6]

Anche se tipicamente il triangolo del fuoco descrive al meglio la combustione, nel caso dei polimeri è più corretto parlare del modello del *ciclo di combustione* (Figura 3.2) in quanto quest'ultimo rende più chiara la correlazione tra degradazione termica della fase condensata e combustione dovuta alla fase gas generata. In particolare, si può parlare di pirolisi della fase condensata e di ossidazione della fase gas. Il triangolo non considera la fase condensata e quindi omette la forte correlazione che esiste tra le due reazioni appena elencate. Queste ultime non possono però essere slegate poiché una dipende dall'altra e viceversa. Inoltre, questo meccanismo spiega perché i ritardanti che bloccano solo una delle due reazioni sono ugualmente efficaci: bloccandone una si bloccherà automaticamente anche l'altra.

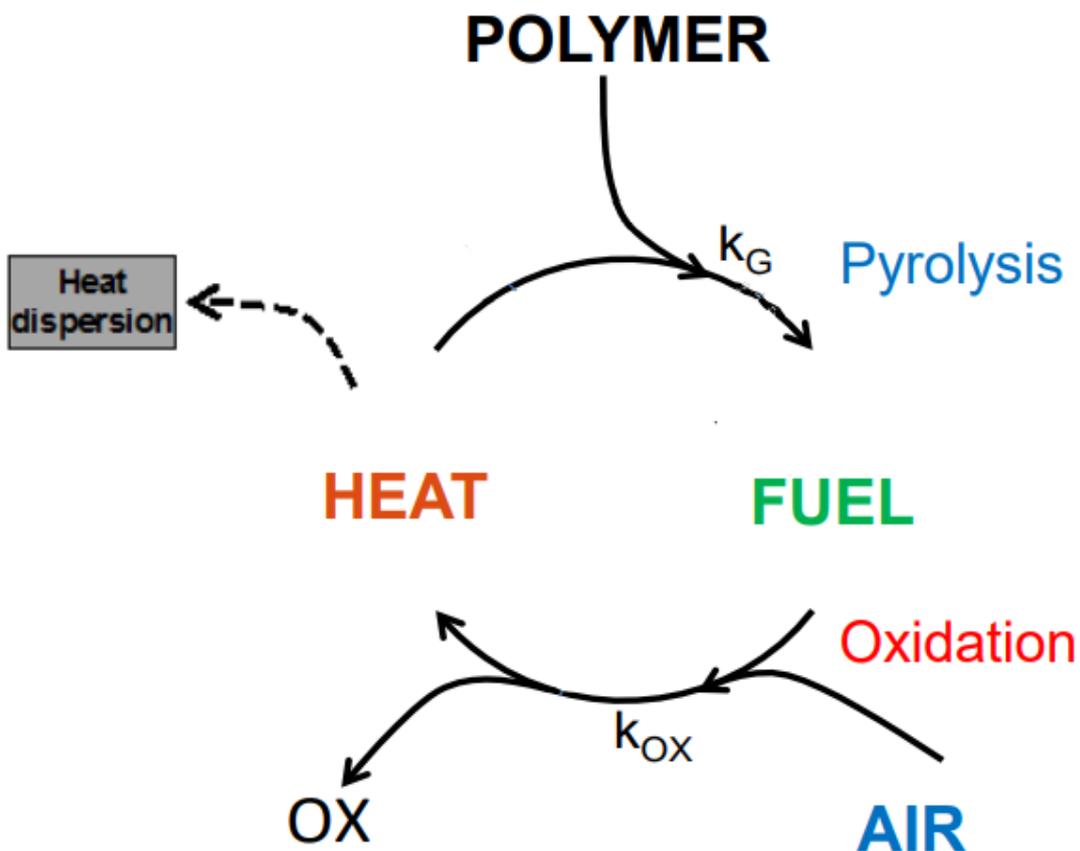


Figura 3.2: modello del ciclo di combustione di un polimero [7].

Occorre analizzare in modo più approfondito l'effetto dei ritardanti. Il loro scopo è quello di rallentare o bloccare la reazione di pirolisi, disperdendo il calore prodotto dalla fiamma prima che arrivi al polimero. Si può seguire lo schema riportato in Figura 3.3.

Appare chiaro che rimuovendo il calore o alla fase condensata o alla fase gas si avrà il rallentamento della reazione rispettivamente di degradazione termica o di termossidazione. Bloccandole si può passare ad una condizione in cui la fiamma non si autosostiene, cioè una situazione in cui la fiamma non può continuare a bruciare da sola portando il materiale alla sua autoestinguenza. Un'ultima via non ancora menzionata riguarda la formazione di residuo carbonizzato: se si riesce ad aumentare il residuo si otterrà una diminuzione di gas volatili che non parteciperanno alla combustione rallentandola.

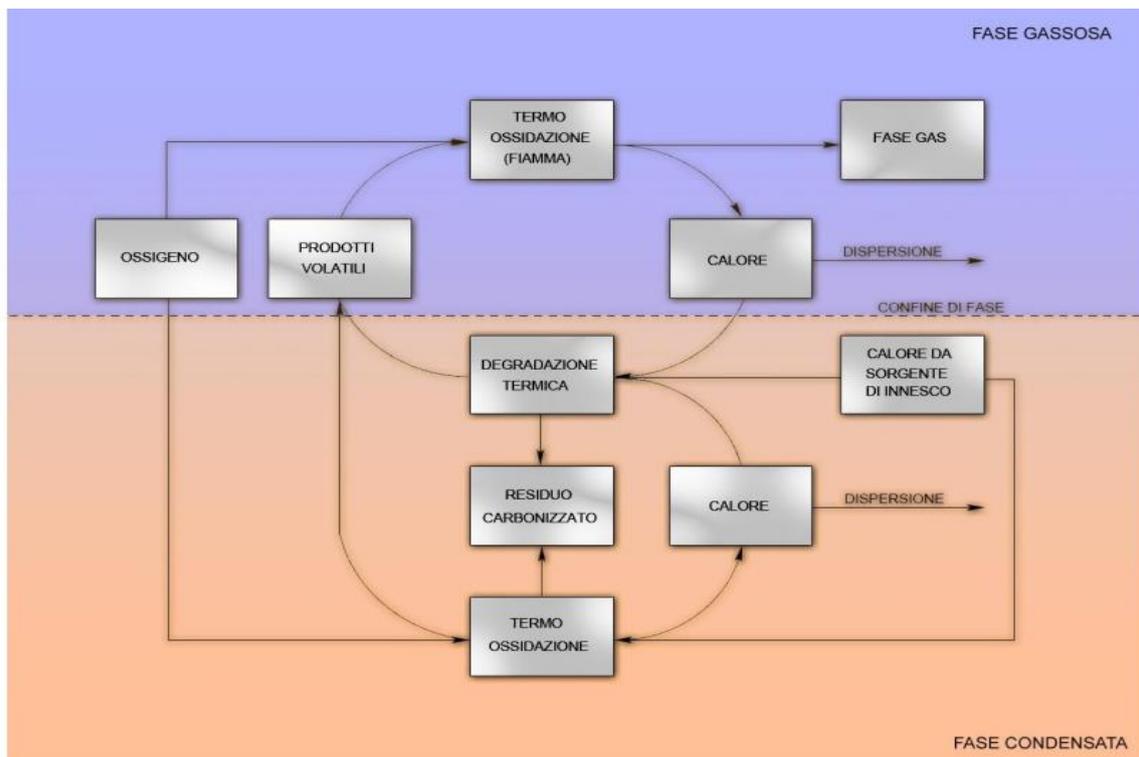


Figura 3.3: schema di combustione dei materiali polimerici su cui si basa l'azione dei ritardanti di fiamma [4].

I fattori controllanti la fiamma possono essere:

- intrinseci: sono quelli che dipendono fortemente dalla chimica del polimero (e in questo caso come già detto il polipropilene ha una struttura molto incline alla combustione).
- estrinseci: sono quei fattori che dipendono dalla fisica, cioè dalla forma e dalla densità dell'oggetto, dalle condizioni ambientali dell'incendio (flusso di calore, presenza di ossigeno, quantità di umidità...).

Occorre infine, menzionare il *fire scenario*, illustrato in Figura 3.4. Esso analizza l'evoluzione dell'incendio, fornendo informazioni utili a comprendere l'effetto dei ritardanti che verranno trattati nei prossimi paragrafi.

Si parla di *Time To Ignition* (TTI) quando si menziona il tempo necessario all'innesco della fiamma. In questa fase prevale la termossidazione. Si parla di *Fire Growth time to Flashover* (FGF) quando si vuole descrivere il tempo che intercorre tra l'innesco ed il flashover, dove prevale la pirolisi. Rispettivamente si parla di ritardanti di fiamma fino al TTI e di ritardanti di

fuoco dal FGF in poi. Il flashover è il punto di flesso della curva in cui la temperatura sale repentinamente e nel quale l'incendio non è più domabile fintanto che si registri la presenza di combustibile. I ritardanti per essere efficaci devono intervenire prima del flashover e ritardarlo il più possibile. Da norma, un ritardante è efficace se sposta il flashover oltre i tre minuti dall'innesco in quanto è stato osservato che intervenendo entro questo tempo limite si possono salvare un maggior numero di vite umane (tutte le norme stabiliscono che il tempo minimo per liberare un edificio sia di tre minuti). La somma di TTI e FGF dà il *Time To Flashover* (TTF).

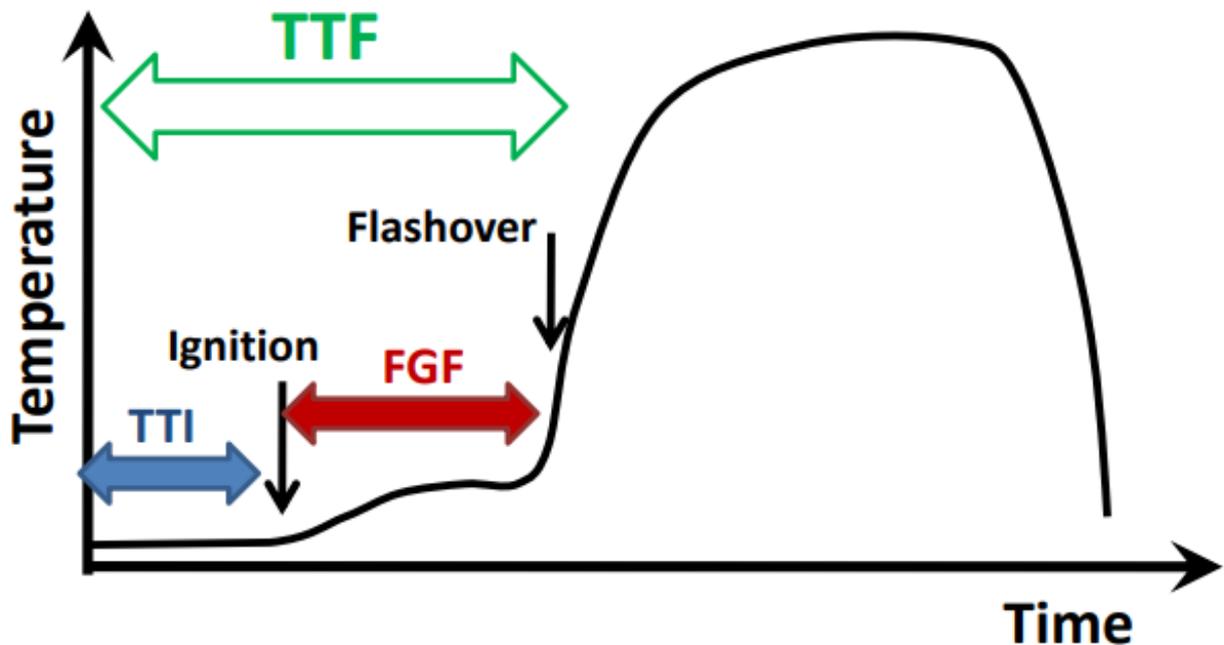


Figura 3.4: Fire scenario [4].

I ritardanti vengono generalmente suddivisi basandosi su due classificazioni. La prima si concentra sul meccanismo di azione ossia specifica quale fase viene interessata dal processo. Si hanno quindi ritardanti che agiscono in:

- fase condensata: lo sviluppo o il rilascio dei volatili viene impedito formando per esempio uno strato di char che va a proteggere il polimero sottostante;
- fase gas: le specie volatili generate che andrebbero ad alimentare la fiamma vengono sopresse.

Dal punto di vista teorico, intervenire sulla fase gas è considerata l'opzione migliore in quanto, vista la maggiore efficienza, viene richiesto un quantitativo minore di ritardante. Tuttavia, risulta complicato trovare composti che possano agire in tale fase che non presentino delle problematiche dal punto di vista ambientale.

La seconda classificazione riguarda il tipo di meccanismo con cui agiscono gli additivi. In questo caso si discute di:

- meccanismo chimico: la fiamma viene limitata o nella migliore delle ipotesi estinta sopprimendo i volatili tramite reazioni chimiche con l'additivo;
- meccanismo fisico: può esserci una reazione chimica dell'additivo, ma non avviene mai una reazione tra il ritardante e la catena polimerica o la specie volatile generata. Generalmente con questo meccanismo si riduce, o quantomeno si diluisce con gas non combustibili, la produzione delle specie volatili.

Dagli studi effettuati si evince che spesso i ritardanti agiscono combinando i vari meccanismi [4].

Segue ora una descrizione delle principali categorie di ritardanti di fiamma disponibili sul mercato.

3.2 Sistemi alogenati

I sistemi alogenati sono stati considerati per anni i ritardanti di fiamma più efficaci e quindi più utilizzati in ambito commerciale. Il loro principale vantaggio sta nell'ottima efficienza ottenibile anche da piccole dosi, permettendo quindi di mantenere quasi inalterate le proprietà meccaniche del materiale. Tale ritardante lavora con un meccanismo di tipo chimico e solitamente in fase gas. Gli alogenati si creano a partire da composti a base di cloro e bromo (gli altri alogeni non vanno bene: lo iodio è troppo instabile, mentre il fluoro è troppo poco efficiente). I sistemi a base di alogeni più indicati sono i composti bromurati in quanto presentano maggiore efficienza [8]. Le forme alifatiche sono preferibili a quelle aromatiche perché più efficaci. (Figura 3.5)

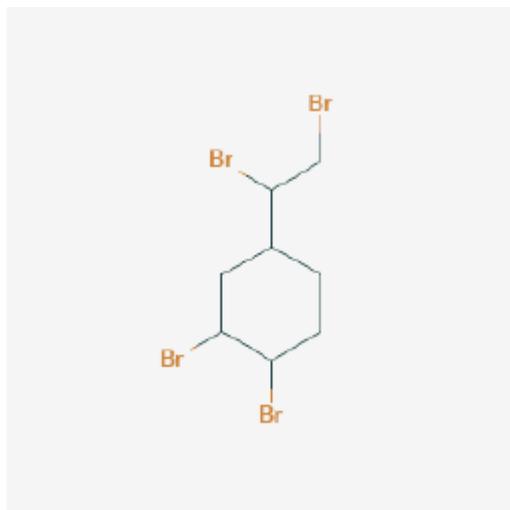


Figura 3.5: 1,2-Dibromo-4-(1,2-dibromoetil) cicloesano, un comune ritardante di fiamma alogenato. [9].

La degradazione termica dei sistemi alogenati porta alla formazione dell'acido alogenidrico (HX). HX agisce da inibitore del processo radicalico a catena. Il meccanismo prevede che dall'incontro tra i radicali $H\cdot$ e $OH\cdot$ (radicali tipici di una combustione) e una specie HX si formino rispettivamente H_2 e H_2O più un radicale $X\cdot$. Essendo $X\cdot$ molto meno reattivo, le reazioni sono più lente con conseguente diminuzione della velocità di combustione. Il meccanismo procede finché si raggiunge il limite minimo per l'autoalimentazione. Successivamente la fiamma si spegne. Questo meccanismo viene detto di disattivazione: si fanno reagire tra loro due radicali in modo da creare una specie stabile, interrompendo così il meccanismo di reazioni a catena e di conseguenza la combustione. Occorre considerare anche l'effetto del vapore acqueo: andando a coprire la superficie del materiale, esso svolge il ruolo di agente diluente, riducendo quindi la concentrazione di gas combustibili. Inoltre, è di grande importanza trovare il giusto composto che degradi termicamente nel medesimo intervallo di temperatura nel quale decompone il polimero, poiché tali composti agiscono dopo l'innesco

dell'incendio e ritardano il flashover. Tra i ritardanti di fiamma alogenati per il polipropilene più comuni si trovano i monomeri acrilici bromurati:

- tetrabromobisfenolo A (TBBPA);
- bis (2,3-dibromopropil etere);
- ossido di decabromodifenile (DB);
- decabromodifeniletano (DBDPE).

Tipicamente gli alogenati offrono un'alta efficienza, in quanto è sufficiente aggiungere il 10% in peso per ottenere l'effetto desiderato. Tuttavia, un sistema ancora più efficiente si può ottenere con sistemi sinergici alogeno-metallo. L'effetto sinergico si ottiene grazie alla capacità dell'ossido metallico di reagire con l'acido alogenidrico generando in una prima fase vapore acqueo e successivamente l'acido alogenidrico tramite reazioni con i radicali H·. Per esempio, Chen et al. hanno provato che il DBDPE combinato con triossido di antimonio (Sb_2O_3) e introdotto nei compositi PP/fibre aramidiche (AFs), ha migliorato il ritardo di fiamma e le proprietà meccaniche. I risultati sperimentali hanno mostrato che la presenza di DBDPE e Sb_2O_3 migliora la stabilità termica delle fibre aramidiche nella matrice di polipropilene e svolge un ruolo sinergico con le fibre nel promuovere la formazione di char. Tuttavia, gli studi hanno anche dimostrato che Sb_2O_3 mostra una forte tossicità. Tale problematica è stata riscontrata in molti alogeni, che nel corso del tempo sono stati abbandonati a causa della tossicità e delle problematiche ambientali derivanti dalle sostanze rilasciate. Tra le molecole più tossiche rilasciate da questi composti sono presenti le diossine ed i benzofurani, che portano ad effetti cancerogeni sul sistema endocrino e immunitario. Va però evidenziato che alcuni alogeni non presentano le problematiche appena descritte. Ad esempio, il decabromodifeniletano (DBDPE) è diventato il sostituto del decabromodifeniletere (DBDE) in ambito industriale in quanto ha dimostrato di avere le sue stesse proprietà e in aggiunta una buona compatibilità ambientale [10].

La diffidenza verso gli alogeni dopo la proibizione di alcuni di essi ha comportato la scelta di utilizzare prodotti *halogen-free*, che prevedono quantitativi minimi (meno 1500 ppm in totale e meno di 900 ppm di cloro e bromo) di ogni tipo di alogeno, compresi quelli non pericolosi. Alcuni Paesi hanno deciso di adottare una linea ancora più dura (*zero halogen*), vietando del tutto l'utilizzo degli alogeni. La scelta di rimuovere del tutto gli alogeni comporta però la rinuncia ai loro effetti positivi.

Ad oggi, molte ricerche hanno come obiettivo quello di trovare soluzioni alternative agli alogeni, ma la loro completa sostituzione è al momento molto difficile da ipotizzare, visto l'ampio numero di campi in cui vengono sfruttati.

3.3 Composti fosforati

I composti fosforati sono stati la prima soluzione adottata per sostituire i sistemi alogenati vietati. I ritardanti di fiamma contenenti fosforo si possono suddividere in composti:

- con fosforo organico: fosfati alchilici e arilici (es. trifenilfosfato), fosfonati/fosfinati (la differenza risiede nel numero di atomi di ossigeno legati al fosforo) e fosfinossidi.
- con fosforo inorganico: come il fosforo rosso (se stabilizzato ed incapsulato che si presenta con una struttura tridimensionale) e il polifosfato di ammonio (APP).

Durante il processo di combustione, i ritardanti subiscono decomposizione termica portando alla produzione di acido fosforico e acido pirofosforico. Gli acidi generati favoriscono la reticolazione delle catene. Queste ultime vanno a formare uno strato carbonizzato sul substrato polimerico, che impedisce il passaggio di aria e protegge il polimero vergine dalle fiamme.

Contemporaneamente, i ritardanti di fiamma a base di fosforo producono anche radicali liberi attivi (come $\text{PO}_2\cdot$, $\text{PO}\cdot$, $\text{HPO}\cdot$, ecc.) che catalizzano la ricombinazione dei radicali $\text{H}\cdot$ e $\text{OH}\cdot$ e di conseguenza rallentano la combustione [8]. Essi agiscono dopo l'innesco proprio come i sistemi alogenati, ma a differenza di questi ultimi possono operare sia in fase gas (disattivando i radicali prodotti dalla combustione) che in fase condensata (andando a formare uno scudo protettivo (Figura 3.6).

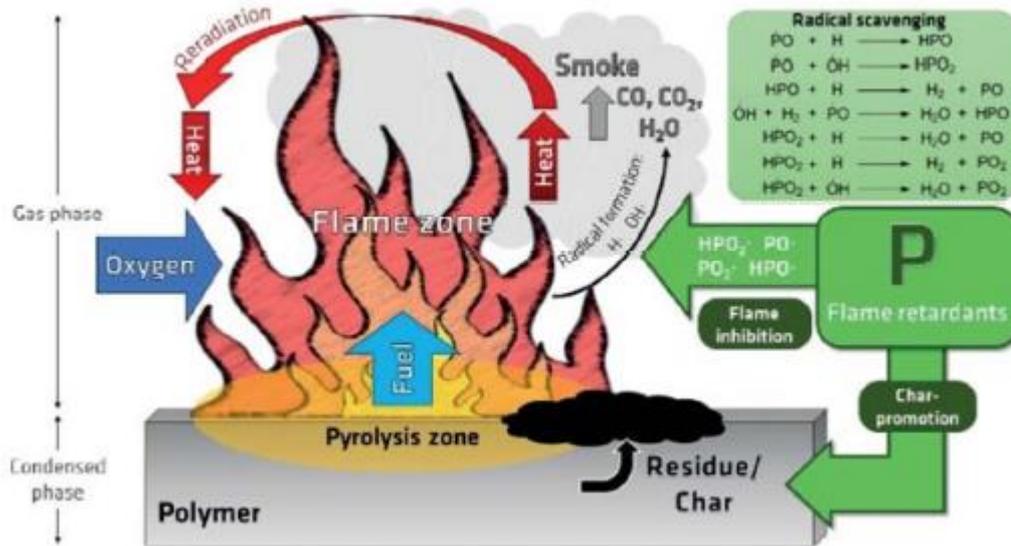


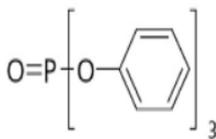
Figura 3.6: ciclo di combustione di un materiale polimerico e ruolo dei ritardanti di fiamma a base di fosforo [11].

Tuttavia, si sono dimostrati meno efficienti rispetto ai sistemi alogenati: è infatti necessario aggiungere questi composti per il 20% in peso al fine di ottenere l'effetto desiderato.

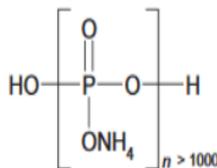
Tra i composti più utilizzati sono presenti:

- trifenilfosfato (TPP);
- ammonio polifosfato (APP);
- polifosfato di melammina (MPP) [8] (Figura 3.7).

Tri-phenyl phosphate (TPP)



Ammonium polyphosphate (APP)



Melamine polyphosphate (MPP)

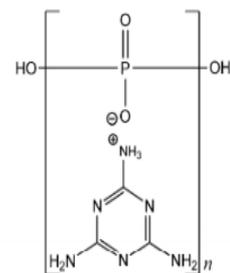


Figura 3.7: principali composti fosforati utilizzati commercialmente.

Negli ultimi anni sono stati indagati anche sistemi fosforati contenenti eteroatomi in struttura come azoto, silicio, zolfo e boro. È stato osservato che le interazioni tra tali specie ed il fosforo

permettono una minore additivazione di quest'ultimo a parità di proprietà finali richieste. In particolare, la sinergia fosforo-azoto sembra la più efficace per la formazione di networks tra le catene polimeriche con conseguente aumento della stabilità dello strato di char [12].

Relativamente ai ritardanti con fosforo inorganico si può citare il lavoro svolto da Schartel et al. sul fosforo rosso. Questo additivo viene addizionato in un composito a base PA 6,6 rinforzato con fibre vetro. I risultati delle analisi svolte evidenziano la presenza di un elevato contenuto di P, il quale consente una bassa additivazione (7% in peso) lasciando inalterati i vantaggi antifiamma. Inoltre, il fosforo rosso agisce perlopiù in fase condensata, formando uno strato di char che limita il trasferimento dei prodotti volatili e del calore rilasciato [13].

Sebbene siano stati ampiamente utilizzati per sostituire i composti alogenati, i sistemi fosforati sono tuttora in fase di osservazione, in quanto non si può escludere che abbiano effetti tossici verso l'uomo e l'ambiente. In particolare, viene posta grande attenzione sulle strutture organiche rimanenti dopo la liberazione del fosforo che richiamano strutture tossiche e cancerogene come diossine e benzofurani.

3.4 Idrossidi inorganici

Gli idrossidi metallici sono stati considerati un riempitivo economico per lo sviluppo di polimeri ritardati alla fiamma privi di alogeni per lungo tempo grazie alla loro compatibilità ambientale, alla loro atossicità, al basso costo e al facile stoccaggio. Questo tipo di ritardanti agisce con un meccanismo fisico in prevalenza sulla fase condensata.

Gli additivi più conosciuti appartenenti a questa categoria sono gli idrossidi metallici:

- idrossido di magnesio $Mg(OH)_2$;
- idrossido di alluminio $Al(OH)_3$;
- ossido di idrossido di alluminio $AlO(OH)$ [8].

In caso di incendio, un idrossido riduce la temperatura della fase condensata in tre modi:

1. Per effetto endotermico della reazione di disidratazione (cioè il passaggio da idrossido ad ossido). L'effetto è limitato in quanto necessita di soli 350 cal/g circa per avvenire;
2. Per effetto del calore latente di vaporizzazione dell'acqua prodotta che passa in fase gas (si tratta di una reazione nuovamente endotermica);
3. Per l'aumento della capacità termica grazie alla formazione degli ossidi (Al_2O_3 , MgO) sulla superficie del materiale.

Per quanto riguarda la fase gas, il vapore acqueo rilasciato diluisce la concentrazione di ossigeno e gas combustibili che, se dovesse scendere sotto il limite, comporterebbe lo spegnimento della fiamma. Un altro effetto positivo che si ottiene è la minore densità dei fumi. L'idrossido di alluminio va incontro a disidratazione intorno ai 200 °C, perciò funziona molto bene se addizionato al PP, infatti, la sua bassa temperatura di reazione ne limita l'utilizzo ai polimeri basso fondenti (il PP inizia a fondere intorno ai 170 °C). Utilizzarlo per altri polimeri potrebbe comportare il danneggiamento del materiale durante la fase di lavorazione in quanto può causare due effetti negativi: da una parte l'annullamento dell'effetto di ritardo della fiamma e dall'altro il rilascio di acqua, che in presenza di polimeri idrofilici (quindi non il PP) causerebbe la degradazione delle proprietà meccaniche del polimero. A prescindere da quanto appena discusso, si tratta dell'idrossido più efficiente in quanto è quello in grado di rilasciare più molecole di acqua (Figura 3.8).

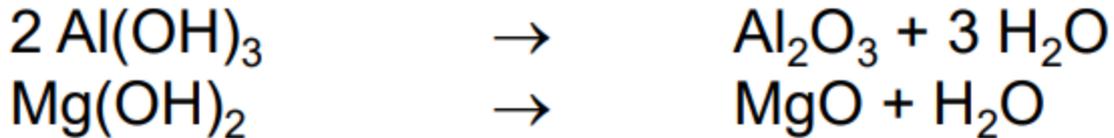


Figura 3.8: reazioni di disidratazione degli idrossidi inorganici più comuni. Sono 3 le molecole di acqua rilasciate dall'idrossido di alluminio contro l'unica rilasciata dall'idrossido di magnesio [4].

La temperatura di decomposizione dell'idrossido di magnesio è superiore ai 300 °C, quindi non è adatto ad inibire l'innalzamento della temperatura del polimero. Ciononostante, viene spesso utilizzato in combinazione con l'idrossido di alluminio, ottenendo buoni effetti nel ritardo della fiamma dei compositi PP [8].

Il punto debole degli idrossidi è riscontrabile nella loro scarsa efficienza: richiedendo quantità elevate di additivazione (oltre il 60% in peso), la processabilità (aumenta la viscosità) e le proprietà meccaniche del materiale (queste ultime anche a causa dell'incompatibilità interfacciale) ovviamente ne risentono negativamente.

Migliorando la compatibilità con la matrice polimerica si otterrebbe una migliore lavorabilità, si eviterebbero problemi di migrazione dell'additivo verso la superficie del polimero e si ridurrebbe il dosaggio in quanto l'additivo risulterebbe più efficace. Per questo motivo si è pensato di applicare una modifica interfacciale. Essa va a migliorare il legame interfacciale tra il riempitivo inorganico e il polimero, modificando le proprietà superficiali del riempitivo o del polimero stesso mediante:

- un trattamento superficiale;
- l'aggiunta di un compatibilizzante (esempio PP-g-MAH);
- una copolimerizzazione;
- l'innesto di un monomero [14].

Gli idrossidi sono tra i ritardanti che fanno maggior uso del sinergismo con i nanomateriali. L'efficacia di questi ultimi dipende principalmente dalle proprietà degli additivi stessi, dal grado di dispersione dei nanomateriali nella matrice e dall'interazione tra gli additivi e la matrice bersaglio [8].

3.5 Sistemi intumescenti

La tendenza verso ritardanti halogen-free ha portato negli ultimi anni alla ricerca di nuove soluzioni, tra cui i sistemi a comportamento intumescente (IFR, *Intumescent Flame Retardant*). Gli IFR sono ritardanti di fiamma che contengono principalmente fosforo, azoto e carbonio in un sistema tri-componente composto da:

- un agente carbonifico (tipicamente uno zucchero) in grado di produrre grandi quantità di residuo solido (char);
- un agente spumifico (un'ammina o urea) in grado di espandere il char al fine di creare una struttura espansa multicellulare;
- un catalizzatore acido (acidi inorganici o fosfati di ammine, come la melammina) che velocizza le reazioni e scherma il trasferimento di massa e di calore nei primi stadi della combustione.

Alcuni polimeri, come ad esempio la poliammide 6 (PA6), se incendiati hanno intrinsecamente la capacità di creare uno strato di char sulla superficie. Per questo motivo con tali polimeri non

è necessario inserire l'agente carbonifico. Ne consegue una riduzione quantitativa dell'additivo necessario e un contemporaneo miglioramento nell'effetto del ritardo. Purtroppo, questo comportamento non è presente nel PP che quindi richiede un'alta percentuale di additivazione [4].

Il meccanismo di tipo fisico degli IFR prevede la formazione di uno strato di residuo carbonioso espanso denso o poroso (anche un centinaio di volte più spesso di quello originario) sulla superficie del materiale quando quest'ultimo viene riscaldato [15] (Figura 3.9). Lo strato di char inibisce l'ulteriore degradazione del polimero interno (abbassandone la conducibilità termica e quindi impedendo la trasmissione di calore al polimero), il rilascio di gas combustibili in superficie e l'ingresso di ossigeno, il tutto al fine di trattenere efficacemente la diffusione e la propagazione della fiamma. Il catalizzatore permette che queste reazioni descritte avvengano appena dopo l'innesco in modo da garantire un effetto immediato [8].



Figura 3.9: strato di char ottenuto grazie agli IFR da un provino di un millimetro di spessore. A sinistra il materiale pre-combustione e a destra post-combustione [15].

Sebbene l'IFR svolga principalmente un ruolo nella fase condensata, molecole come l'ossido di azoto (NO) generato nel sistema possono andare a combinarsi con radicali liberi per interrompere o terminare la reazione a catena. Inoltre, durante la reazione vengono generati anche vapore acqueo e gas incombustibili (provenienti dall'agente schiumogeno) che vanno a diluire i fumi.

Tipicamente questi ritardanti vengono aggiunti con un rapporto pari al 30%, indice di una buona efficienza. Il sistema IFR tradizionale per le poliolefine, ovvero quello in cui il polimero non può fungere da fonte carboniosa, è a base di polifosfato di ammonio (APP) e di pentaeritritolo (PER). Il primo composto agisce sia da catalizzatore della reazione di carbonizzazione (si decompone formando acido fosforico) sia da agente rigonfiante (rilascia NH_3 durante la decomposizione termica); il secondo da agente carbonifico (Figura 3.10). Tale sistema ha come caratteristiche la bassa produzione di fumi, l'atossicità e la tutela ambientale. Tuttavia, come altri sistemi intumescenti, è incline ad invecchiamento (i vari composti migrano nella matrice) e ha una scarsa compatibilità con il polipropilene (ne diminuisce le proprietà meccaniche).

Un'altra criticità è riscontrabile nella necessità di doverli additivare in tutto il volume del polimero, poiché l'effetto antifiamma è ottenibile solo dopo la produzione di uno scudo sull'intera superficie dell'elemento interessato. Per tutte le ragioni elencate, la ricerca di nuovi sistemi IFR è di grande interesse con un potenziale spazio di applicazione molto vasto [8].

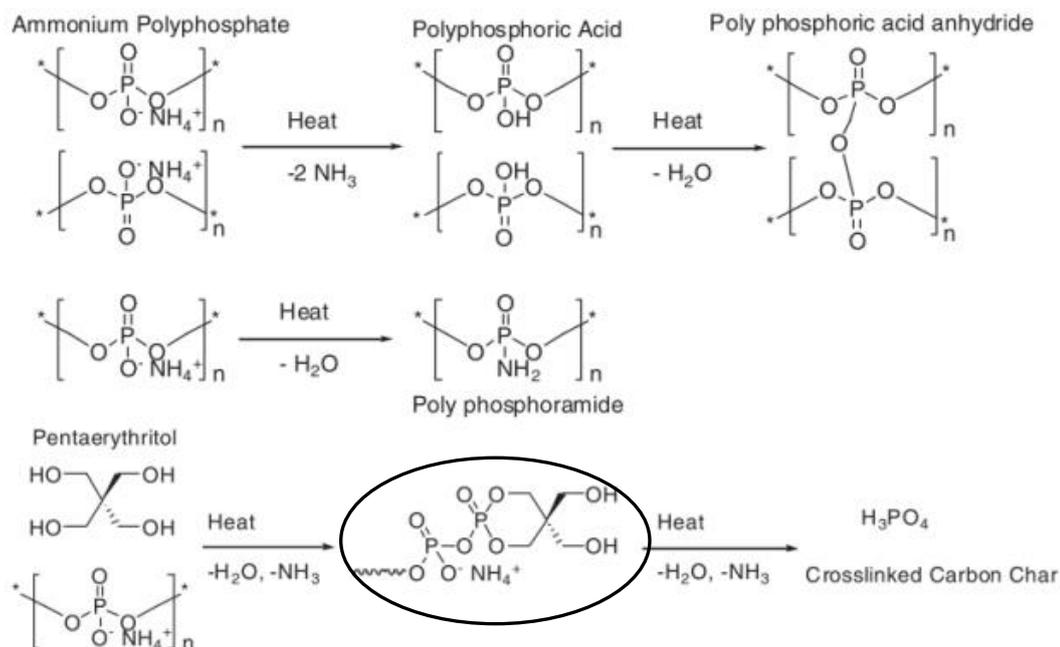


Figura 3.10: meccanismo di degradazione dell'APP che causa la liberazione di acido fosforico (catalizzatore) ed ammoniaca (agente rigonfiante). Il residuo della degradazione unito al pentaeritritolo va a formare l'agente carbonifico (cerchiato in nero) [16].

Alcuni ricercatori come Yu et al., stanno approfondendo gli studi nei confronti di nuovi sistemi intumescenti che utilizzano la tecnologia della microincapsulazione [17]. Questa tecnica, prodotta grazie a reazioni in-situ, ha il grande vantaggio di avere un'ottima compatibilità con il polimero.

3.6 Nanomateriali

Lo sviluppo dei nanomateriali ha consentito la loro applicazione in numerosi ambiti, compreso quello relativo ai ritardanti di fiamma. Sono state svolte numerose ricerche al fine di migliorare il ritardo di fiamma, la stabilità termica e le proprietà fisiche della matrice polimerica [8]. Ad oggi, i nanomateriali considerati più efficaci sono i silicati lamellari (MMT), i nanotubi di carbonio (CNTs), il grafene (GNP)/grafenossido (GO) e i silsesquiossani poliedrici (POSS). Queste sostanze, se adeguatamente disperse nella matrice polipropilenica, agiscono inizialmente come barriera fisica che rende tortuoso il passaggio dei gas combustibili uscenti dalla fase condensata per poi condensare in superficie creando uno strato di char.

Per diminuire drasticamente il calore rilasciato durante la combustione, sono sufficienti basse quantità (inferiori al 5%) di additivi nanometrici. Inoltre, a differenza della maggioranza degli additivi precedentemente descritti, vanno a migliorare le proprietà meccaniche del materiale. Ad esempio, il grafene, oltre ad avere un effetto antifiamma, può anche migliorare la conducibilità elettrica del polimero.

Le principali criticità sono riscontrabili nell'abbassamento dell'indice di infiammabilità (LOI) e del TTI e nell'innalzamento dei fumi prodotti. L'anticipo dell'innescò è dovuto al fatto che, per migliorare la dispersione, vengono utilizzati dei compatibilizzanti a basso peso molecolare e quindi termicamente poco stabili. Il motivo per cui i fumi risultano più scuri e in quantità maggiore è dovuto al meccanismo di combustione dei nanomateriali, il quale prevede la

combustione del char in superficie e il blocco dei gas non combustibili (come la CO₂ che andrebbe a schiarire il fumo) nella fase condensata [4].

Nei prossimi paragrafi verranno trattate le tre tipologie di nanomateriali più utilizzati, cioè quelli a base di argilla, con maggiore attenzione alla montmorillonite, i nanotubi di carbonio ed infine il grafene/grafenossido.

3.6.1 Ritardanti di fiamma nanocompositi a base di argilla

I ritardanti a base di argilla sono stati ampiamente studiati per via delle loro ottime proprietà. Tra queste le più rilevanti sono l'elevata reattività interfacciale, la grande area superficiale, l'economicità e la notevole disponibilità in natura. Tipicamente hanno una struttura lamellare bidimensionale stratificata. Sebbene siano stati spesso utilizzati esclusivamente come riempitivi al fine di ridurre il costo del manufatto, diversi studi hanno dimostrato come possano anche garantire un effetto antifiamma [8]. Il meccanismo, di tipo fisico e operante prevalentemente in fase condensata, ha come risultato principale quello di bloccare i gas volatili in uscita, riducendo così il calore rilasciato (Figura 3.11).

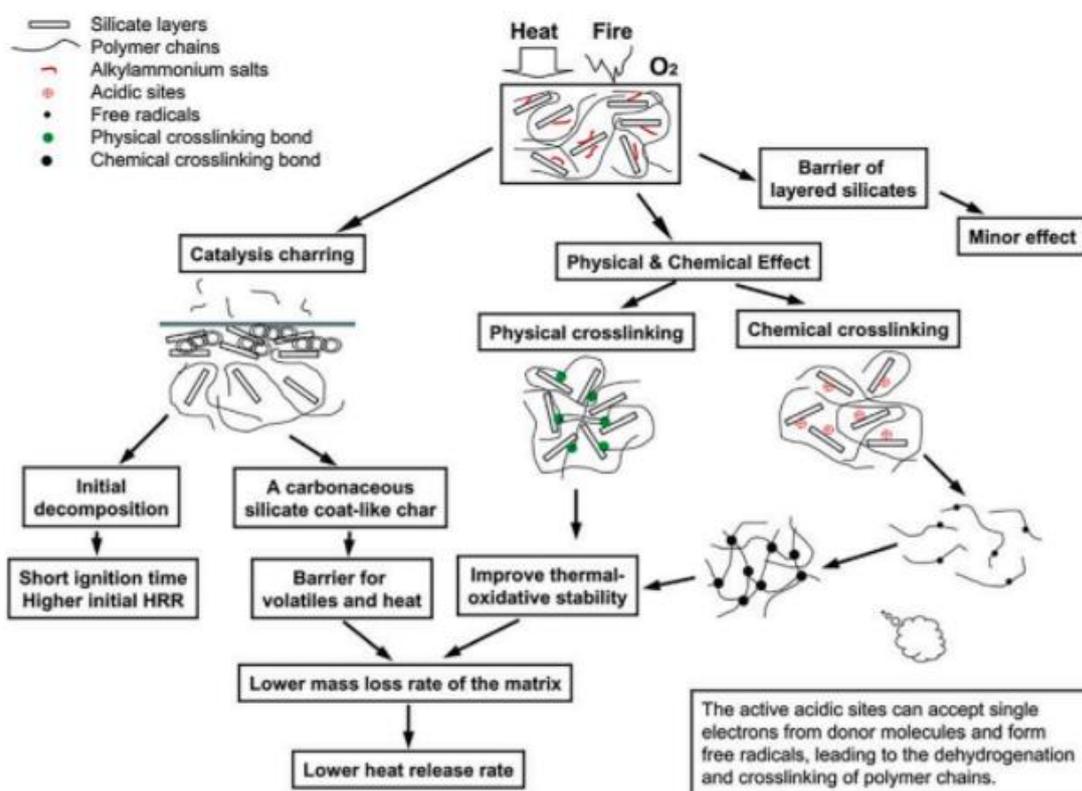


Figura 3.11: schema degli effetti antifiamma prodotti dai nanocompositi a base argilla [8].

Le argille sostituite con i cationi, come ad esempio la montmorillonite (MMT) o il caolino, sono state le più studiate. La montmorillonite appartiene ai fillosilicati in cui lo ione sodio è scambiato con ioni di alluminio e magnesio. Grazie alla sua atossicità e al suo basso prezzo, viene ampiamente utilizzata per purificare le acque o i carburanti e come catalizzatore. Analizzando le sue proprietà come antifiamma, è sufficiente il 6% in peso per migliorare significativamente la stabilità termica e la resistenza a trazione del materiale.

Il polipropilene si può aggiungere con MMT tramite un'intercalazione con successiva estrusione. Il sodio viene sostituito con degli ioni di maggiori dimensioni al fine di aumentare la distanza tra le lamelle. L'estrusione disperde le lamelle tramite forti sforzi di taglio. Con

questa tecnica si ottiene un prodotto che possiede sia la forma intercalata che quella esfoliata. Quest'ultima presenta proprietà migliori per via della sua dispersione più efficace. Tuttavia, a causa della contrapposizione tra la natura idrofila dell'argilla e quella idrofobica della fase polimerica, la totale dispersione è difficilmente ottenibile. A causa di questi due comportamenti in antitesi tra loro, occorre ottimizzare l'affinità tra MMT e matrice polimerica per evitare una netta riduzione delle proprietà meccaniche.

Per rendere miscibili la MMT e la matrice è possibile funzionalizzare il PP con gruppi polari per renderlo idrofilico o convertire la superficie della MMT da idrofila a organofila utilizzando dei tensioattivi cationici mediante una reazione di scambio ionico con lo ione sodio. Per esempio, Tang et al. hanno utilizzato come compatibilizzante il bromuro di esadeciltrimetilammonio (C16) per preparare un nanocomposito a base PP mediante il metodo di intercalazione [18]. I risultati sperimentali hanno mostrato un meccanismo caratterizzato dalla riorganizzazione della MMT in superficie a seguito dell'innescò. Durante il processo di combustione vengono liberati gas inerti che forniscono l'energia necessaria alla migrazione della MMT sulla superficie del polimero. Infine, si forma uno strato di char denso che blocca fisicamente i gas (Figura 3.12). Va sottolineato che la presenza del C16 riduce la stabilità termica, la lavorabilità e il tempo di innesco.

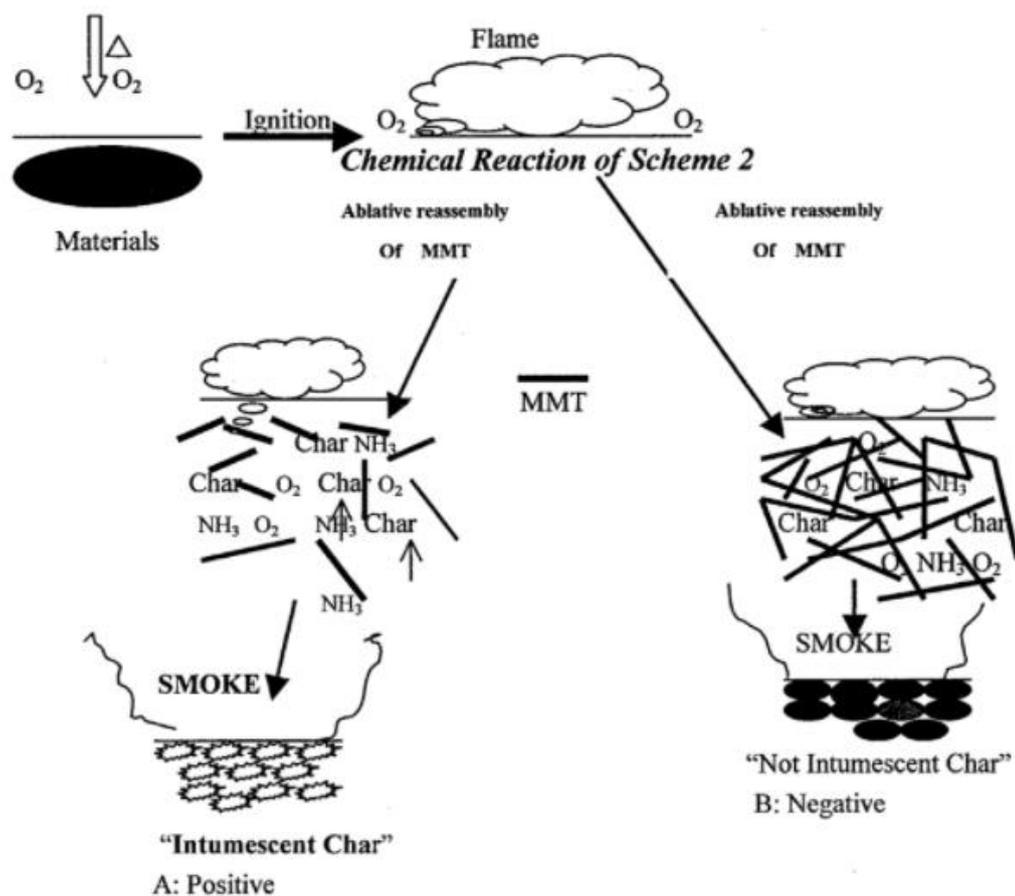


Figura 3.12: meccanismo del nanocomposito con MMT che mostra un effetto barriera solo se è presente una riorganizzazione dei layer di montmorillonite a formare uno strato di char denso [8].

Zhu et al., hanno invece approfondito l'effetto della melammina utilizzata come agente intercalante della MMT tramite reazioni di scambio cationico. Questi studi dimostrano che

l'applicazione di MMT modificata con diversi tipi di compatibilizzanti/disperdenti può sicuramente migliorare la resistenza alla fiamma della matrice di polipropilene [19].

3.6.2 Nanotubi di carbonio (CNTs)

I CNTs hanno una nanostruttura unidimensionale, che porta ad un significativo miglioramento delle proprietà meccaniche, elettriche e della conducibilità termica dei materiali compositi. I nanotubi sono disponibili in due forme: *single-wall* (SWCNTs) e *multi-wall* (MWCNTs). Questi ultimi sono considerati i più efficienti in quanto la loro capacità di ostacolare i gas in uscita è migliore rispetto ai SWCNTs. Durante la combustione del polipropilene, i MWCNTs vengono gradualmente esposti all'irraggiamento termico, andando a formare uno strato vicino alla superficie che andrà a schermare le radiazioni termiche. Tuttavia, a causa della struttura porosa dello strato superficiale, la formazione di uno strato di char adesivo e stabile viene ostacolata. Inoltre, esattamente come le argille, anche per i nanotubi l'agglomerazione costituisce una problematica. È infatti fondamentale per tutti i nanocompositi avere un elevato grado di dispersione dell'additivo. Al fine di migliorare sia la dispersione dei CNTs nella matrice PP, riducendo così il fenomeno di aggregazione causato dalle forze di Van der Waals e dalle interazioni π - π , sia l'effetto di ritardo alla fiamma, i ricercatori hanno considerato di lavorare sull'interfaccia. Sfruttando come compatibilizzante il silano 3-amminopropiltrietossisilano (APTES), il nanocomposito ha mostrato un abbassamento del picco di calore rilasciato del 71%, un ritardo dell'innesco e un aumento delle proprietà meccaniche.

Per enfatizzare l'effetto sinergico dei nanomateriali con i sistemi intumescenti, si può citare il lavoro svolto da Du et al., nel quale CNTs e IFR sono stati combinati su una matrice di PP. Lo studio dimostra che lo strato di char formato dagli intumescenti tende a distruggere quello formato dai CNTs [20]. Tuttavia, se ottimizzato il rapporto tra gli elementi, i due meccanismi raggiungono un equilibrio che permette un netto incremento del ritardo alla fiamma.

3.6.3 Grafene (GNP)

Il grafene è una delle forme allotropiche del carbonio e presenta una struttura bidimensionale. Dalla sua scoperta, il grafene è stato ampiamente applicato in molti campi grazie all'elevata conducibilità (sia termica che elettrica), all'ampia superficie specifica e alle eccellenti proprietà meccaniche. Inoltre, nonostante la sua elevata efficienza nel ritardo di fiamma, non rilascia sostanze nocive nell'ambiente. Tuttavia, esattamente come i materiali nanostrutturati precedentemente descritti, la problematica legata alla dispersione, derivante dalla forte aggregazione tra i nanofogli, ne limita le applicazioni. Sang et al. hanno dimostrato che, per migliorare l'effetto antifiamma, si può effettuare una funzionalizzazione o si può utilizzare il grafene in sinergia con i tradizionali sistemi antifiamma (intumescenti o idrossidi) [21]. Utilizzando quest'ultimo approccio, da un lato i ritardanti convenzionali andrebbero in parte a prevenire l'agglomerazione del grafene migliorando la dispersione, dall'altro il grafene garantirebbe una migliore dispersione e compatibilità dei sistemi tradizionali nella matrice polimerica grazie alla sua elevata area superficiale specifica. Inoltre, grazie alla sua struttura ibridata sp_2 , il grafene mostra una forte interazione con la matrice polimerica. Tale caratteristica comporta un incremento delle proprietà ignifughe del composito (Figura 3.13).

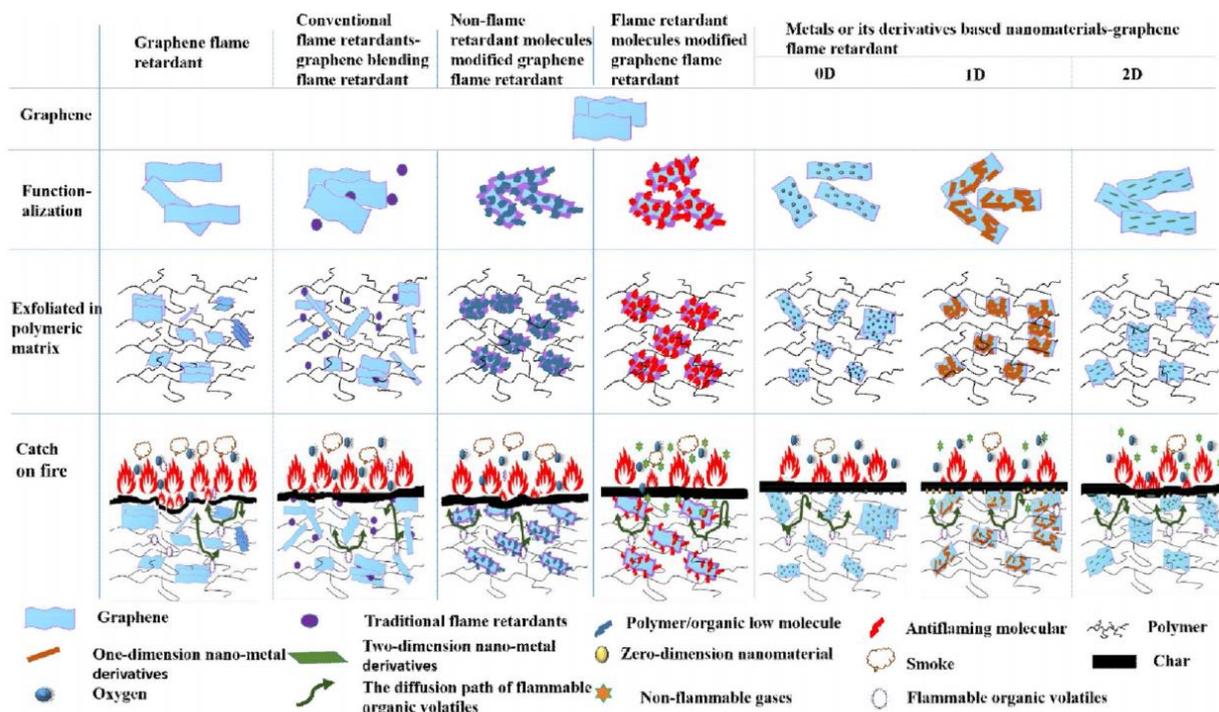


Figura 3.13: illustrazione schematica del meccanismo dei ritardanti di fiamma a base grafene [21].

La sinergia grafene-sistemi tradizionali aumenta sia la formazione di char, con conseguente inibizione del rilascio di gas volatili e calore, sia il TTI. Quest'ultimo aspetto è fondamentale dal punto di vista della sicurezza, in quanto incrementa le possibilità di salvezza in caso di incendi. Nel test UL-94, grazie all'effetto sinergico, il polimero raggiunge il grado V0, cioè quel grado in cui non si ha né propagazione della fiamma né gocciolamento del fuso polimerico. In aggiunta, rispetto alla matrice non additivata, il picco di calore rilasciato (PHRR) cala drasticamente, rendendo di fatto il materiale più sicuro (Tabella 3.1).

Tabella 3.1: efficacia della sinergia tra grafene e i tradizionali sistemi antifiama [21].

Reference number	Polymer matrix	Filler	Concentration (wt%)	Heat flow (kW m^{-2})	PHRR (kW m^{-2})	THR (MJ m^{-2})	CY (%)	TTI (s)	LOI (%)	UL-94	Tensile strength (MPa)
[46]	PU	–	0	–	–	–	6.5 ^b	–	22.0	Failed	6.45
		IFR ^a	20	–	–	–	–	–	29.0	V1	5.41
		IFR ^a /rGO	19/1	–	–	–	14.5 ^b	–	32.0	V1	6.18
		IFR ^a /rGO	18/2	–	–	–	19.3 ^b	–	34.0	V0	6.51
[47]	PP	–	0	50	2011	106	0	–	19	Failed	26.8
		TRGO	1	–	–	–	–	–	19	Failed	27.5
		APP	27.5	254	–	14	–	40	V0	20.9	
		APP/TRGO	27.5/1	230	–	14	–	31	V0	22.1	
		MH	59	226	75	38	–	32	V0	15.7	
		MH/TRGO	59/1	181	75	38	–	38	V0	16.8	

^a Refers to intumescent flame retardant (contains microencapsulated ammonium polyphosphate (MCAPP)/melamine (MA) blend at a mass ratio of 2:1)

Ad oggi, il grafene è ottenibile su larga scala tramite esfoliazione meccanica dell'ossido di grafite. La grafite, tramite forti agenti ossidanti, viene funzionalizzata con atomi di ossigeno, che separano i vari strati rendendo il materiale idrofilo. Successivamente, viene effettuata una sonicazione in acqua che, grazie alla separazione degli strati, permette l'ottenimento del grafenossido (corrispondente ad uno o al più pochi strati di grafite). Il GO garantisce una migliore reattività e dispersione della grafite grazie alla presenza di numerosi gruppi funzionali

contenenti ossigeno. Tuttavia, la sua stabilità termica è minata dalla difettosità dei gruppi di ossigeno. Questi ultimi vanno quindi rimossi mediante una riduzione (che può essere termica: si parla in questo caso di GO termicamente ridotto (TRGO)), tenendo però presente il fatto che tale procedimento incrementa la tendenza all'agglomerazione. Per aggirare tale problematica e stabilizzare il GO è necessario modificare la sua superficie tramite dei tensioattivi.

Ad esempio, Chen et al. hanno modificato la superficie di grafenossido ridotto (rGO) con fenilfosfonato di zirconio (ZrPP). La presenza di ZrPP facilita la dispersione del grafene nella matrice PP e migliora anche l'effetto barriera del grafene. Inoltre, elementi inerti alla fiamma come P e Zr possono catalizzare la formazione dello strato di char [10].

Analogamente, Yuan et al. hanno modificato il GO con p-fenilendiammina al fine di fornire un maggior numero di siti per la reazione tra GO e l'anidride maleica. Il composto ottenuto è stato poi addizionato ad una matrice di polipropilene. Il GO funzionalizzato (fGO) ha mostrato un'elevata dispersione e una forte interazione con la matrice [22]. In più, per migliorare la stabilità termica basta aggiungerne una piccola quantità, poiché la sua presenza riduce sia la fluidità delle lamelle, con conseguente incremento dell'effetto barriera verso l'emissione dei gas, sia la conducibilità termica.

4. Materiali e metodi

In questo capitolo saranno descritti i materiali, i macchinari e le metodologie utili allo svolgimento del lavoro di tesi

4.1 Materiali utilizzati

Buona parte dei materiali analizzati è stata fornita dal Centro Ricerche Fiat. Tali materiali corrispondono a polipropilene caricato con 20% di sfere vetro cave e 10 % di fibre di vetro ed allo stesso materiale ma additivato con del GNP. Ricapitolando le formulazioni fornite dal CRF sono:

- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro;
- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 1,5%GNP;
- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 2,5%GNP.

Per valutare le proprietà di ritardo alla fiamma si è poi provveduto ad aggiungere il polipropilene con solo vetro fornito dal CRF con una maggiore percentuale di GNP.

Le formulazioni aggiunte sono quindi state:

- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 5,0%GNP;
- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 7,0%GNP.

Il grafene addizionato al Politecnico è della stessa forma e con le stesse dimensioni medie di quello caricato nei provini del CRF. Tale assunzione si è potuta fare dopo un'osservazione al SEM del GNP contenuto nei provini del CRF. Infine, il materiale di riferimento adottato nelle varie prove è stato un PP non additivato disponibile presso i laboratori del Politecnico.

La totalità delle formulazioni usate per queste prove, quindi, è stata la seguente:

- PP;
- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro;
- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 1,5%GNP;

- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 2,5%GNP;
- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 5,0%GNP;
- PP + 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 7,0%GNP.

Per il polipropilene, il PP caricato e il grafene addizionato si riportano in Tabella 4.1 il nome commerciale e il produttore. Per completezza vengono anche mostrate le schede tecniche dei tre materiali (Figure 4.1-4.3).

Tabella 4.1: materiali utilizzati per creare le varie formulazioni

Materiale	Nome commerciale	Produttore
PP	Moplen HP500N	LyondellBasell
PP+ 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro	LITEPOL L15 GFHB/1020 NERO	Celanese
Grafene (GNP)	xGnP® Graphene Nanoplatelets	XG Sciences

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

Figura 4.1: scheda tecnica del Moplen HP500N

Mechanical properties	Value	Unit	Test Standard
Tensile modulus	3400	MPa	ISO 527-1/-2
Yield stress	45	MPa	ISO 527-1/-2
Yield strain	3	%	ISO 527-1/-2
Charpy impact strength, +23°C	30	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Charpy notched impact strength, +23°C	5.5	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Thermal properties	Value	Unit	Test Standard
Temp. of deflection under load, 1.80 MPa	130	°C	ISO 75-1/-2
Vicat softening temperature, 50°C/h 50N	105	°C	ISO 306
Burning Behav. at 1.5 mm nom. thickn.	HB	class	IEC 60695-11-10
Other properties	Value	Unit	Test Standard
Density	830	kg/m ³	ISO 1183

Figura 4.2: scheda tecnica del LITEPOL L15 GFHB/1020 NERO

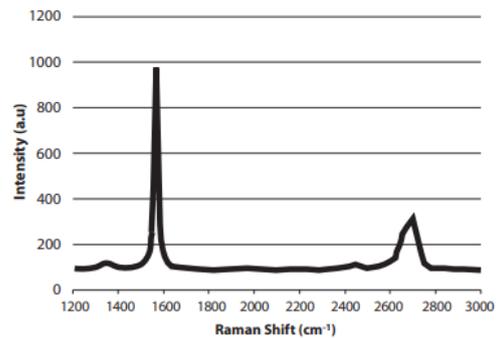
Grade M particles have an average thickness of approximately **6 - 8 nanometers** and a typical surface area of **120 to 150 m²/g**. Grade M is available with average particle diameters of **5, 15** or **25** microns.

Characteristics of Bulk Powder

Property	Typical Value
Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03 to 0.1 g/cc
Oxygen Content*	< 1 percent
Residual Acid Content *	< 0.5 wt%

*Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carboxyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds.

Raman Spectroscopy of xGnP® Graphene Nanoplatelets



Typical Properties of xGnP® Graphene Nanoplatelets

Property	Typical Value - Parallel to Surface	Typical Value - Perpendicular to Surface	Unit of Measure
Density	2.2	2.2	grams/cc
Carbon Content	>99.5	>99.5	percent
Thermal Conductivity	3,000	6	watts/meter-K
Thermal Expansion (CTE)	4 - 6 x 10 ⁻⁶	0.5 - 1.0 x 10 ⁻⁶	m/m/deg.-K
Tensile Modulus	1,000	na	GPa
Tensile Strength	5	na	GPa
Electrical Conductivity	10 ⁷	10 ²	siemens/meter

Figura 4.3: scheda tecnica delle xGnP® Graphene Nanoplatelets.

4.2 Metodi e strumenti utilizzati

Nel seguente paragrafo verranno descritti gli strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali. Le analisi preliminari hanno riguardato la morfologia degli additivi e delle cariche, la densità e le proprietà termiche delle formulazioni. Si sono poi analizzate le proprietà elettriche e meccaniche delle varie composizioni di polipropilene caricato. Successivamente si è passati alla caratterizzazione del comportamento alla fiamma con il test di combustione forzata. Le prove preliminari e quelle meccaniche sono state svolte nella sede di Torino del Politecnico, la caratterizzazione elettrica è stata effettuata nei laboratori del CRF a Mirafiori e la parte relativa all'inglobamento del grafene, allo stampaggio a compressione dei provini e alla prova al fuoco è stata condotta tramite le strumentazioni situate nella sede di Alessandria del Politecnico di Torino.

4.2.1 Caratterizzazione morfologica- Microscopio ottico e SEM

Microscopio ottico

Una delle prime analisi svolte è stata la caratterizzazione del polipropilene additivato al fine di verificare la tipologia, la forma, la dimensione, la distribuzione e la morfologia degli additivi presenti. Per tali osservazioni è stato utilizzato un microscopio ottico DMI5000M di Leica Microsystems (Figura 4.4).



Figura 4.4: microscopio ottico Leica Microsystems utilizzato per caratterizzare la microstruttura.

Per prima cosa è stato necessario inglobare il provino di polipropilene caricato in una resina, la quale svolge il ruolo di sostegno una volta solidificata. Il provino è stato ottenuto dal taglio meccanico di un dischetto fornito dall'azienda; per l'inglobamento è stata utilizzata una resina autopolimerizzante denominata DEMOTEC 15 plus costituita da metilmetacrilato e resina poliestere, ottenibile tramite il mescolamento della polvere con del solvente sotto cappa. Dopo circa 30 minuti il campione inglobato è stato lucidato con carte abrasive di carburo di silicio a granulometria sempre più fine (800, 1200, 2400 e 4000) servendosi della lappatrice Mecatech 234 (Figura 4.5). La lucidatura è necessaria al fine di ottenere una superficie perfettamente liscia che permetta l'osservazione al microscopio ottico. L'indagine microscopica è stata effettuata seguendo un ordine di ingrandimento crescente. Da essa sono state ottenute misurazioni sulla taglia delle cariche e informazioni sulla dispersione e distribuzione delle cariche.



Figura 4.5: Lappatrice Mecatech 234.

SEM

Al fine di determinare la dimensione e la dispersione delle nanocariche come il grafene è stato necessario ricorrere al microscopio elettronico a scansione (SEM). In particolare, si è utilizzato un microscopio elettronico a scansione ProX commercializzato da Phenom (Figura 4.6). Questo tipo di strumento, grazie ad un fascio di elettroni emesso da un filamento di tungsteno, è in grado di ricreare la superficie del materiale. Specificatamente, si avvale di due tipologie di elettroni:

- *elettroni secondari* (emessi dal provino) che permettono di ottenere immagini a più alta risoluzione della morfologia superficiale;
- *elettroni backscattered* (elettroni del fascio primario che vengono riflessi dopo aver colpito il provino) molto utili per comprendere l'eterogeneità dei materiali.

Anche in questo caso è stato necessario preparare il provino per effettuare l'osservazione. In particolare, sono state svolte delle prove di pirolisi in modo tale da ottenere una fase carboniosa. Quest'ultima è stata poi dispersa su di un nastro biadesivo conduttore (operazione fondamentale in quanto il provino non è intrinsecamente conduttivo). A seguito di tale procedimento, il provino è stato posizionato sopra un portacampione, inserito nella camera del microscopio e messo sottovuoto, in modo tale da permettere l'osservazione al SEM. Per l'analisi è stato utilizzato un fascio primario con una tensione costante di 5 KeV per più ingrandimenti.



Figura 4.6: microscopio elettronico a scansione ProX.

4.2.2 Proprietà termiche – analisi DSC e TGA

La successiva fase di caratterizzazione si è focalizzata sulle proprietà termiche, al fine di individuare e confrontare le temperature caratteristiche dei vari provini.

DSC

La calorimetria differenziale a scansione permette di svolgere una dettagliata analisi termica confrontando il materiale con un riferimento. Generalmente si confronta un provino di peso inferiore ai 10 mg posto in un crogiolo di alluminio con lo stesso crogiolo, ma vuoto. I due crogioli vengono sottoposti allo stesso ciclo termico che tipicamente prevede:

- un riscaldamento da temperatura ambiente fino ad una temperatura massima scelta in base al campione;
- un raffreddamento fino a temperatura ambiente;
- un nuovo riscaldamento fino alla temperatura impostata.

Durante il ciclo lo strumento calcola il calore che deve sottrarre o fornire al riferimento per mantenerlo alla stessa temperatura del campione. Le temperature caratteristiche ricavabili da questa prova sono:

- la *temperatura di transizione vetrosa* T_g , ricavabile dal flesso del grafico flusso di calore- temperatura;
- la *temperatura di fusione* T_m , evidenziata da un picco endotermico;
- la *temperatura di cristallizzazione* T_x , visibile mediante un picco esotermico.

La temperatura di cristallizzazione contraddistingue la formazione di una fase cristallina. Un tipico grafico derivante da un'analisi DSC è riportato in Figura 4.7.

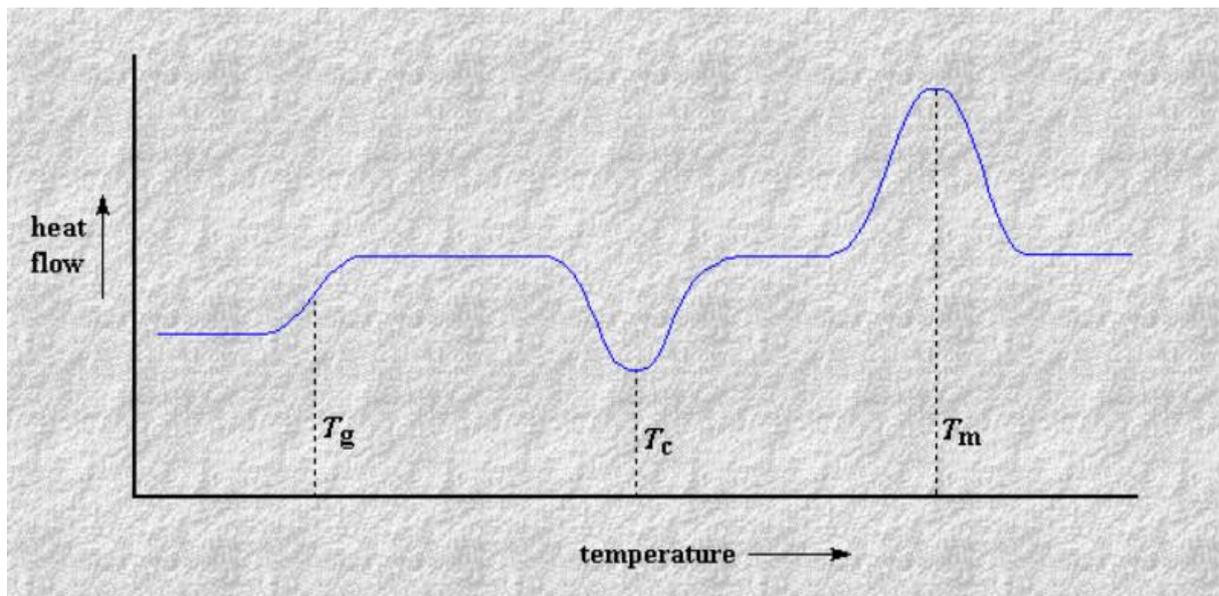


Figura 4.7: tipica curva DSC [23].

Lo strumento utilizzato è un Pyris 1 DSC fornito da PerkinElmer (Figura 4.8). La preparazione del campione consiste nel caricamento del crogiolo con il materiale, nella copertura del crogiolo con un coperchio, anch'esso in alluminio, e nella chiusura di quest'ultimo con una piccola pressa. Le varie prove sono state svolte impostando una rampa di riscaldamento di 10 °C/min con due riscaldamenti intramezzati da un raffreddamento. Antecedentemente all'intero procedimento, sono state effettuate delle rampe di taratura dello strumento prima a 40°C/min e poi a 20°C/min. Nei grafici riportati all'interno del capitolo dei risultati verrà fornito solo l'ultimo ciclo in quanto il primo riscaldamento serve solamente ad eliminare la storia termica del materiale.



Figura 4.8: calorimetro differenziale a scansione (DSC) Pyris 1.

TGA

Come seconda analisi termica è stata effettuata una termogravimetria (TGA). Questa tecnica analitica viene utilizzata principalmente per valutare il residuo solido contenuto nel polimero, sia in atmosfera inerte (argon), sia in aria. Nel caso in questione, entrambe le atmosfere sono state impiegate per confrontare i risultati sui diversi provini. La TGA viene svolta su di un provino posto in un crogiolo di allumina sottoposto ad un'unica rampa di temperatura di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un flusso di gas di $50\text{ ml}/\text{min}$ (tipicamente da 25°C fino a 900°C). Lo strumento utilizzato è stato un TGA/SDTA851^e commercializzato dall'azienda Mettler Toledo AG (Figura 4.9).



Figura 4.9: TGA/SDTA851° utilizzato per le prove termogravimetriche.

Il peso perso dal campione in seguito alla formazione di specie volatili viene registrato da una bilancia con sensibilità al centesimo di milligrammo. Il grafico risultante in % peso-temperatura mostrerà una curva decrescente con una forte pendenza in corrispondenza della temperatura nella quale si ha la massima velocità di perdita di peso (Figura 4.10). Al minimo della curva corrisponderà il peso residuo al termine della prova. Sulla derivata, detta DTG, si potrà notare sia la temperatura alla quale si ha massima velocità di perdita di peso (picco della curva), sia la temperatura di onset, ossia la temperatura da cui inizia il fenomeno di degradazione che determina la perdita di peso.

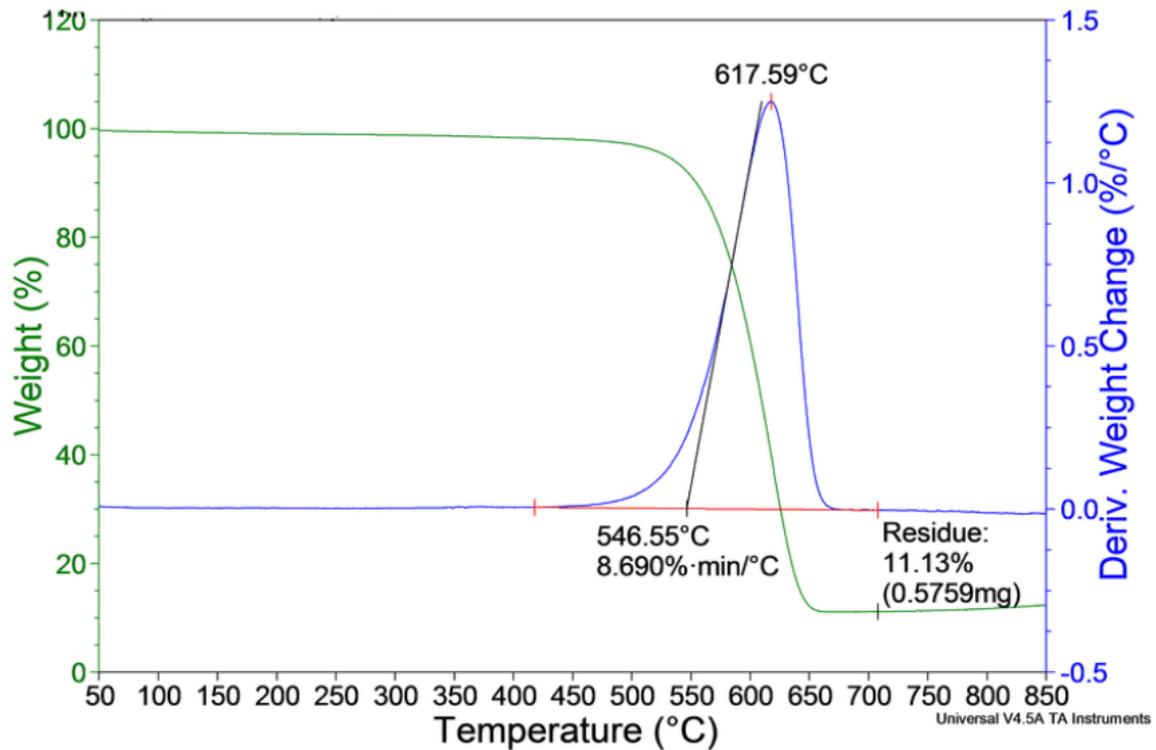


Figura 4.10: tipica curva TGA (in verde) e relativa derivata DTG (in azzurro) [24].

4.2.3 Caratterizzazione densimetrica- Picnometro ad elio

Concluse le prove termiche, si è passati alla fase di caratterizzazione della densità sia dei granuli di polipropilene puro che di quelli additivati. Per lo svolgimento del processo è stato utilizzato un picnometro ad elio Ultrapyc 5000 della Anton Paar, che dopo 12 prove restituisce un valore medio della densità del materiale (Figura 4.11). Prima delle prove lo strumento deve essere tarato con una sfera di acciaio dal peso noto. Tutte le prove sono state effettuate in controllo di temperatura a 20 °C. Per questa caratterizzazione si è seguita la norma ISO 1183-1 [25].



Figura 4.11: Ultrapyc 5000, picnometro ad elio utilizzato per le prove densimetriche.

4.3 Caratterizzazione del materiale stampato

Per le successive caratterizzazioni è stato necessario stampare dei provini di varie geometrie.

4.3.1 Miscelazione del polipropilene con grafene – Miscelatore BRABENDER

Per la produzione di alcune formulazioni dei nanocompositi è stata utilizzata la tecnica della miscelazione allo stato fuso (*melt blending*), che garantisce una buona distribuzione e dispersione della nanocarica. Per questa tecnica è necessario utilizzare dei miscelatori interni e in questo caso è stato utilizzato il miscelatore Brabender (dal nome della casa produttrice) (Figura 4.12). Lo strumento è costituito da due rotori a vite che ruotano in senso opposto (uno orario mentre l'altro antiorario). Dopo aver effettuato le operazioni preliminari quali pesatura dei materiali, accensione e impostazione dei parametri di lavorazione della macchina, il polimero e gli additivi vengono caricati all'interno del miscelatore tramite un'apertura nella parte superiore dello strumento. La temperatura da impostare deve essere superiore a quella di fusione del polimero. Il movimento rotatorio dei rotori produce sforzi di taglio sul materiale che vanno a disperdere la nanocarica nel polimero.



Figura 4.12: miscelatore Brabender utilizzato per incorporare il grafene nella matrice di PP precedentemente caricato con il vetro.

Nel caso in esame, sono stati adottati come parametri di lavorazione una temperatura di 190°C e, durante la fase di caricamento, una velocità di rotazione di 30 giri/min, poi aumentata a 60 giri/min per 3 min. Una volta trascorso il tempo impostato per la prova, si smontano i due rotori e si procede con il recupero della miscela finale. Il macchinario viene quindi rimontato per poter effettuare un altro ciclo di lavorazione, previo il raggiungimento della temperatura operativa. Per ogni ciclo si ottengono circa 30 grammi di PP caricato.

Con questa procedura sono state prodotte le seguenti miscele con rispettive percentuali in peso:

- PP+ 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 5,0%GNP;
- PP+ 20 % sfere vetro + 10% fibre vetro + 7,0%GNP;

La miscela ottenuta è stata poi sottoposta a macinazione con un mulino a coltelli Piovan (Figura 4.13) per ottenere i granuli necessari allo stampaggio.



Figura 4.13: Mulino a lame Piovan.

4.3.2 Produzione dei provini tramite stampaggio a compressione – Pressa

Al fine di svolgere le caratterizzazioni al fuoco (cono calorimetrico) e le prove meccaniche (prove di trazione), è stato necessario stampare i provini mediante uno stampaggio a compressione. La pressa utilizzata è stata una P 220 T, prodotta dalla Collin. (Figura 4.14).

La pressatura avviene tramite due piatti, di cui uno mobile. Tra di essi vengono inseriti degli stampi ricavati da una lastra metallica di diversi spessori. Gli stampi sono riempiti con il materiale in granuli, chiusi da entrambi i lati con delle lastre metalliche piene ricoperte di teflon, utile per evitare l'adesione tra polimero e metallo, posizionati sul piatto inferiore della pressa e riscaldati fino alla temperatura ottimale per lo stampaggio (190 °C nel caso del PP). Si effettua poi un degasaggio manuale tramite la rapida apertura e chiusura della pressa per una decina di volte. Successivamente, i piatti vengono chiusi per un tempo definito a pressione costante (circa 3 minuti a 100 bar). Infine, per riportare lo stampo a temperatura ambiente, occorre effettuare un raffreddamento prima ad acqua e poi ad aria. Una volta terminato il processo appena descritto è possibile estrarre i campioni dagli stampi. Questi ultimi vengono poi ripuliti così da permettere lo svolgimento di un nuovo ciclo di stampaggio.



Figura 4.14: Pressa Collin P 200 T utilizzata per la produzione dei provini.

Alla fine della fase di stampaggio si sono ottenuti i seguenti provini riportati in Tabella 4.2 per motivi di chiarezza.

Tabella 4.2: riassunto dei provini stampati a compressione.

Formulazione	Tipo di provino	Quantità
PP	Cono calorimetrico	4
	Osso di cane	10
PP+20% sfere vetro+10% fibre vetro	Cono calorimetrico	4
	Osso di cane	10
PP+20% sfere vetro+10% fibre vetro+1,5% GNP	Cono calorimetrico	4
	Osso di cane	10
PP+20% sfere vetro+10% fibre vetro+2,5% GNP	Cono calorimetrico	4
	Osso di cane	10
PP+20% sfere vetro+10% fibre vetro+5,0% GNP	Cono calorimetrico	4
	Osso di cane	10

PP+20% sfere vetro+10% fibre vetro+7,0% GNP	Cono calorimetrico	4
	Osso di cane	10

4.3.3 Funzionalizzazione elettrica – Trattamento laser

La prova è stata effettuata nei laboratori del CRF nella sede di Mirafiori a Torino.

Una volta stampati dal CRF i provini nanocompositi, che inizialmente non sono conduttivi, al fine di modificare le proprietà elettriche sono stati sottoposti ad un trattamento di *laser scribing* che ha permesso di ottenere delle piste conduttive superficiali. Il laser puntato sulla superficie del campione causa una degradazione termica che porta alla formazione di prodotti gassosi volatili, con conseguente ablazione del materiale. Il grafene contenuto nel composito, non subendo degradazione termica, tende ad affiorare in superficie, permettendo quindi il superamento della soglia di percolazione. Localmente, quindi la conducibilità elettrica aumenta notevolmente rispetto a quella della matrice polimerica. In aggiunta si verifica una pirolisi, cioè una carbonizzazione che migliora ulteriormente la conducibilità.

Per questa prova è stato utilizzato un laser a CO₂ Towermark XL prodotto dalla LASIT S.p.a (Figura 4.15) che dispone di un range di emissione nel campo del medio infrarosso (10600nm). La radiazione viene emessa con una potenza massima del laser di 100W in regime pulsato con frequenza variabile (15 kHz nel caso in esame). Al fine di evitare la degradazione termossidativa, si lavora in ambiente inerte (N₂) per la quasi totalità della prova; solo al termine di essa si utilizza un leggero flusso di aria compressa che allontana i prodotti volatili creati dall'ablazione laser [26].

Il laser riesce a tracciare le piste in campioni dalla dimensione massima di 105x105 mm².



Figura 4.15: laser a CO₂ Towermark XL prodotto da LASIT S.p.a.

Il software *Flycad* permette all'operatore di disegnare il percorso che il fascio laser tratterà sul campione. I parametri di gestione del fascio modificabili sono: velocità (v), frequenza (F), potenza (P), numero di ripetizioni (N) e defocalizzazione (D). Si può scegliere di lavorare con il laser defocalizzato in modo da avere una traccia più larga e meno marcata, in quanto il fascio sarà meno concentrato e la potenza sarà più distribuita. La velocità di movimento del laser viene espressa in mm/s, la frequenza di pulsazioni laser in kHz e la defocalizzazione in mm. Il valore di potenza effettivo del laser viene espresso in percentuale della potenza massima emettibile, tenendo sempre in considerazione che esso è funzione della pulizia della lente focale e dell'efficienza della sorgente luminosa, la quale decade nel tempo. Pertanto, periodicamente si rende necessario effettuare una curva di correlazione tra la potenza impostata e quella

effettivamente erogata dallo strumento (Figura 4.16). Il calcolo viene effettuato da un misuratore di potenza a due diversi valori di frequenza (5 kHz e 15 kHz).

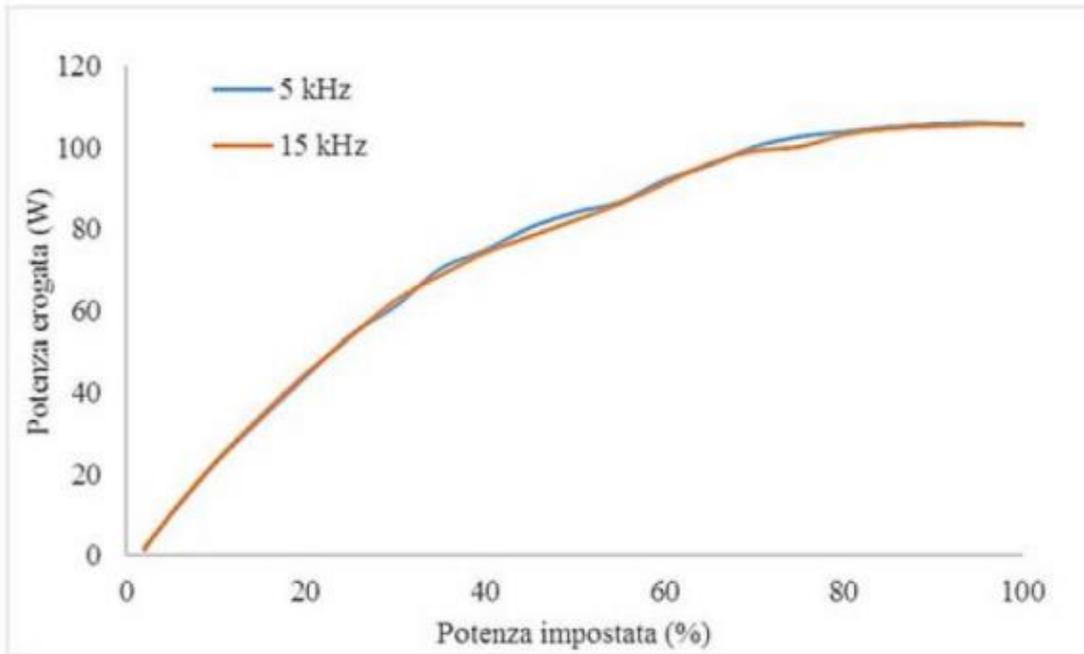


Figura 4.16: curva di correlazione tra potenza impostata e potenza realmente emessa dal laser.

Per effettuare le tracce laser del caso in esame sono stati adottati i seguenti parametri:

- velocità = 800 mm/s;
- potenza = 18-32% della potenza massima;
- numero di ripetizioni = 80;
- defocalizzazione = 0 mm.

I parametri del laser sono stati scelti dopo numerosi studi preliminari che hanno mostrato i migliori risultati per questo tipo di materiale (PP). Per ciascuna formulazione sono state effettuate diverse prove con diverse lunghezze delle piste conduttive (Tabella 4.3).

Tabella 4.3: riassunto delle prove effettuate tramite il laser.

Numero prova	Lunghezza traccia (cm)	Numero tracce	Potenza laser (%)
1	1	Tutto il campione	18
2	1-5	10	5 tracce al 30
			5 tracce al 32
3	2-10	9	30
4	5	10	5 tracce al 29
			5 tracce al 30

4.3.4 Caratterizzazione elettrica – Test di conducibilità elettrica

Successivamente al trattamento laser, è necessario valutare la conducibilità elettrica delle piste conduttive create. A tale scopo è stato utilizzato un multimetro digitale KEYSIGHT 34 401A

6½. Questo strumento è in grado di misurare la differenza di potenziale tra due punti, l'intensità di corrente e la resistenza elettrica (con fondo scala = 120 MΩ) [26].

Ad un maggior valore di resistenza misurato dallo strumento corrisponde un minor valore di conducibilità del provino. Nel caso in esame sono stati considerati solo i dati di resistenza elettrica, sia essa assoluta (Ω) o relativa all'area della pista conduttiva (Ω/sq).

Al fine di ottenere un miglior contatto elettrico tra gli elettrodi dello strumento e il materiale, è stata applicata ai due estremi delle piste una vernice conduttiva a base di argento che ha la funzione di stabilizzare la misura. Nella Figura 4.17 è possibile osservare un provino sottoposto al trattamento laser; si può notare sia la lunghezza crescente delle piste conduttive sia la pasta argentata applicata alle estremità.



Figura 4.17: esempio di campione sottoposto a trattamento laser con piste di diversa lunghezza.

4.3.5 Caratterizzazione meccanica – Prova di trazione

In seguito allo stampaggio degli ossi di cane tramite una stampa a compressione, per ciascuna delle formulazioni utilizzate sono state effettuate delle prove meccaniche. Lo scopo è stato quello di determinare il rinforzo fornito alla matrice polimerica dalla carica di vetro e dal grafene additivato. Per ottenere indicazioni generali sulle principali proprietà meccaniche quali il modulo di Young (anche noto come modulo elastico a trazione), il carico massimo e l'allungamento massimo sopportabili prima della rottura, è stata svolta una prova a trazione. La forma geometrica e le dimensioni del provino hanno rispettato le indicazioni fornite dalla normativa, che prevede l'utilizzo di un provino ad osso di cane piatto (Figura 4.18). La prima fase della prova consiste nel posizionamento in verticale del provino tra due morsetti. L'ortogonalità è un requisito necessario per evitare che la gravità influenzi il processo. Successivamente, per misurare la variazione di lunghezza, occorre posizionare un estensimetro in corrispondenza della parte centrale del provino. Quest'ultimo è anche collegato alla cella di carico che ne misura lo sforzo a cui è sottoposto. Dopodiché devono essere inseriti i parametri operativi della prova: velocità di deformazione programmata (mm/min), spessore (mm) e larghezza (mm) del provino (questi due valori servono per poter svincolare i risultati dalle dimensioni del provino, rendendo quindi i risultati confrontabili con altre prove). L'insieme dei passaggi appena descritti costituisce la fase di preparazione. Ad essa segue l'inizio vero e proprio della prova, che prevede una traslazione a velocità costante ed in verticale della traversina superiore. Si giunge alla fase conclusiva solo quando il provino si rompe o la traversina raggiunge una determinata altezza. Grazie all'estensimetro il computer è in grado di calcolare per ciascuna prova la deformazione ingegneristica ε (4.1):

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (4.1)$$

Δl corrisponde all'allungamento del provino rispetto alla lunghezza iniziale l_0 .

Note le dimensioni del provino antecedenti alla prova e nota la cella di carico da 50 kN, il computer può calcolare anche lo sforzo ingegneristico σ (4.2):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4.2)$$

F è la forza alla quale il provino è istantaneamente sottoposto e A_0 l'area della sua sezione iniziale.

Come da normativa, il modulo di Young viene identificato dalla pendenza del diagramma sforzo-deformazione facendo passare una retta nell'intervallo fra i punti $\epsilon_1 = 0,05\%$ e $\epsilon_2 = 0,25\%$. Il test è stato effettuato 5 volte per ciascuna formulazione tramite lo strumento Model 43 della MTS Criterion, considerando i valori medi delle grandezze di interesse e le deviazioni standard (Figura 4.19). Lo standard di riferimento è stato quello ISO 527-1, che prevede provini del tipo 5A, velocità di sollevamento della traversina di 1 mm/min e lunghezza di misurazione di 25 mm [27].



Figura 4.18: provino ad osso di cane piatto utilizzato per le prove di trazione.



Figura 4.19: Strumento per prove di trazione Model 43 MTS Criterion.

4.3.6 Caratterizzazione del comportamento alla fiamma- Cono calorimetrico

Per valutare il comportamento alla combustione dei vari materiali è stato utilizzato un cono calorimetrico a consumo di ossigeno prodotto dalla Fire Testing Technology (FTT) (Figura 4.20). L'intero processo di prova è stato condotto in accordo con la norma ISO 5660-1 [28].



Figura 4.20: cono calorimetrico a consumo di ossigeno.

Come descritto nello schema riportato in Figura 4.21, il materiale è forzato alla combustione tramite un irraggiamento ottenuto per mezzo di una resistenza a forma di tronco di cono. L'elemento riscaldante porta ad una degradazione termica del provino, generando dei fumi successivamente innescati da una scintilla (*spark ignition*) posta a 25 mm dalla superficie del campione. I fumi generati dalla combustione vengono raccolti ed analizzati (viene calcolata sia la percentuale di ossigeno residuo che quella di CO e CO₂) grazie ad una cappa di aspirazione collegata allo strumento. Quest'ultimo basa il suo funzionamento sul rilevamento della concentrazione di ossigeno nei prodotti volatili di combustione. Infatti, tale livello di ossigeno può essere correlato con il calore rilasciato dalla reazione di combustione. La variazione della velocità di rilascio del calore nel tempo viene rappresentata dalla curva di *Heat Release Rate* (HRR) (un esempio viene riportato in Figura 4.22).

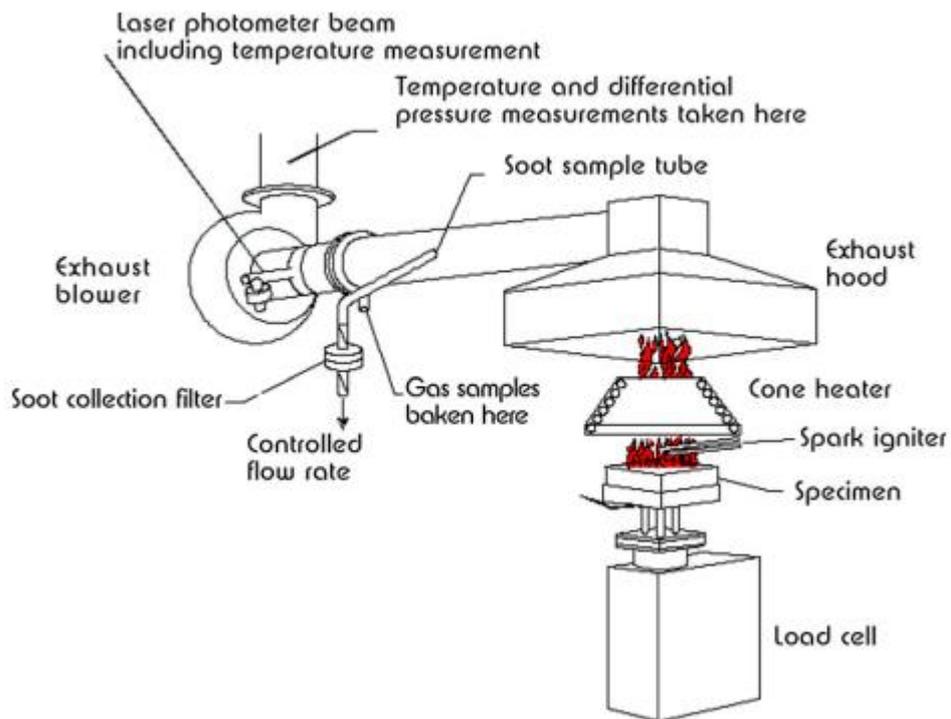


Figura 4.21: schema del cono calorimetro [29].

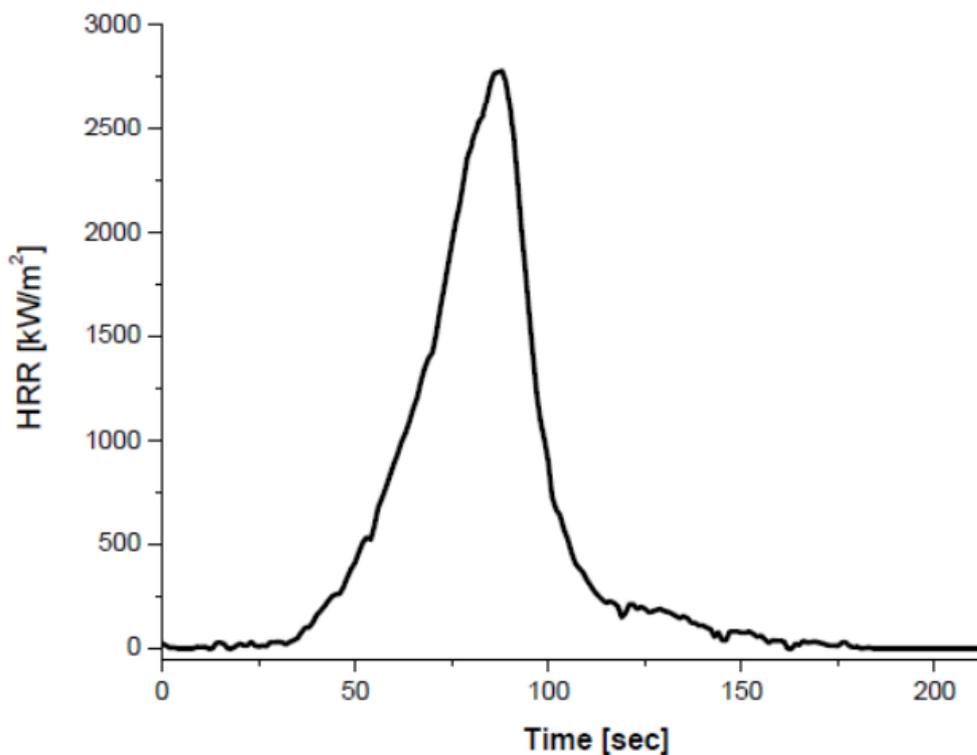


Figura 4.22: curva teorica fornita dal cono calorimetrico [4].

I principali parametri ricavabili dalla prova al cono calorimetrico sono:

- HRR (*heat release rate*): esprime la velocità di rilascio del calore in tempo reale durante la prova. È espresso in kW/m^2 .

- THR (*total heat release*): descrive il calore totale rilasciato durante la prova e si ottiene integrando la curva HRR nel tempo. Per questo motivo, dal punto di vista grafico è rappresentato dall'area sottesa dalla curva. È espresso in kJ/m^2 .
- pkHRR (*peak heat release rate*): è rappresentato dal picco della curva ed esprime la massima velocità di rilascio del calore. Viene spesso utilizzato come parametro principale per descrivere la pericolosità del materiale. È espresso in kW/m^2 .
- TTI (*time to ignition*): rappresenta il tempo necessario all'innesco della fiamma. Graficamente corrisponde al punto in cui la curva inizia a crescere. È espresso in secondi.
- TTP (*time to peak*): descrive il tempo necessario al HRR per arrivare al suo punto di picco. È espresso in secondi.
- TSR (*total smoke release*): caratterizza i fumi rilasciati durante la prova sia in termini di quantità che di opacità. È espresso in m^2/m^2 .
- MLR (*mass loss rate*): indica la velocità con cui viene consumato il materiale. È espresso in g/s .
- Res (*residue*): rappresenta la massa residua al termine della prova. È espresso in %.

Per questa prova sono stati stampati dei provini di dimensioni 50x50x3 millimetri (Figura 4.23). Il flusso utilizzato è stato di 35 kW/m^2 , corrispondente cioè ad una temperatura della resistenza di $736 \text{ }^\circ\text{C}$.

Per avere una buona riproducibilità dei risultati, sono stati analizzati quattro provini per ciascuna formulazione. I dati sono stati ricavati ed elaborati direttamente dal software collegato al macchinario.



Figura 4.23: foto dei provini stampati a compressione prima e dopo la prova al cono calorimetrico.

5. Risultati e discussione

Al fine di esaltare le differenze tra le varie formulazioni, è stato deciso di effettuare una comparazione prova per prova piuttosto che l'elencazione dei singoli risultati con successivo confronto.

5.1 Caratterizzazioni preliminari

5.1.1 Analisi DSC

PP

L'analisi è stata svolta con una rampa di temperatura con range tra 50 e 250°C

Analizzando i pellet, tramite la curva fornita dalla DSC in Figura 5.1, che riporta il secondo ciclo di riscaldamento, è stato possibile ricavare le seguenti temperature caratteristiche (il calore è riferito rispetto ad un grammo di campione):

- temperatura di fusione, pari a 166,10°C, con un calore scambiato di 72,47 J/g;
- temperatura di cristallizzazione, pari a 106,65°C, con un calore scambiato di -98,70 J/g.

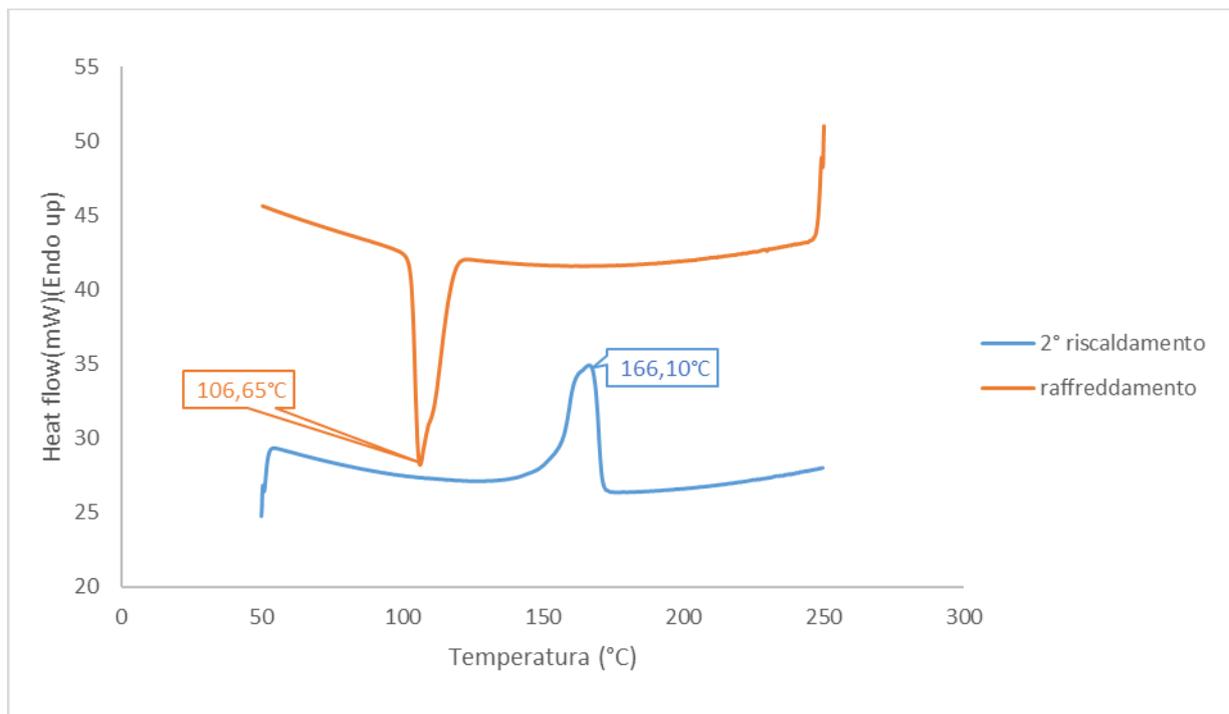


Figura 5.1: DSC del PP non caricato.

PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro

Dall'analisi dei pellet, tramite la curva del secondo ciclo di riscaldamento fornita dalla DSC in Figura 5.2, è stato possibile ricavare le seguenti temperature caratteristiche:

- temperatura di fusione, pari a 164,99°C, con un calore scambiato di 42,72 J/g;
- temperatura di cristallizzazione, pari a 125,15°C, con un calore scambiato di -77,16 J/g.

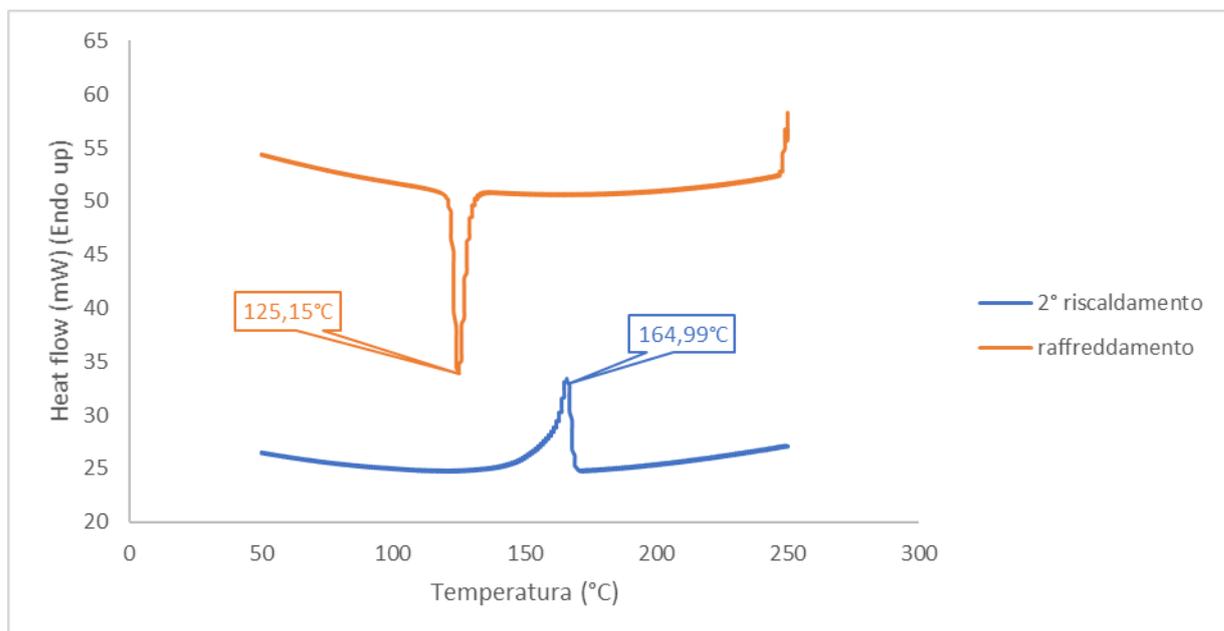


Figura 5.2: DSC del PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro.

PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro + 7% GNP

Dall'analisi dei pellet, tramite la curva del secondo ciclo di riscaldamento fornita dalla DSC in Figura 5.3, è stato possibile ricavare le seguenti temperature caratteristiche:

- temperatura di fusione, pari a 165,69°C, con un calore scambiato di 56,05 J/g;
- temperatura di cristallizzazione, pari a 124,95°C, con un calore scambiato di -59,32 J/g.

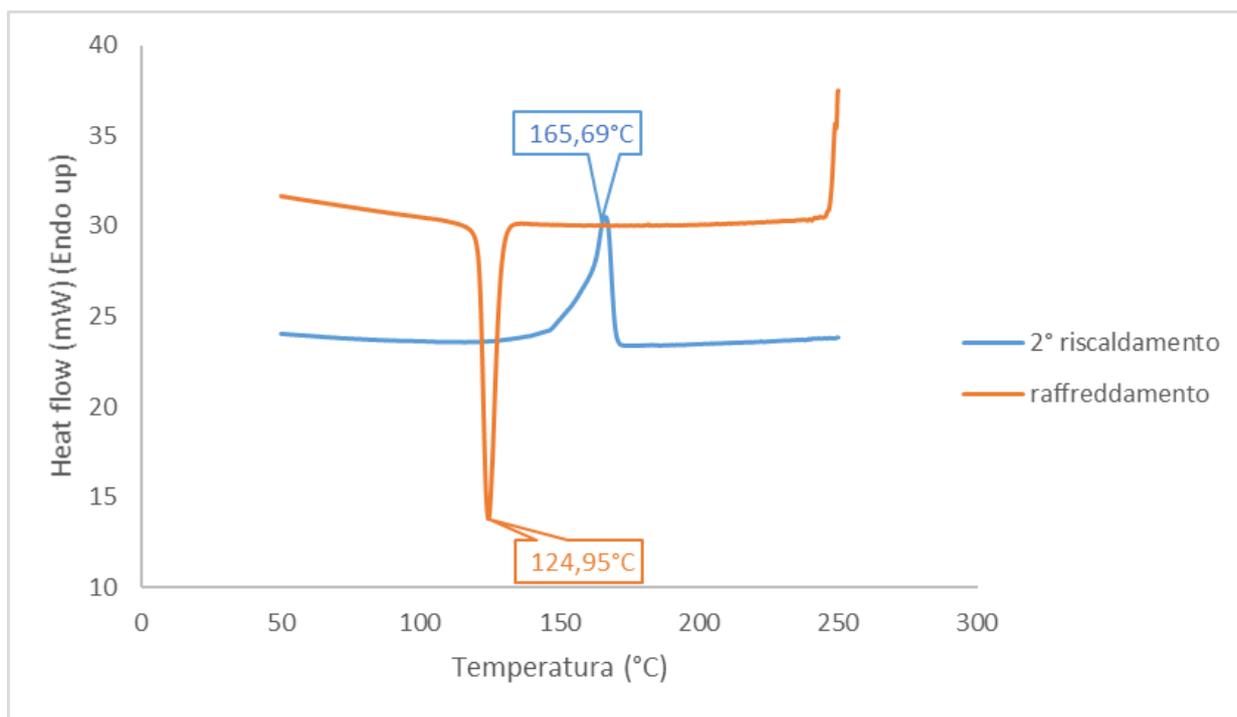


Figura 5.3: DSC del PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro + 7% GNP.

Come riportato in Tabella 5.1, comparando la formulazione iniziale a quella additivata con vetro si osserva una minima variazione delle temperature di fusione del materiale. Al contrario, la presenza della carica vetrosa comporta un aumento di circa 20°C della temperatura di

crystallizzazione a causa della maggiore facilità a cristallizzare. Relativamente al calore, si può dire che la presenza del filler vetroso comporti una marcata diminuzione del calore endotermico necessario alla fusione; la spiegazione di tale fenomeno risiede nella riduzione della stabilità termica del composito causata dalla presenza della carica. Il calore esotermico di cristallizzazione, in accordo con l'aumento di temperatura di cristallizzazione, conferma una maggiore facilità alla cristallizzazione. Dalla comparazione tra la formulazione caricata solo con vetro e quella caricata sia con vetro che con GNP, si può notare come la differenza tra le temperature di cristallizzazione e di fusione sia solo di circa 1 °C. Inoltre, è interessante evidenziare come la presenza del GNP tenda, seppur di poco, a riportare i valori verso la formulazione costituita unicamente da PP.

Tabella 5.1: dati ottenuti dalla prova DSC.

Materiale	T di fusione (°C)	Calore di fusione (J/g)	T di cristallizzazione (°C)	Calore di cristallizzazione (J/g)
PP	166,10	72,47	106,65	-98,70
PP+20%sfere vetro +10%fibre vetro	164,99	42,72	125,15	-77,16
PP+ 20%sfere vetro +10%fibre vetro + 7% GNP	165,69	56,05	124,95	-59,32

5.1.2 Analisi TGA

PP

Seguendo le modalità descritte nel capitolo precedente, sia la curva ottenuta dalla prova termogravimetrica in aria (Figura 5.4) che quella in atmosfera inerte (Figura 5.5) hanno mostrato un residuo pari allo 0%. Dal solo dato sul residuo si potrebbe affermare che l'atmosfera di reazione non abbia alcun effetto. Tuttavia, effettuando la prova in argon si può notare come la temperatura di picco della degradazione ottenuta sia maggiore di circa 50 °C proprio grazie alla minore aggressività dell'atmosfera stessa.

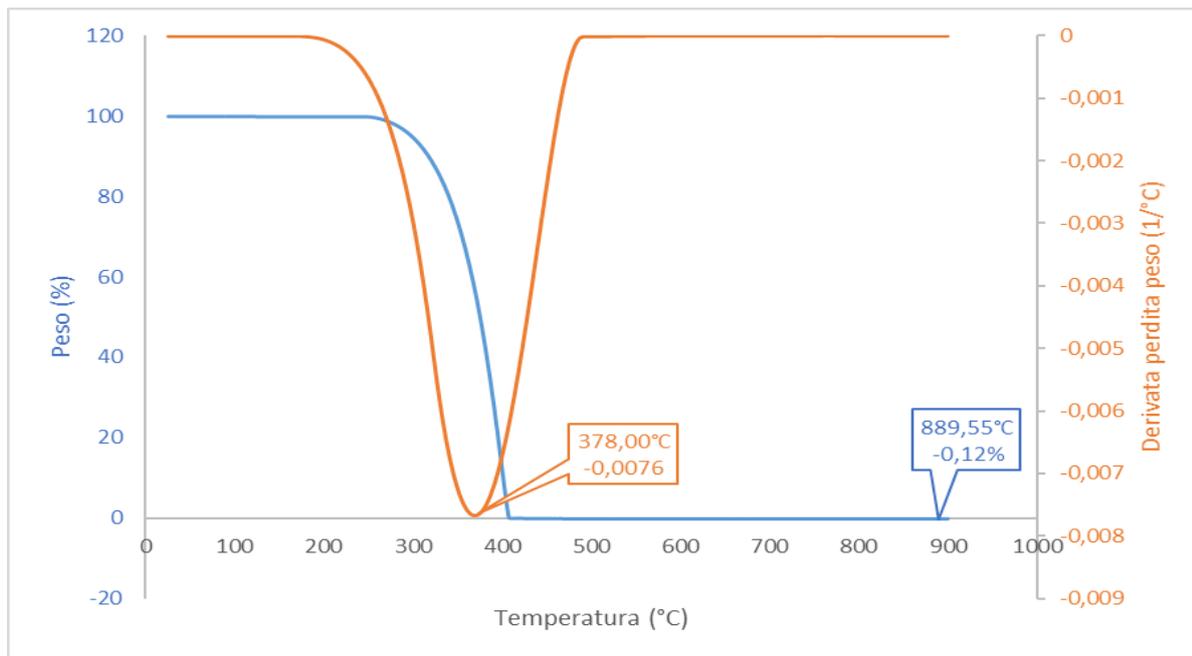


Figura 5.4: risultato analisi TGA sul PP in aria.

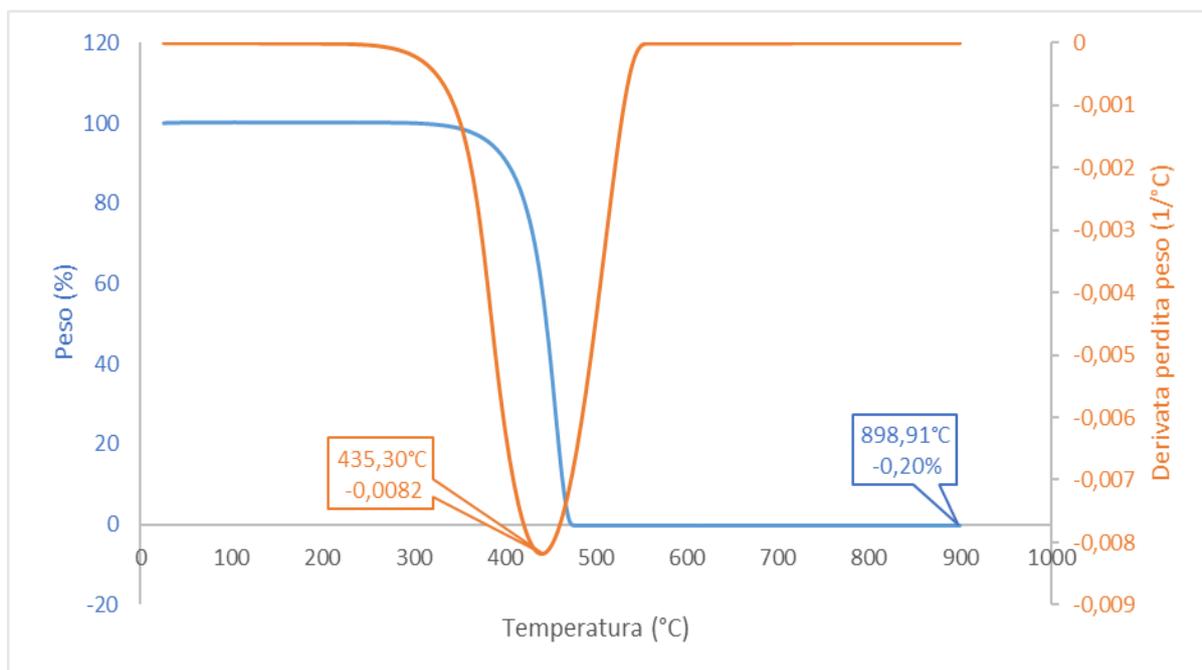


Figura 5.5: risultato analisi TGA sul PP in argon.

PP+ 20%sfere vetro + 10%ofibre vetro

La medesima prova è stata ripetuta per la formulazione di PP additivato con il 30% di vetro. La Figura 5.6, relativa all'analisi termogravimetrica svolta in aria, mostra un residuo del 28,7%; la Figura 5.7, relativa all'analisi termogravimetrica svolta in argon, mostra un residuo del 30,1%. A differenza del caso precedente, l'atmosfera inerte, oltre a garantire una maggiore temperatura di picco degradazione (sempre di circa 50°C), mostra un residuo maggiore di oltre un punto percentuale

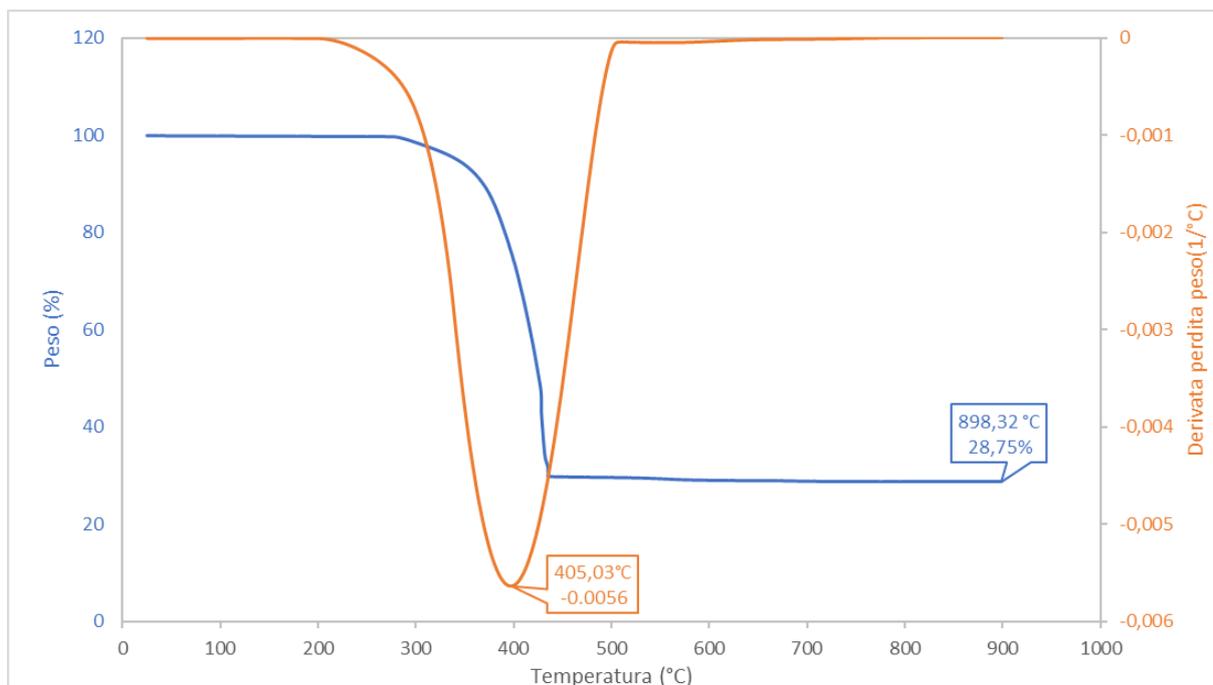


Figura 5.6: risultato analisi TGA in aria sul PP addizionato con vetro fornito da CRF.

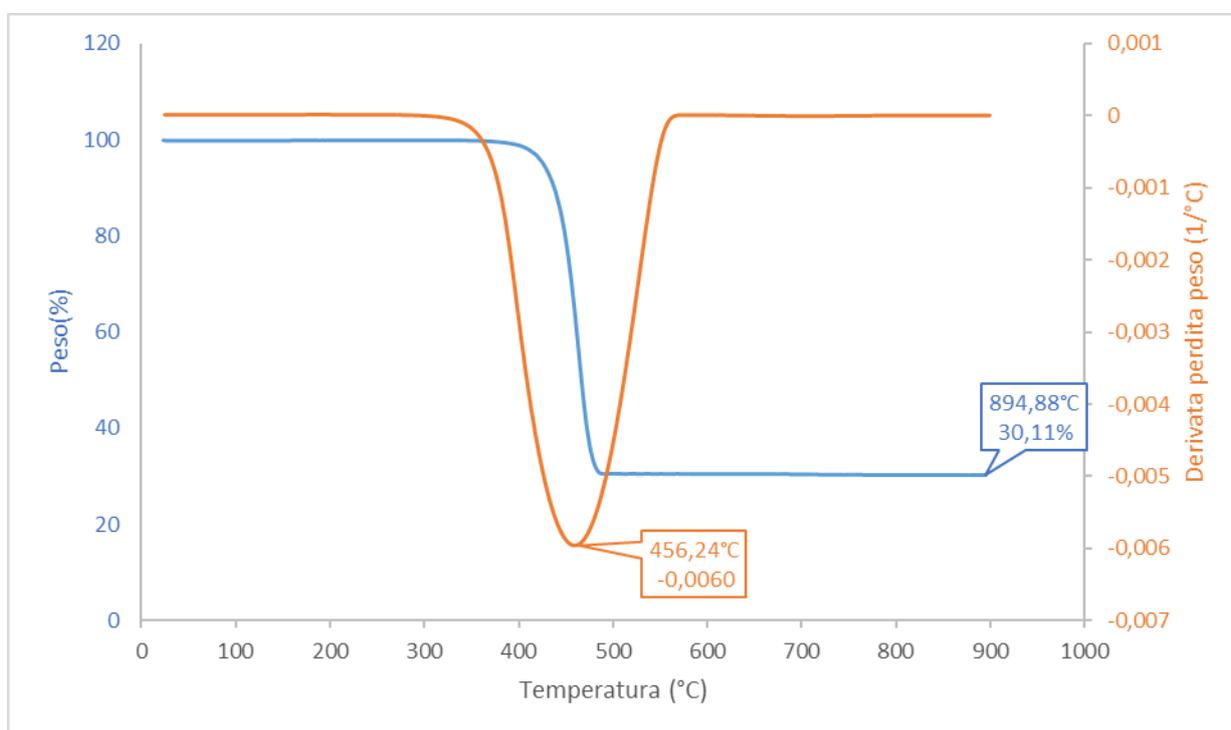


Figura 5.7: risultato analisi TGA in argon sul PP addizionato con vetro fornito da CRF.

PP+ 20%sfere vetro +10%fibre vetro + 7% GNP

Infine, la prova è stata condotta anche sulla formulazione additivata con il 7% in peso di GNP. La curva in aria (Figura 5.8) mostra un residuo del 28,9%, mentre quella in atmosfera inerte (Figura 5.9) riporta un residuo del 32,2%.

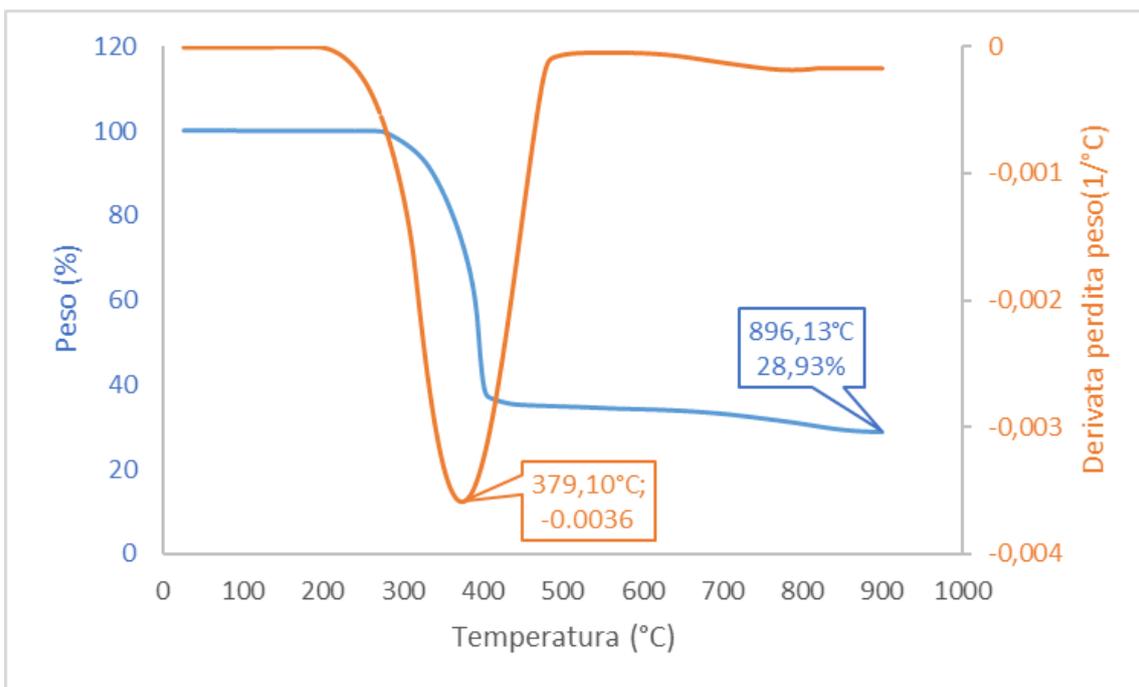


Figura 5.8: risultato analisi TGA in aria sul PP addizionato con vetro e 7% GNP.

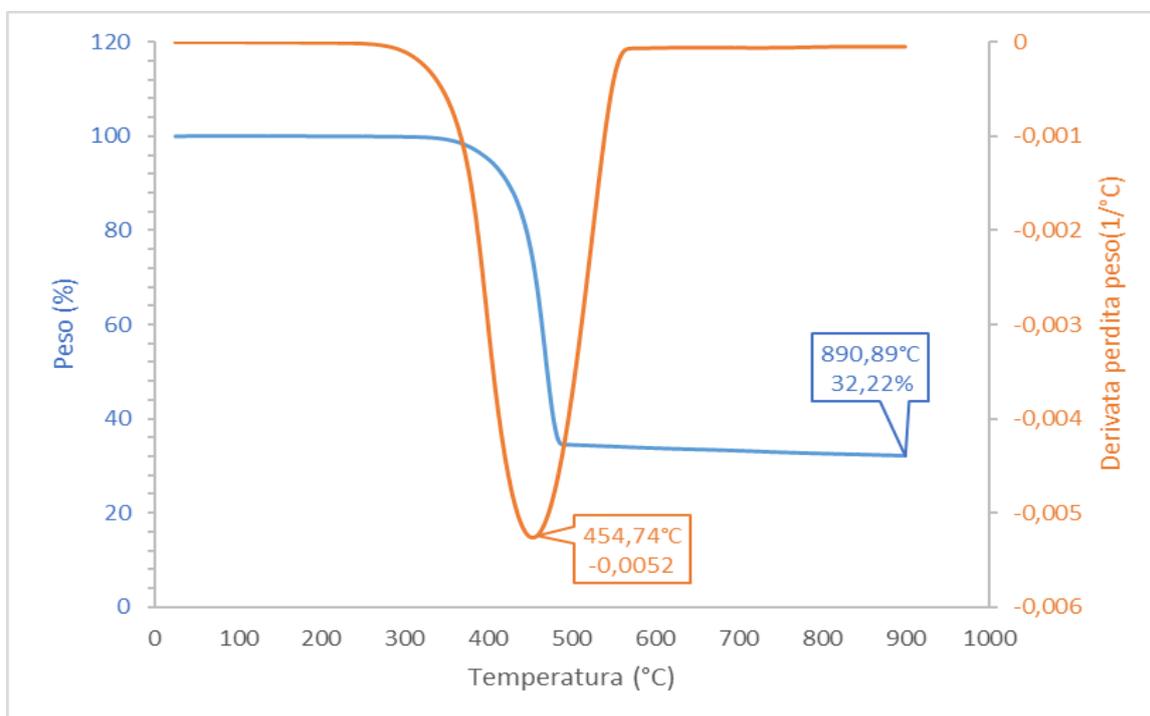


Figura 5.9: risultato analisi TGA in argon sul PP addizionato con vetro e 7% GNP.

La Tabella 5.2 riassume i risultati delle analisi TGA. Si può osservare che:

- il PP non caricato mostra un residuo sia in argon che in aria pari a zero;
- per le prove TGA svolte in aria, il residuo di entrambe le formulazioni caricate non varia significativamente quindi, si può affermare che tutto il GNP vada incontro a combustione;
- le analisi TGA svolte in argon evidenziano che all'aumentare dell'additivazione aumenta il residuo. Nonostante ciò, buona parte del GNP tende a degradare;

- grazie all'additivazione del vetro si osserva un incremento della resistenza termica sia in aria che in atmosfera inerte (la temperatura a cui si osserva la massima velocità di perdita di peso aumenta);
- l'aggiunta di GNP comporta una riduzione del valore della temperatura alla quale si ha massima velocità di perdita di peso, portandola a valori molto simili a quella del PP non caricato. Tale aspetto evidenzia come la presenza di GNP vada a peggiorare la resistenza termica del composito. In argon invece l'effetto sulla temperatura dato dal GNP è praticamente nullo.

Tabella 5.2: riassunto dei risultati ottenuti dall'analisi TGA.

Materiale	Residuo in aria (%)	Residuo in argon (%)	T max velocità perdita peso in aria (°C)	T max velocità perdita peso in argon (°C)
PP	-0,12	-0,20	378,00	435,30
PP+20%sfere vetro +10%fibre vetro	28,75	30,11	405,03	456,24
PP+ 20%sfere vetro +10%fibre vetro + 7% GNP	28,93	32,22	379,10	454,54

5.1.3 Analisi densimetrica mediante picnometro ad elio

Sui pellets è stata eseguita anche la misura della densità per mezzo del picnometro con la metodologia illustrata nel capitolo 4.2.3. Per questa prova, a differenza di quelle precedenti dove venivano approfondite solo le tre più rilevanti, è stato deciso di analizzare tutte le possibili formulazioni. I risultati sono visibili nella Tabella 5.3.

La densità misurata dallo strumento per il PP coincide con quella riportata nella scheda tecnica. Successivamente, osservando i dati riguardanti la formulazione del PP caricato con il vetro, si può notare una notevole diminuzione della densità. Tale risultato è in linea con le previsioni in quanto la presenza di sfere di vetro cave mira proprio a rendere il composito più leggero. D'altra parte, l'aggiunta di GNP comporta un nuovo aumento della densità. Dai dati si può inoltre riscontrare una densità maggiore nelle formulazioni con 1,5% e 2,5% di GNP rispetto a quelle con 5% e 7%. La spiegazione di questo comportamento risiede nel fatto che aggiungendo un maggiore quantitativo di GNP si ottengono granuli più porosi, che quindi causano una diminuzione della densità. Si può comunque affermare con certezza che l'aggiunta di grafene vada a compromettere parzialmente la leggerezza ottenuta grazie alle sfere vetro cave.

Tabella 5.3: riassunto dei risultati ottenuti dall'analisi al picnometro.

Formulazione	Densità (g/cm³)	Volume (cm³)	Massa (g)
PP	0,899	4,941	4,444
PP+ 20% sfere vetro + 10% fibre vetro	0,811	3,377	2,738
PP+ 20% sfere vetro + 10% fibre vetro + 1,5% GNP	0,857	3,390	2,906
PP+ 20% sfere vetro + 10% fibre vetro + 2,5% GNP	0,871	3,307	2,881
PP+ 20% sfere vetro + 10% fibre vetro + 5,0% GNP	0,846	3,393	2,870
PP+ 20% sfere vetro + 10% fibre vetro + 7,0% GNP	0,859	3,309	2,845

5.1.4 Analisi microstrutturale mediante microscopio ottico e SEM

Andando ad effettuare una valutazione microstrutturale al microscopio ottico della formulazione contenente il 7% in peso di GNP, si sono ottenute le seguenti immagini (Figure 5.10-5.13), che evidenziano le seguenti caratteristiche microstrutturali:

- La figura 5.10, ottenuta con ingrandimento 100X, mostra la dispersione uniforme delle sfere e delle fibre di vetro all'interno della matrice polimerica.
- La figura 5.11, ottenuta con ingrandimento 400X, mostra la grandezza media delle sfere di vetro che si attesta intorno ai 20 micron.
- La figura 5.12, ottenuta con ingrandimento pari a 200X, mostra con chiarezza la presenza di fibre di vetro (cerchiata in rosso) all'interno della formulazione.
- Nella figura 5.13, ottenuta con ingrandimento 200X è possibile notare che oltre alle sfere di vetro, sono presenti dei whiskers di vetro della dimensione media di circa 40-45 micron.

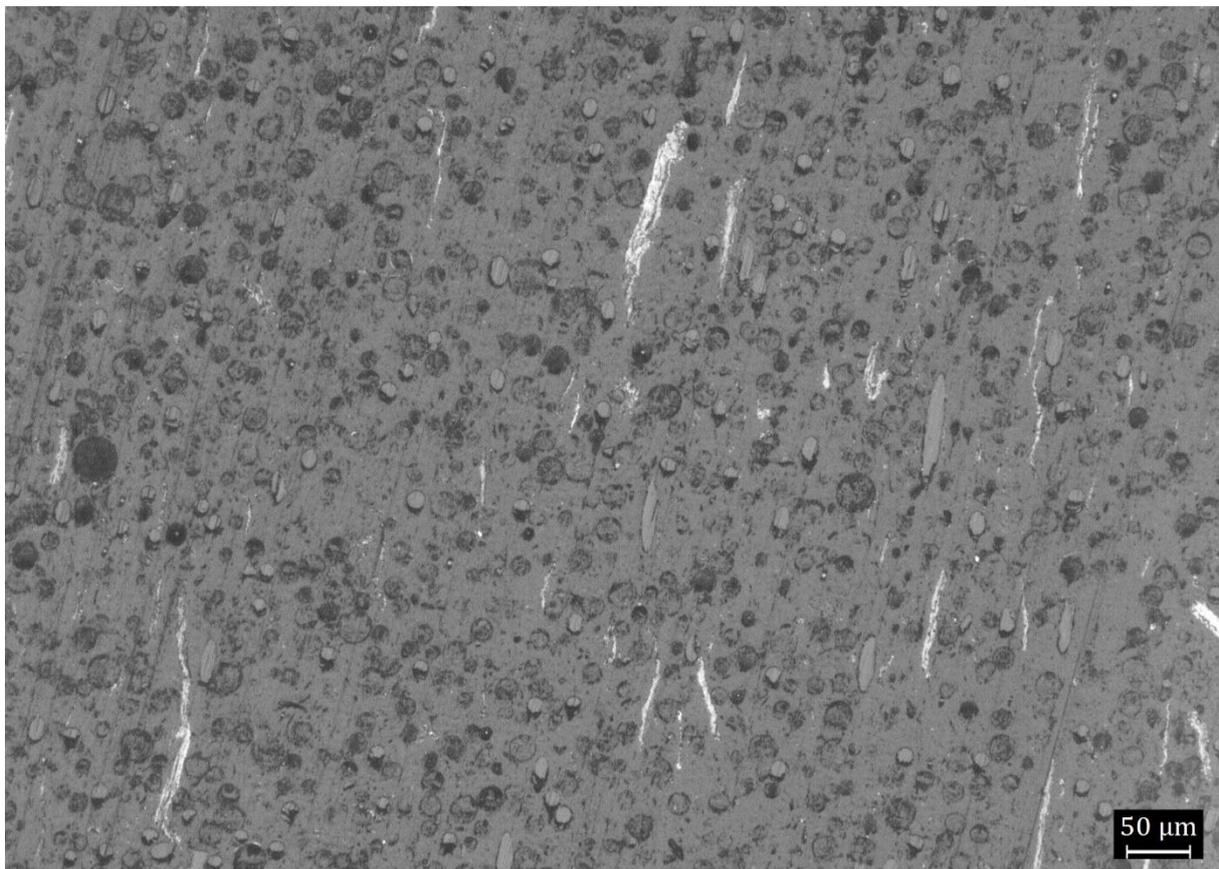


Figura 5.10: PP caricato con 20% sfere vetro, 10% fibre vetro e 7% GNP a 100X.

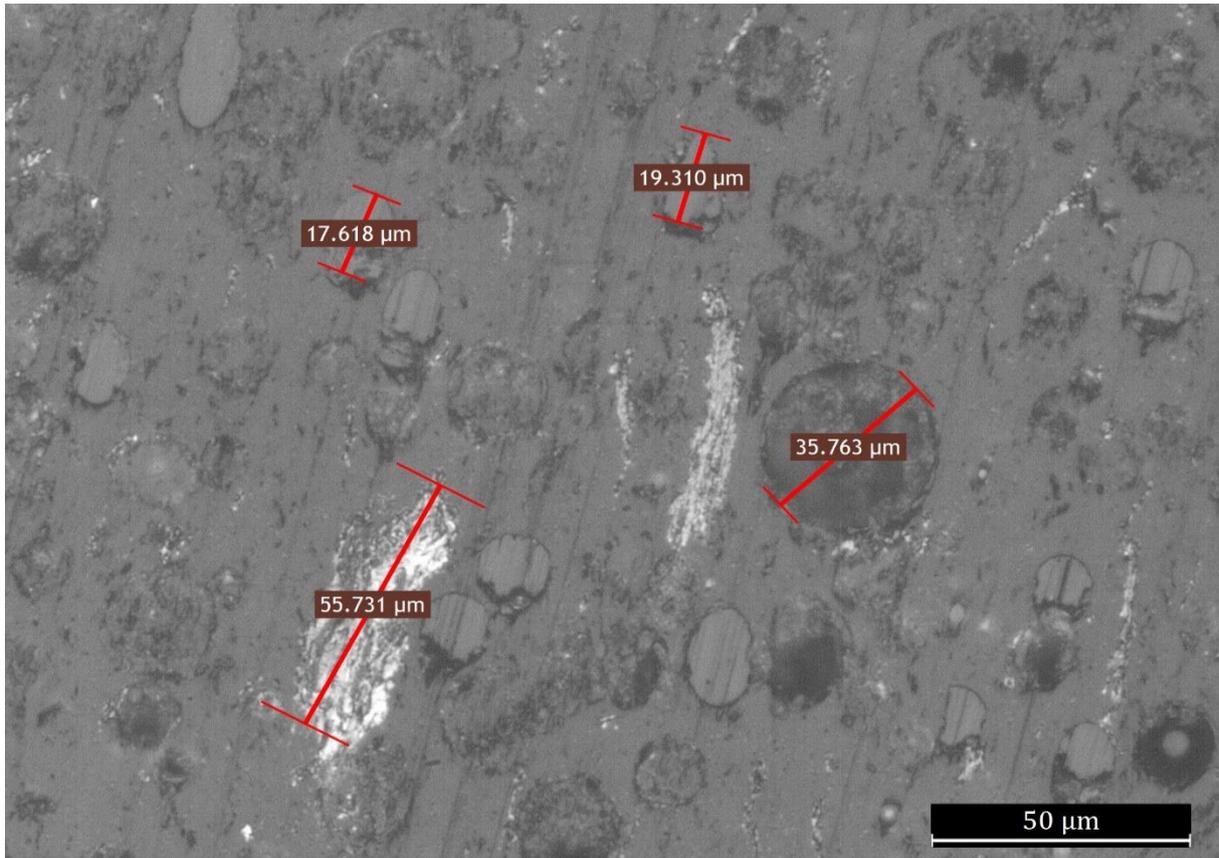


Figura 5.11: PP caricato con 20% sfere vetro, 10% fibre vetro e 7% GNP a 400X.

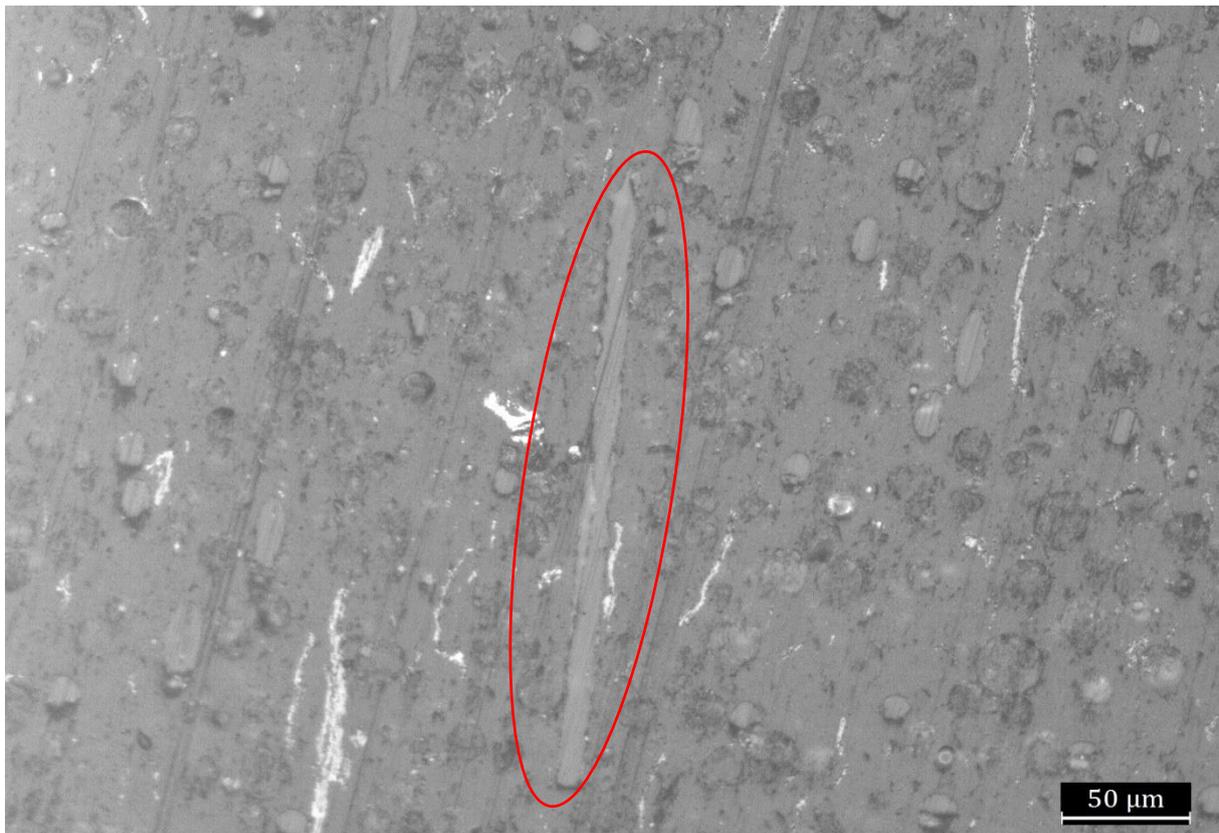


Figura 5.12: PP caricato con 20% sfere vetro, 10% fibre vetro e 7% GNP a 200X.

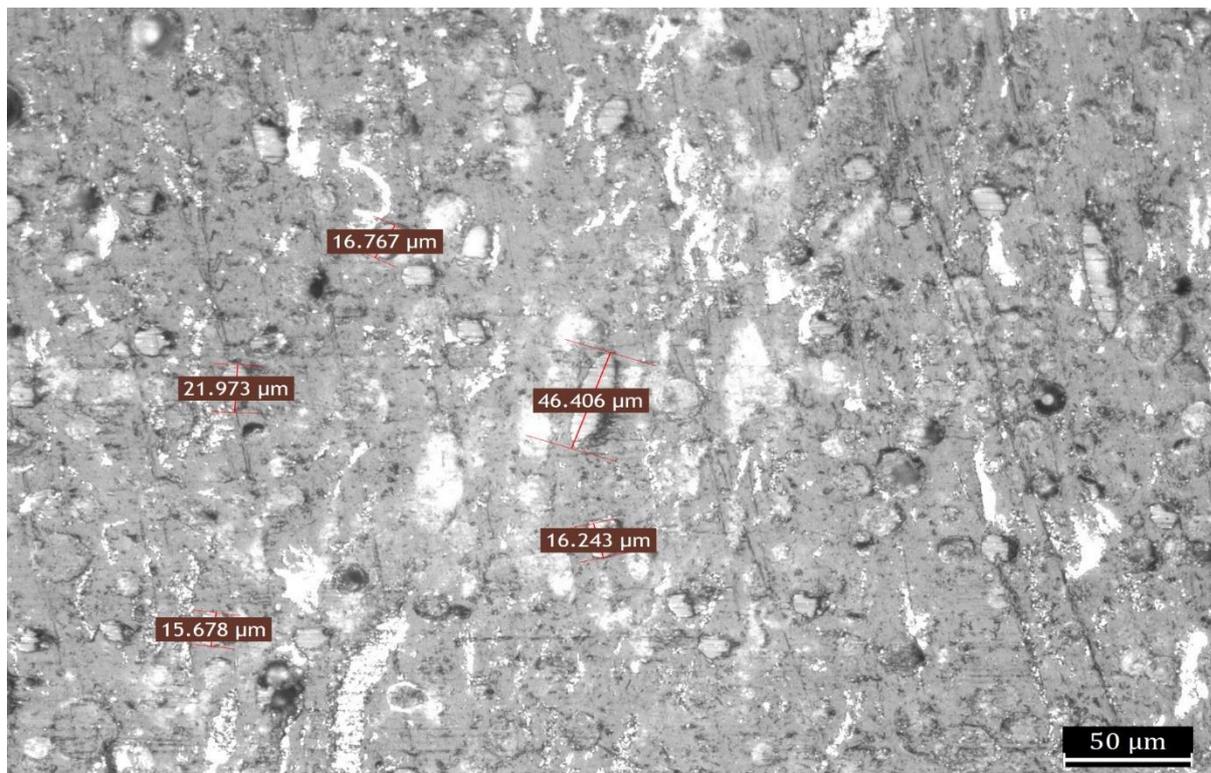


Figura 5.13: PP caricato con 20% sfere vetro, 10% fibre vetro e 7% GNP a 200X.

SEM

Mediante osservazioni al SEM condotte a diversi ingrandimenti sul residuo della pirolisi condotta sulla formulazione con il 7% in peso di GNP, sono state ricavate diverse immagini (Figure 5.14 -5.23).

Nelle figure 5.14 e 5.15 sono riportate le visioni a bassi ingrandimenti del residuo posto sul nastro conduttivo. In entrambi i casi sono stati utilizzati gli elettroni backscattered ed è possibile notare la miscelazione omogenea delle sfere e fibre di vetro.

La figura 5.16, ottenuta con elettroni secondari, permette di ricavare la lunghezza media delle fibre di vetro (circa 500 micron) e il diametro delle sfere di vetro cave (20 micrometri, esattamente come il risultato ottenuto con il microscopio ottico).

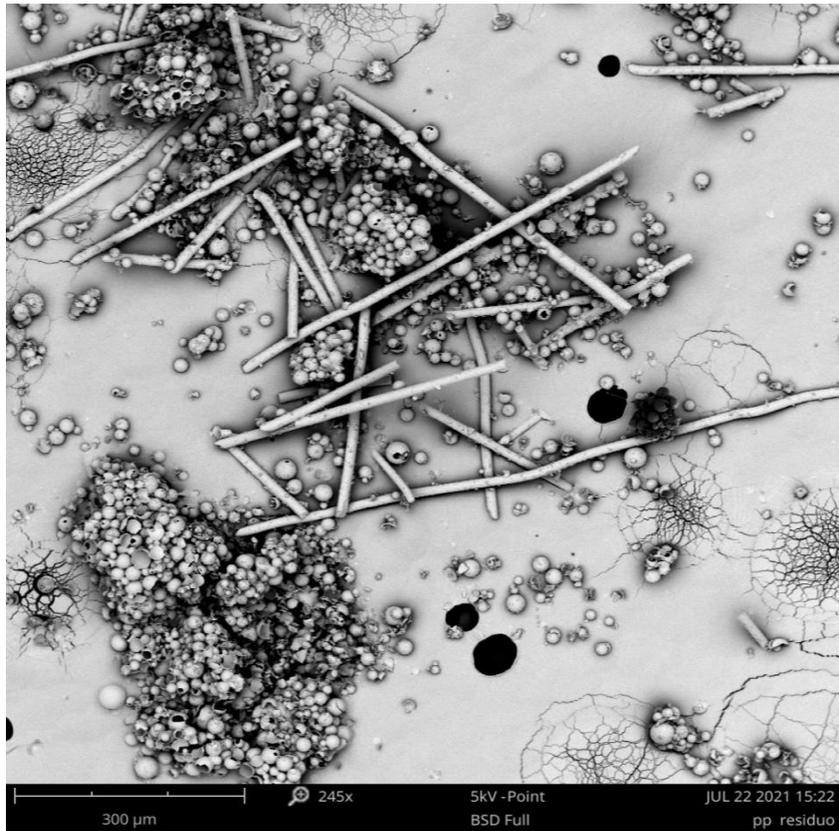


Figura 5.14: micrografia SEM del residuo.

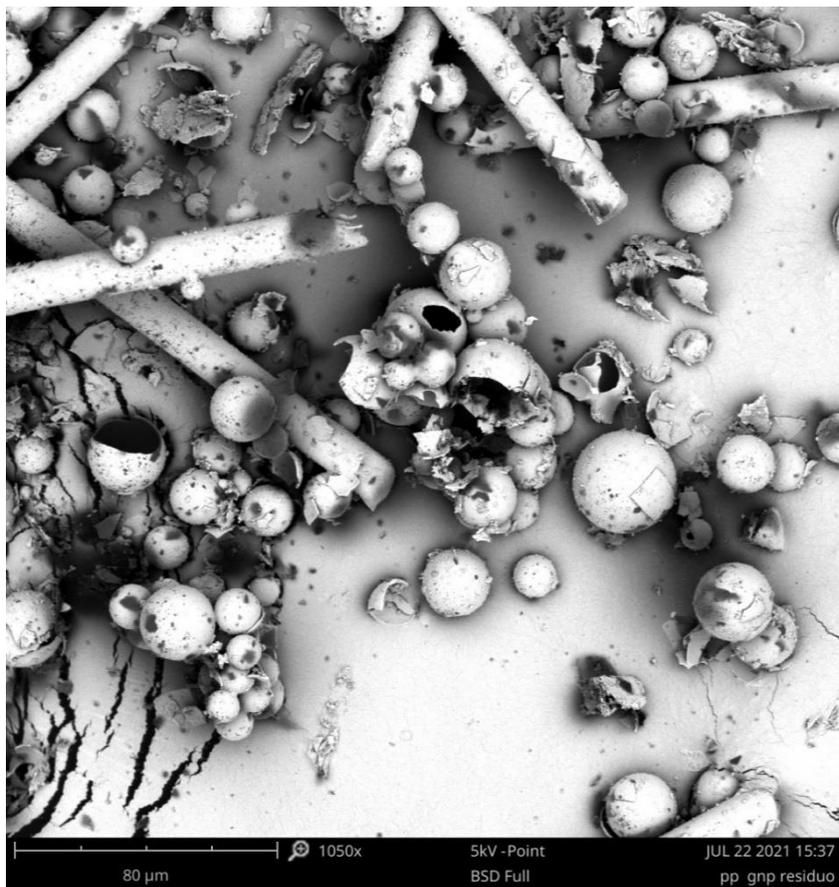


Figura 5.15: micrografia SEM del residuo.

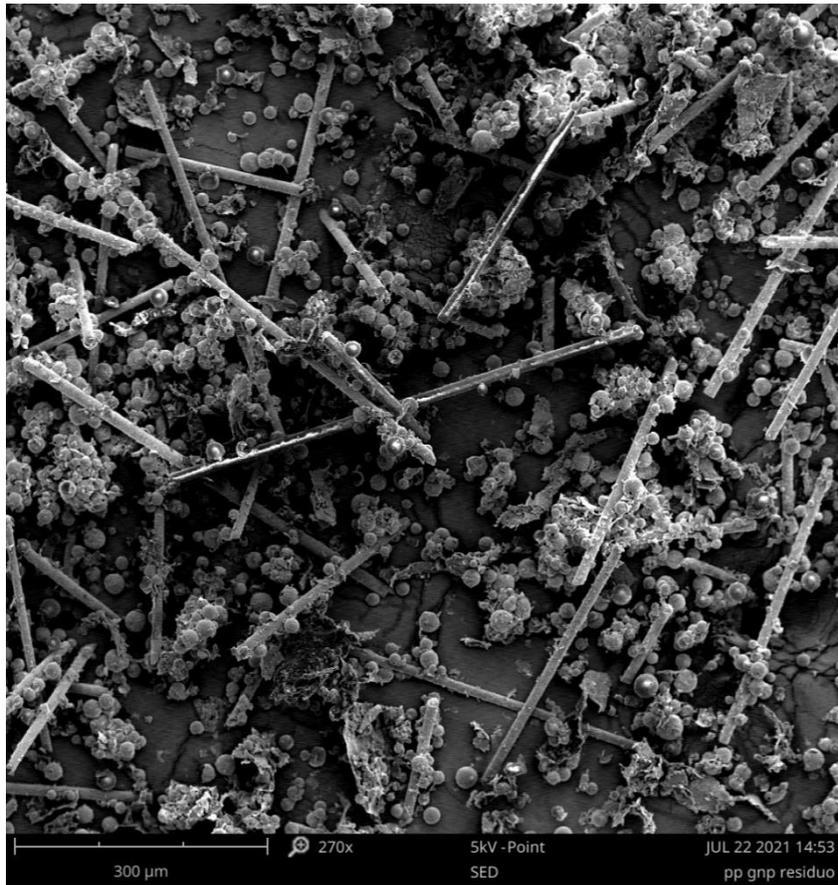


Figura 5.16: micrografia SEM del residuo ottenuta con elettroni secondari.

Le Figure 5.17, 5.18 e 5.19 mostrano chiaramente la morfologia cava delle sfere vetro, la quale dona leggerezza al composito.

La figura 5.20 invece permette di ricavare il diametro medio delle fibre di vetro che è risultato essere di 10 micrometri.



Figura 5.17: micrografia SEM del residuo.

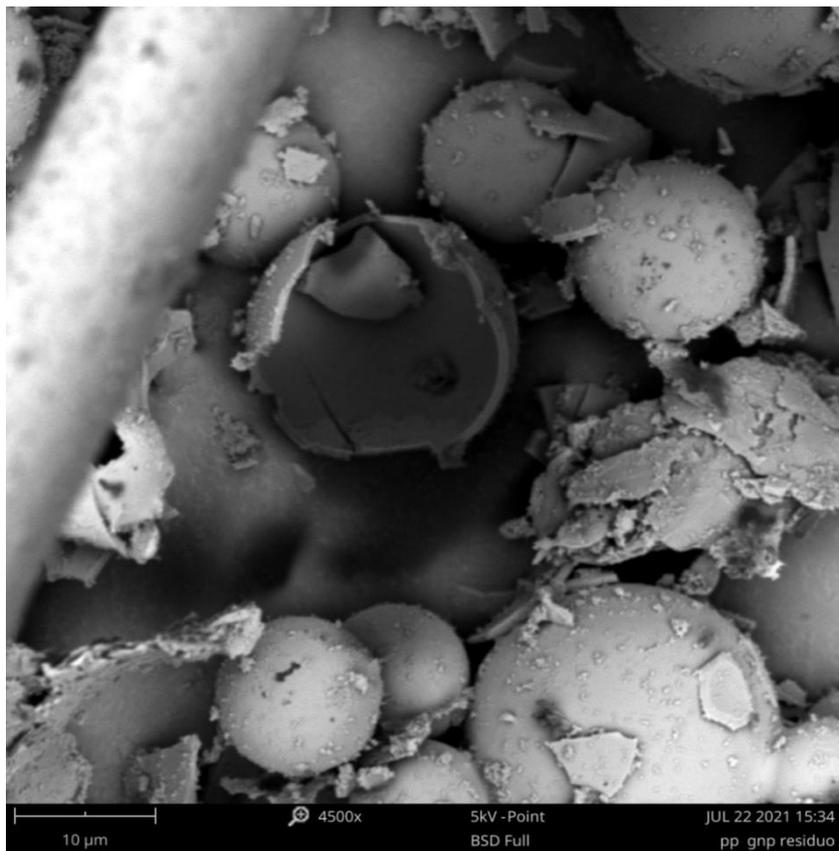


Figura 5.18: micrografia SEM del residuo.



Figura 5.19: micrografia SEM del residuo.

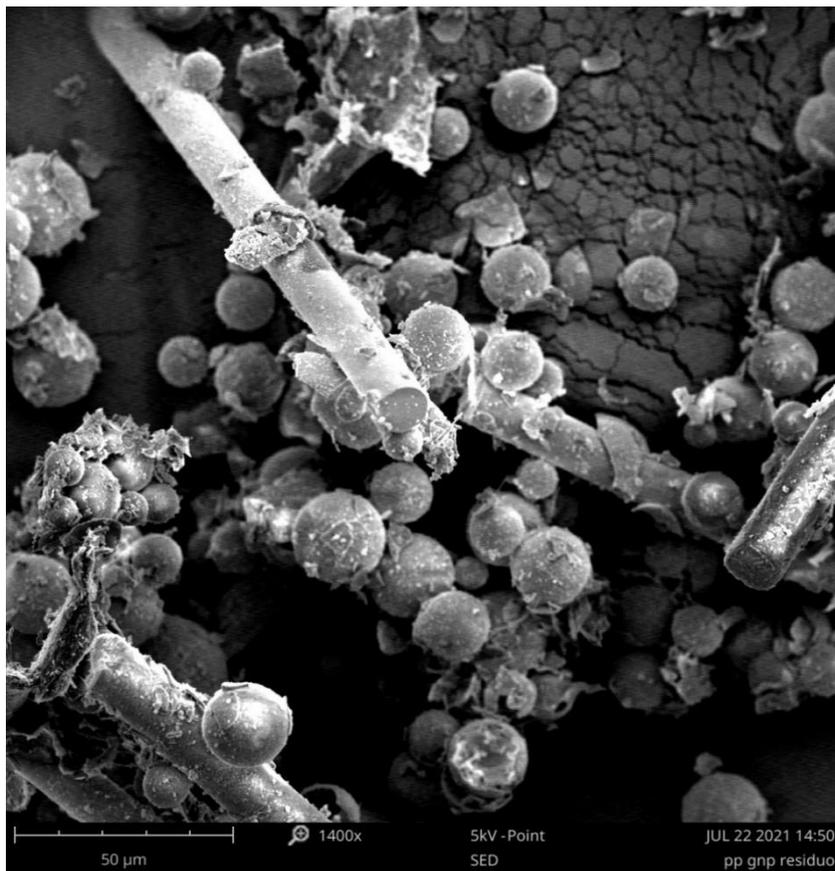


Figura 5.20: micrografia SEM del residuo ottenuta con elettroni secondari.

Infine, aumentando l'ingrandimento è stato possibile anche osservare il grafene nella sua morfologia e dimensione. Esso appare sottoforma di piastrine e con una distribuzione dimensionale molto stretta, assestata intorno ai 25 micrometri, che conferma i dati riportati nella scheda tecnica (Figura 5.23).

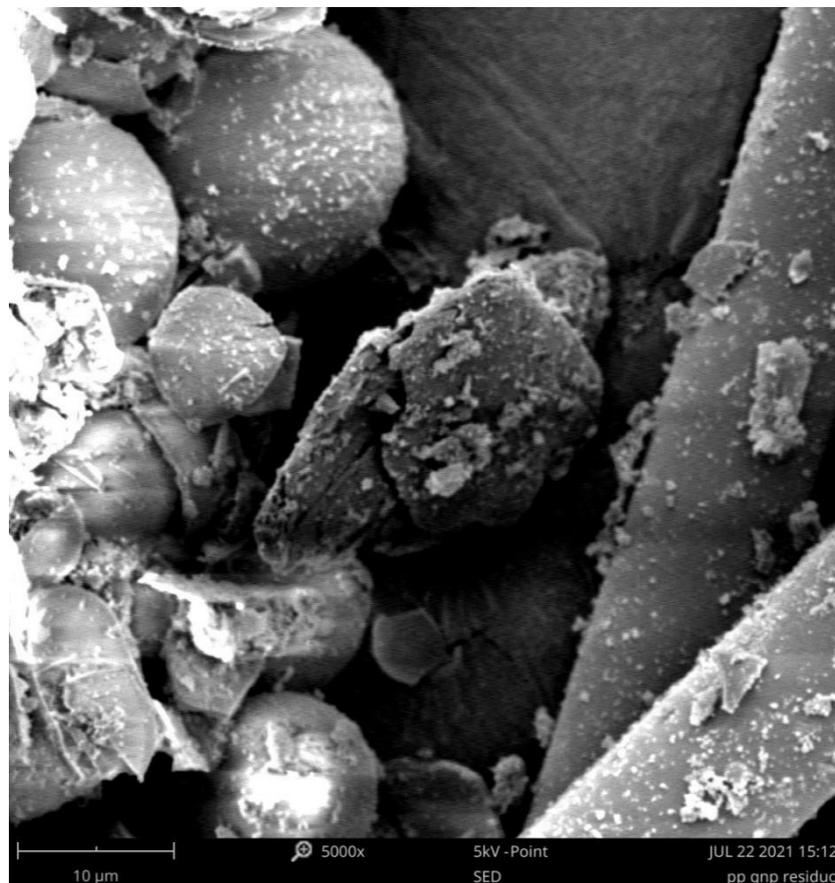


Figura 5.21: micrografia SEM del residuo ottenuta con elettroni secondari.

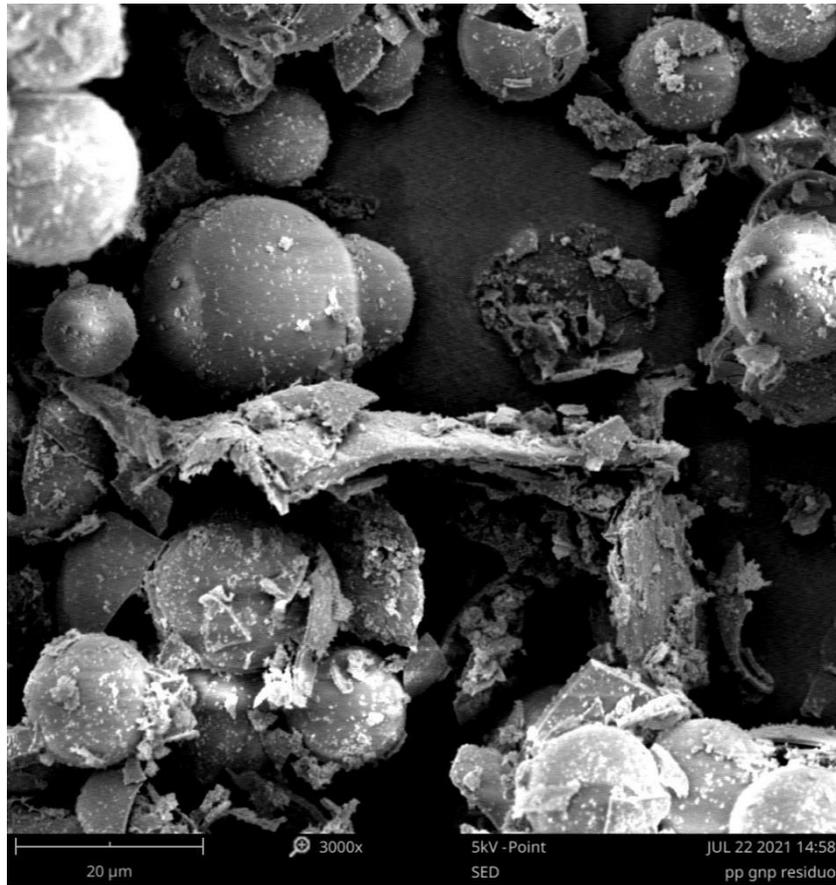


Figura 5.22: micrografia SEM del residuo ottenuta con elettroni secondari.

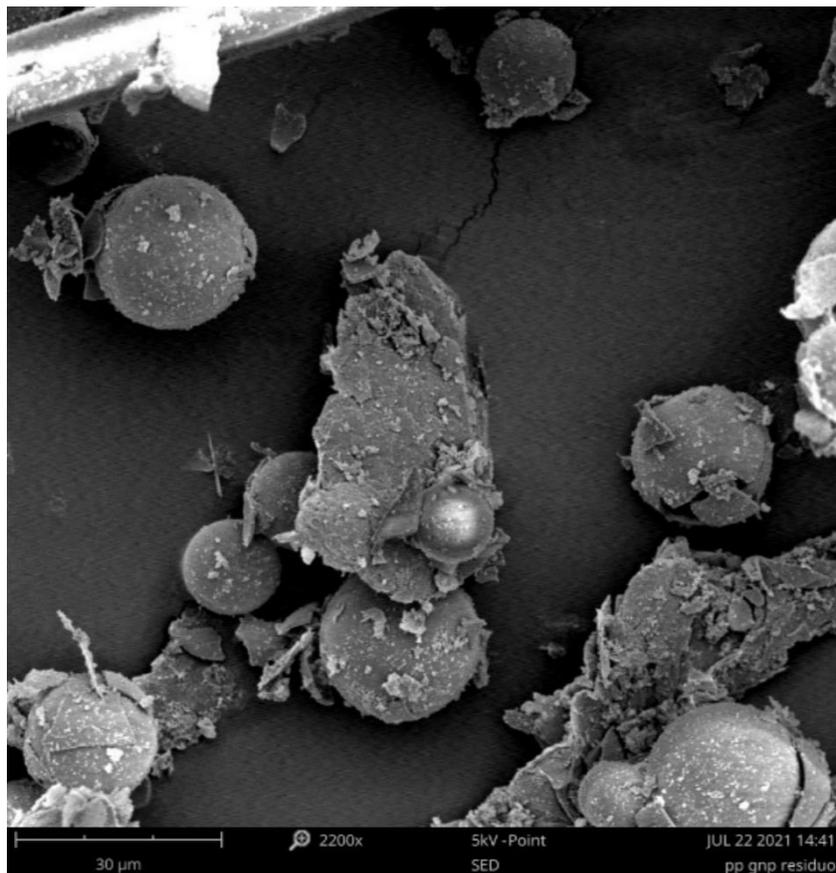


Figura 5.23: micrografia SEM del residuo ottenuta con elettroni secondari.

5.2 Analisi sulla conducibilità elettrica delle piste laser

In questo paragrafo verranno valutati i risultati della caratterizzazione elettrica svolta sulle formulazioni contenenti l'1,5% e il 2,5% di GNP. Le altre formulazioni non sono state testate in quanto non funzionalizzabili (PP puro e PP con solo vetro) o causanti cortocircuito perché troppo additivate (5% e 7% di additivazione di GNP).

5.2.1 Tracce di lunghezza 1 cm sull'intero campione

In prima battuta sono state realizzate delle tracce di 1 cm sull'intero campione (Figura 5.24). Questo tipo di prova serve a controllare che la distribuzione del grafene all'interno del provino sia uniforme (oltre che utile ad aumentare la conducibilità). In particolare, viene evidenziata una buona conducibilità, anche se nel caso dei provini caricati con il 2,5% di GNP si palesa nel bordo inferiore un improvviso decremento. Probabilmente questo comportamento è causato da una zona con bassa concentrazione di grafene dovuto ad un problema di fabbricazione (Tabella 5.4).

Il polipropilene caricato con l'1,5% di GNP ha invece mostrato per la quasi totalità delle tracce una resistenza superiore al fondo scala dello strumento "overflow". Per tale motivo sono state poste uguali al valore massimo di 120 M Ω (Tabella 5.5). Dalla prova risulta quindi che l'unico provino effettivamente utilizzabile come conduttore elettrico sia quello maggiormente caricato, in quanto è l'unico a mostrare un valore di conducibilità maggiore di zero. La concentrazione del grafene si è dimostrata abbastanza uniforme in entrambi i provini, ma con una sostanziale differenza nella parte inferiore: se da un lato la formulazione con il 2,5% di GNP vede la concentrazione di grafene diminuire, dall'altro quella con l'1,5% la vede aumentare.

Il simbolo / indica un valore di overflow maggiore o uguale a 120 M Ω , mentre l'unità di misura riportata in tabella (Ω/sq) si riferisce ad una misura della resistenza riferita all'area occupata dalla traccia.

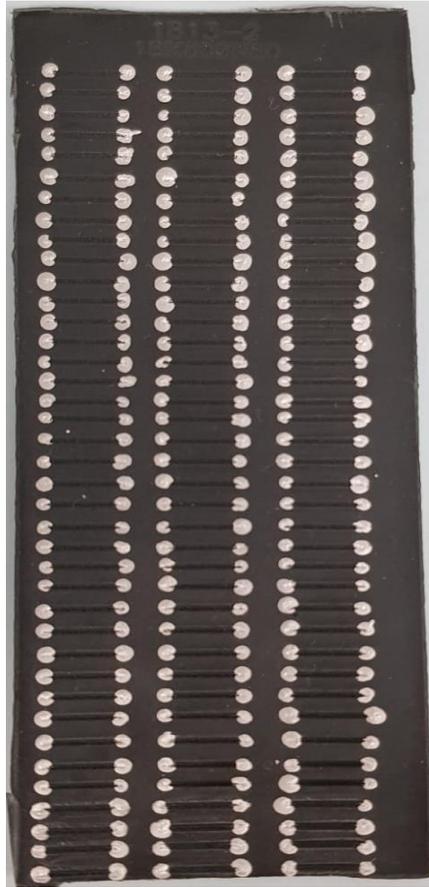


Figura 5.24: tracce laser di 1 cm effettuate su tutto il campione.

Tabella 5.4: risultati della prova con tracce laser di 1 cm per il campione caricato con 2,5% di GNP.

Left		Centre		Right	
R [kΩ]	R [kΩ/sq]	R [kΩ]	R [kΩ/sq]	R [kΩ]	R [kΩ/sq]
1,24	0,09	0,55	0,04	1,5	0,11
0,5	0,04	0,54	0,04	/	/
0,97	0,07	0,51	0,04		
0,34	0,03	0,44	0,03	0,6	0,05
0,43	0,03	1	0,08	0,7	0,05
10,8	0,81	1,5	0,11	0,6	0,05
11,1	0,83	0,54	0,04	0,47	0,04
0,5	0,04	0,4	0,03	0,55	0,04
0,4	0,03	0,5	0,04	1,5	0,11
0,4	0,03	0,52	0,04	0,79	0,06
20	1,50	1,11	0,08	1,09	0,08
1,57	0,12	4,41	0,33	3,3	0,25
1,18	0,09	2,07	0,16	2,07	0,16
0,46	0,03	0,52	0,04	1,28	0,10
0,4	0,03	54	4,05	0,83	0,06
0,97	0,07	0,74	0,06	0,63	0,05
0,6	0,05	2	0,15	0,83	0,06
0,6	0,05	0,8	0,06	4,3	0,32
1,43	0,11	1,72	0,13	1,06	0,08
9,15	0,69	14,5	1,09	1,75	0,13
8,2	0,62	6,4	0,48	2,22	0,17
1,3	0,10	4,7	0,35	13	0,98
19	1,43	3,8	0,29	20	1,50
4,15	0,31	10,1	0,76	18	1,35
1,91	0,14	22,4	1,68	19	1,43
3,8	0,29	8,6	0,65	1,5	0,11
3,8	0,29	4,2	0,32	8,1	0,61
8,4	0,63	8,9	0,67	211	15,83
5,9	0,44	45,7	3,43	375	28,13



Figura 5.25: tracce laser di lunghezza crescente da 1 fino a 5 cm.

Tabella 5.6: risultati della prova con tracce laser da 1 cm a 5 cm per il campione caricato con 2,5% di GNP.

Freq. = 15kHz Speed 800 mm/s, 80 repetitions		
Length [cm]	Power of 30% R [Ω /sq]	Power of 32% R [Ω /sq]
1	10,2	9,9
2	11,0	12,5
3	14,0	14,1
4	19,3	20,5
5	76,4	202400,0

Tabella 5.7: risultati della prova con tracce laser da 1 cm a 5 cm per il campione caricato con 1,5% di GNP.

N= 80, Length [cm]	R 30% [Ω /sq]	R 32% [Ω /sq]
1	25,4	18,81
2	17,2	14,77
3	30,9	24,16
4	37,8	38,00
5	893000	14250,0

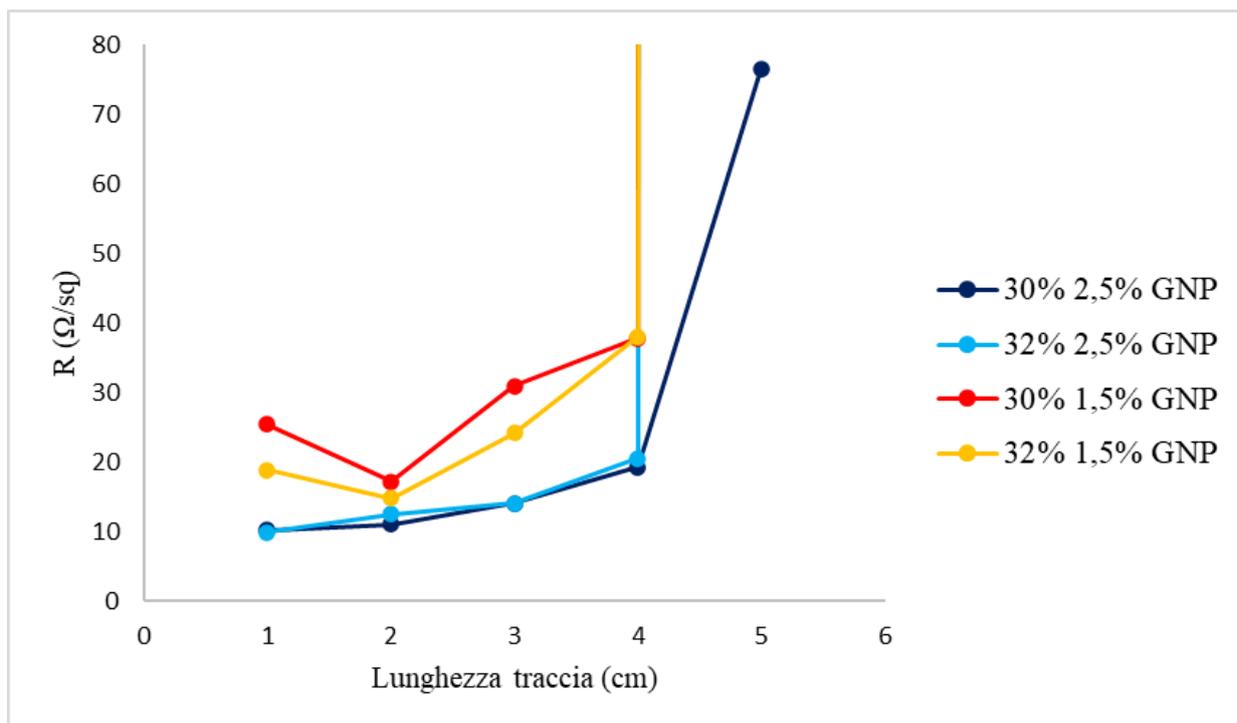


Figura 5.26: Resistenza in funzione della lunghezza della traccia: da 1 a 5 cm di entrambe le formulazioni.

5.2.3 Tracce di lunghezza pari a 2 cm fino a 10 cm

Come terza analisi sono state misurate le conducibilità di tracce di lunghezza variabile a partire da 2 cm fino a 10 cm (Figura 5.27). A parità di potenza del laser, come visibile dalle Tabelle 5.8-5.9, si ottiene una buona e molto simile conducibilità fino alla lunghezza della traccia di 5 cm. In entrambi i casi, oltre i 5 cm la conducibilità diminuisce e, salvo errori strumentali, la resistenza supera il valore di overflow superando i 5 cm per il campione con 1,5% di GNP e i 6 cm nel caso del campione caricato al 2,5% di GNP (Figura 5.28).

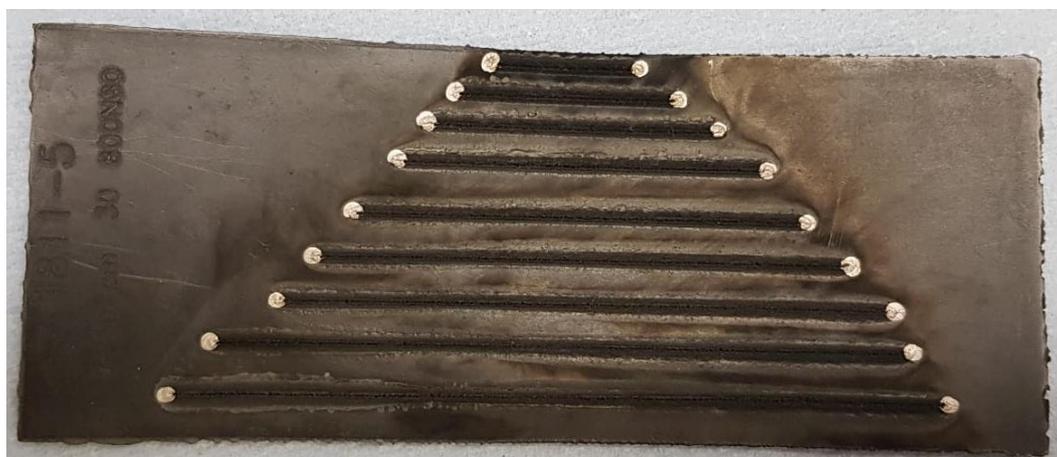


Figura 5.27: tracce laser di lunghezza crescente da 2 fino a 10 cm.

Tabella 5.8: risultati della prova con tracce laser da 2 cm a 10 cm per il campione caricato con 2,5% di GNP.

Freq. = 15kHz Speed 800 mm/s, 80 repetitions			
N= 80, Power of 30 % length	R [kΩ]	R [kΩ/sq]	R [Ω/sq]
2	0,257	0,009	9
3	0,43	0,01	12
4	24,3	0,48	480
5	6	0,10	101
6	1380	18,17	18170
7	222	2,57	2569
8	/		
9	/		
10	/		

Tabella 5.9: risultati della prova con tracce laser da 2 cm a 10 cm per il campione caricato con 1,5% di GNP.

N=80, 30% Length	R [Ω/sq]
2	40
3	30
4	40
5	9000
6	442500
7	/
8	/
9	/
10	/

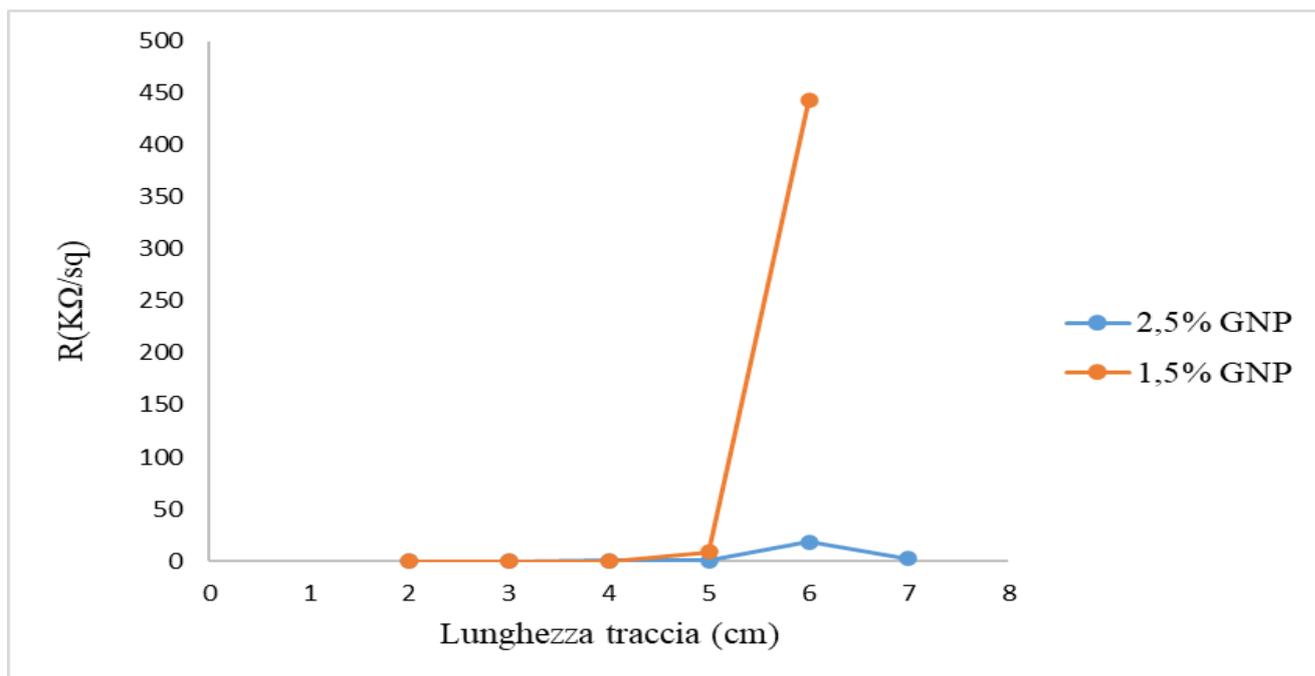


Figura 5.28: Resistenza in funzione della lunghezza della traccia: da 2 a 10 cm di entrambe le formulazioni.

5.2.4 10 tracce di lunghezza pari a 5 cm

In ultimo, sono state misurate le conducibilità di 10 tracce lunghe 5 cm (5 per il 29% di potenza del laser e 5 per il 30%) per ciascuna delle due formulazioni (Figura 5.29). I risultati ottenuti sono molto variabili rispetto alle varie tracce e risentono probabilmente di errori strumentali, ma complessivamente si osserva, a parità di concentrazione di grafene, una maggiore conducibilità per i provini ottenuti con il 29% di potenza del laser. Tra le due formulazioni si ottiene una maggiore conducibilità nei provini con il 2,5% di GNP (in accordo con i risultati delle prove precedenti) (Tabelle 5.10-5.12). Graficando i risultati (Figura 5.30) si osserva chiaramente che solamente i provini con il 2,5% di GNP mostrano dei dati rilevanti, mentre per la formulazione con il 1,5% i risultati non sono significativi in quanto troppo variabili.



Figura 5.29: tracce laser di lunghezza pari a 5 cm.

Tabella 5.10: risultati della prova con tracce laser di 5 cm con il laser al 29% di potenza massima del provino con 2,5% di GNP.

Power [%]	R [kΩ]	R [kΩ/sq]	R [Ω/sq]
29	1,58	0,03	27
	3,90	0,07	67
	1,5	0,03	26
	797	12,91	12911
	4,8	0,08	78

Tabella 5.11: risultati della prova con tracce laser di 5 cm con il laser al 30% di potenza massima del provino con 2,5% di GNP.

Power [%]	R [kΩ]	R [kΩ/sq]	R [Ω/sq]
30	650	12	12350
	1800	34	34200
	1500	29	28500
	17	0,32	323
	205	4	3895

Tabella 5.12: risultati della prova con tracce laser di 5 cm con il laser al 29% di potenza massima (a sinistra) e con il laser al 30% di potenza massima (a destra) del provino con 1,5% di GNP.

N=80 Power [%]	R[kΩ/sq]
29	180
	25
	/
	6
	3

N=80 Power [%]	R[kΩ/sq]
30	535
	131
	/
	/
	63

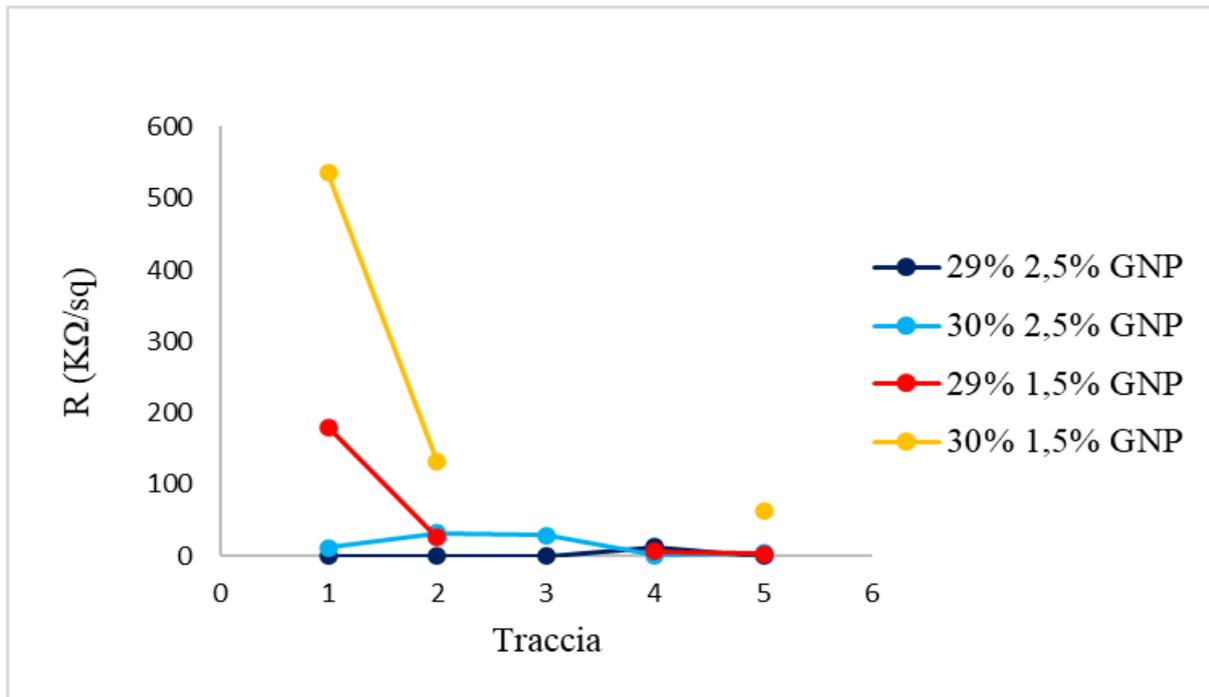


Figura 5.30: risultati della prova con tracce laser di lunghezza 5 cm per entrambe le formulazioni.

5.3 Analisi delle caratteristiche meccaniche mediante prova di trazione

In questa sezione si valutano i risultati delle prove meccaniche effettuate sui campioni con formulazioni elencate nel capitolo 4.1.

Nella Figura 5.31 è rappresentato il classico grafico sforzo-deformazione tipico di una prova meccanica a trazione in cui viene riportato l'andamento delle curve per le varie formulazioni.

In prima battuta appare evidente una drastica riduzione della deformazione a rottura che diminuisce circa dal 8% circa per il PP non addizionato al 1-2% per tutte le altre formulazioni. Il miglior risultato ottenibile in termini di sforzo massimo è stato osservato per la formulazione di PP additivata con vetro, seguita dal PP puro. Tale osservazione porta a pensare che il GNP indebolisca il nanocomposito. Relativamente al modulo, graficamente rappresentato dalla pendenza del tratto lineare, il risultato più soddisfacente corrisponde alla formulazione addizionata con solo vetro, seguita poi dalle varie additivate con GNP e, con risultati decisamente peggiori, dal PP puro. In conclusione, si può affermare che la presenza del GNP vada a ledere le proprietà meccaniche incrementate dalla semplice aggiunta della carica vetrosa e che il materiale risulti meno duttile. In particolare, modulo e carico massimo vengono ridotti, mentre l'allungamento a rottura rimane pressoché invariato. Inoltre, si nota anche che all'aumento dell'additivazione del GNP non corrisponde un aumento lineare delle proprietà meccaniche, le quali tendono invece, a mostrare dati dispersi.

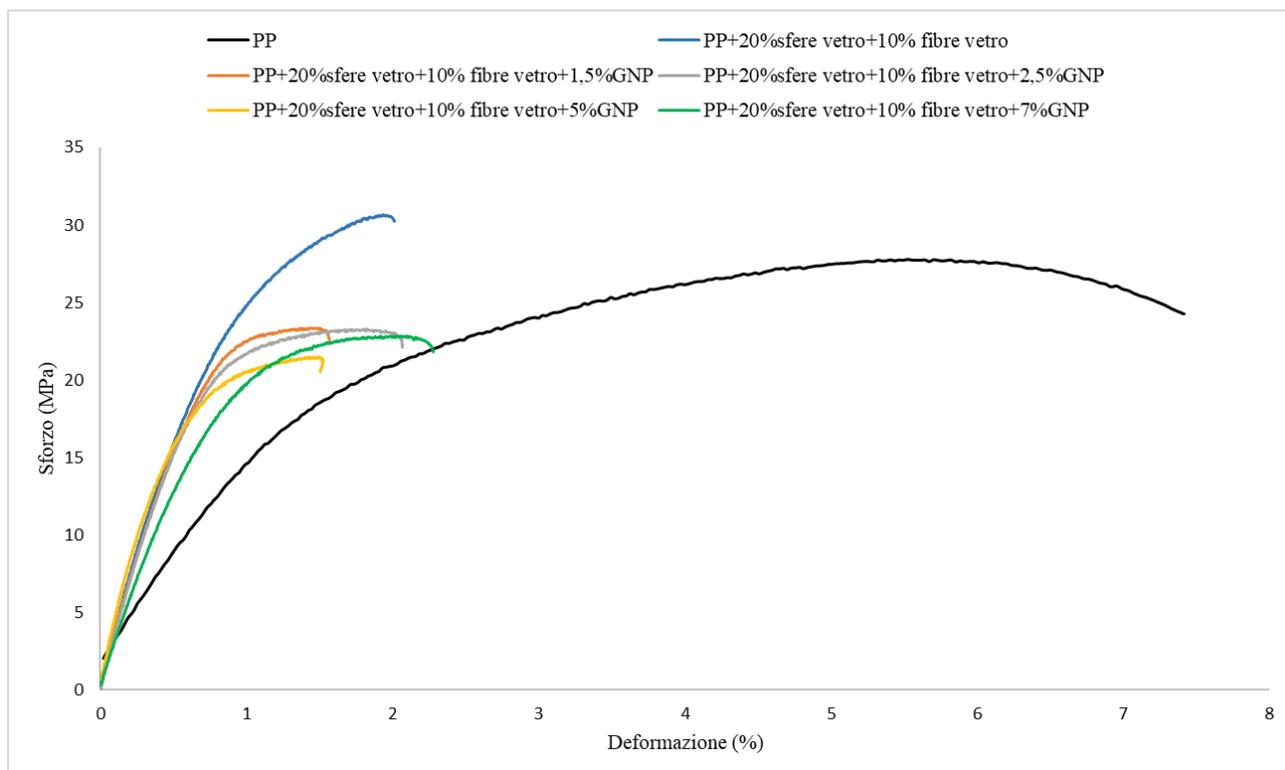


Figura 5.31: grafico che mostra l’andamento della prova per le varie formulazioni.

Nella Tabella 5.13 vengono invece riportati i valori medi del modulo (espresso in GPa), della resistenza a trazione (MPa) e della deformazione a rottura (riportata in percentuale). Occorre evidenziare un’elevata dispersione dei risultati, causata dal metodo utilizzato per la fabbricazione dei provini (stampa a compressione). Infatti, tale metodologia comporta la creazione di difetti dispersi (zone con vuoti o mancanza di materiale che a seconda di dove sono posizionate causano una diminuzione o un aumento delle proprietà meccaniche).

La dispersione dei risultati, sebbene presente in tutte le formulazioni, è particolarmente rilevante nel caso del PP puro e questo dato porta a pensare che l’additivazione di cariche tenda a stabilizzare il processo e a controbilanciare la grande dispersione dei difetti indotta dal metodo di produzione.

Tabella 5.13: risultati mediati delle prove meccaniche svolte sulle diverse formulazioni.

Formulazione	Modulo (Gpa)	Resistenza a trazione (Mpa)	Deformazione a rottura (%)
PP	1,64 ± 0,19	24,9 ± 8,7	7,13 ± 4,69
PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro	3,43 ± 0,22	29,3 ± 3,0	1,93 ± 0,29
PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro +1,5%GNP	2,97 ± 0,24	20,5 ± 3,1	1,44 ± 0,48

PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro +2,5%GNP	3,17 ± 0,17	21,7 ± 1,9	1,83 ± 0,41
PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro +5,0%GNP	2,69 ± 0,65	17,8 ± 3,0	1,56 ± 0,62
PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro +7,0%GNP	2,81 ± 0,20	20,3 ± 2,5	2,11 ± 0,48

5.4 Analisi al cono calorimetrico

In questa sezione vengono valutati i risultati delle prove al cono calorimetro effettuate sulle composizioni elencate nel paragrafo 4.1.

Nella Tabella 5.14 sono riportati i dati ottenuti per alcuni parametri registrati dallo strumento (TTI, pkHRR, TTP, THR, MLR, TSR, Res) e due indici di performance del comportamento del materiale così calcolati:

- Fire Growth Rate (FIGRA) (5.1):
$$FIGRA = \frac{pkHRR}{TTP} \left[\frac{kW/m^2}{s} \right] \quad (5.1)$$

- Fire Performance Index (FPI) (5.2):
$$FPI = \frac{TTI}{pkHRR} \left[\frac{s}{kW/m^2} \right] \quad (5.2)$$

Il FIGRA è correlato alla velocità di sviluppo dell'incendio, che risulterà più lento con un valore di FIGRA minore. Al contrario il FPI è un buon indicatore del fire hazard e all'aumentare del suo valore corrisponderà un rischio inferiore.

Tabella 5.14: risultati al cono calorimetro delle varie formulazioni.

Materiale	TTI (s)	pkHRR (KW/m ²)	TTP (s)	THR (MJ/m ²)	MLR _{av} (g/s m ²)	TSR (m ² /m ²)	Res (%)	FPI (s m ² /KW)	FIGRA (KW s/ m ²)
PP	55,00	1509,82	149,00	100,04	9,52	1899,40	0,18	0,036	10,13
PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro	37,00	515,77	107,00	65,75	5,28	1318,20	29,76	0,072	4,82
PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro +1,5%GNP	43,00	519,93	110,00	75,78	5,13	1391,85	31,26	0,083	4,73
PP +20%sfere vetro +10%fibre	39,00	494,58	114,00	74,49	4,64	1235,66	31,83	0,079	4,34

vetro +2,5%GNP									
PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro +5,0%GNP	37,00	503,39	113,00	68,32	4,93	1123,32	32,32	0,074	4,45
PP +20%sfere vetro +10%fibre vetro +7,0%GNP	47,00	471,65	127,00	73,34	4,65	1275,43	33,28	0,100	3,71

Analizzando il grafico tipico del cono calorimetrico che mostra l'andamento del HRR in funzione del tempo per tutte le formulazioni preparate (Figura 5.32), si può notare una drastica diminuzione del pkHRR del PP additivato rispetto al PP vergine di circa un terzo. Tuttavia, è possibile anche osservare una diminuzione del TTI che, per quanto piccola, va a peggiorare il comportamento al fuoco. Le varie formulazioni con percentuali crescenti di GNP mostrano un leggero miglioramento sia del TTI, che viene ritardato, sia del pkHRR, che rispetto al PP con solo vetro viene abbassato e spostato a tempi maggiori (anche se non si arriva al tempo del PP non additivato).

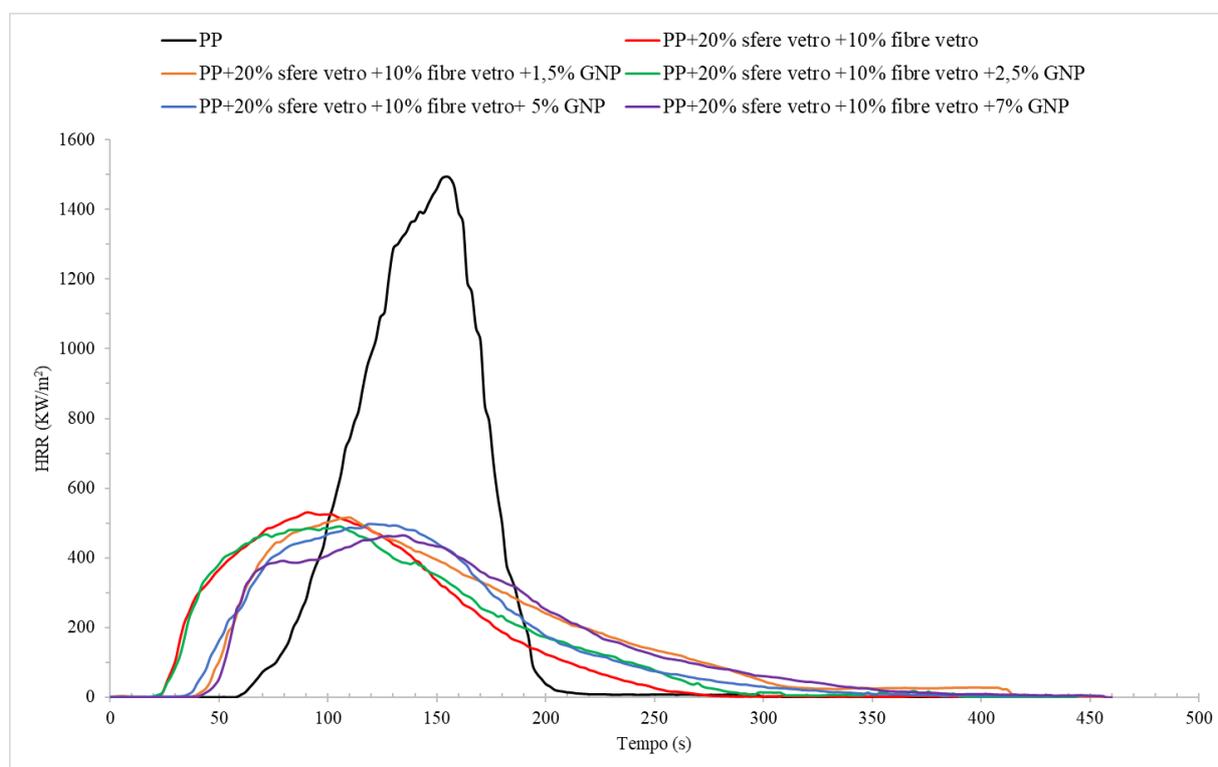


Figura 5.32: analisi al cono calorimetrico delle varie formulazioni.

Al fine di facilitare la comprensione sull'andamento dei risultati in funzione della maggiore additivazione del PP, sono stati riportati in grafico i valori di picco o di media dei vari parametri (Figure 5.33-5.37).

La prima valutazione svolta è stata relativa all'andamento dei tempi di innesco e di picco (Figura 5.33). Entrambi i parametri diminuiscono (seppur moderatamente) nelle varie

formulazioni di PP additivate. In particolare, si ha la diminuzione più significativa nel caso della formulazione con solo vetro, con successivo aumento dettato dalla presenza di GNP in concentrazione maggiore. La spiegazione di tale comportamento è dovuta al fatto che l'additivazione con vetro comporta una presenza inferiore di PP in superficie (parametro fondamentale per il TTI) con conseguente facilitazione all'innesco. Al 7% di additivazione si ottiene il valore massimo tra quelli additivati che però, per entrambi i parametri, è ancora inferiore al PP non additivato.

Essendo un materiale tanto più sicuro quanto maggiori sono i valori di TTI e TTP, si può affermare che le additivazioni di GNP vadano a mitigare, seppur in maniera non completa, l'effetto negativo dettato dall'aggiunta di vetro.

Analizzando i valori del THR (Figura 5.34) si evince una sua diminuzione di circa un terzo nelle formulazioni additivate rispetto al polipropilene vergine. Tuttavia, l'additivazione del grafene non va ad influire positivamente sul THR, ma al contrario lo fa aumentare già nella formulazione con l'aggiunta del 1,5%, per poi tenerlo pressoché costante per tutte le altre formulazioni.

Dalle analisi del TSR (Figura 5.35), si può osservare come esso diminuisca dapprima bruscamente (oltre un terzo) con all'additivazione con vetro e poi in maniera lenta ma costante con l'aggiunta progressiva di grafene. A differenza della maggior parte dei parametri, in questo caso è la formulazione al 5% e non quella al 7% a garantire il miglior risultato.

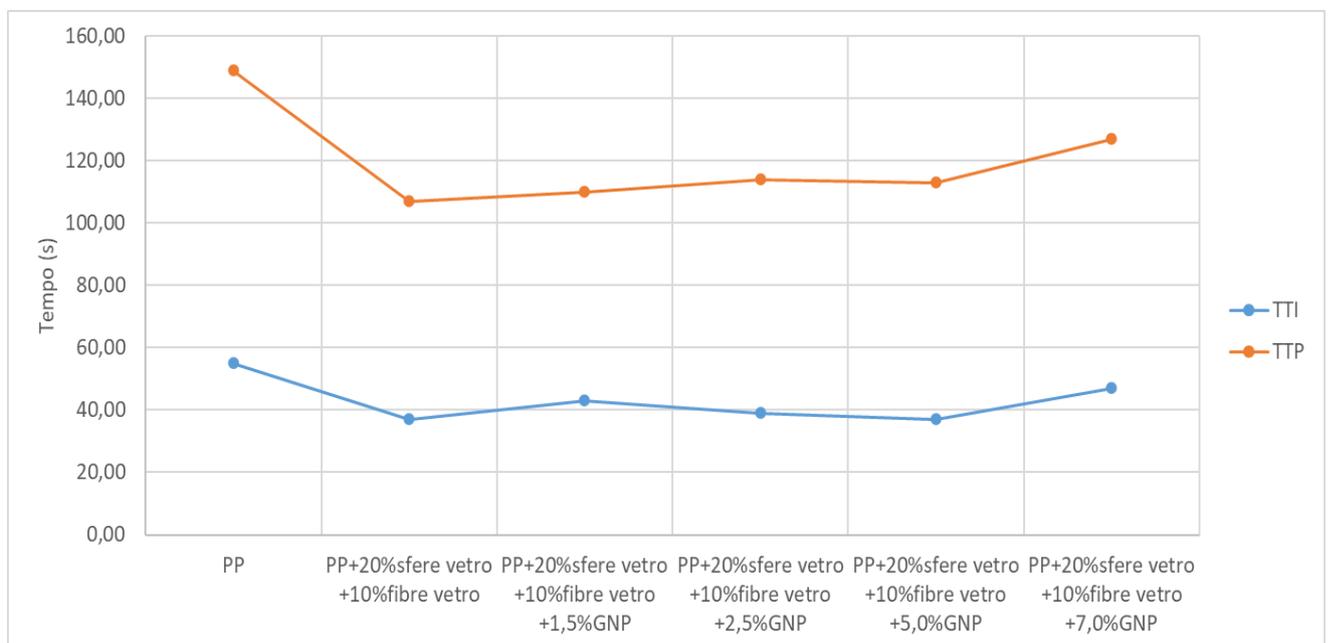


Figura 5.33: andamento di TTI e TTP per le varie formulazioni.

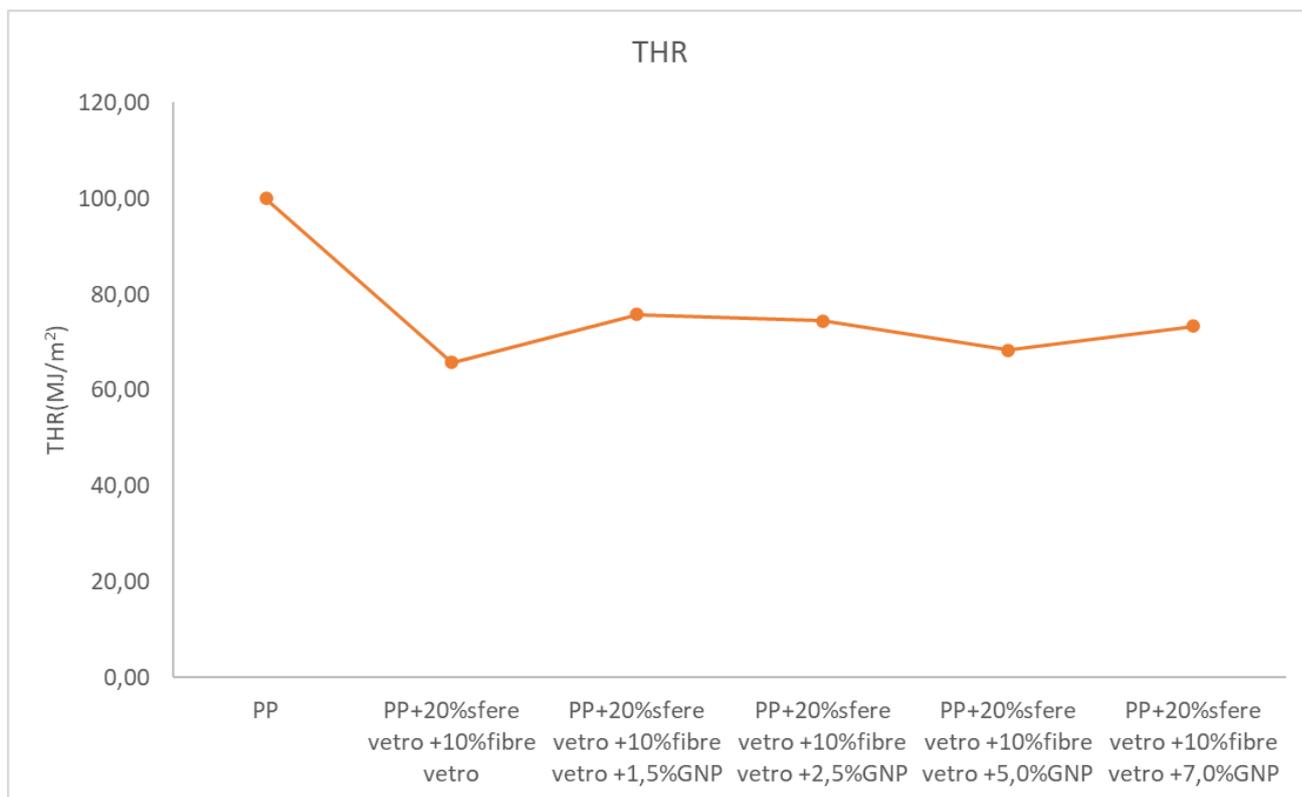


Figura 5.34: andamento del THR per le varie formulazioni.

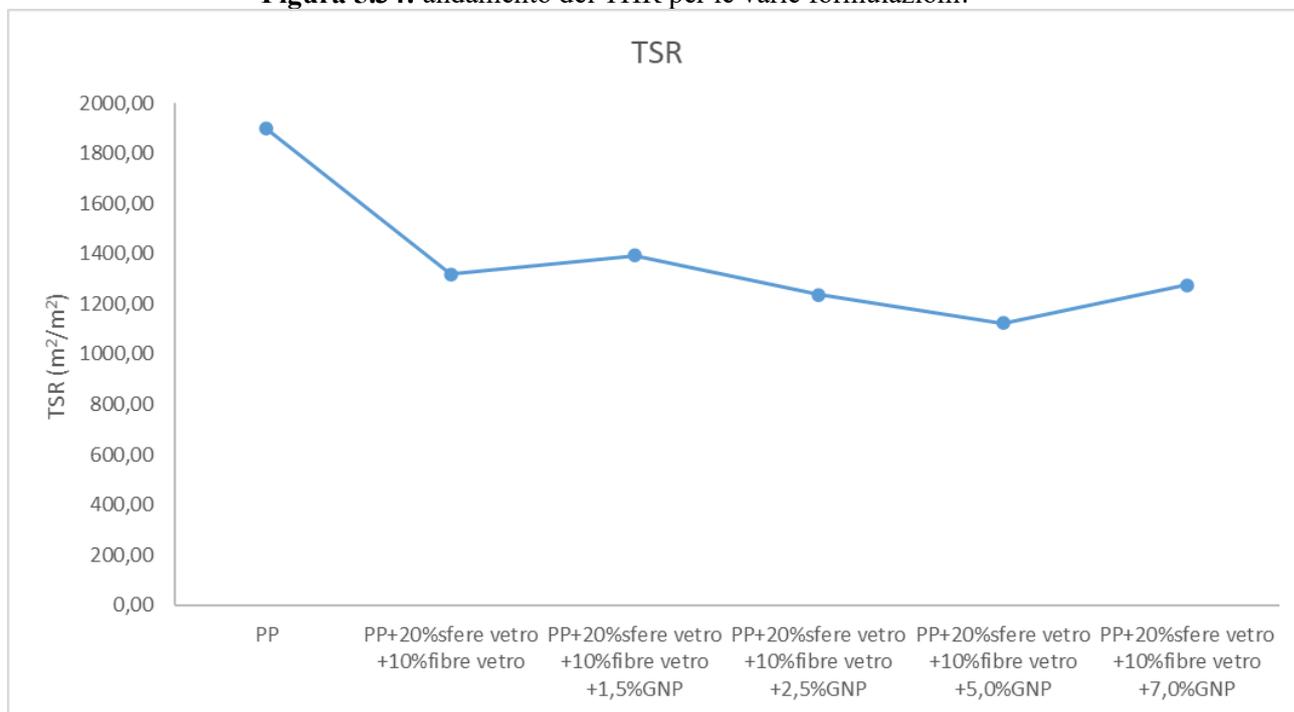


Figura 5.35: andamento del TSR per le varie formulazioni.

È necessario analizzare due dei parametri più importanti per valutare il comportamento al fuoco di un materiale, ossia il pkHRR e il residuo (Figura 5.36). Per quanto riguarda il pkHRR, la diminuzione del suo valore è significativa con l'aggiunta del vetro (un terzo del valore iniziale) e successivamente diminuisce ancora con la presenza di alcune fluttuazioni, in corrispondenza dell'aumento della percentuale di GNP. Anche per questo parametro si ottiene il miglior risultato con la formulazione più additivata.

Il residuo è un parametro tipicamente inversamente proporzionale rispetto a quelli analizzati in precedenza e questo caso non fa eccezione. Infatti, un maggior residuo è diretta conseguenza di un minor pkHRR, un minor TSR e un minor THR. Si osserva quindi un residuo praticamente nullo nel PP non addizionato e del 30% in quello addizionato con vetro (che è appunto la quantità addizionata). Non è invece direttamente proporzionale all'aggiunta di GNP in quanto il residuo non arriva mai al valore teorico di additivo aggiunto. Tale considerazione porta a pensare che una parte del GNP vada a formare prodotti volatili e quindi ad alimentare la fiamma. Ciononostante, per quanto modesto, rimane indubbio l'effetto positivo dell'aggiunta del GNP.

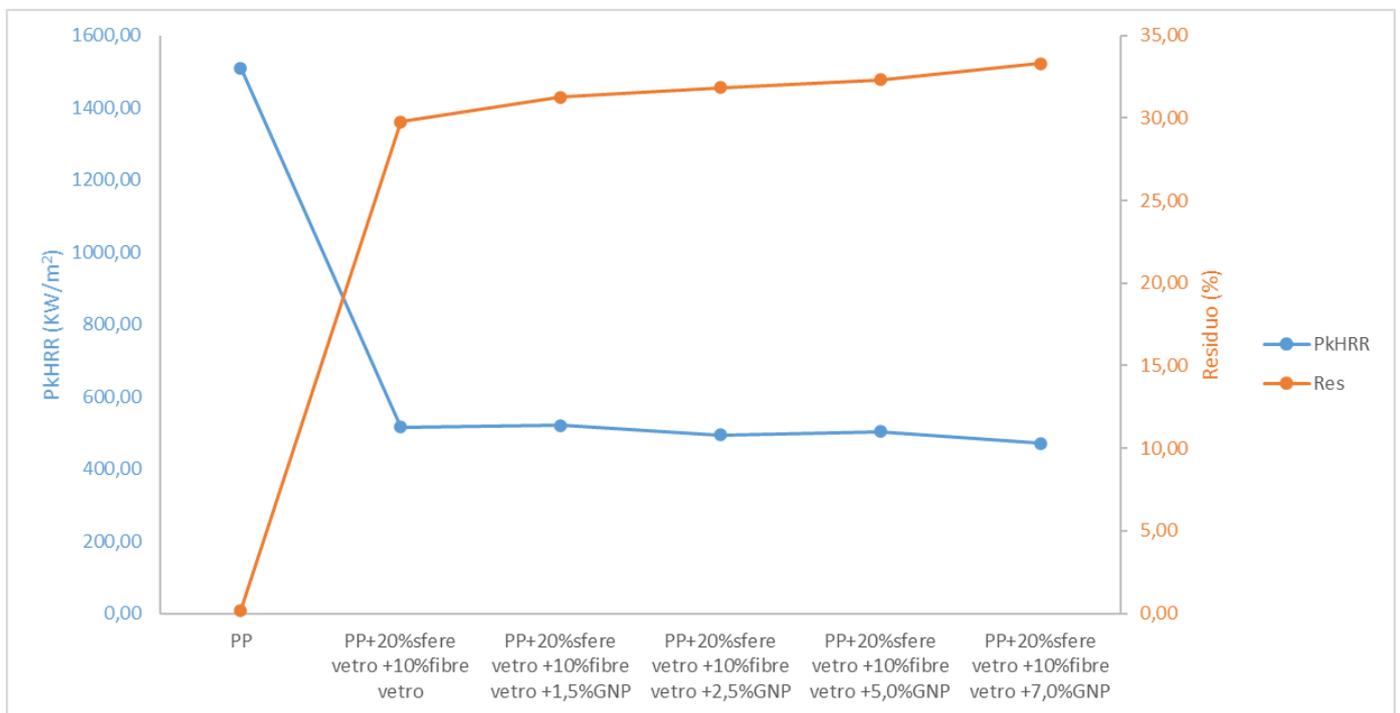


Figura 5.36: andamento del pkHRR e del residuo per le varie formulazioni.

In ultimo, sono stati valutati gli andamenti di FIGRA e del FPI (Figura 5.37). Il parametro FIGRA mostra il valore massimo per il PP non additivato, che quindi si dimostra il materiale più pericoloso in caso di incendio, con un valore di crescita della fiamma più che doppio rispetto a tutte le altre formulazioni. Questo risultato è spiegabile dal fatto che, nonostante sia la formulazione con il TTP maggiore, è al tempo stesso quella con il pkHRR di gran lunga maggiore (3 volte tanto). Le additivazioni crescenti di GNP non modificano molto il valore di FIGRA che diminuisce molto lentamente. Solo con la formulazione addizionata al 7% si riesce ad ottenere un valore inferiore di un'unità rispetto al PP con solo vetro.

Il pericolo di incendio è invece ben rappresentato dal FPI (un alto valore di questo indice corrisponde ad un basso rischio), che in questo caso va ad aumentare più o meno rapidamente al crescere della percentuale di additivazione. Come per il FIGRA, la massima crescita si ha con l'addizione del 30 % di vetro; tuttavia, questo valore continua a crescere (seppur con alcune fluttuazioni) con la percentuale di GNP additivata. Il valore massimo, ottenuto con il 7% di GNP, è 2,5 volte maggiore al valore di partenza del solo PP. La spiegazione di tale risultato risiede nel fatto che l'ultima formulazione citata è quella con il minor valore di pkHRR e al tempo stesso il secondo valore più alto di TTI (inferiore al solo PP, che però mostra un valore di pkHRR elevatissimo).

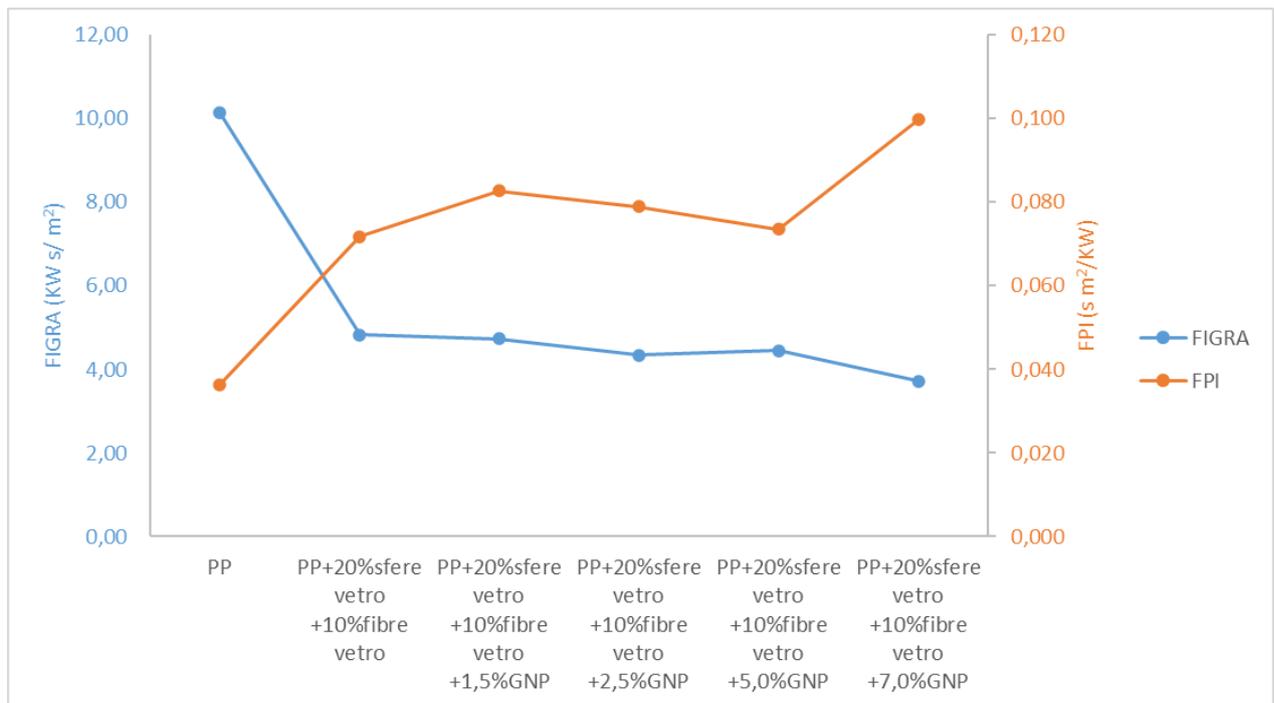


Figura 5.37: andamento di FIGRA e FPI per le varie formulazioni.

6. Conclusioni

Questa tesi si è focalizzata sulle interazioni della matrice polipropilenica con il filler vetroso e l'additivo carbonioso (grafene), con lo scopo di valutare il comportamento al fuoco e le proprietà meccaniche di diverse formulazioni adatte al trattamento laser per renderle intrinsecamente conduttive.

La prima comparazione può essere condotta tra il PP puro e quello caricato con il 30% di vetro in totale. Dal confronto si può notare che la formulazione caricata riduce il pkHRR del 66%, il FIGRA del 52% e la densità del materiale di circa il 10% (garantendo quindi una maggiore leggerezza). Inoltre, il FPI viene migliorato addirittura del 100%. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il modulo aumenta del 52% e la resistenza a trazione del 15%. L'unico parametro per il quale si riscontra un peggioramento è il TTI. In conclusione, si può affermare che, oltre ad apportare una prevedibile riduzione del peso, l'aggiunta delle sfere di vetro garantisce un sostanziale miglioramento di numerose proprietà del materiale.

Relativamente alle proprietà elettriche, il miglior risultato è stato ottenuto con la formulazione caricata al 2,5% di GNP, ottenendo un tratto utile di pista conduttiva (cioè un valore di resistenza medio minore o uguale a circa $1 \text{ K}\Omega/\text{sq}$) di 4 cm con poche fluttuazioni sia tra i vari provini che tra le diverse zone degli stessi. Oltre la lunghezza appena dichiarata i dati sono molto variabili a causa della distribuzione non ottimale del grafene. In aggiunta, dalle analisi dei dati si può evincere che fino ai 4 cm i processi di miscelazione, di stampaggio e di trattamento laser sono stabili.

Partendo dalla caratterizzazione delle formulazioni che garantiscono buoni risultati nei test sulla conducibilità elettrica ottenuta mediante trattamento laser, si sono sviluppate formulazioni con un maggiore contenuto di grafene con l'intento di migliorare ulteriormente il ritardo alla fiamma e la resistenza meccanica. La formulazione più adatta al trattamento laser, ossia quella caricata con il 2,5% di GNP, presenta un miglioramento del 4% relativamente al pkHRR, dell'8% per quanto riguarda sia il FPI e del 10% per il FIGRA. L'aumento modesto di tali parametri, unito ad un incremento del THR, porta alla conclusione che l'effetto del grafene sul ritardo alla fiamma non è particolarmente significativo. A maggior ragione quando si utilizza una concentrazione del 1,5% di GNP i valori riscontrati sono ulteriormente inferiori a quelli ottenuti dal PP caricato al 2,5%, causando un solo trascurabile miglioramento del comportamento alla fiamma. Al fine di ottenere un quadro più completo dell'effetto del grafene, sono state considerate anche altre due formulazioni, rispettivamente al 5% e al 7% di GNP. Queste ultime non sono state caratterizzate elettricamente poiché presentano concentrazioni di grafene superiori alla soglia di percolazione, con conseguente inidoneità al trattamento laser. Di seguito verranno elencati i risultati ottenuti nel caso della formulazione migliore, ovvero quella al 7%. Essa ritarda il TTI di 10 secondi, compensando parzialmente l'effetto negativo indotto dalla carica vetrosa e andando ad ottenere un valore molto simile al PP puro. Per entrambi gli indici principali (FPI e FIGRA) si ha rispettivamente un aumento del 40% e una diminuzione del 23% rispetto al PP additivato con solo vetro e un aumento del 200% e una diminuzione del 64% rispetto al PP vergine. Inoltre, riduce del 68% il pkHRR rispetto al PP puro. In generale, come ampiamente preventivabile, la formulazione contenente il 7% di GNP è la migliore sotto molti punti di vista, nonostante presenti un effetto al ritardo inferiore alle

aspettative. Questa criticità è ascrivibile alla non perfetta distribuzione e alla dispersione dell'additivo all'interno della matrice.

Con riferimento al comportamento meccanico, la presenza del GNP non ha invece migliorato ulteriormente le caratteristiche, ma anzi ha peggiorato sia il modulo che il carico massimo rispetto al materiale contenente solo vetro. Invece, se paragonati a quelli riscontrati per il PP puro, modulo e allungamento a rottura palesano un miglioramento, mentre il carico a rottura diminuisce del 25%. La ragione di questo comportamento, in contrasto con le aspettative, risiede nella cattiva dispersione del grafene e nell'interfaccia GNP-matrice di PP con caratteristiche non ottimali, dettate dalla mancanza di compatibilizzanti. Quest'ultima problematica è decisiva, poiché non permette il corretto trasferimento del carico dalla matrice alle fibre. La diminuzione delle proprietà precedentemente indicate segue in modo abbastanza lineare l'aumento della quantità di GNP. Infatti, i risultati peggiori sono stati ottenuti per la formulazione al 7%, che ha comportato una diminuzione del 28% del modulo, del 30% del carico a rottura e una riduzione dell'allungamento a rottura. È quindi possibile affermare con certezza che l'additivazione causi un generale infragilimento del composito. Inoltre, nonostante l'effetto mitigante dell'additivazione che tende a portare i dati verso il valore medio, è stata riscontrata una grande dispersione dei dati generata dallo stampaggio a compressione, che ha la caratteristica di creare difetti non prevedibili. Tale problematica potrebbe essere superata realizzando dei provini più simili tra loro sfruttando uno stampaggio ad iniezione.

In conclusione, seppur in maniera limitata, è stato evidenziato in alcuni campi (FIGRA, FPI, TSR, pkHRR) un miglioramento del comportamento alla fiamma per formulazioni adatte al trattamento laser. D'altra parte, non si sono riscontrati miglioramenti relativamente alle proprietà meccaniche. Risulta dunque doveroso approfondire ulteriormente lo studio sulla dispersione del GNP in modo tale da migliorare contemporaneamente sia il ritardo alla fiamma che la resistenza meccanica. Tuttavia, occorre evidenziare che alcune criticità difficilmente potranno essere superate; ad esempio, migliorando la dispersione con compatibilizzanti (tipicamente catene a basso peso molecolare che tendono ad innescare più facilmente la combustione) si prevede di peggiorare necessariamente il TTI. La soluzione migliore andrà individuata cercando un compromesso in base alle applicazioni che il componente finale dovrà sostenere.

Bibliografia

- [1] Mark H. F., 2007, Polypropylene: an introduction, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **36**, 1547-1559.
- [2] Sito web Wikimedia, <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d1/Ziegler-Natta-Mechanismus.svg/440px-Ziegler-Natta-Mechanismus.svg.png>, [online], Settembre 2021.
- [3] Sito web La plastica nelle automobili:polimerizzazione e riciclo – Science in School, https://it.wikipedia.org/wiki/Triangolo_del_fuoco, [online], Ottobre 2021.
- [4] Frache A., *et al*, 2012, Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri, *Edizioni Nuova Cultura* **8**, 1-88.
- [5] Fina A., *et al*, 2011, Thermal Evolution of Nanocomposites. When Nanoparticles are effective in polymer fire retardancy, *22nd Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Stamford, USA, 23-25 May 2011.
- [6] Sito web Wikipedia, https://it.wikipedia.org/wiki/Triangolo_del_fuoco, [online], Settembre 2021.
- [7] Camino B., *et al*, 2019, The chemical kinetics of the polymer combustion allows for inherent fire retardant synergism, *Polymer Degradation and Stability* **160**, 142-147.
- [8] Zhao W., *et al*, 2021, Flame retardant treatments for polypropylene: Strategies and recent advances, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **145**, 3-15.
- [9] Sito web PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/18728>, [online], Settembre 2021.
- [10] Chen X.S., *et al*, 2013, Improving the flame retardancy of the polypropylene/aramid fiber composites by the introduction of debromodiphenyl ethane and antimony trioxide, *Journal of Applied Polymer Science* **137**, 1446-1453.
- [11] Velencoso M., *et al*, 2018, Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardanc, *Angewandte Chemie International Edition* **57**, 10450-10467.
- [12] Laoutid F., *et al*, 2009, New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites, *Materials science and engineering: R: Reports* **63**, 100-125.
- [13] Scharrel B., *et al*, 2002, Red phosphorus–controlled decomposition for fire retardant PA 66, *Journal of Applied Polymer Science* **83**, 2060-2071.
- [14] Guo X.J., *et al*, 2012, Surface modification of magnesium aluminum hydroxide nanoparticles with poly (methyl methacrylate) via one-pot in situ polymerization, *Applied Surface Science* **258**, 2404–2409.
- [15] Sito web Plastix, <https://www.plastix.it/ritardanti-di-fiamma-ecco-come-funzionano>, [online], Settembre 2021.

- [16] Morgan A., *et al*, 2013, An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions, *Fire and Materials* **37**, 259–279.
- [17] Yu S.W., *et al*, 2019, Microencapsulated ammonium polyphosphate by polyurethane with segment of dipentaerythritol and its application in flame retardant polypropylene, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **27**, 1735-1743.
- [18] Tang Y., *et al*, 2003, Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in polypropylene-layered silicate nanocomposites, *Polymer International* **52**, 1396-1400.
- [19] Zhu H.F., *et al*, 2014, Roles of organic intercalation agent with flame retardant groups in montmorillonite (MMT) in properties of polypropylene composites, *Polymers for Advanced Technologies* **25**, 872-880.
- [20] Du B.X., *et al*, 2011, Effects of carbon nanotubes on the thermal stability and flame retardancy of intumescent flame-retarded polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* **96**, 1725-1731.
- [21] Sang B., *et al*, 2016, Graphene-based flame retardants: A review, *Journal of Materials Science* **51**, 8271–8295.
- [22] Yuan B.H., *et al*, 2014, Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties, *Chemical Engineering Journal* **237**, 411-420.
- [23] Sito web Pslc, <https://pslc.ws/italian/dsc.htm>, [online], Settembre 2021.
- [24] Sito web Research Gate, https://www.researchgate.net/figure/TGA-analysis-thermographdetermined-residue-corresponding-to-Fe-weight-content-11_fig3_322913941, [online], Settembre 2021.
- [25] ISO 1183-1:2004 Plastics — Methods for determining the density of non-cellular plastics — Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method, <https://www.iso.org/standard/27790.html>, [online], Ottobre 2021.
- [26] Caradonna A., *et al*, 2017, Laser Printing of Conductive Tracks With Extremely Low Electrical Resistance on Polymer–Carbon Nanotubes Composite: An Optimization Study of Laser Setup Parameters by Design of Experiment Approach, *Polymer Engineering and Science* **58**, 1485-1493.
- [27] ISO 527-1:2019 Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles, <https://www.iso.org/standard/75824.html> [online], Ottobre 2021.
- [28] ISO 5660-1:2015 Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement), <https://www.iso.org/standard/57957.html>, [online], Settembre 2021.
- [29] Laoutid F., *et al*, 2009, New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites, *Materials science and engineering: R: Reports* **63**, 100-125.

Ringraziamenti

La conclusione del percorso universitario non può che essere una tappa fondamentale nella vita. Naturalmente sono serviti molto impegno personale e dedizione, ma da solo è difficile raggiungere certi risultati. Per questo trovo doveroso dover fare un certo numero di ringraziamenti.

I primi da ringraziare sono i membri della mia famiglia che mi hanno permesso di portare a termine questo percorso e mi hanno spronato fino alla fine.

Grazie anche a chi, con tempo e pazienza, è diventato parte della mia vita. Un grazie va ai miei amici conosciuti in università, a quelli conosciuti durante le mie attività sportive, a quelli conosciuti in una serata qualunque e a quelli conosciuti anni e anni or sono.

Paolo